



---

# Элементы 5й группы

# Подгруппа ванадия

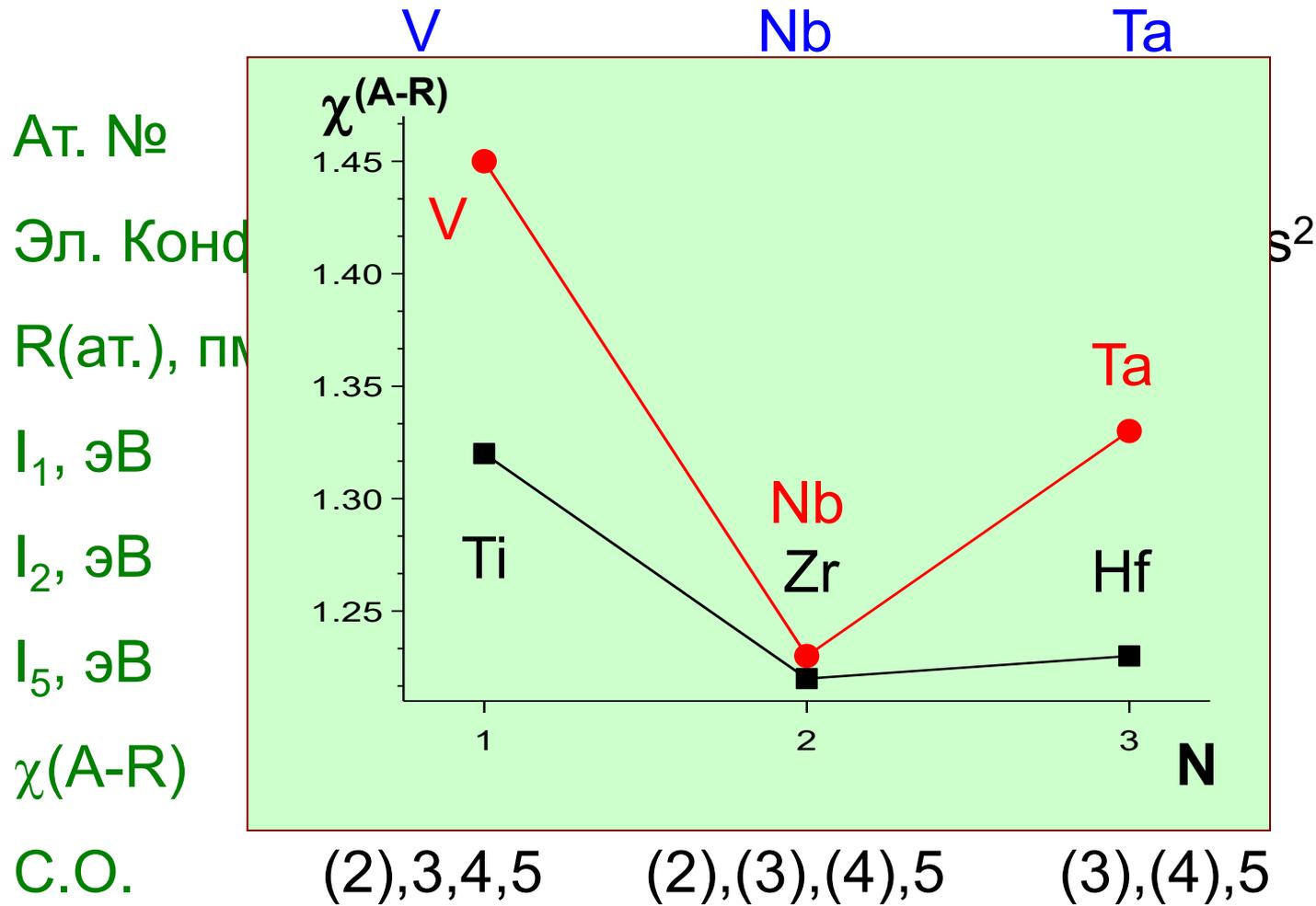
3	4	<b><u>5</u></b>	6	7	8	9	10	11	12
Sc	Ti	<b>V</b>	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	<b>Nb</b>	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	<b>Ta</b>	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

V – ванадий, Nb – ниобий, Ta – тантал

# Подгруппа ванадия

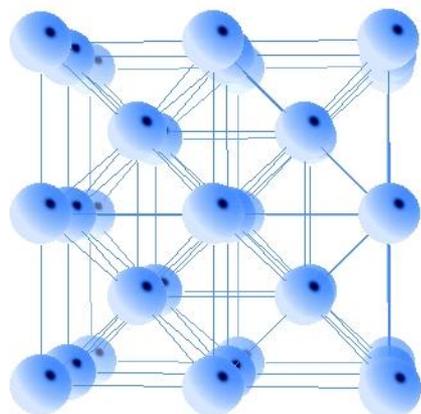
	V	Nb	Ta
Ат. №	23	41	73
Эл. Конф.	$3d^34s^2$	$4d^45s^1$	$4f^{14}5d^36s^2$
R(ат.), пм	134	147	147
$I_1$ , эВ	6.75	6.76	7.55
$I_2$ , эВ	14.71	14.30	16.20
$I_5$ , эВ	63.3	50.5	45.0
$\chi$ (A-R)	1.45	1.23	1.33
С.О.	(2),3,4,5	(2),(3),(4),5	(3),(4),5

# Подгруппа ванадия



# Свойства металлов

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



Структурный тип  $\alpha$ -Fe  
решетка кубическая  
объемоцентрированная

# Химические свойства V, Nb, Ta

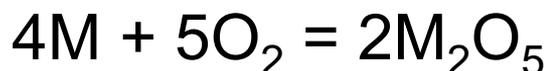
1. Металлы устойчивы к коррозии – покрыты оксидной пленкой
2. Не растворяются в щелочах  
и кислотах-неокислителях
3. Растворимы в смеси  $\text{HNO}_3$  (конц) и  $\text{HF}$



4. V, Nb растворимы в царской водке



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

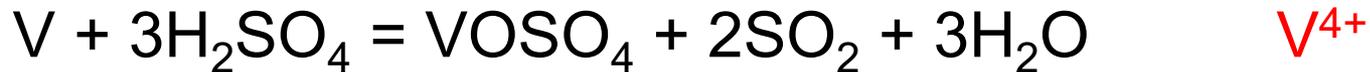


# Химические свойства V, Nb, Ta

6. Только V растворим в HF (комплексобразование)



7. Только V растворим в конц. HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при нагревании:



аналогично действуют конц. HClO<sub>4</sub>, HClO<sub>3</sub>



8. Только V реагирует с N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:



# Химические свойства V, Nb, Ta

9. Только V растворим в щелочных расплавах

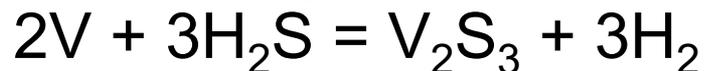


10. V, Nb, Ta реагируют с галогенами



NbCl<sub>5</sub>, TaCl<sub>5</sub>,  
но VCl<sub>4</sub>

11. V реагирует с аммиаком, сероводородом при t°



V<sup>3+</sup>

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

# Получение V, Nb, Ta

Распространенность (мас.%):

V 0.014; Nb 0.002; Ta 0.0002

Nb, Ta – рассеянные элементы

Основные минералы V: патронит  $VS_4$ ,

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

Nb, Ta: минерал колумбит (танталит)  $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$

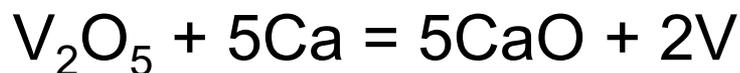
Ежегодное производство:

100 тыс. т. V; 60-65 тыс. т. Nb; ~1 тыс. т. Ta

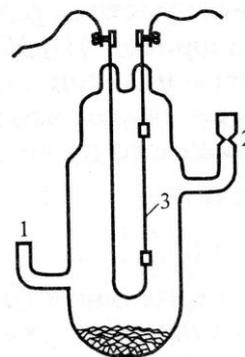


# Получение V, Nb, Ta

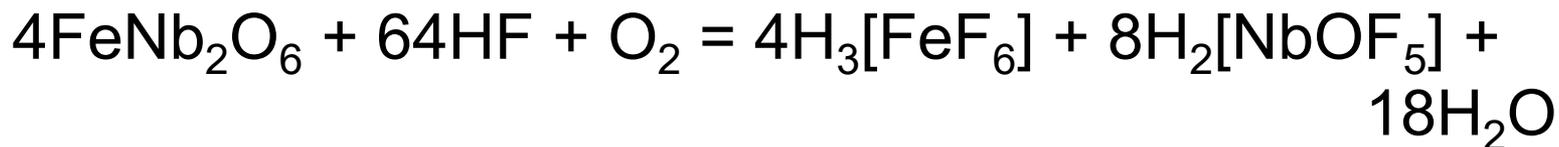
Основной метод получения – из отходов производства титана или железа:



