

Элементы 5й группы

Лекция 6

Подгруппа ванадия

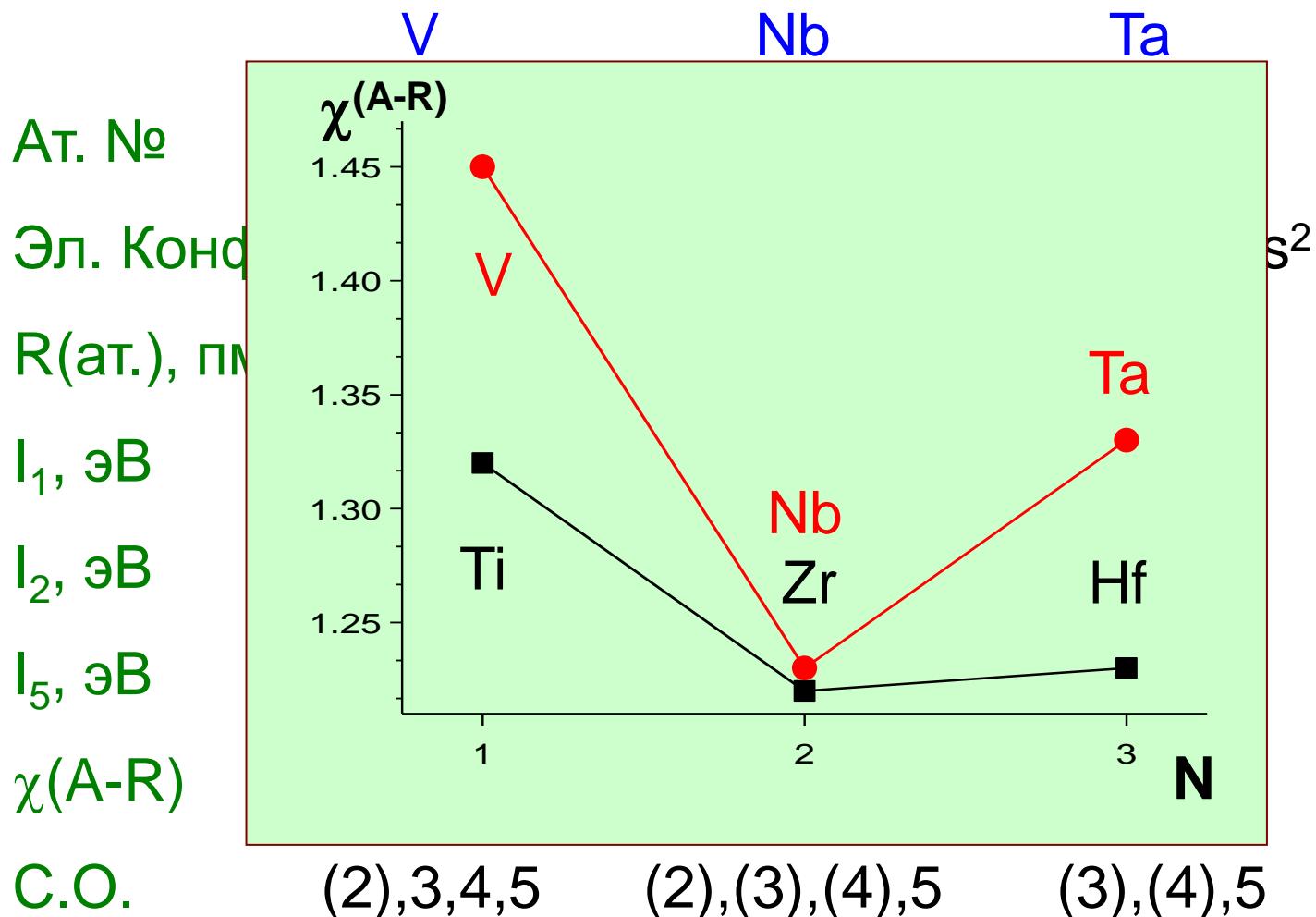
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
		La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

V – ванадий, Nb – ниобий, Ta – тантал

Подгруппа ванадия

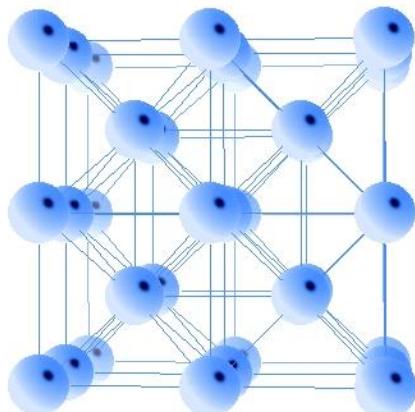
	V	Nb	Ta
Ат. №	23	41	73
Эл. Конф.	3d ³ 4s ²	4d ⁴ 5s ¹	4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
R(ат.), пм	134	147	147
I ₁ , эВ	6.75	6.76	7.55
I ₂ , эВ	14.71	14.30	16.20
I ₅ , эВ	63.3	50.5	45.0
χ(A-R)	1.45	1.23	1.33
C.O.	(2),3,4,5	(2),(3),(4),5	(3),(4),5

Подгруппа ванадия



Свойства металлов

	V	Nb	Ta
Т.пл., °C	1920	2470	2996
Т.кип., °C	3400	4760	5500
$\Delta_v H^0$, кДж/моль	458.6	696.6	753.1
d, г/см ³	6.11	8.57	16.65
$E^0(M^{5+}/M^0)$, В	–0.25	–0.65	–0.81



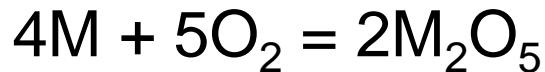
Структурный тип α -Fe
решетка кубическая
объемоцентрированная

Химические свойства V, Nb, Ta

1. Металлы устойчивы к коррозии – покрыты оксидной пленкой
2. Не растворяются в щелочах и кислотах-неокислителях
3. V и Nb (но не Ta) растворимы в смеси HNO_3 (конц) и HF



4. V, Nb, Ta окисляются кислородом при высокой температуре (900–1000 °C)

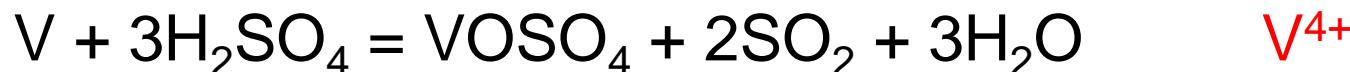


Химические свойства V, Nb, Ta

5. Только V растворим в HF (комплексообразование)



