Элементы 5й группы

Лекция 6

Подгруппа ванадия

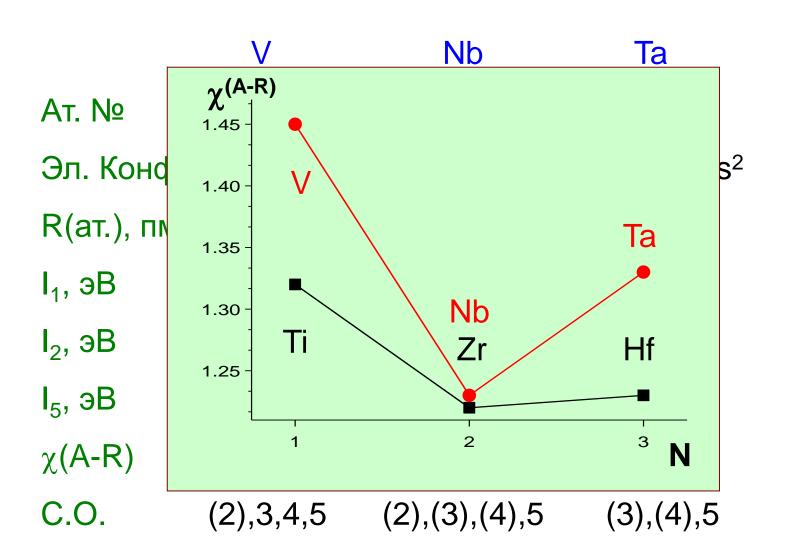
| 3 | 4 | <u>5</u> | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|----|----|----------|----|----|----|----|----|----|----|
| | | | | | | | | | |
| Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Со | Ni | Cu | Zn |
| Y | Zr | Nb | Мо | Тс | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd |
| La | Hf | Та | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg |

V – ванадий, Nb – ниобий, Та – тантал

Подгруппа ванадия

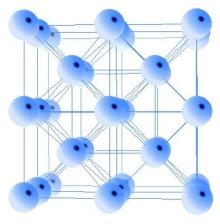
| | V | Nb | Ta |
|---------------------|------------|---------------------------------|-------------------|
| At. Nº | 23 | 41 | 73 |
| Эл. Конф. | $3d^34s^2$ | 4d ⁴ 5s ¹ | $4f^{14}5d^36s^2$ |
| R(ат.), пм | 134 | 147 | 147 |
| I ₁ , эВ | 6.75 | 6.76 | 7.55 |
| I ₂ , эВ | 14.71 | 14.30 | 16.20 |
| I ₅ , эВ | 63.3 | 50.5 | 45.0 |
| $\chi(A-R)$ | 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., °С | 1920 | 2470 | 2996 |
| Т.кип., ∘С | 3400 | 4760 | 5500 |
| $\Delta_{\rm v}{\sf H}^0$, кДж/моль | 458.6 | 696.6 | 753.1 |
| d, г/см ³ | 6.11 | 8.57 | 16.65 |
| $E^0(M^{5+}/M^0)$, B | -0.25 | -0.65 | -0.81 |
| | | | |



Структурный тип α-Fe решетка кубическая объемоцентрированная

Химические свойства V, Nb, Та

- 1. Металлы устойчивы к коррозии покрыты оксидной пленкой
- 2. Не растворяются в щелочах и кислотах-неокислителях
- 3. Растворимы в смеси HNO₃ (конц) и HF

$$3Nb + 5HNO_3 + 21HF = 3H_2[NbF_7] + 5NO + 10H_2O$$

- 4. V, Nb растворимы в царской водке
- 5. V, Nb, Та окисляются кислородом при высокой температуре (900–1000 °C)

$$4M + 5O_2 = 2M_2O_5$$

Химические свойства V, Nb, Та

6. Только V растворим в HF (комплексообразование)

$$2V + 12HF = 2H_3[VF_6] + 3H_2$$
 V^{3+}

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

$$V + 3H_2SO_4 = VOSO_4 + 2SO_2 + 3H_2O$$
 V^{4+}

аналогично действуют конц. HClO₄, HClO₃

$$V + 6HNO_3 = VO_2NO_3 + 5NO_2 + 3H_2O$$
 V^{5+}

8. Только V реагирует с N_2O_4 :

