d^3 елементи

V, Nb, Ta

Загальні зауваження

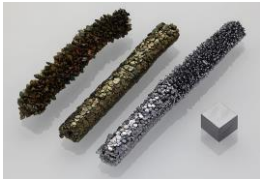
- Електронна конфігурація: $(n-1)d^{3}ns^{2}$
- Ступені окислення
  - V: +2, +3, +4, +5
  - Nb , Ta: (+3), (+4), +5
- Nb та Ta близькі за властивостями
- Відновлення EO_3^- цинком в кислому середовиші

$$EO^- + Zn + H^+ \rightarrow$$

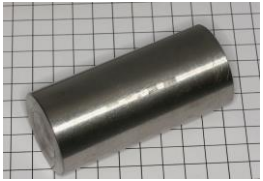
$VO_3^- \rightarrow$	$VO^{2+} \rightarrow$	$V^{3+} \rightarrow$	V^{2+}
жовтий	синій	зелений	фіолетовий
$NbO_3^- \rightarrow$	—	Nb^{3+}	—
$TaO_3^- \rightarrow$	—	—	—

- У природі V, Nb та Ta розсіяні, хоча ванадію в 2,5 рази більше, ніж міди

Прості речовини



V



Nb

Ta

- Вкриті оксидною плівкою – хімічно малоактивні
- Nb та Ta тверді та міцні: цінні матеріали

Прості речовини

	V	Nb	Ta
$t_{пл}$, °C	1887	2468	3017
$E°(M^{3+}/M)$, В	−0,87	(−1,1)	–

- Активні при сильному нагріванні або у вигляді порошків
- З киснем утворюють вищі оксиди E_2O_5

$$4E + 5O_2 = 2E_2O_5 \ (> 450–600\ °C)$$

$$E + Г_2 = EГ_3,\ EГ_4,\ EГ_5$$

$$V + 2Cl_2 = VCl_4\ (VBr_3,\ VI_3;\ 500\ °C)$$

Прості речовини

- У вигляді порошків реагують з водяним паром:

$$2E + 5H_2O = E_2O_5 + 5H_2$$

- Найбільш активний V. Розчинний у кислотах:

$$2V + 3HF = 2V^{+3}F_3 + 3H_2$$

$$V + 6HNO_{3(конц)} = V^{+5}O_2NO_3 + 5NO_2 + 3H_2O$$

$$3V + 5HNO_{3(конц)} + 3HCl = 3V^{+3}O_2Cl + 5NO + 4H_2O$$

$$V + 3H_2SO_{4(конц,\ гор)} = V^{+4}OSO_4 + 2SO_2 + 3H_2O$$

- Nb та Ta добре розчинні тільки у суміші кислот

$$3E + 5HNO_3 + 21HF = 3H_2EF_7 + 5NO + 10H_2O$$

Прості речовини – отримання

- Усі метали розчинні у розплавах лугів (але не у розчинах)

$$4E + 5O_2 + 12KOH = 4K_3EO_4 + 6H_2O$$

- Перша стадія отримання – збагачення руди
- Отримання V з феровanадію:
  - хлорування феровanадію:

$$V + 2Cl_2 = VCl_4\ (250\ ^\circ C)$$

  - розкладання VCl_4:

$$2VCl_4 = 2VCl_3 + Cl_2\ (160\ ^\circ C)$$

  - відновлення VCl_3 або V_2O_5

$$2VCl_3 + 3Mg \rightarrow 2V + 3MgCl_2,\ V_2O_5 + 5Ca \rightarrow 2V + 5CaO$$

Прості речовини – отримання

- Отримання Nb та Ta
- вскриття руди сплавленням з лугом:

$$Fe(EO_3)_2 + 10NaOH = 2Na_5EO_5 + FeO + 5H_2O$$

- гідроліз Na_5EO_5 та витіснення $E_2O_5 \cdot H_2O$:

$$6Na_5EO_5 + 36H_2O = 4Na_2O \cdot 3E_2O_5 \cdot 25H_2O + 22NaOH$$

$$4Na_2O \cdot 3E_2O_5 + 8HCl \rightarrow 3E_2O_5 \cdot nH_2O + 8NaCl \text{ (у воді)}$$