6. Только V растворим в конц. HNO_3 и H_2SO_4 при нагревании:



аналогично действуют конц. $HClO_4$, $HClO_3$



7. Только V реагирует с N_2O_4 :

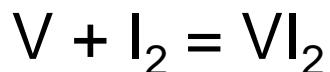


Химические свойства V, Nb, Ta

8. Только V растворим в щелочных расплавах



9. V, Nb, Ta реагируют с галогенами



NbCl₅, TaCl₅,
но VCl₄

10. V реагирует с аммиаком, сероводородом при t°



11. Ta устойчив по отношению к кислотам-окислителям, включая царскую водку и смесь HNO₃ (к) + HF

Получение V, Nb, Ta

Распространенность (мас.%):

V 0.014; Nb 0.0020; Ta 0.0017

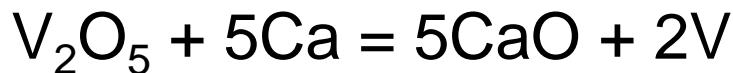
Nb, Ta – рассеяные элементы



Основные минералы V:

ванадинит $Pb_5(VO_4)_3Cl$, карнотит $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$

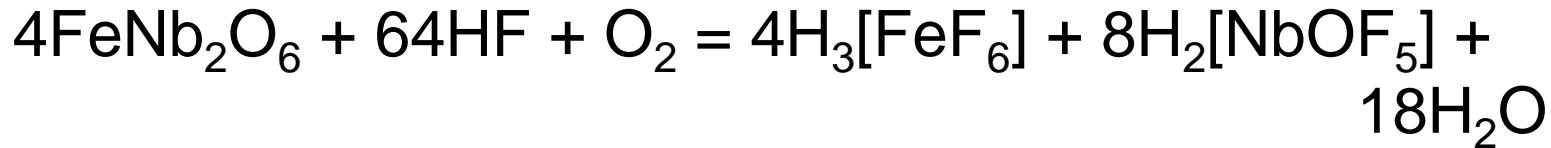
Основной метод получения – из отходов титанового производства: осаждение в виде $(NH_4)_3VO_4$



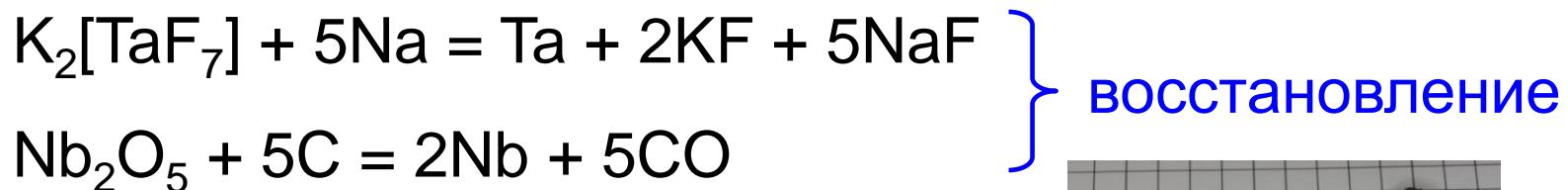
Очистка йодидным методом или электролитическим

Получение V, Nb, Ta

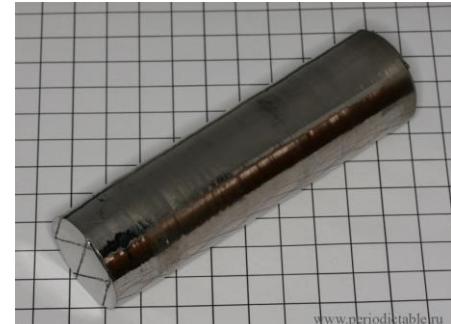
Nb, Ta: минерал колумбит (танталит) $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$



Разделение $\text{H}_2[\text{NbOF}_5]$ и $\text{H}_2[\text{TaF}_7]$ –
нерасторимость $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$



Очистка зонной плавкой



Применение V, Nb, Ta

V:

В металлургии для легирования сталей
(феррованадий и хромванадиевая сталь) –



85% всего V

В химической промышленности в качестве
катализаторов – V_2O_5



В химических источниках тока – V_2O_5



Броня танка –
«ванадиевая сталь»

Применение V, Nb, Ta

Nb:

В металлургии, в составе сверхпрочных и упругих сплавов

В ядерной технике для хранения радиоактивных отходов

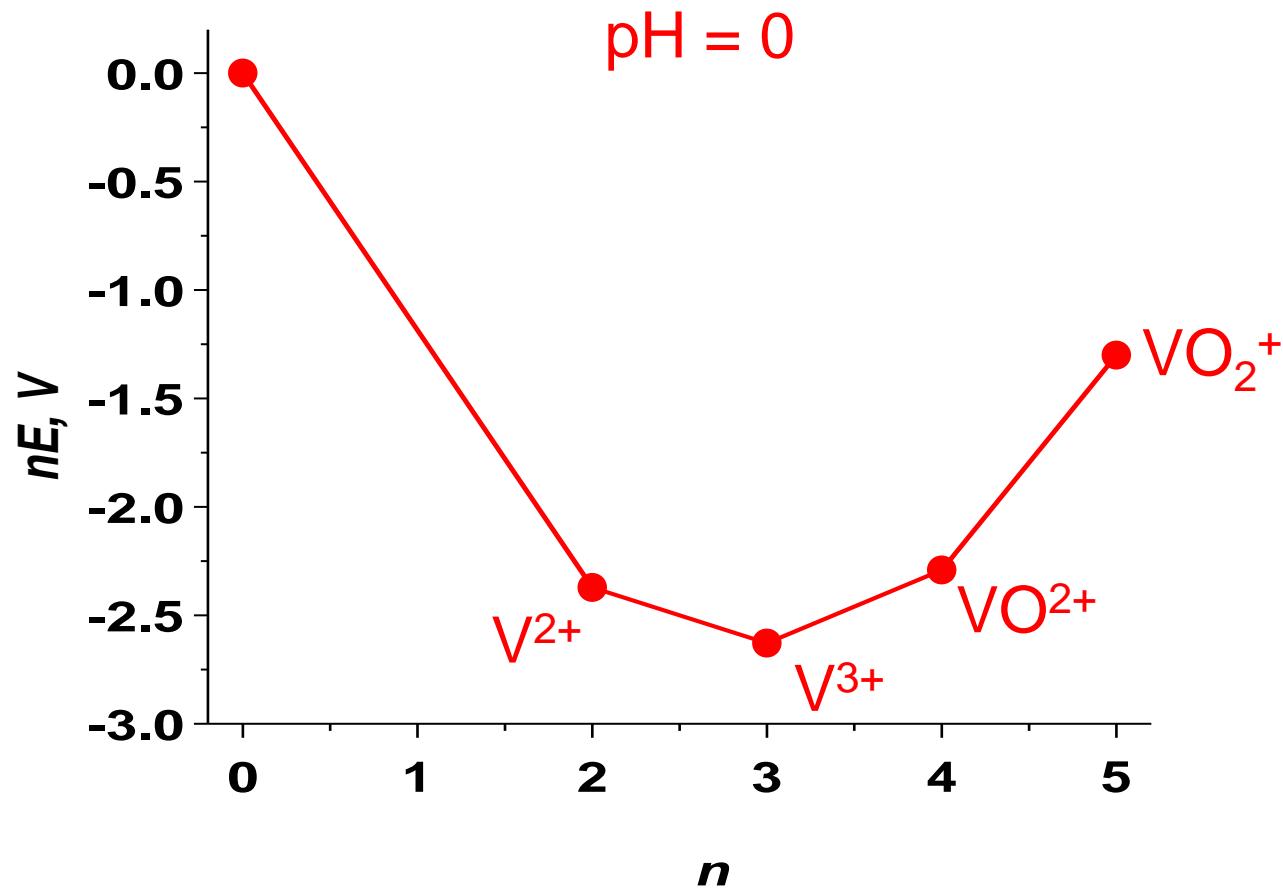
В электротехнике для производства супермагнитов