$$V + 2N_2O_4 = VO_2NO_3 + 3NO$$
 (B pactbope CH_3CN) V^{5+}

Химические свойства V, Nb, Та

9. Только V растворим в щелочных расплавах

$$2V + 6KOH + 5KNO_3 = 2K_3VO_4 + 5KNO_2 + 3H_2O$$

10. V, Nb, Та реагируют с галогенами

$$2Ta + 5Cl2 = 2TaCl5$$

V + $2Cl2 = VCl4$
V + $I2 = VI2$

NbCl₅, TaCl₅, но VCl₄

11. V реагирует с аммиаком, сероводородом при to

$$2V + 2NH_3 = 2VN + 3H_2$$
 $2V + 3H_2S = V_2S_3 + 3H_2$

12. Та устойчив по отношению к кислотам-окислителям, включая царскую водку

Получение V, Nb, Та

Распространенность (мас.%):

V 0.014; Nb 0.0020; Ta 0.0017

Nb, Та – рассеяные элементы



Основные минералы V:

ванадинит $Pb_5(VO_4)_3CI$, карнотит $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$

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

$$2(NH_4)_3VO_4 \xrightarrow{t^0} V_2O_5 + 6NH_3 + 3H_2O$$

$$V_2O_5 + 5Ca = 5CaO + 2V$$

Очистка йодидным методом или электролитическим

Получение V, Nb, Та

Nb, Ta: минерал колумбит (танталит) (Fe,Mn)(Nb,Ta) $_2$ O $_6$

$$4\text{FeNb}_2\text{O}_6 + 64\text{HF} + \text{O}_2 = 4\text{H}_3[\text{FeF}_6] + 8\text{H}_2[\text{NbOF}_5] + 18\text{H}_2\text{O}$$

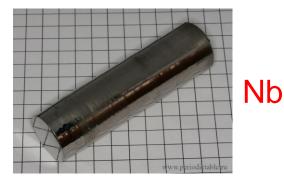
$$4FeTa_2O_6 + 80HF + O_2 = 4H_3[FeF_6] + 8H_2[TaF_7] + 26H_2O$$

Разделение $H_2[NbOF_5]$ и $H_2[TaF_7]$ — нерастворимость $K_2[TaF_7]$

$$K_2[TaF_7] + 5Na = Ta + 2KF + 5NaF$$

 $Nb_2O_5 + 5C = 2Nb + 5CO$

восстановление



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 – V₂O₅

В химических источниках тока – V_2O_5





Броня танка – «ванадиевая сталь»

Применение V, Nb, Ta

Nb:

В металлургии, в составе сверхпрочных и упругих сплавов

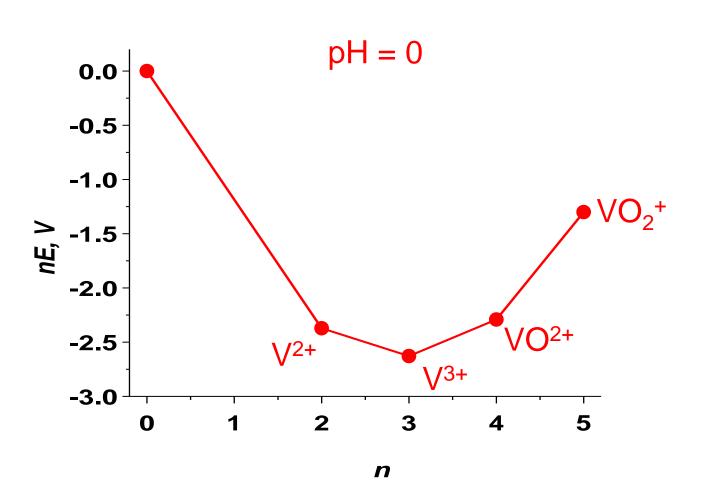
В ядерной технике для хранения радиоактивных отходов

В электротехнике для производства супермагнитов

Ta:

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

Диаграмма Фроста для V



Oксид V(V)

1. V_2O_5 растворяется в щелочах и кислотах:

$$V_2O_5 + 6KOH = 2K_3VO_4 + 3H_2O$$

 $V_2O_5 + 2HNO_3 = 2VO_2NO_3 + H_2O$

2. V_2O_5 – слабый окислитель

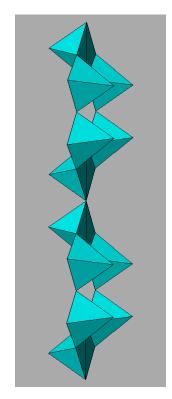
$$V_2O_5 + 6HCI$$
 (конц) = $2VOCI_2 + CI_2 + 3H_2O$