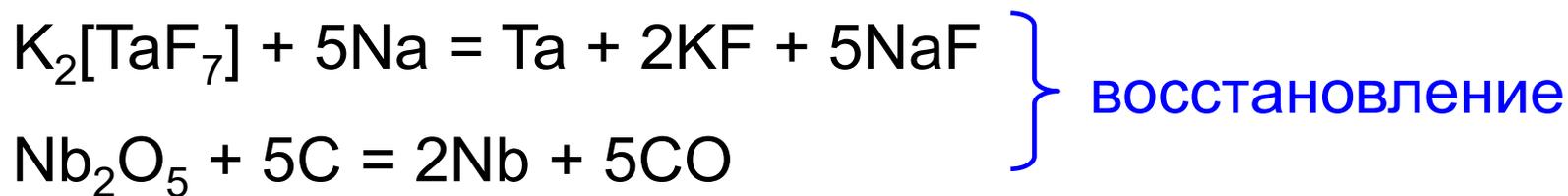
Очистка электролитическим методом или йодидным по Ван Аркелю-Де Буру



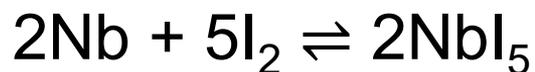
# Получение V, Nb, Ta



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



Очистка зонной плавкой  
или по Ван Аркелю-Де Буру:



Nb

# 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

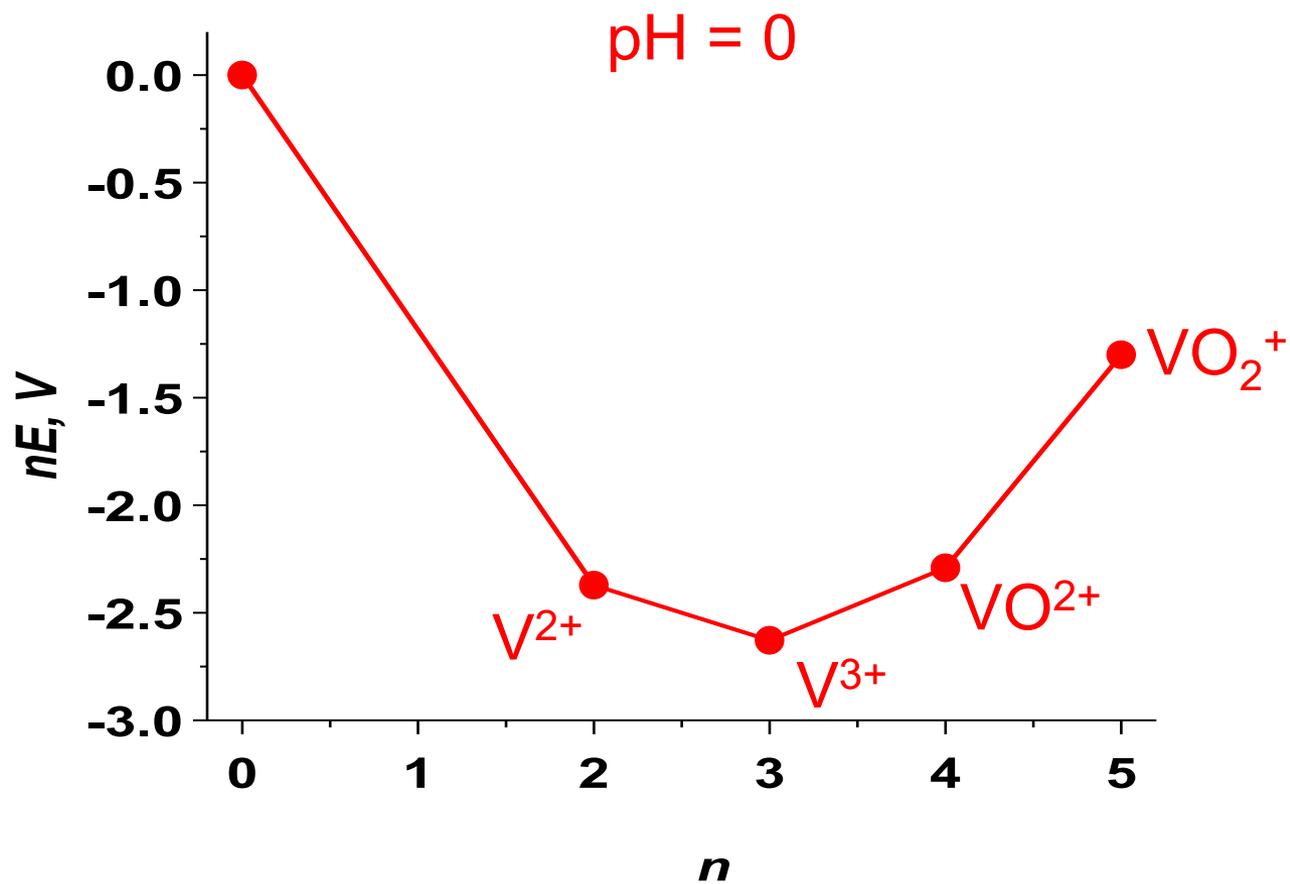
В электротехнике для производства супермагнитов

## Ta:

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

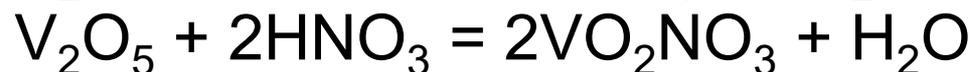
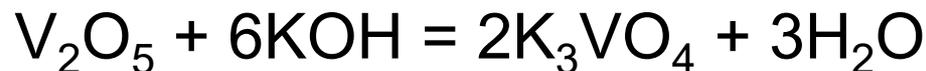


# Диаграмма Фроста для V

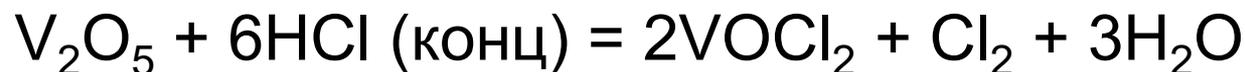


# Оксид V(V)

1.  $V_2O_5$  растворяется в щелочах и кислотах:



2.  $V_2O_5$  – слабый окислитель



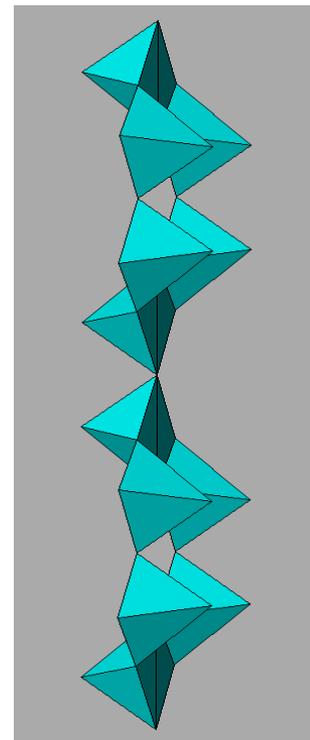
3.  $V_2O_5$  разлагается, восстанавливается при нагревании



без доступа воздуха



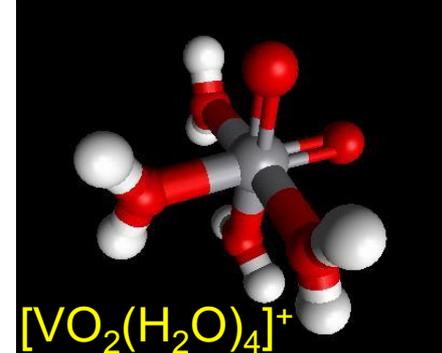
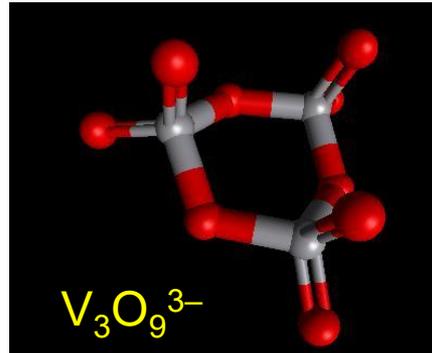
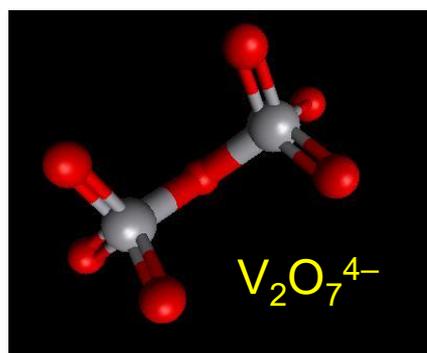
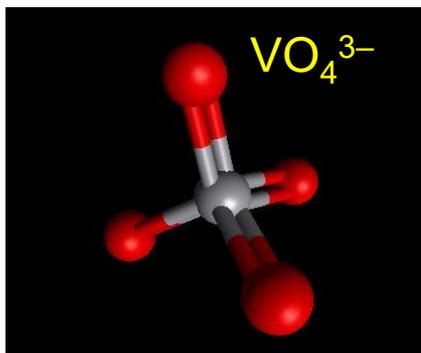
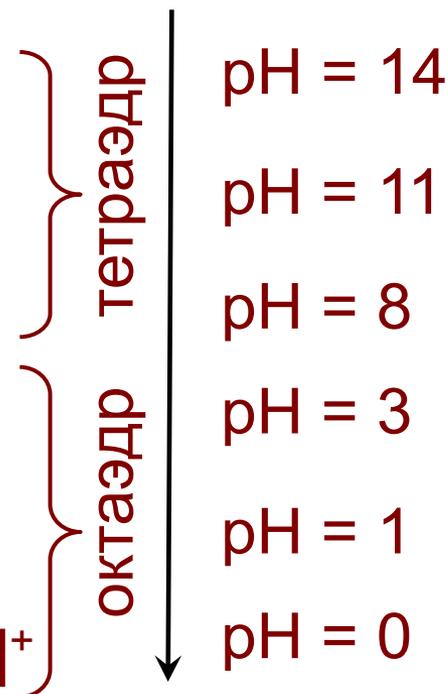
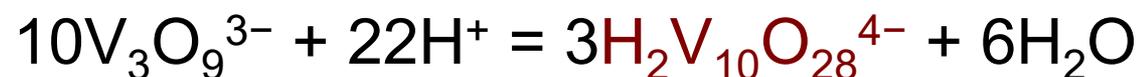
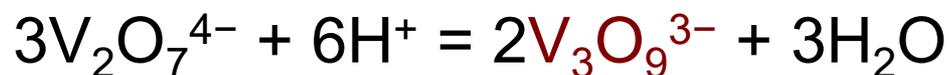
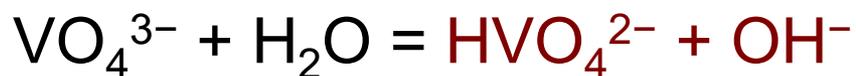
4.  $V_2O_5$  – ангидрид ванадиевой кислоты