Ta:

В химической промышленности и медицине для изготовления коррозионно-стойкой аппаратуры, инструментов и имплантатов

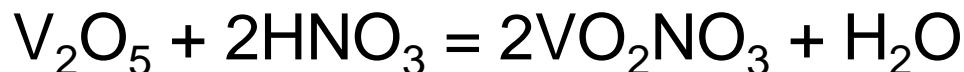
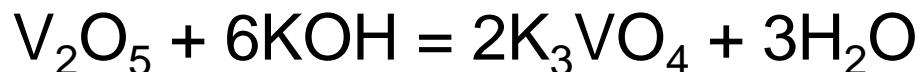


Диаграмма Фроста для V

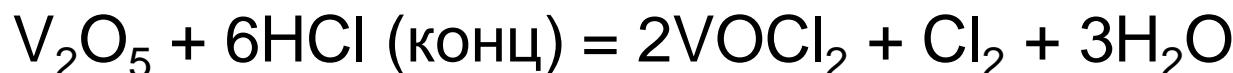


Оксид V(V)

1. V_2O_5 растворяется в щелочах и кислотах:



2. V_2O_5 – слабый окислитель



3. V_2O_5 разлагается, восстанавливается при нагревании

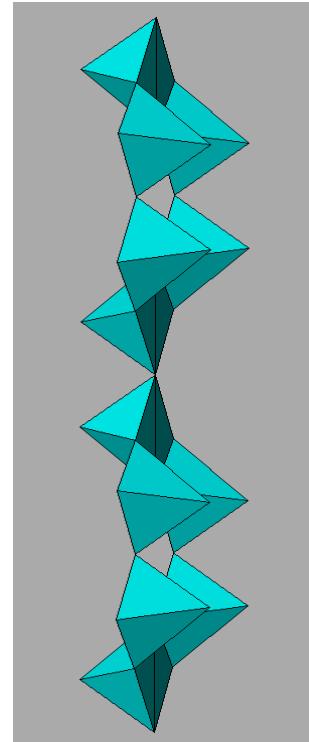


без доступа воздуха



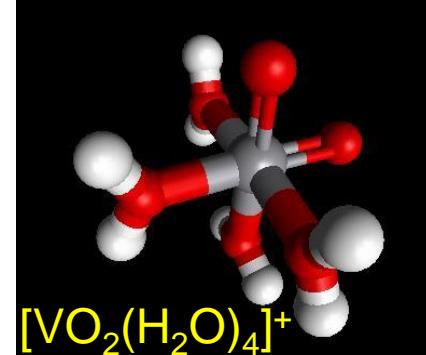
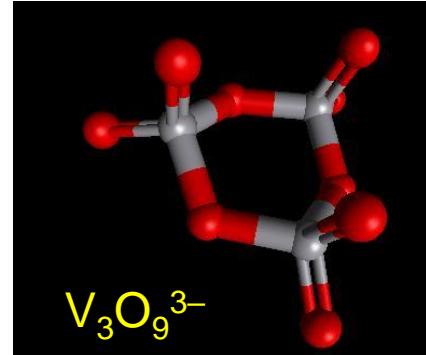
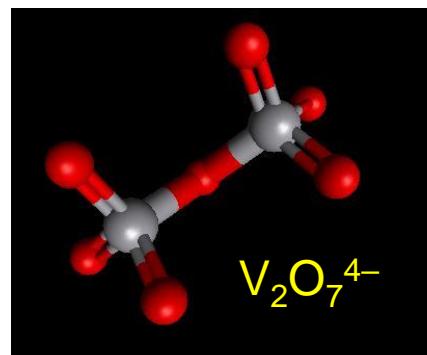
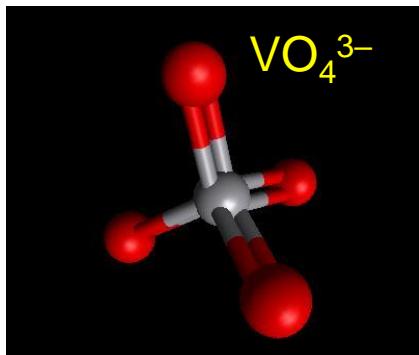
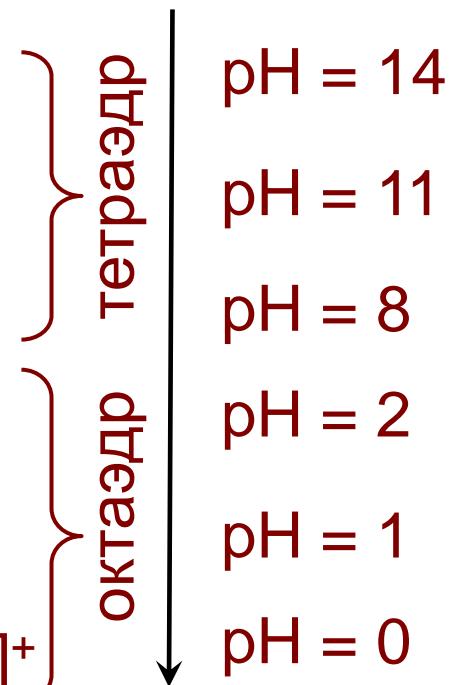
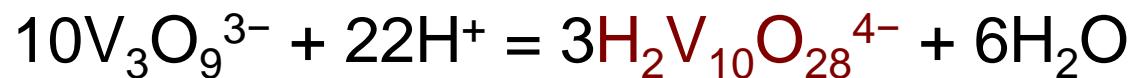
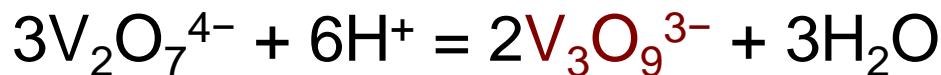
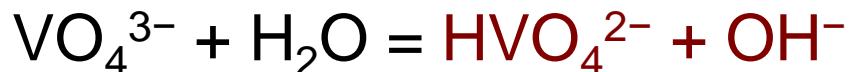
V_2O_5