3. V₂O₅ разлагается, восстанавливается при нагревании

$$3V_2O_5 = V_6O_{13} + O_2$$
 $2V_6O_{13} = 12VO_2 + O_2$ без доступа воздуха

$$V_2O_5 + 4H_2 = V_2O_3 + 2H_2O$$

4. V_2O_5 – ангидрид ванадиевой кислоты 2HVO₃ = V_2O_5 + H₂O



V₂**O**₅

5. Основные равновесия в водном растворе:

$$VO_{4}^{3-} + H_{2}O = HVO_{4}^{2-} + OH^{-}$$

$$2HVO_{4}^{2-} = V_{2}O_{7}^{4-} + H_{2}O$$

$$3V_{2}O_{7}^{4-} + 6H^{+} = 2V_{3}O_{9}^{3-} + 3H_{2}O$$

$$10V_{3}O_{9}^{3-} + 22H^{+} = 3H_{2}V_{10}O_{28}^{4-} + 6H_{2}O$$

$$H_{2}V_{10}O_{28}^{4-} + 4H^{+} = H_{6}V_{10}O_{28}$$

$$H_{6}V_{10}O_{28} + 10H^{+} + 32H_{2}O = 10[VO_{2}(H_{2}O)_{4}]^{+}$$

$$pH = 14$$

$$pH = 11$$

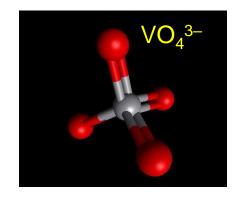
$$pH = 2$$

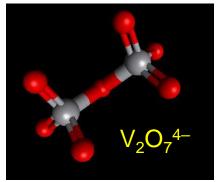
$$pH = 1$$

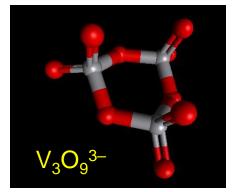
$$pH = 1$$

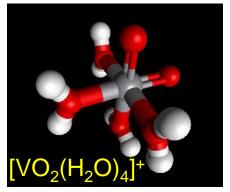
$$pH = 1$$

$$pH = 1$$

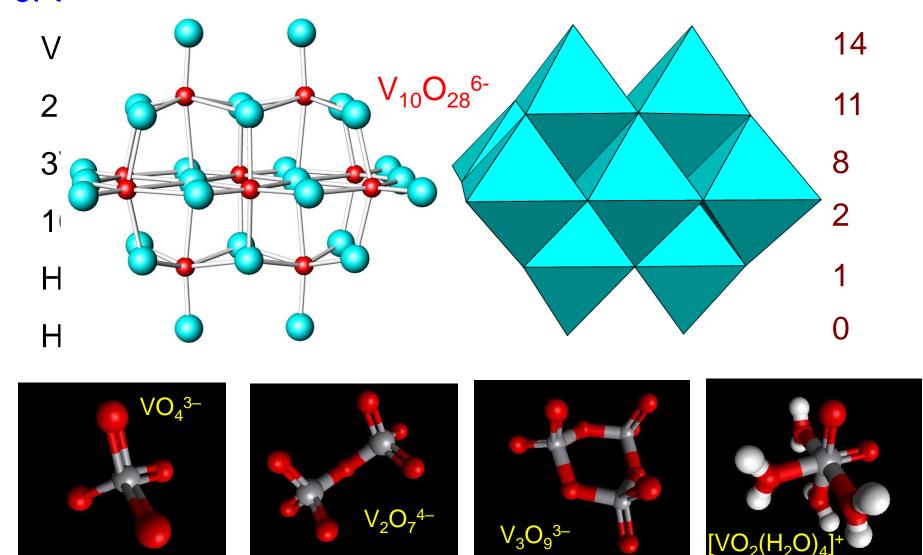


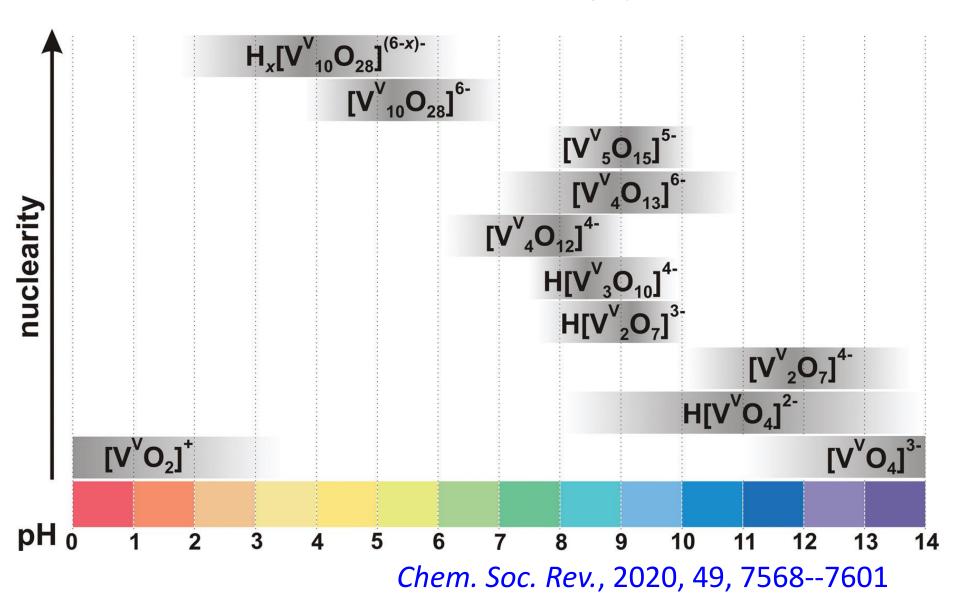






5. Couloniu la nonvianazione particoli nootronoi





6. Пероксидные соединения

$$VO_2NO_3 + H_2O_2 = VO_3NO_3 + H_2O_3$$

$$KVO_3 + 2H_2O_2 = KH_2VO_6 + H_2O$$

$$K_3VO_4 + 4H_2O_2 = K_3VO_8 + 4H_2O$$

красный, рН<2

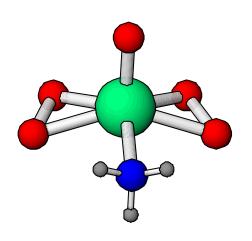
желтый, pH = 3-9

фиолетовый, рН>10

$$[VO(O_2)]^+$$

 $[VO(O_2)_2(H_2O)]^-$
 $[V(O_2)_4]^{3-}$