$V_2O_5$

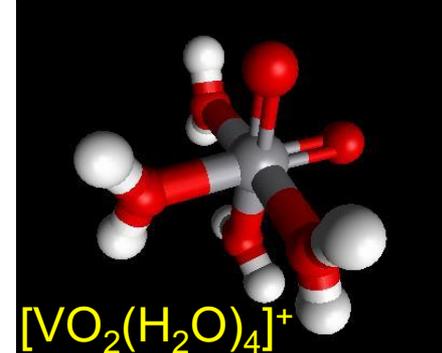
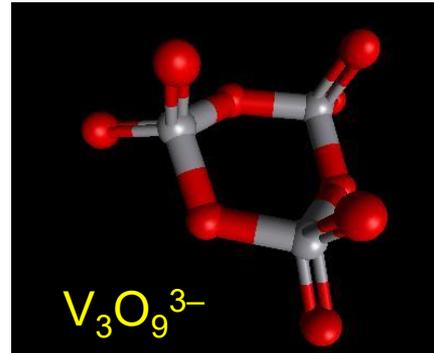
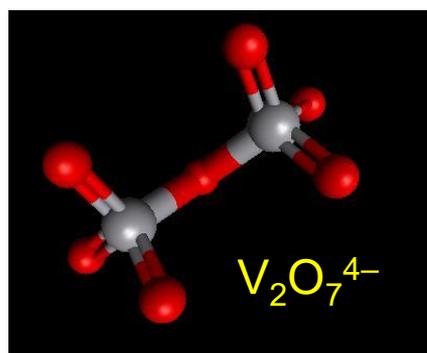
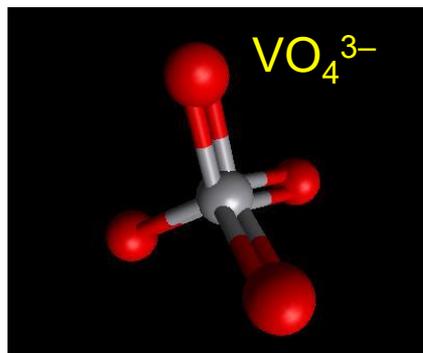
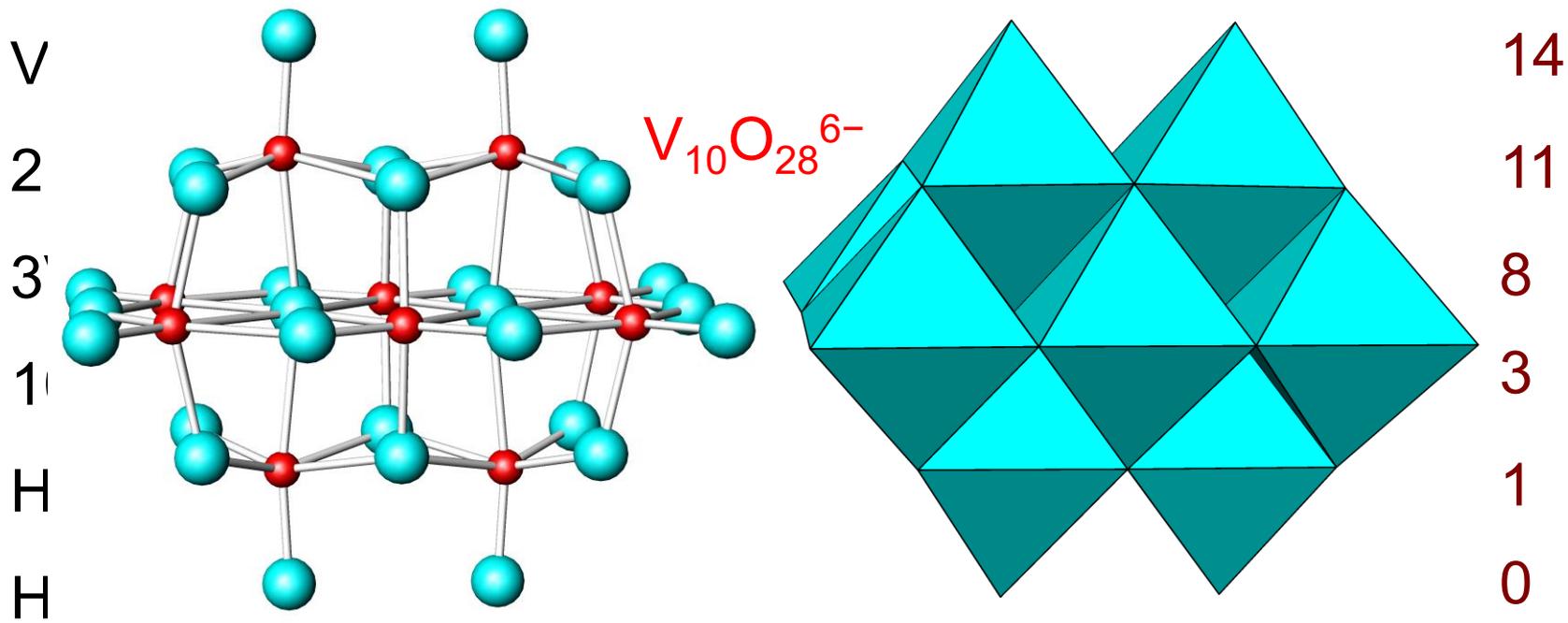
# Соединения V(V)