- відновлюють не оксиди, а галогеніди:

$$K_2[NbF_7] + 5Na \rightarrow Nb + 2KF + 5NaF,$$

$$2TaCl_3 + 3H_2 \rightarrow 2Ta + 6HCl$$

- Метали високого ступеня чистоти отримують йодидним методом

Сполуки E (+2)

- Сполуки V(+2) нестійкі (відновники!)
- Оксид ванадію VO
  - Отримують за реакцією $V_2O_5 + 3H_2 \rightarrow 2VO + 3H_2O$ (1700 °C)
  - Має змінний склад $VO_{0,85-1,25}$
  - Має основний характер
    - $VO + H_2O \neq$
    - $VO + NaOH \neq$, $VO + 2HCl = VCl_2 + H_2O$
- Забарвлення аквакомлексів $[V(H_2O)_6]^{2+}$ – фіолетове

Сполуки E (+2)

- Отримання гідроксиду:

$$VSO_4 + 2NaOH = V(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

- Галогеніди V(+2) отримують з галогенідів V(+3)

$$2VГ_3 \rightarrow VГ_2 + VГ_4 \uparrow$$

$$2VГ_3 + H_2 \rightarrow VГ_2 + 2HГ \uparrow$$

- Найбільш вивчений VCl_2 (сильний відновник)

$$3VCl_2 + 2CO_2 \rightarrow 2VOCl + VCl_4 + 2CO$$

- У Nb(+2) та Ta(+2) стійкі тільки кластери

Сполуки E (+3)

- Сполуки V(+3) більш стійкі, ніж V(+2)
- Оксид ванадію V_2O_3
  - Отримання: $V_2O_5 + 2H_2 \rightarrow V_2O_3 + 2H_2O$ (< 1000 °C)
  - Має змінний склад $VO_{1,60-1,85}$
  - має амфотерний характер
    - $V_2O_3 + H_2O \neq$
    - $V_2O_3 + Na_2O \rightarrow 2NaVO_2$
    - $V_2O_3 + 6HF = 2VF_3 + 3H_2O$ – переважають основні властивості

Сполуки E (+3)

- Отримання $V(OH)_3$
  - $VF_3 + 3NaOH = V(OH)_3\downarrow + 3NaF$ (дія лугу)
  - $2VF_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = 2V(OH)_3\downarrow + 6NH_4F + 3H_2S$ (гідроліз)
- Стабілізація V(+3) спостерігається у комплексах

  $[V(H_2O)_6]^{2+}$ (зелений), $[V(H_2O)_4Cl_2]^{+}$, VO^{+}

  $[VF_6]^{3-}$, $[V(CN)_6]^{3-}$, $[V(SO_4)_2]^{-}$ – аніонні
- Галогеніди V(+3) отримують по-різному

$V(OH)_3 + 3HF = VF_3 + 3H_2O$ $\qquad$ $2VCl_4 \rightarrow 2VCl_3 + Cl_2$

$2V + 3E_2 = 2VE_3$ (E = Br, I)

Сполуки E (+3)

- При сплавленні утворюють комплекси

$$3KF + VF_3 = K_3[VF_6]$$

$$3KCl + VCl_3 = K_3[VCl_6]$$

- Відомі оксогалогеніди

$$V_2O_3 + VCl \rightarrow 3VOCl$$

- Сполуки V(+3) легко окиснюються

$$2VCl_3 + H_2SO_{4(конц)} = 2(VO)Cl_2 + SO_2 + 2HCl$$

$$2VCl_3 \rightarrow VCl_2 + VCl_4\uparrow$$ – диспропорціонування

- Nb(+3) та Ta(+3) представлені кластерами

Сполуки E (+4)