пероксованадин дипероксоакваванадат тетрапероксованадат



 $[VO(O_2)_2(NH_3)]^-$

7. Галогенпроизводные

Известен только VF₅, т.пл. = 20 °C, т.кип. = 48 °C

$$VF_5 + KF = K[VF_6]$$

$$VF_5 + 6NaOH = NaVO_3 + 5NaF + 3H_2O$$

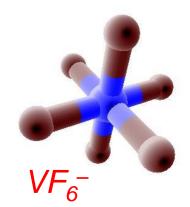
Оксогалогениды (только F, CI)

$$V_2O_5 + 6HF (ras) = 2VOF_3 + 3H_2O$$

$$V_2O_5 + 6HCI (ra3) = 2VOCI_3 + 3H_2O$$

$$2VOCI_3 + CI_2O = 2VO_2CI + 3CI_2$$

$$VOCI_3 + 2H_2O = HVO_3 + 3HCI$$





Восстановление соединений V(V)

1. Действие цинка в кислой среде:

$$2KVO_3 + 8HCI + Zn = 2VOCI_2 + ZnCI_2 + 2KCI + 4H_2O$$
 V^{4+}

$$KVO_3 + 6HCI + Zn = VCI_3 + ZnCI_2 + KCI + 3H_2O$$
 V^{3+}

$$2KVO_3 + 12HCI + 3Zn = 2VCI_2 + 3ZnCI_2 + 2KCI + 6H_2O$$

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

Избирательное восстановление цинком невозможно!

Восстановление соединений V(V)

2. Избирательное восстановление в кислой среде:

$$4NaVO_3 + N_2H_4 + 6H_2SO_4 = 4VOSO_4 + N_2 + 2Na_2SO_4 + 8H_2O_4 + 8H_2O_5 + 8H_2O_$$

$$NaVO_3 + 2NaI + 6HCI = VCI_3 + I_2 + 3NaCI + 3H_2O$$
 V^{3+}

$$NaVO_3 + 3Na/Hg + 6HCI = VCI_2 + 4NaCI + 3Hg + 3H_2O$$

 V^{2+}

3. Восстановление в щелочной среде:

$$6Na_3VO_4 + 3Na_2SO_3 + 7H_2O = 2Na_2V_3O_7 + 3Na_2SO_4$$

 V^{+4} + 14NaOH

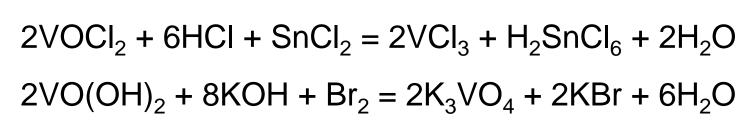
1. Оксид VO_2 т.пл. 1545 °C искаженная структура рутила, d(V-V) = 262 пм