## 5. Основные равновесия в водном растворе:

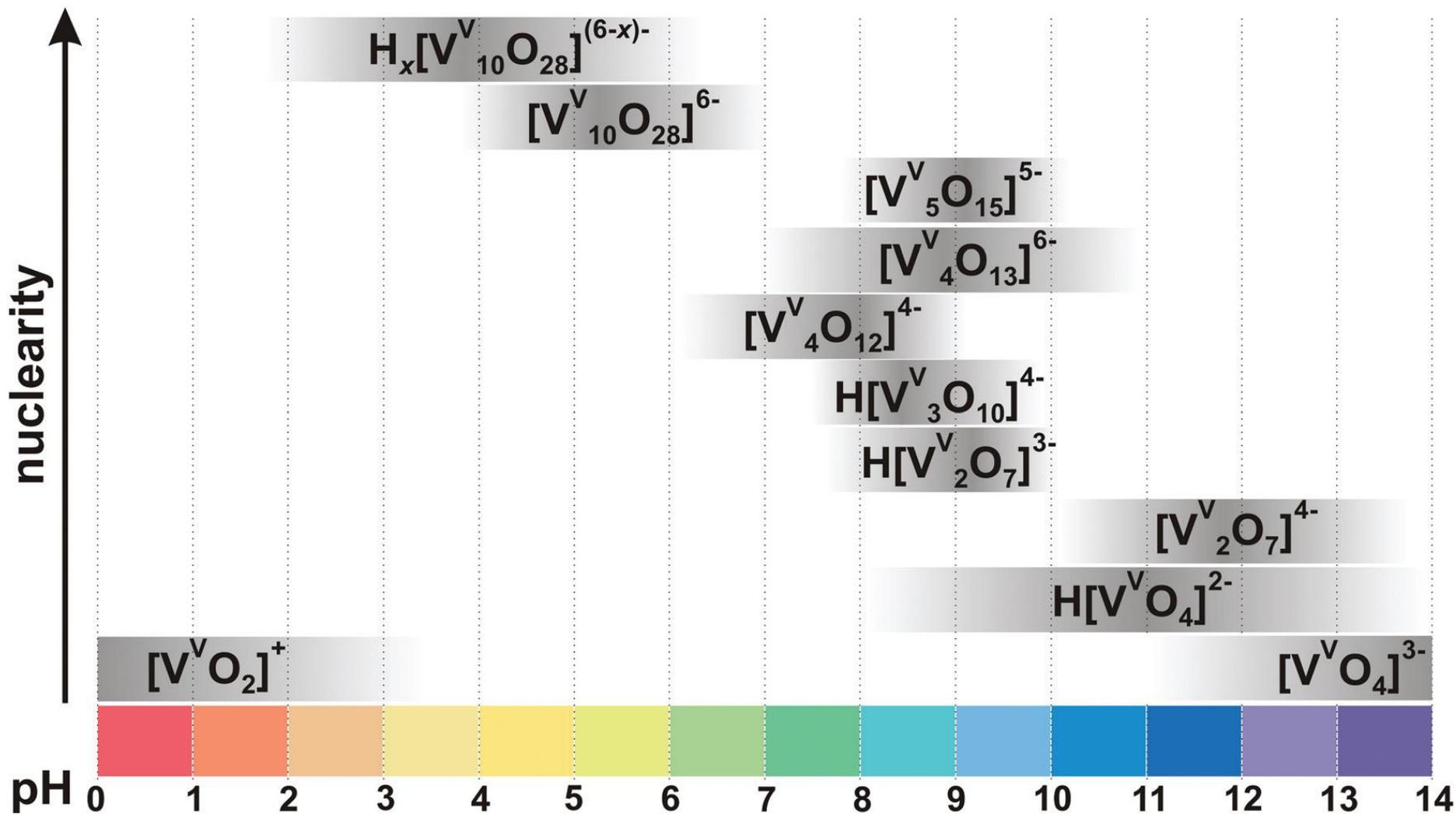


# Соединения V(V)

## 5. Основные окислительные состояния в водном растворе:

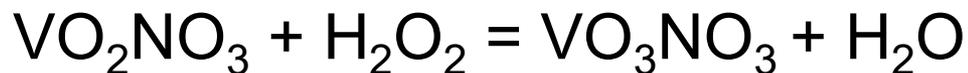


# Соединения V(V)

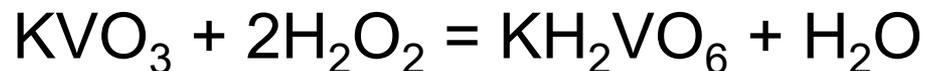


# Соединения V(V)

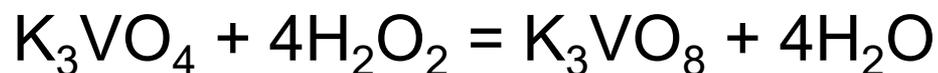
## 6. Пероксидные соединения



красный, pH < 2



желтый, pH = 3–9



фиолетовый, pH > 10



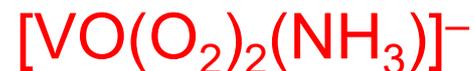
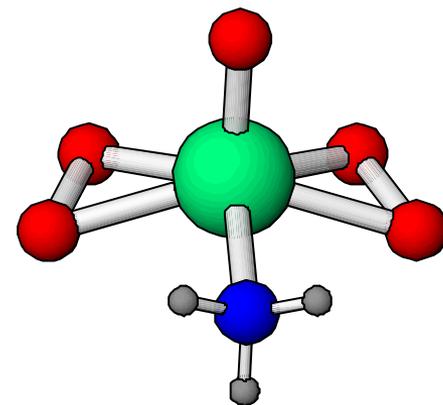
пероксованадин



дипероксоакваванадат



тетрапероксованадат



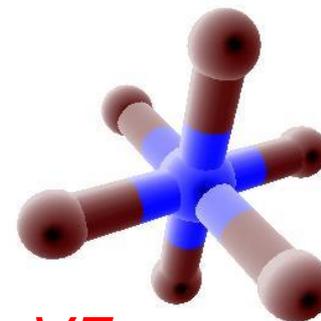
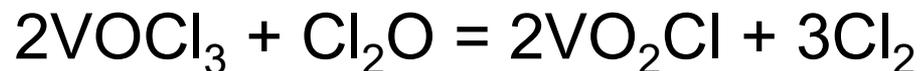
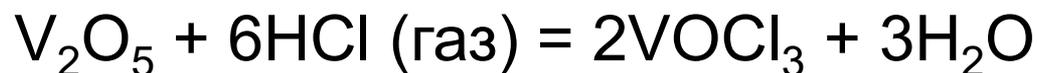
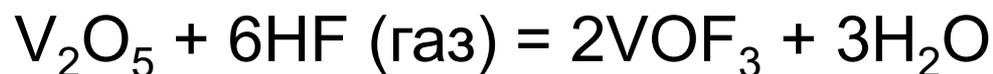
# Соединения V(V)

## 7. Галогенпроизводные

Известен только  $\text{VF}_5$ , т.пл. = 20 °С, т.кип. = 48 °С



Оксогалогениды (только F, Cl)



$\text{VF}_6^-$



$\text{VOCl}_4^-$

# Восстановление соединений V(V)

## 1. Действие цинка в кислой среде:

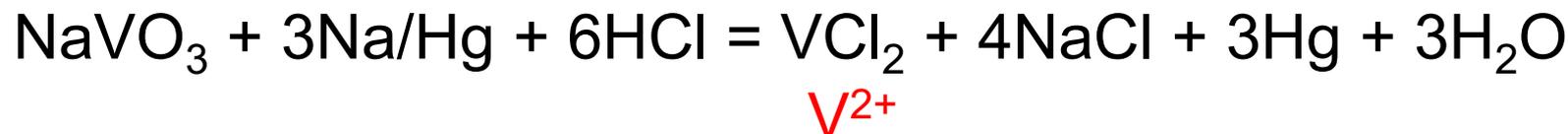
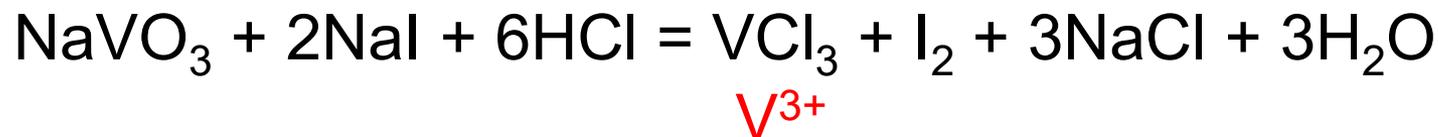


$\text{V}^{4+}$  голубой,  $\text{V}^{3+}$  темно-зеленый,  $\text{V}^{2+}$  фиолетовый

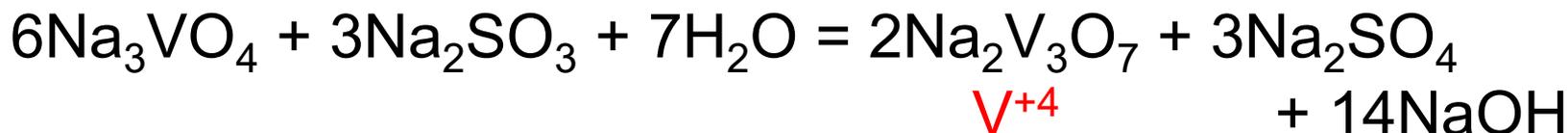
Избирательное восстановление цинком невозможно!

# Восстановление соединений V(V)

## 2. Избирательное восстановление в кислой среде:



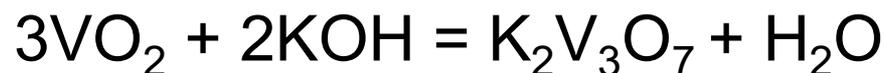
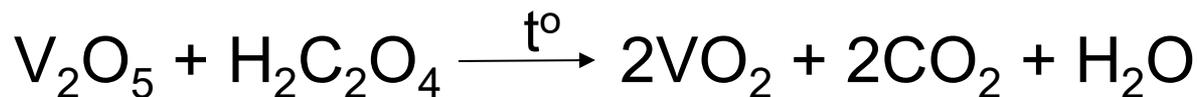
## 3. Восстановление в щелочной среде:



# Соединения V(IV)

1. Оксид  $\text{VO}_2$  т.пл.  $1545\text{ }^\circ\text{C}$

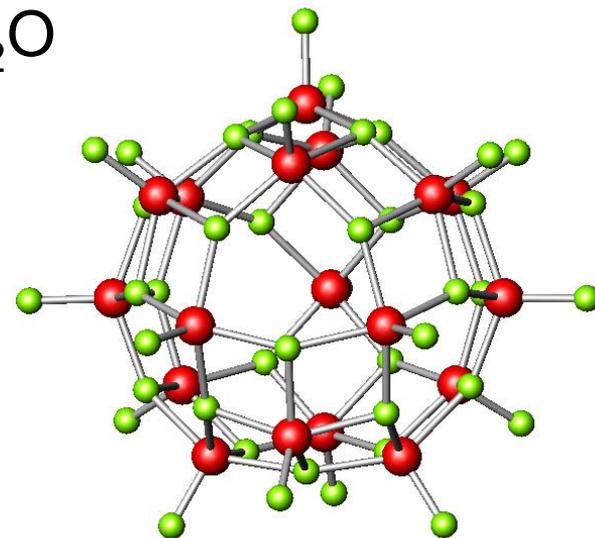
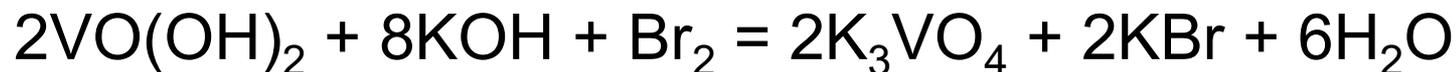
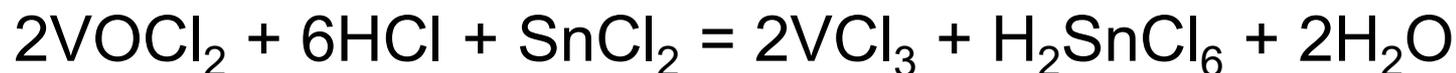
искаженная структура рутила,  $d(\text{V}-\text{V}) = 262\text{ пм}$



2. Галогениды и галогенпроизводные

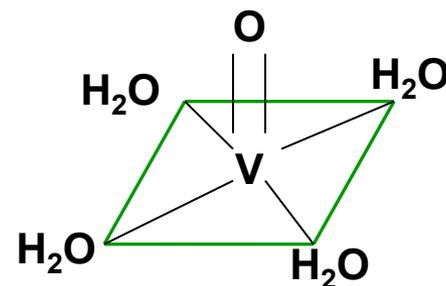


3. Окисление и восстановление

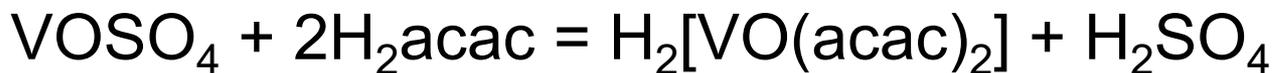


# Комплексы V(IV)

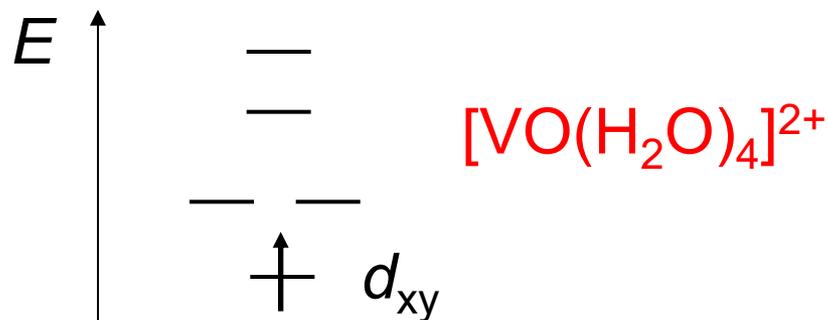
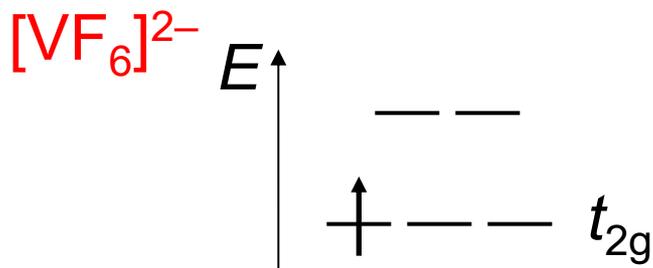
## 1. Ванадилные комплексы, $\text{VO}^{2+}$



## 2. Ион $\text{VO}^{2+}$ устойчив

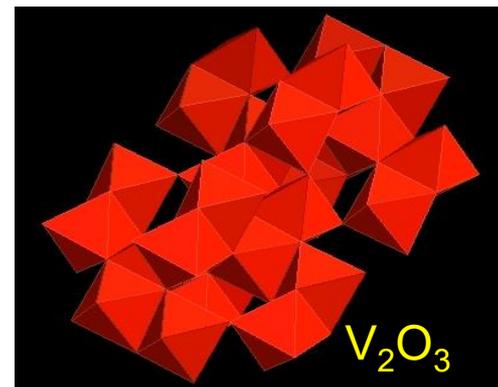
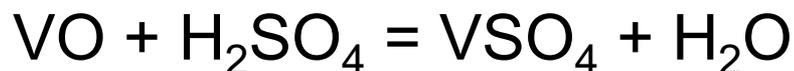
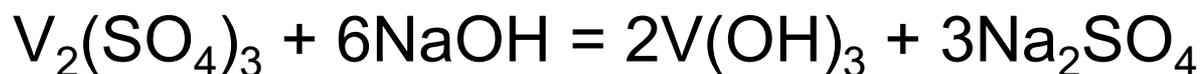


## 3. Фторидные комплексы



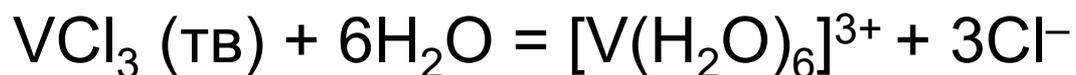
# Соединения V(III), V(II)

1. Оксиды  $V_2O_3$ ,  $VO$ : только основные свойства



2. Галогениды V(III). Известны все  $VX_3$

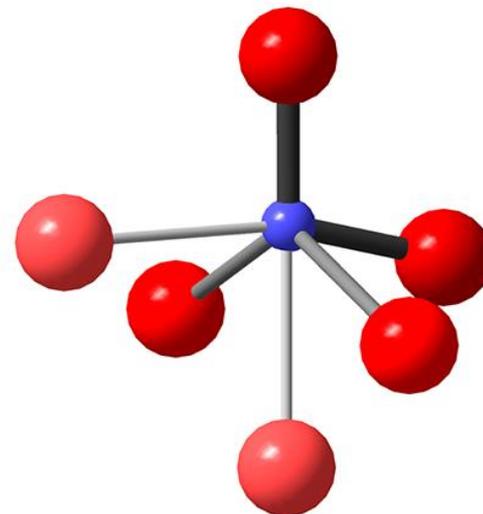
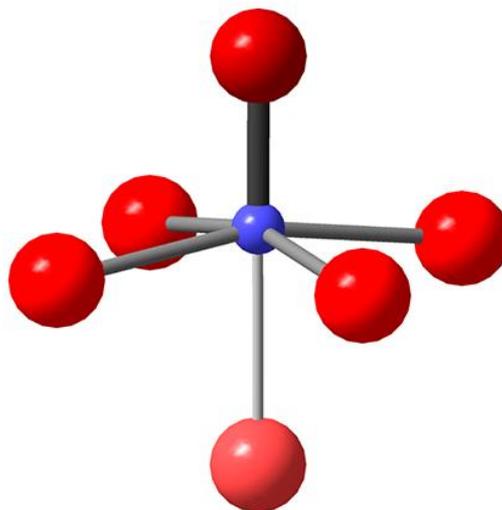
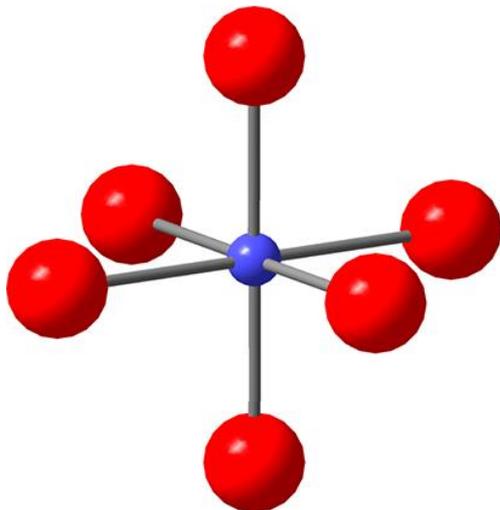
$VF_3$  – нерастворим, зеленый, остальные гигроскопичны



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



# Аквакомплексы ванадия



сильный восстановитель



слабый восстановитель



нет red/ox активности



слабый окислитель

} pH ≤ 0

# Пентагалогениды Nb(V), Ta(V)



бесцветный

Т.пл. 80°C

Т.кип. 235°C



желтый

Т.пл. 205°C

Т.кип. 254°C



оранжевый

Т.пл. 268°C

Т.кип. 362°C



коричневый

Т.разл. 321°C



бесцветный

Т.пл. 97°C

Т.кип. 230°C



бесцветный

Т.пл. 217°C

Т.кип. 239°C



желтый

Т.пл. 266°C

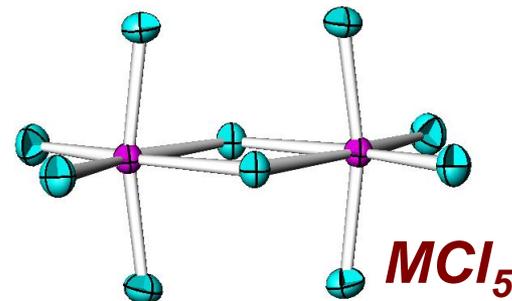
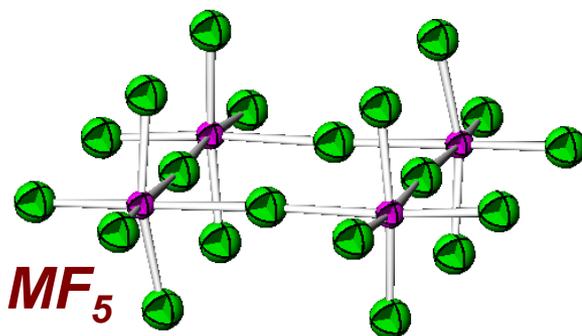
Т.кип. 349°C