4. V_2O_5 – ангидрид ванадиевой кислоты



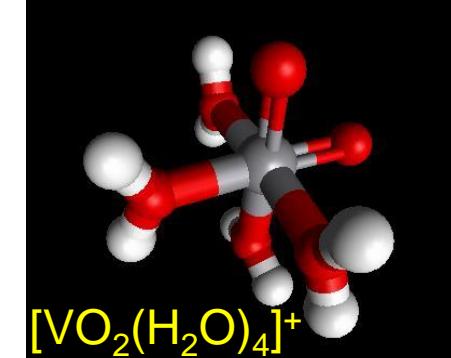
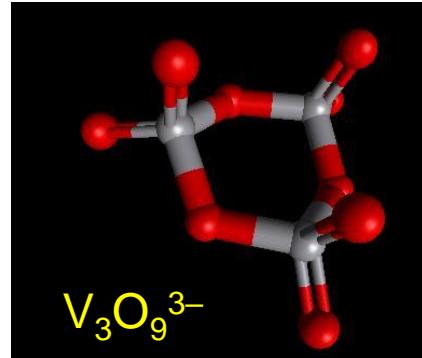
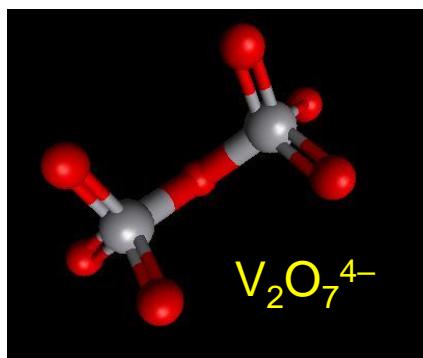
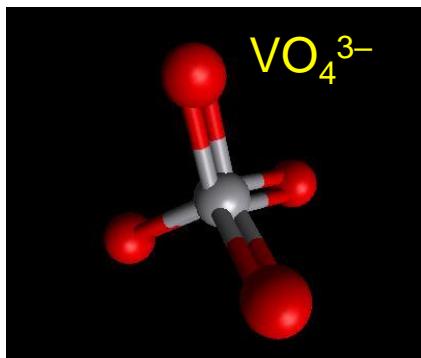
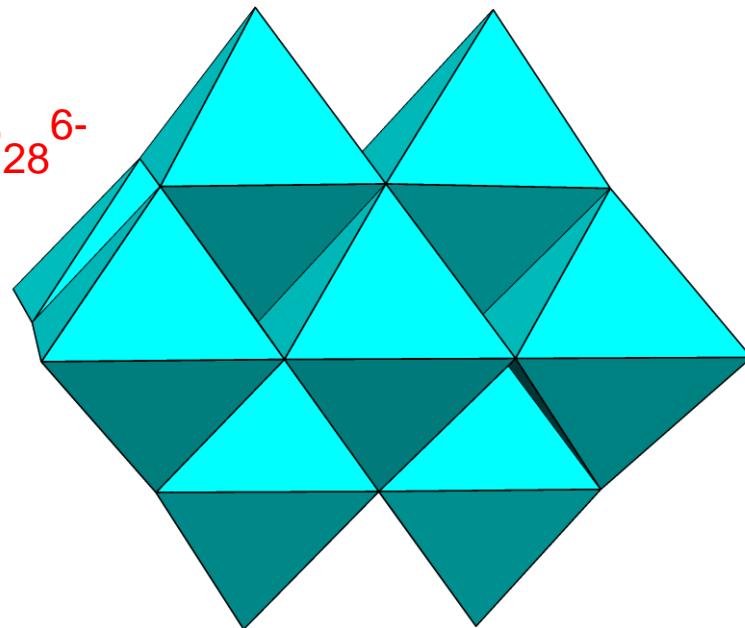
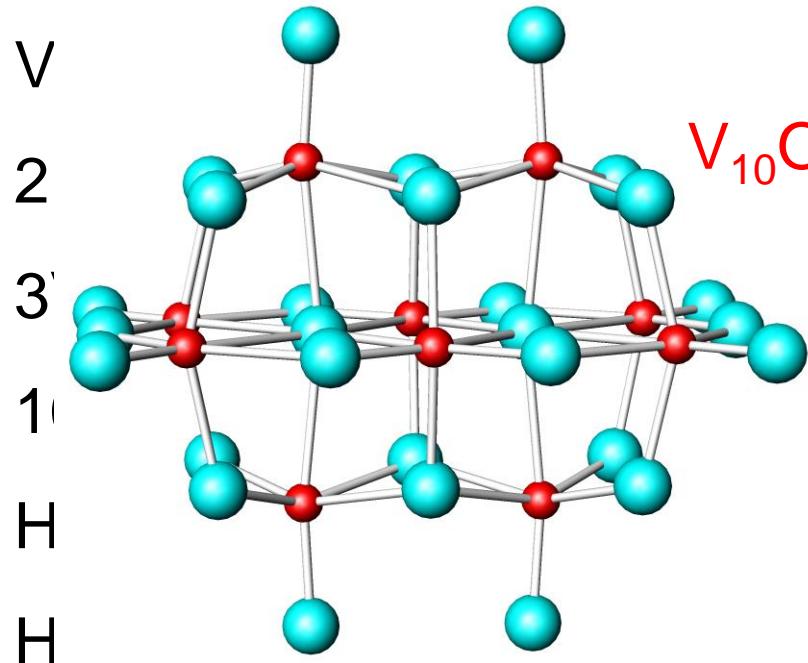
Соединения V(V)