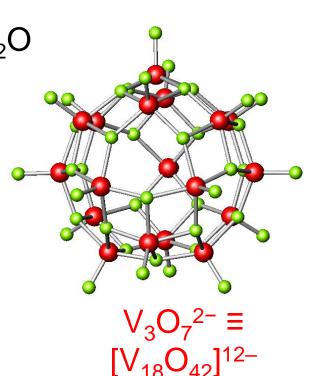
$$V_2O_5 + H_2C_2O_4 \xrightarrow{t^0} 2VO_2 + 2CO_2 + H_2O$$
 $VO_2 + H_2SO_4 = VOSO_4 + H_2O$
 $3VO_2 + 2KOH = K_2V_3O_7 + H_2O$

2. Галогениды и галогенпроизводные

VOCl₂ + 2KCl
$$\xrightarrow{\text{HCl}}$$
 K₂[VOCl₄]
V + 2Cl₂ = VCl₄ T.ПЛ. -28 °C

3. Окисление и восстановление





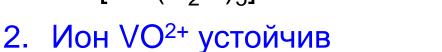
Комплексы V(IV)

1. Ванадильные комплексы, VO²⁺

$$[VO(H_2O)_4]^{2+}$$

$$K.4. = 5$$

$$[VO(H_2O)_5]^{2+}$$



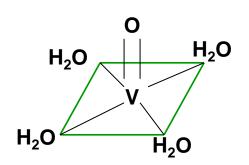
$$VOSO_4 + 4HCI = H_2[VOCI_4] + H_2SO_4$$

 $VOSO_4 + 2Hacac = H_1[VO(acac)] + H_2SO_4$

$$VOSO_4 + 2Hacac = H_2[VO(acac)_2] + H_2SO_4$$

3. Фторидные комплексы

$$VO(NO_3)_2 + 6CsF + H_2O = Cs_2[VF_6] + 2CsNO_3 + 2CsOH$$



 $[VO(H_2O)_4]^{2+}$

Соединения V(III), V(II)

1. Оксиды V_2O_3 , VO: только основные свойства

$$V_2O_3 + 3H_2SO_4 = V_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

 $V_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2V(OH)_3 + 3Na_2SO_4$
 $VO + H_2SO_4 = VSO_4 + H_2O$

2. Галогениды V(III). Известны все VX₃, VF₃ – нерастворим, зеленый, остальные гигроскопичны

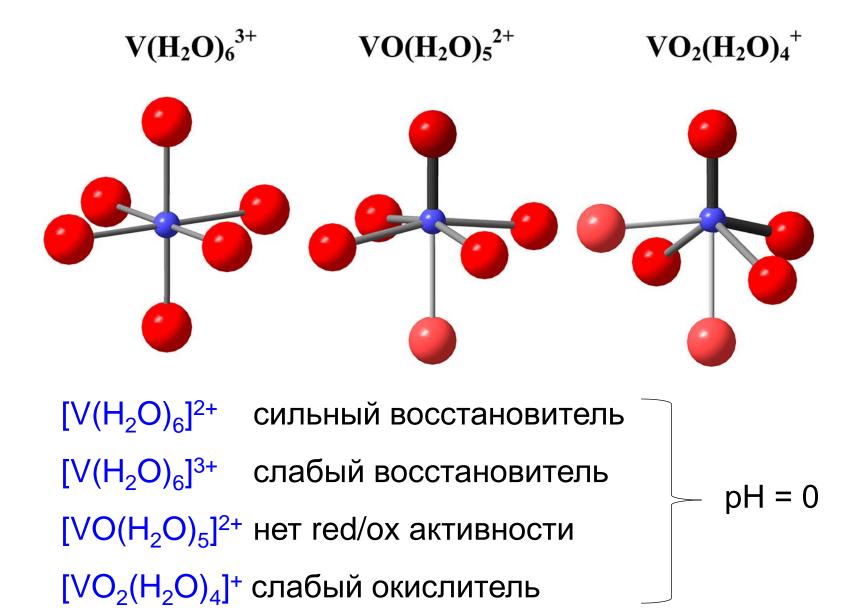
$$VCI_3$$
 (тв) + $6H_2O = [V(H_2O)_6]^{3+} + 3CI^-$
 $VCI_3 + 7KCN = K_4[V(CN)_7] \downarrow + 3KCI$