- Для E(+4) відома велика кількість сполук
- Отримання EO_2: відновлення E_2O_5

$$V_2O_5 + H_2C_2O_4 = VO_2 + H_2O + 2CO_2 \text{ (сплавлення)}$$

$$Nb_2O_5 + H_2 \rightarrow 2NbO_2 + H_2O$$

$$Ta_2O_5 + C \rightarrow 2TaO_2 + CO$$

- VO_2 відрізняється від інших діоксидів
  - $VO_{1,8–2,17}$ – змінний склад

Сполуки E (+4)

- VO_2
  - Добре розчиняється у кислотах та лугах

$$VO_2 + 2HCl + 4H_2O = [VO(H_2O)_5]Cl_2$$

$$4VO_2 + 2KOH = K_2V_4O_9 + H_2O$$

- NbO_2 і TaO_2 поводять себе інакше
  - сполуки постійного складу
  - $TaO_2 + HCl \neq$
  - $4TaO_2 + 12KOH + O_2 \rightarrow 4K_3TaO_4 + 6H_2O$
  - NbO_2 не розчиняється у кислотах та лугах
  - $4NbO_2 + O_2 = 2Nb_2O_5$ (нагрівання)

Сполуки Е (+4)

- Гідроксиди Е(+4) – гідратовані оксиди

$$VO_2 \cdot H_2O \equiv VO(OH)_2$$ – гідроксид ванаділу (+4)

$$TaCl_{4(надл)} + 4KOH \rightarrow TaO_2 \cdot nH_2O + 4KCl$$

- У V(+4) відомі 2 галогеніди: VF_4 та VCl_4
- У розчині $VГ_4$ сильно гідролізовані:

$$VГ_4 + H_2O = VOГ_2 + 2HГ$$

- VCl_4 – летка рідина; VF_4 нелеткий

Сполуки E (+4)

- Одержання

$$V + 2Cl_2 \rightarrow VCl_4 \ (> 300\circ C)$$

$$VCl_4 + 4HF \rightarrow VF_4 + 4HCl \ (0\circ C)$$

- У Nb і Ta хлориди отримують з E(+5):

$$4NbCl_5 + Nb \rightarrow 5NbCl_4$$

$$3TaCl_5 + Al \rightarrow 3TaCl_4 + AlCl_3$$

- $TaCl_4$ реагує у розчині інакше, ніж VCl_4

$$2TaCl_4 + 14NaOH = 2Na_3TaO_4 + 8NaCl + 6H_2O + H_2$$

$$4TaCl_4 + 10H_2O = 2TaCl_3 + Ta_2O_5 \cdot 5H_2O + 10HCl$$

Сполуки Е (+5)

- Сполуки найбільш різноманітні та стійкі
- Оксиди одержують прямим синтезом при нагріванні, у лабораторії

$$2NH_4VO_3 = V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$$

- За своєю природою – кислотні
  - для V_2O_5 - реакція з концентрованою кислотою (особливість V)

$$V_2O_5 + 2HNO_3 = 2VO_2NO_3 + H_2O$$

VO^{+2} – ванадил (+5)

Сполуки E (+5)

- V_2O_5 з лугами утворює поліванадати

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

$$V_2O_5 + 4KOH = K_4V_2O_7 + 2H_2O$$

- схожість d^3- і p^3-елементів (ванадій і фосфор)

орто- M_3VO_4, піро- $M_4V_2O_7$ та мета- MVO_3

$$2VO_4^{3-} + 2H^+ \Leftrightarrow V_2O_7^{4-} + H_2O \ (pH = 12 - 10{,}6),$$

$$3V_2O_7^{4-} + 6H^+ \Leftrightarrow 2V_3O_9^{3-} + 3H_2O \ (pH = 9 - 8{,}9),$$

$$2V_3O_9^{3-} + 3H^+ \Leftrightarrow HV_6O_{17}^{3-} + H_2O \ (pH = 7 - 6{,}8).$$

- При *pH* >13 V(+5) існує у вигляді VO^{3-}

Сполуки Е (+5)