5. Основные равновесия в водном растворе:



Соединения V(V)

5. Структура полигидроксил-ванидного квадратного



Соединения V(V)

6. Пероксидные соединения

$\text{VO}_2\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{VO}_3\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	красный, $\text{pH} < 2$
$\text{KVO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{KH}_2\text{VO}_6 + \text{H}_2\text{O}$	желтый, $\text{pH} = 3\text{--}9$
$\text{K}_3\text{VO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{K}_3\text{VO}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$	фиолетовый, $\text{pH} > 10$



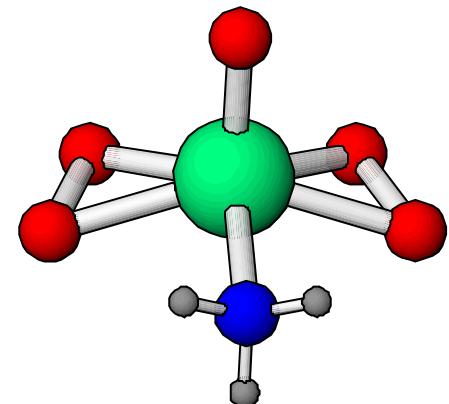
пероксованадин



дипероксоакваванадат



тетрапероксованадат



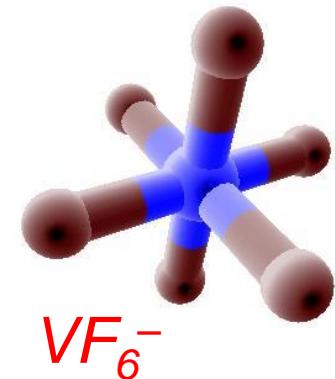
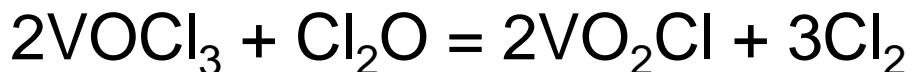
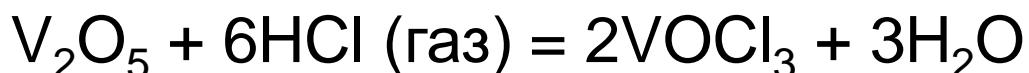
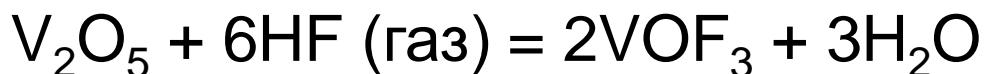
Соединения V(V)

7. Галогенпроизводные

Известен только VF_5 , т.пл. = 20 °C, т.кип. = 48 °C

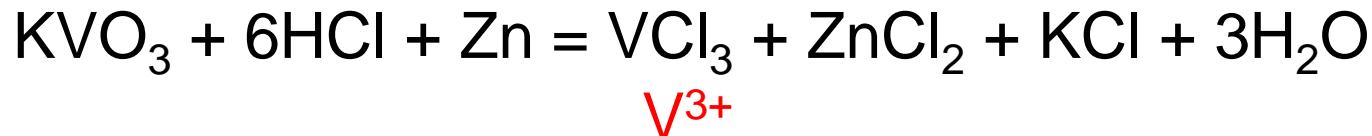


Оксогалогениды (только F, Cl)



Восстановление соединений V(V)

1. Действие цинка в кислой среде:

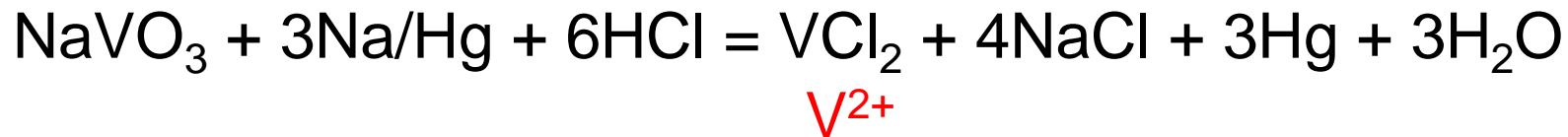
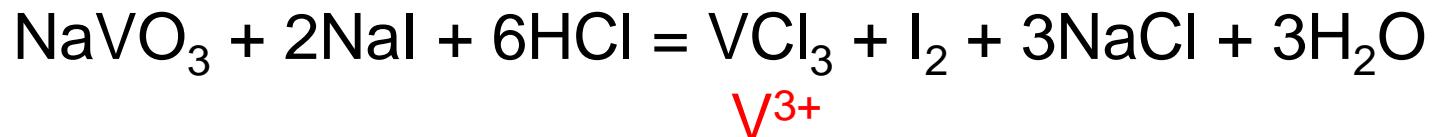


V^{4+} голубой, V^{3+} темно-зеленый, V^{2+} фиолетовый

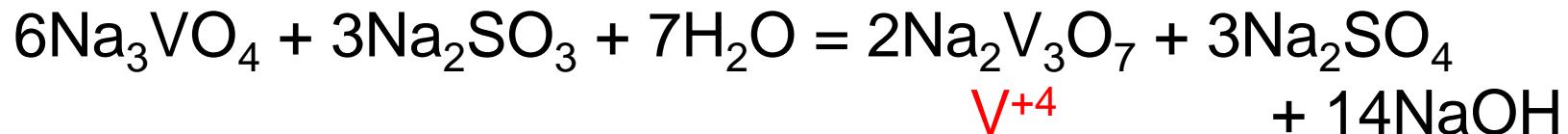
Избирательное восстановление цинком невозможно!