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

$$3VCI_3 + 2KMnO_4 + 10KOH = 3KVO_3 + MnO_2 + 9KCI + 5H_2O$$

 $2VSO_4 + H_2SO_4 = V_2(SO_4)_3 + H_2$ (медленно)

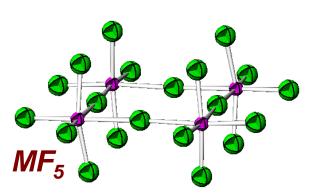
Аквакомплексы ванадия

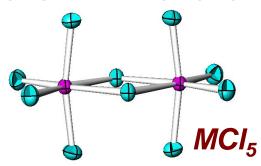


Пентагалогениды Nb(V), Ta(V)

NbF₅ NbCl₅ NbBr₅ Nbl₅ бесцветный желтый оранжевый 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 TaF₅ TaCl₅ TaBr₅ Tal₅ бесцветный желтый оранжевый 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





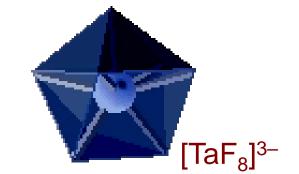
Пентагалогениды Nb(V), Ta(V)

1. Получение

$$Nb_2O_5 + 5C + 5CI_2 = 2NbCI_5 + 5CO$$

 $TaCI_5 + BI_3 = TaI_5 + BCI_3$

$2Nb + 5Cl_2 = 2NbCl_5$



2. Гидролиз

$$2NbCl_5 + 6H_2O = Nb_2O_5 \cdot H_2O + 10HCl$$

3. Кислоты Льюиса

$$TaF_5 + BrF_3 = [BrF_2][TaF_6]$$
 $TaCl_5 + bipy = [TaCl_5(bipy)]$
 $NbF_5 + 2KF = K_2[NbF_7]$ $TaF_5 + 3KF = K_3[TaF_8]$

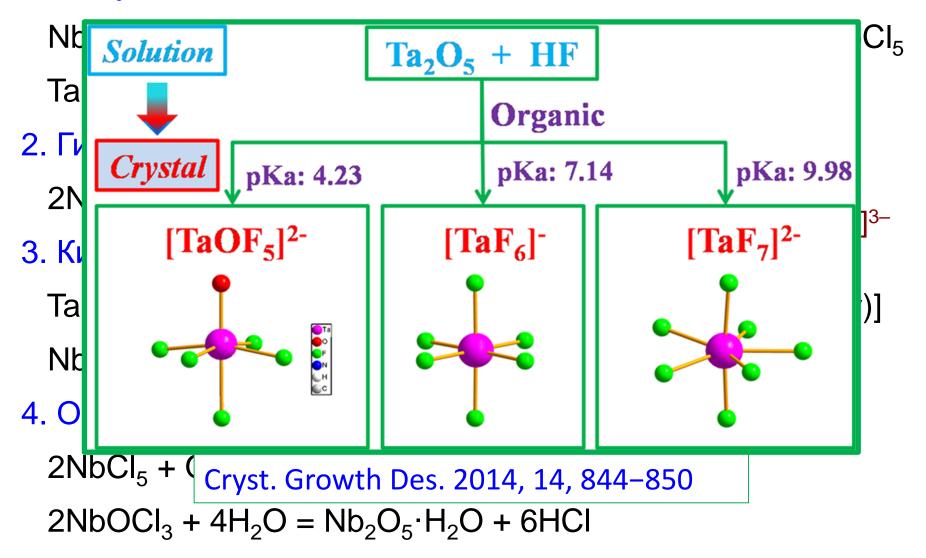
4. Оксогалогениды

$$2NbCl_5 + O_2 = 2NbOCl_3 + 2Cl_2$$

 $2NbOCl_3 + 4H_2O = Nb_2O_5 \cdot H_2O + 6HCl_2$

Пентагалогениды Nb(V), Ta(V)