коричневый

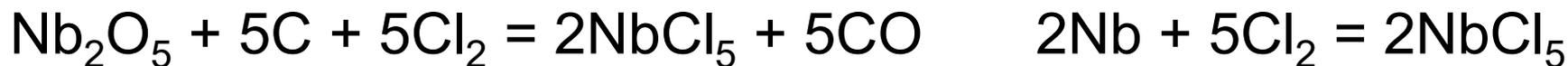
Т.пл. 496°C

Т.кип. 543°C

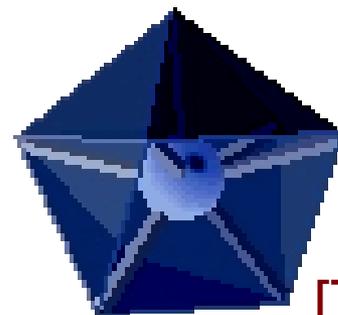


# Пентагалогениды Nb(V), Ta(V)

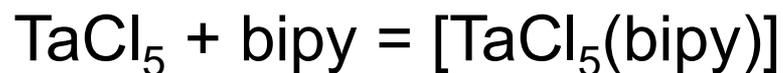
## 1. Получение



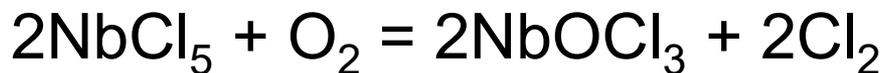
## 2. Гидролиз



## 3. Кислоты Льюиса

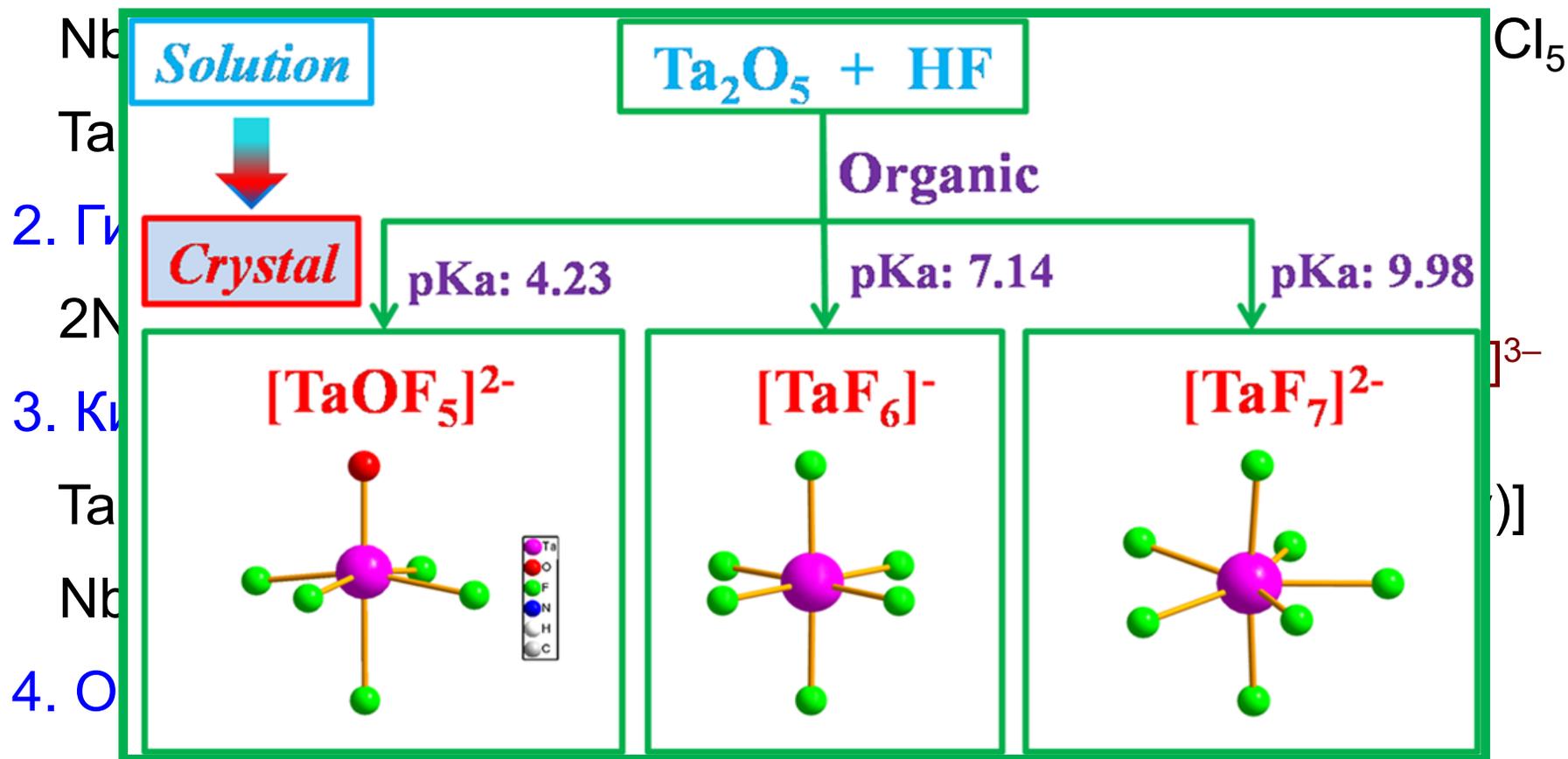


## 4. Оксогалогениды



# Пентагалогениды Nb(V), Ta(V)

## 1. Получение



$2\text{NbCl}_5 + (\text{Cryst. Growth Des. 2014, 14, 844-850})$

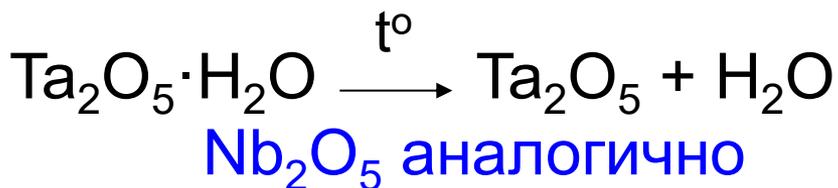


# Оксипроизводные Nb(V), Ta(V)

## 1. Ниобиевая и танталовая кислоты



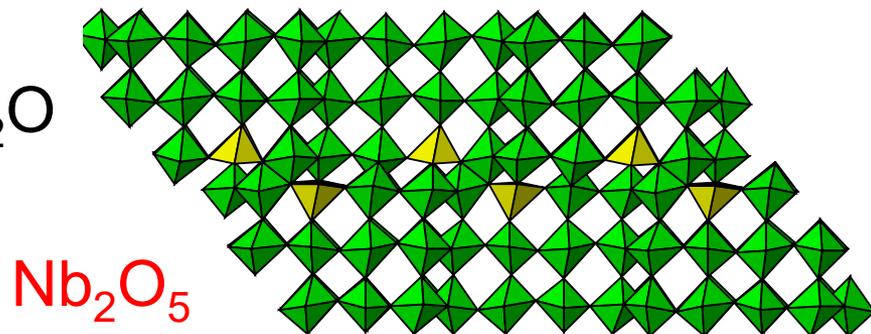
## 2. Оксиды



т.пл.  $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1490 \text{ }^\circ\text{C}$

т.пл.  $\text{Ta}_2\text{O}_5 = 1870 \text{ }^\circ\text{C}$

Растворимы только в HF

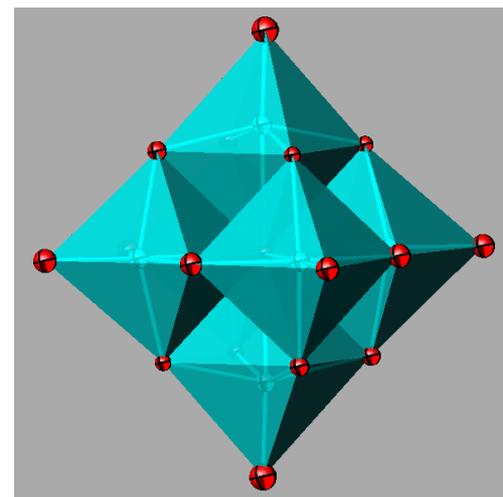
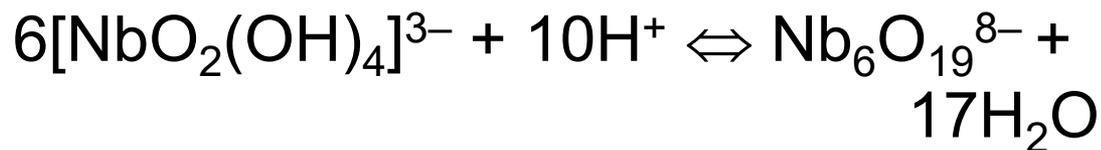