Восстановление соединений V(V)

2. Избирательное восстановление в кислой среде:



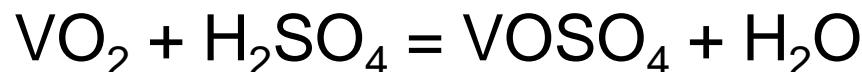
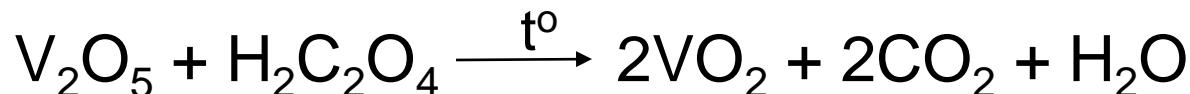
3. Восстановление в щелочной среде:



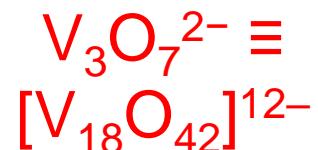
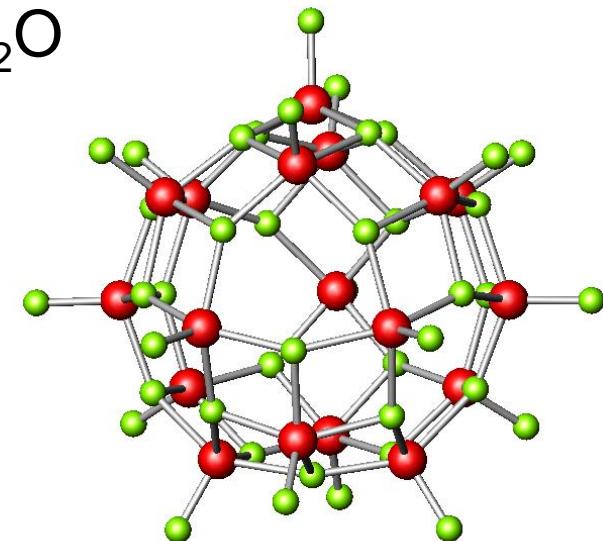
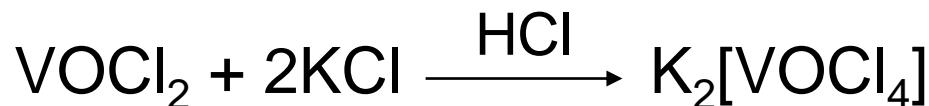
Соединения V(IV)

1. Оксид VO_2 т.пл. 1545 °C

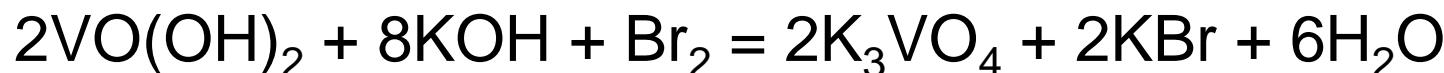
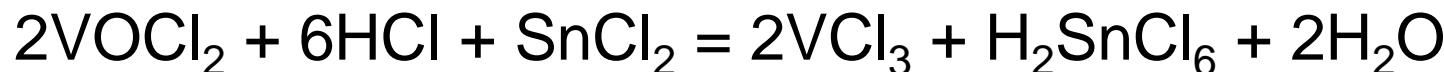
искаженная структура рутила, $d(\text{V}-\text{V}) = 262 \text{ пм}$



2. Галогениды и галогенпроизводные

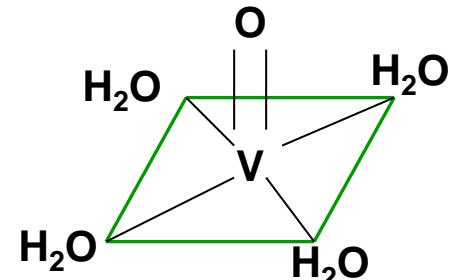


3. Окисление и восстановление

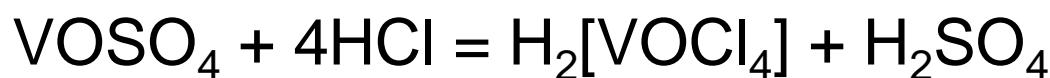


Комплексы V(IV)

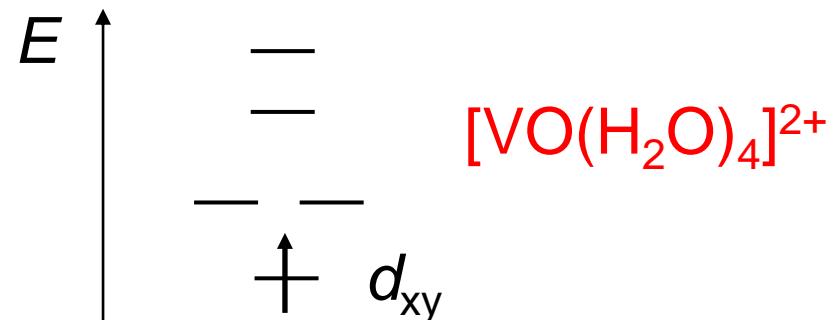
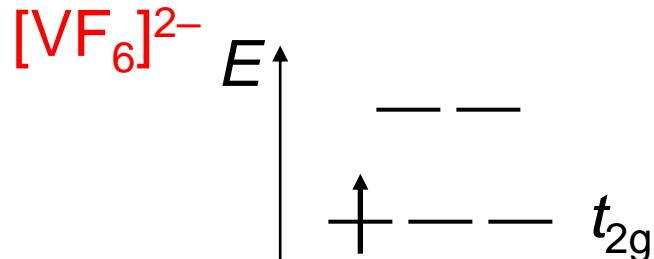
1. Ванадильные комплексы, VO^{2+}



2. Ион VO^{2+} устойчив

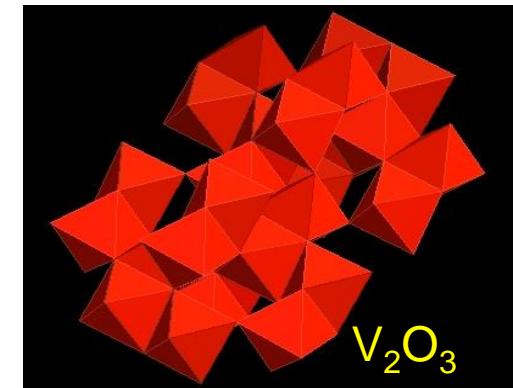
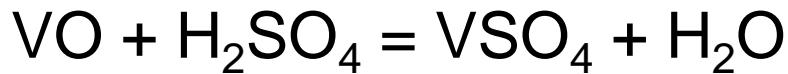
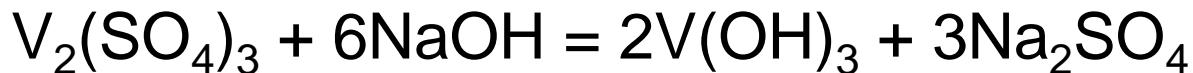


3. Фторидные комплексы



Соединения V(III), V(II)

1. Оксиды V_2O_3 , VO : только основные свойства



2. Галогениды V(III). Известны все VX_3 , VF_3 – нерастворим, зеленый, остальные гигроскопичны