1. Получение



1. Ниобиевая и танталовая кислоты

$$2NbCl_5 + 5Na_2CO_3 + H_2O = Nb_2O_5 \cdot H_2O + 5CO_2 + 10NaCl$$

 $Nb_2O_5 \cdot H_2O + 3H_2C_2O_4 + 3K_2C_2O_4 = 2K_3[NbO(C_2O_4)_3] + 4H_2O$

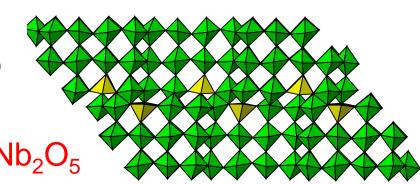
2. Оксиды

$$Ta_2O_5 \cdot H_2O \xrightarrow{t^0} Ta_2O_5 + H_2O$$
 Nb_2O_5 аналогично

Растворимы только в HF

$$Nb_2O_5 + 12HF = 2H[NbF_6] + 5H_2O$$

т.пл. $Nb_2O_5 = 1490$ °C т.пл. $Ta_2O_5 = 1870$ °C



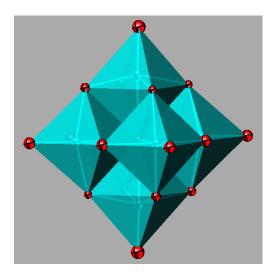
3. Ниобаты, танталаты

$$Ta_2O_5 + 2KOH = 2KTaO_3 + H_2O$$
 (900 °C)
структура перовскита

$$KNbO_3 + K_2CO_3 = K_3NbO_4 + CO_2$$
 (1300 °C)

$$NbO_4^{3-} + 2H_2O \Leftrightarrow [NbO_2(OH)_4]^{3-}$$

$$6[NbO_2(OH)_4]^{3-} + 10H^+ \Leftrightarrow Nb_6O_{19}^{8-} + 17H_2O$$

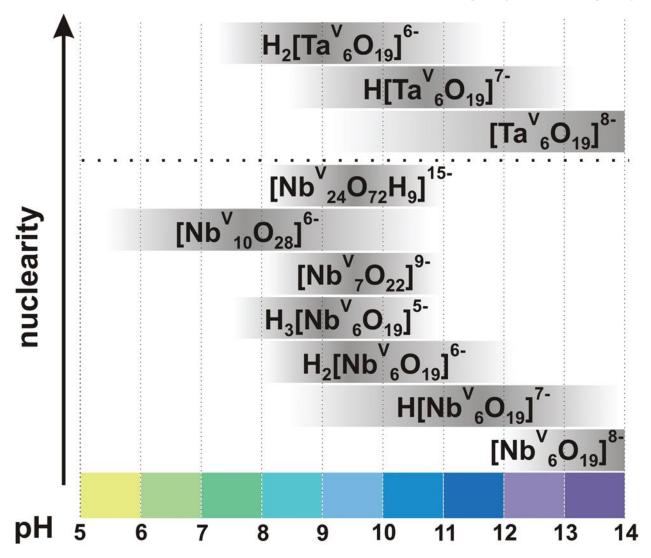


Nb₆O₁₉8-

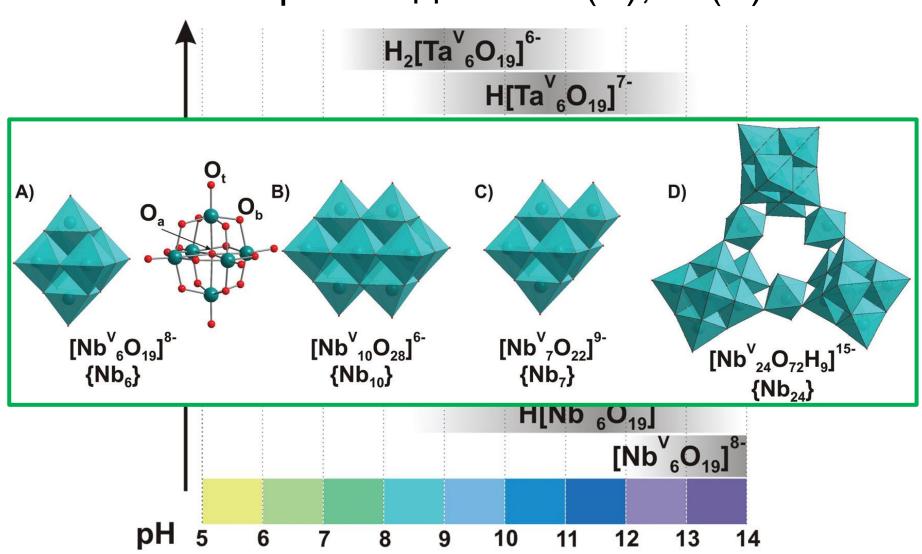
4. Пероксиды

$$\mathsf{KNbO}_3 + \mathsf{H}_2\mathsf{O}_2 = \mathsf{KNbO}_4 + \mathsf{H}_2\mathsf{O}$$