# Оксопроизводные Nb(V), Ta(V)

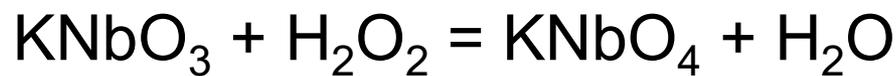
## 3. Ниобаты, танталаты



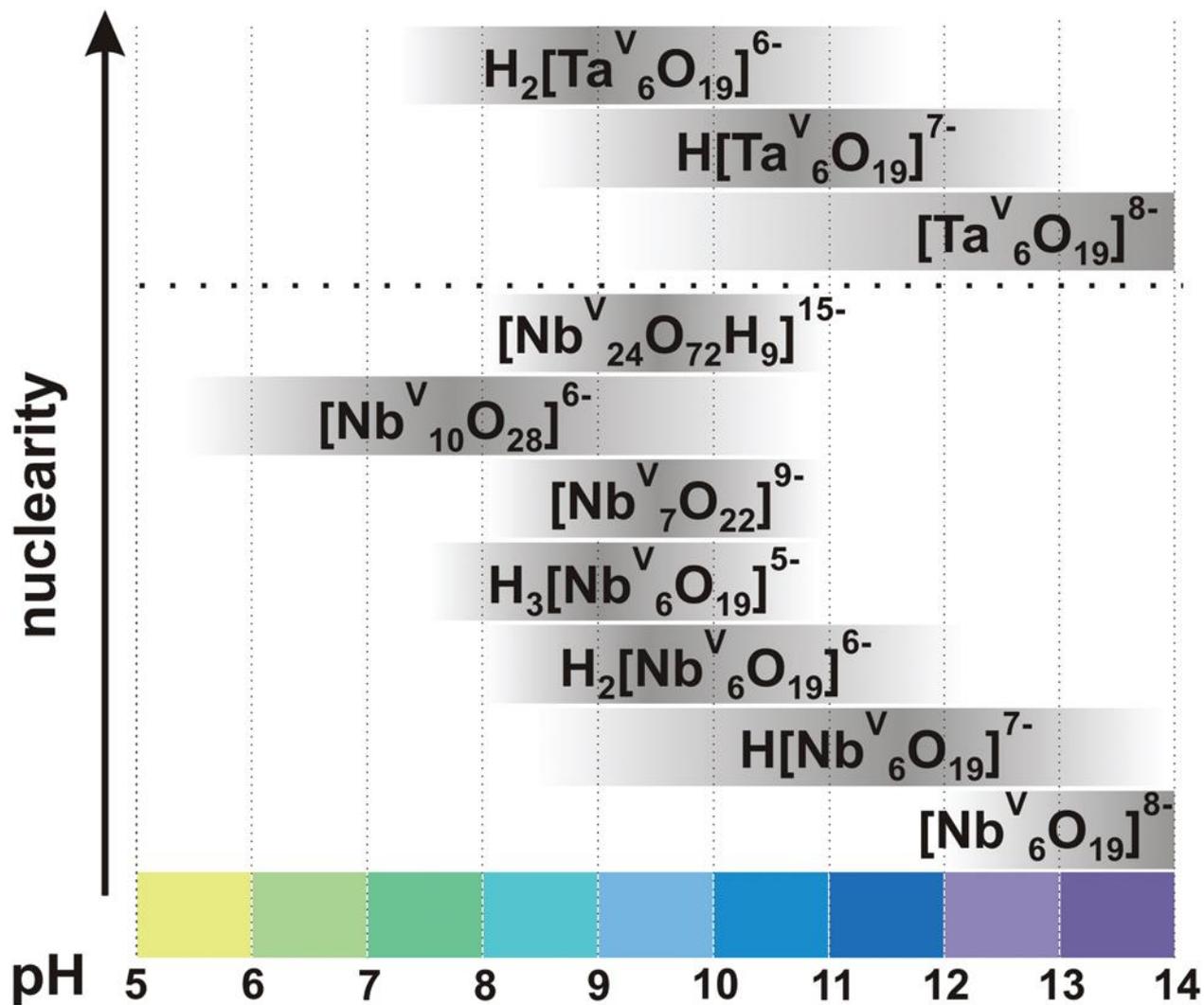
структура перовскита



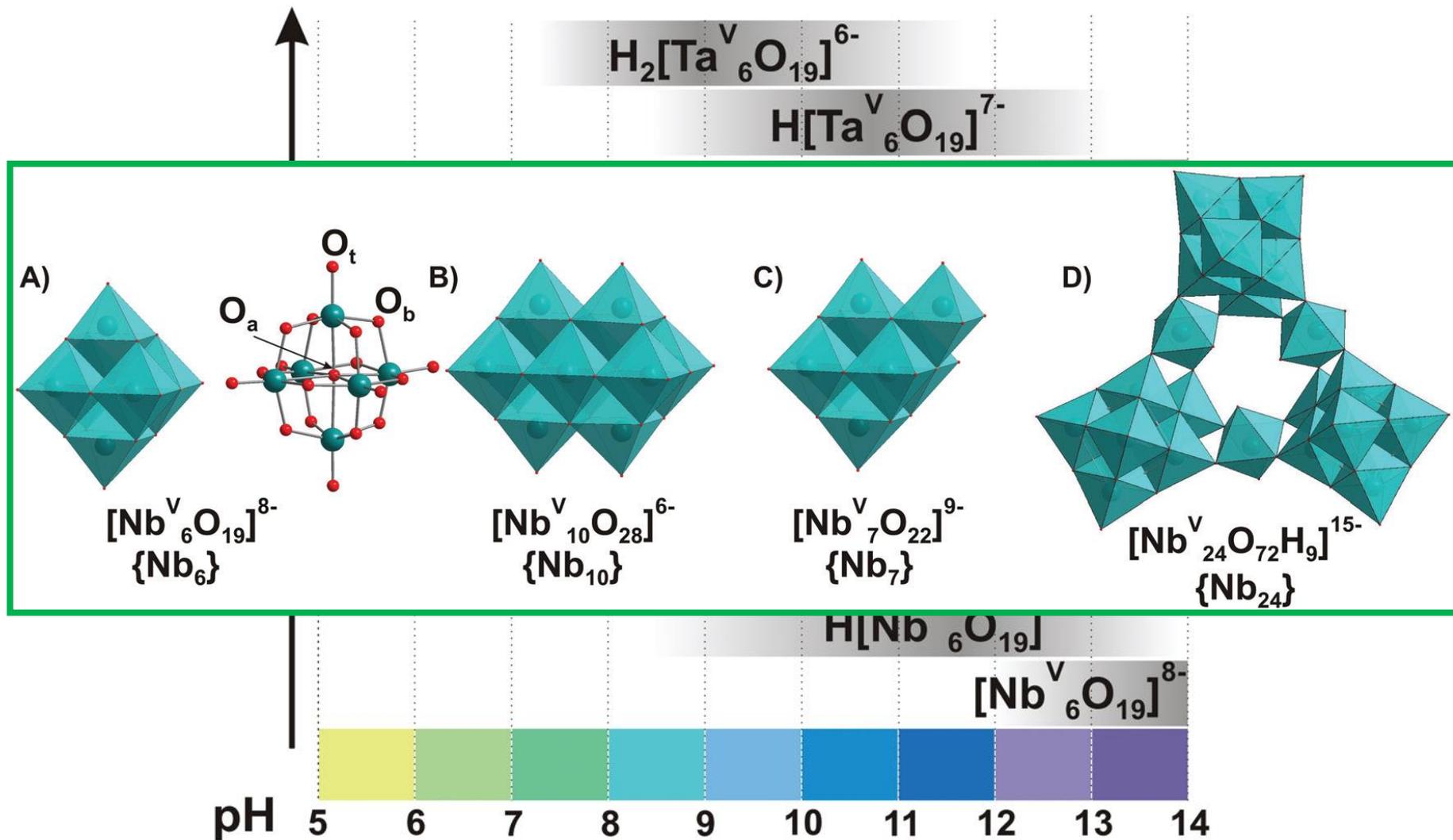
## 4. Пероксиды



# Оксопроизводные Nb(V), Ta(V)

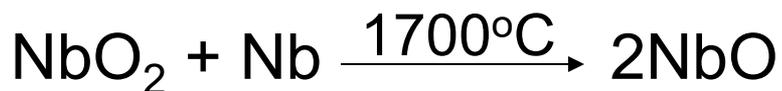


# Оксопроизводные Nb(V), Ta(V)



# Соединения Nb(IV), Ta(IV)

## 1. Оксиды



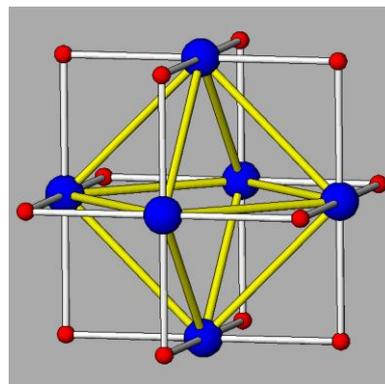
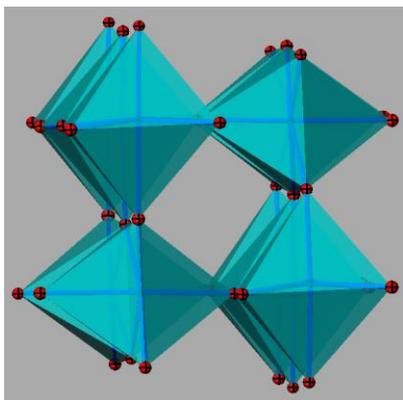
## 2. Ниобаты (IV) и ниобиевые бронзы