3. Соединения V(III), V(II) легко окисляются



Пентагалогениды Nb(V), Ta(V)

NbF_5

бесцветный

NbCl_5

желтый

NbBr_5

оранжевый

NbI_5

коричневый

Т.пл. 80°C

Т.пл. 205°C

Т.пл. 268°C

Т.разл. 321°C

Т.кип. 235°C

Т.кип. 254°C

Т.кип. 362°C

TaF_5

бесцветный

TaCl_5

желтый

TaBr_5

оранжевый

TaI_5

коричневый

Т.пл. 97°C

Т.пл. 217°C

Т.пл. 266°C

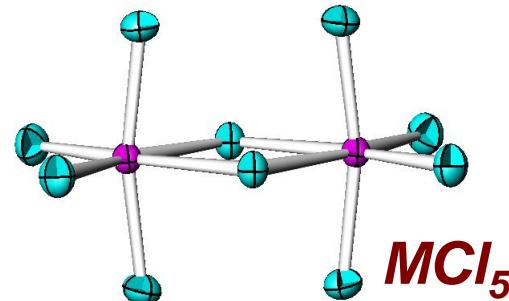
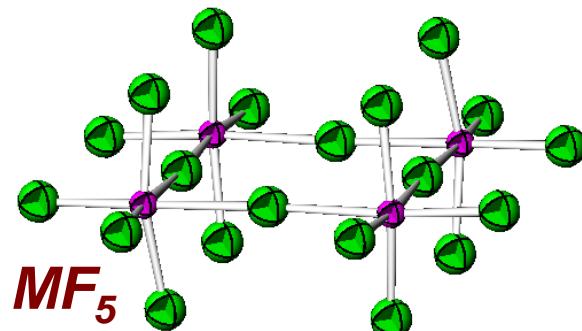
Т.пл. 496°C

Т.кип. 230°C

Т.кип. 239°C

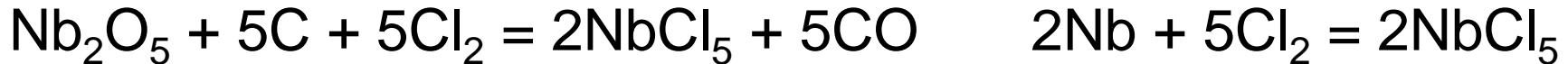
Т.кип. 349°C

Т.кип. 543°C

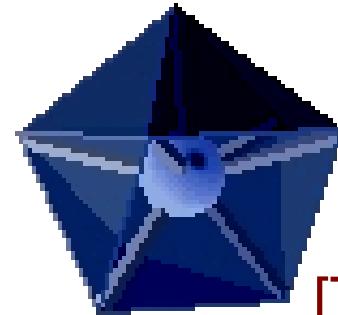


Пентагалогениды Nb(V), Ta(V)

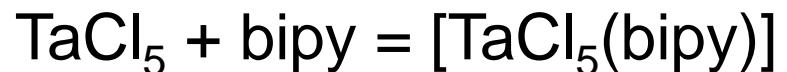
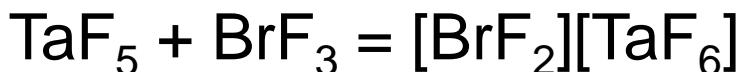
1. Получение



2. Гидролиз



3. Кислоты Льюиса



4. Оксогалогениды

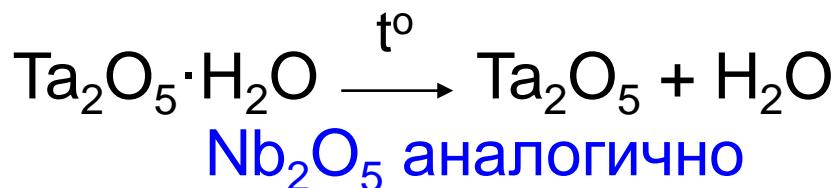


Оксопроизводные Nb(V), Ta(V)

1. Ниобиевая и танталовая кислоты

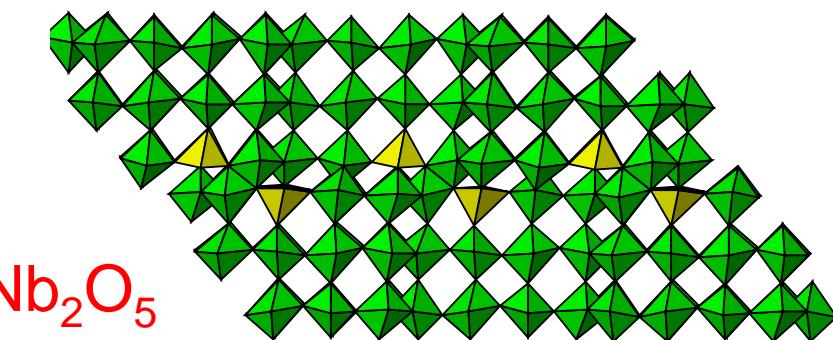
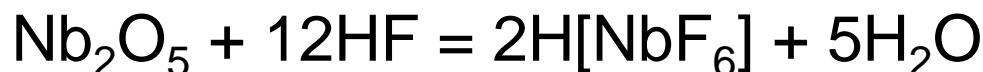


2. Оксиды



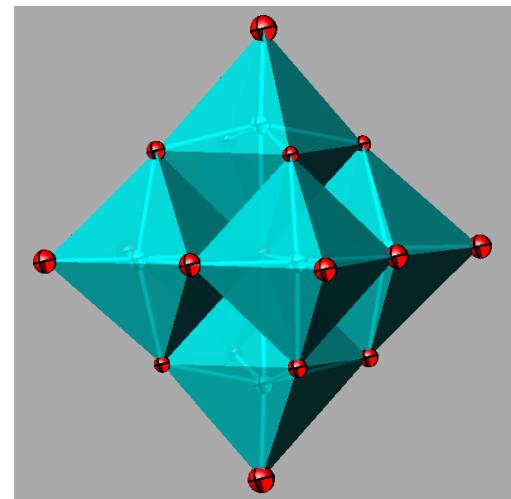
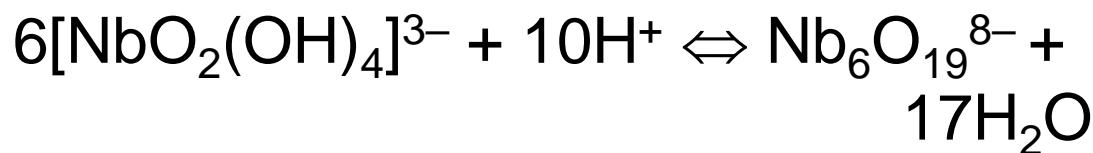
т.пл. Nb₂O₅ = 1490 °C
т.пл. Ta₂O₅ = 1870 °C