- Для розведених розчинів полімеризація не характерна

$$VO_2^+ \quad HVO_3 \quad VO_3^- \quad HVO_4^{2-} \quad VO_4^{3-} \; pH \longrightarrow$$

- V_2O_5 може проявляти окисні властивості

$$V_2O_5 + 6HCl_{(конц)} = 2(VO)Cl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O,$$

$$2V_2O_5 + 4H_2SO_{4(конц)} = 4(VO)SO_4 + 4H_2O + O_2\uparrow$$

- У кислому розчині VO_4^{3-} легко відновлюється:
  - амальгамою бісмуту до V (+4);
  - магнієм – до V (+3);
  - цинковою амальгамою – до V (+2)

Сполуки Е (+5)

- Альтернативний метод синтезу соди:

$$4NaCl + 2V_2O_5 + O_2 = 4NaVO_3 + 2Cl_2$$

$$NaVO_3 + CO_2 + NH_3 + H_2O = NH_4VO_3 \downarrow + NaHCO_3$$

$$2NH_4VO_3 \rightarrow 2NH_3 + V_2O_5 + H_2O$$

- Перевага метода – відсутність сольових відходів $CaCl_2$ та NaCl
- Nb_2O_5 і Ta_2O_5 розчиняються лише у розплавлених лугах, з кислотами не реагують
- $E_2O_5 \cdot xH_2O$ реагують з розчинами лугів

$$3Ta_2O_5 + 8NaOH = Na_8[Ta_6O_{19}] + 4H_2O$$

Сполуки Е (+5)

- Для усіх елементів відомі пероксокомплекси

$$NaVO_3 + 2H_2O_2 + HNO_{3(к)} = H_3[VO_2(O_2)_2] + NaNO_3 + H_2O$$

- Склад та колір пероксидних сполук ванадію (+5)

Приклад	Будова іона	Колір	pH
$(VO_3)_2SO_4$	$[VO(O-O)(H_2O)_3]^+$	червоний	< 2
KH_2VO_6	$[VO(O-O)_2(H_2O)]^-$	жовтий	$2-8$
K_3VO_8	$[V(O-O)_4]^{3-}$	синій	> 10

- У сполук Nb і Ta інший склад: $(NH_4)_3[E(O_2)_4] \cdot xH_2O$

Сполуки Е (+5)

- З галогенідів відомі всі $ЕГ_5$, але для ванадію лише VF_5
- Способи синтезу:

$$2VF_4 = VF_5\uparrow + VF_3$$

$$Nb_2O_5 + 5PCl_5 = 2NbCl_5 + 5POCl_3$$

$$Ta_2O_5 + 5Cl_2 + 5C = 2TaCl_5 + 5CO$$

- Відомі оксогалогеніди (аналогія з Р!)

$$2VF_3 + O_2 = 2VOF_3$$

$$2TaBr_5 + O_2 = 2TaOBr_3 + Br_2$$

Сполуки E (+5)

- Галогеніди активні, легко гідролізуються

$$EГ_5 + nH_2O = E_2O_5 \cdot x\,H_2O\downarrow + 10HГ$$

- Галогенідні комплекси: КЧ (V) = 6, КЧ (Nb, Ta) = 7 – 8

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

$$NbF_5 + 2KF = K_2[NbF_7]$$

$$TaOF_3 + 3KF = K_3[TaOF_6]$$

Використання сполук елементів

Ванадій

• Ванадій на 95% використовується металургією як легуючий компонент у сталях різного призначення

• Сполуки ванадію використовують як каталізатори. Зокрема V_2O_5 каталізує процес окиснення SO_2 у SO_3

Ніобій

• Ніобій використовують у сплавах спеціального призначення з такими характеристиками як висока термо- та корозійна стійкість, механічна міцність та інші

Тантал

• У металургії використовують спеціальні сплави з танталом (подібний до ніобію)

• Тантал – унікальний матеріал для протезування, адже він не зазнає відторження у організмі