$$2KNbO_3 + H_2SO_4 + 2H_2O_2 = Nb_2O_7 \cdot 2H_2O + K_2SO_4 + H_2O$$



Chem. Soc. Rev., 2020, 49, 7568--7601



Chem. Soc. Rev., 2020, 49, 7568--7601

Соединения Nb(IV), Ta(IV)

1. Оксиды

NbO₂

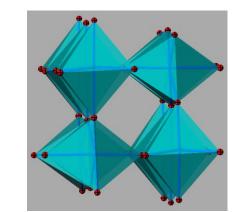
$$Nb_2O_5 + H_2 \xrightarrow{1000^{\circ}C} 2NbO_2 + H_2O$$
 (TaO₂)
 $NbO_2 + Nb \xrightarrow{1700^{\circ}C} 2NbO$

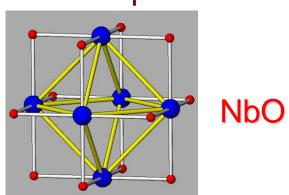
2. Ниобаты (IV) и ниобиевые бронзы

$$2SrCO_3 + Nb_2O_5 + H_2 \xrightarrow{1000^{\circ}C} 2SrNbO_3 + 2CO_2 + H_2O$$

$$SrO + NbO_2 \xrightarrow{1350^{\circ}C} SrNbO_3$$

$$Sr_xNbO_3$$
 X=0.8 — X=1 темно-синий красный





Соединения Nb(IV), Ta(IV)

3. Восстановление Nb(V) в кислой среде

$$2KNbO_3 + Zn + 4HCI = 2NbO_2 \cdot H_2O + 2KCI + ZnCI_2$$

4. Галогениды

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

$$4NbCl_5 + Nb = 5NbCl_4$$

$$NbCl_4 + 4H_2O + 4O_2 = 2Nb_2O_5 \cdot H_2O + 4HCl$$

Диспропорционируют (кроме NbF_4)

$$2NbCl_4 = NbCl_3 + NbCl_5$$

Известны оксогалогениды

$$2\text{TaCl}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Ta} = 5\text{TaOCl}_2$$

Низшие галогениды Nb, Та

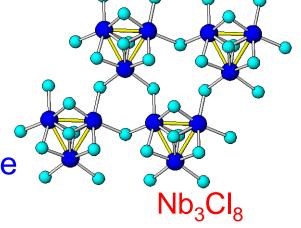
1. Треугольные кластеры M_3X_8

$$8NbCl_5 + 7Nb = 5Nb_3Cl_8$$

$$Nb_3^{8+}$$

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

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



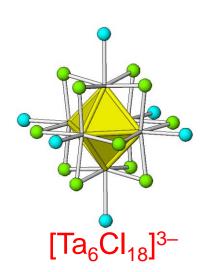
$$[Nb_6Cl_{12}]^{2+} \xrightarrow{0.83} \xrightarrow{B} [Nb_6Cl_{12}]^{3+} \xrightarrow{1.12} \xrightarrow{B} [Nb_6Cl_{12}]^{4+}$$

$$[Ta_6Cl_{12}]^{2+} \xrightarrow{0.49 \text{ B}} [Ta_6Cl_{12}]^{3+} \xrightarrow{0.83 \text{ B}} [Ta_6Cl_{12}]^{4+}$$

$$Ta_6Cl_{15} + FeCl_3 = Ta_6Cl_{16} + FeCl_2$$

$$Ta_6Cl_{16} + InCl = Ta_6Cl_{14} + InCl_3$$

$$Ta_6Cl_{15} + 3CsCl = Cs_3[Ta_6Cl_{18}]$$



Тенденции в 5 группе

- 1. Свойства V отличаются от свойств Nb, Та, которые похожи
- 2. Вниз по группе увеличивается устойчивость с.о. 5, устойчивость низших с.о. Уменьшается и для Nb, Та стабилизируется связями М–М
- 3. С уменьшением с.о. усиливаются основные свойства, в низших с.о. Nb, Та 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 О, F, вниз по группе увеличиваются характерные к.ч. от 4 до 8