Растворимы только в HF

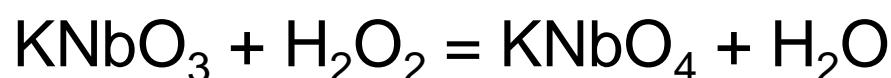


Оксопроизводные Nb(V), Ta(V)

3. Ниобаты, танталаты



4. Пероксиды

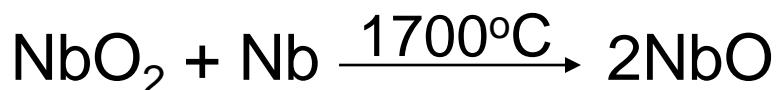


$\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$

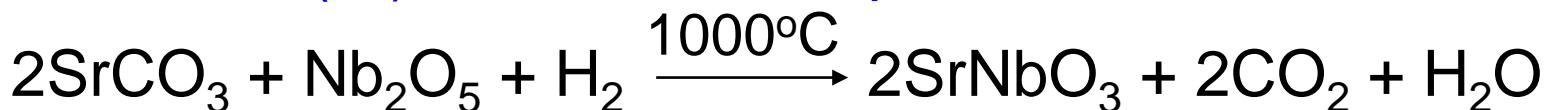


Соединения Nb(IV), Ta(IV)

1. Оксиды



2. Ниобаты (IV) и ниобиевые бронзы

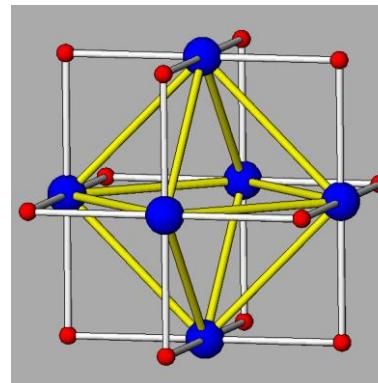
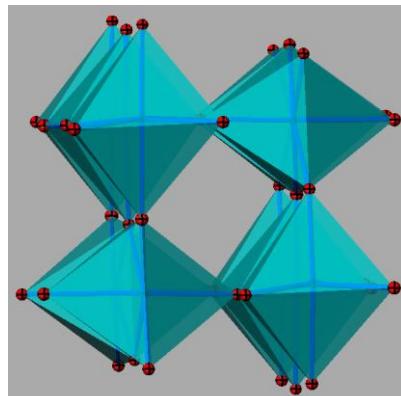


Sr_xNbO₃

X=0.8 —
тёмно-синий

→ X=1

красный



NbO

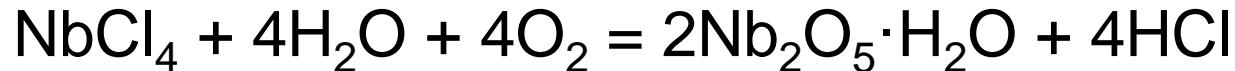
Соединения Nb(IV), Ta(IV)

3. Восстановление Nb(V) в кислой среде



4. Галогениды

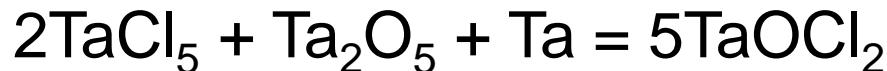
Известны все MX_4 (кроме TaF_4): черные, гигроскопичные,



Диспропорционируют (кроме NbF_4)



Известны оксогалогениды



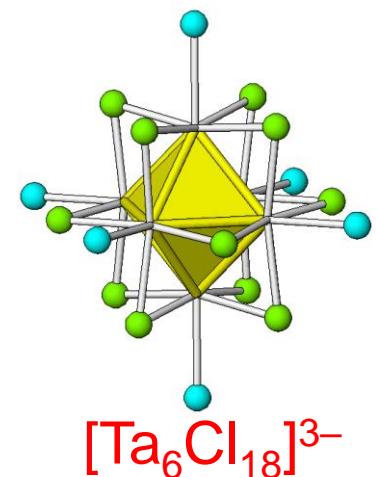
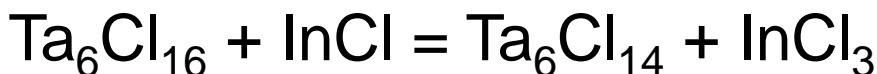
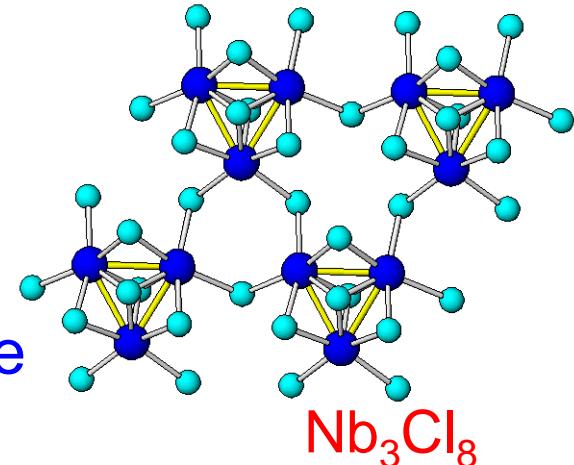
Низшие галогениды Nb, Ta

1. Треугольные кластеры M_3X_8



2. Октаэдрические кластеры $[M_6X_{12}]^{n+}$

M_6X_{14} , M_6X_{15} , M_6X_{16} – растворимы в воде



Тенденции в 5 группе

1. Свойства V отличаются от свойств Nb, Ta, которые похожи
2. Вниз по группе увеличивается устойчивость с.о. 5, устойчивость низших с.о. Уменьшается и для Nb, Ta стабилизируется связями M–M
3. С уменьшением с.о. усиливаются основные свойства, в низших с.о. Nb, Ta в водных растворах устойчивы только кластеры M_6X_{12}
4. Только V(V) проявляет окислительные свойства, с уменьшением с.о. возрастает восстановительная активность
5. Наиболее устойчивы комплексы с донорными атомами O, F, вниз по группе увеличиваются характерные к.ч. – от 4 до 8