темно-синий

красный

$\text{NbO}_2$



$\text{NbO}$

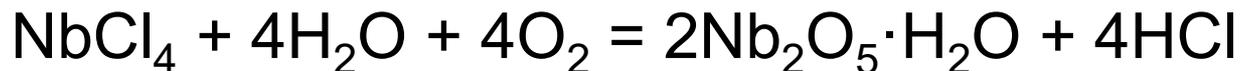
# Соединения Nb(IV), Ta(IV)

## 3. Восстановление Nb(V) в кислой среде



## 4. Галогениды

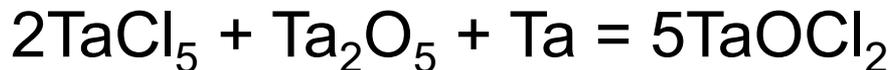
Известны все  $\text{MX}_4$  (кроме  $\text{TaF}_4$ ): темные, гигроскопичные



Диспропорционируют (кроме  $\text{NbF}_4$ )



Известны оксогалогениды



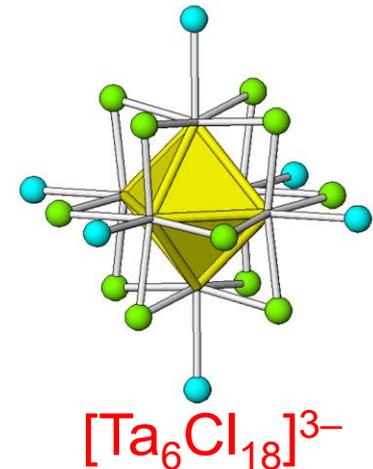
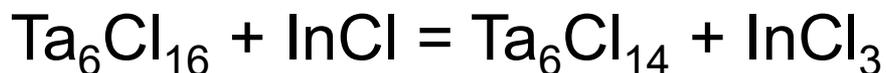
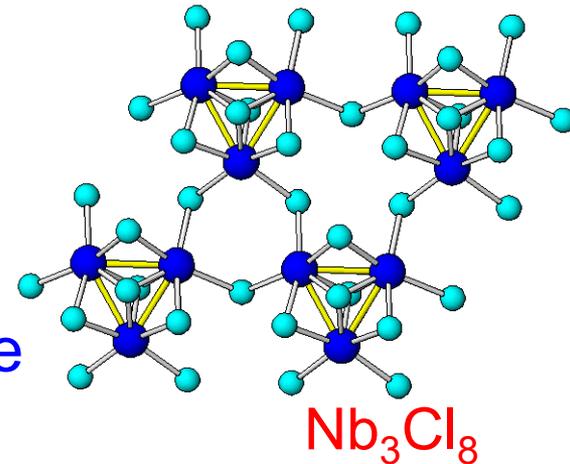
# Низшие галогениды Nb, Ta

## 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

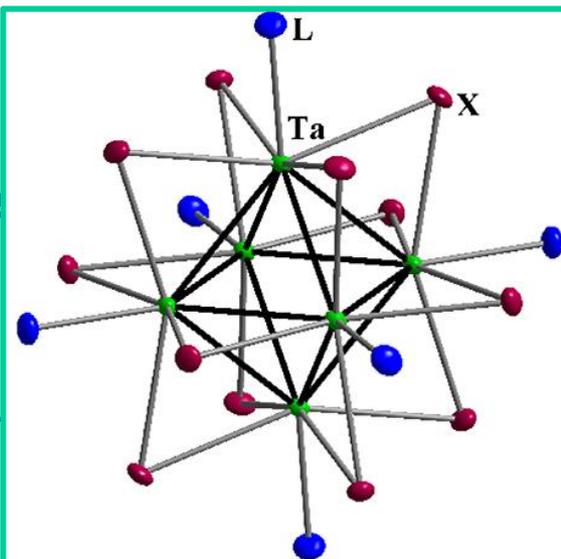


1. Tpe

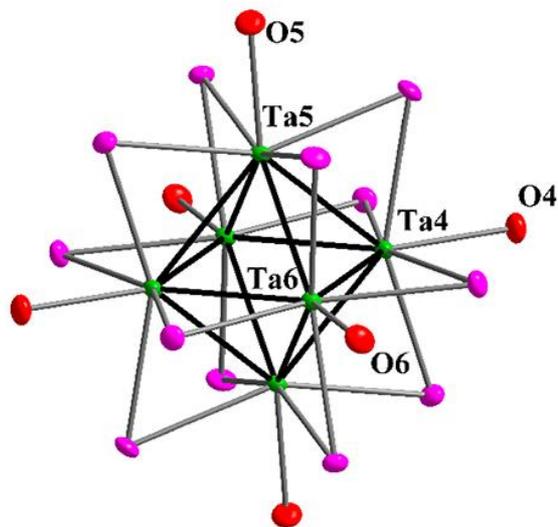
8Nb

2. OKT

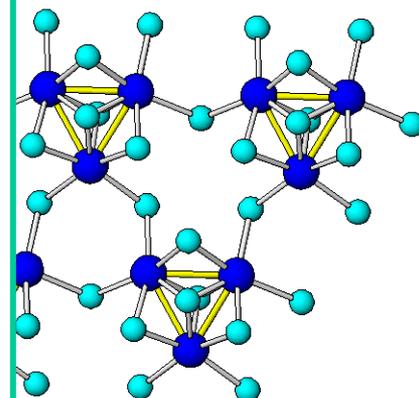
$M_6X_8$



(a)



(b)



$Nb_3Cl_8$

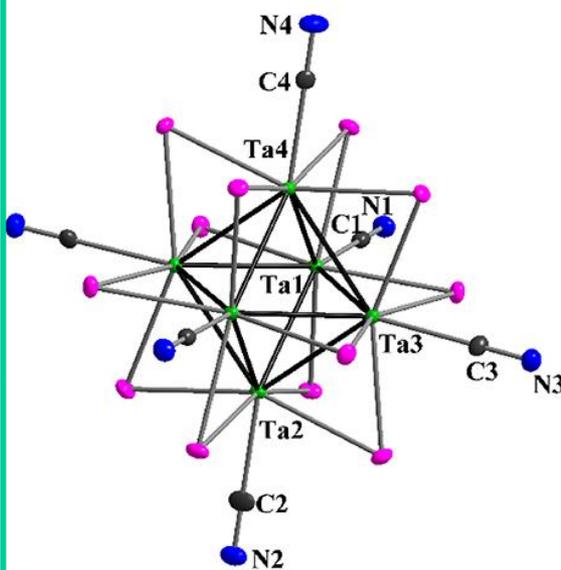
$[Nb_6C]$

$[Ta_6Cl]$

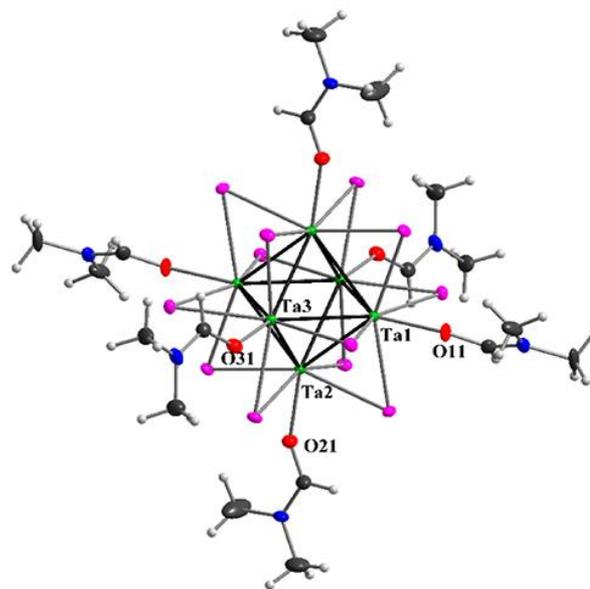
$Ta_6C$

$Ta_6C$

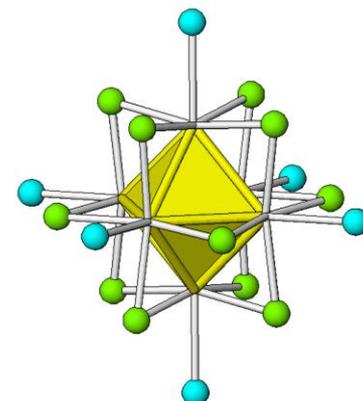
$Ta_6C$



(c)



(d)



$[Ta_6Cl_{18}]^{3-}$

# 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