

# Химия переходных элементов

IV – V группы

# Происхождения названий

- Ti – титаны, персонажи древнегреч. мифологии, дети Геи; название дал Мартин Клапрот.
- Zr – происхождение вероятно от араб. Zarkûn (киноварь) или от перс. zargun (золотистый цвет)
- Hf – в честь Копенгагена (лат. название города - Hafnia). Был предсказан с помощью квантов Бором.

# IV группа

	<b>Ti</b>	<b>Zr</b>	<b>Hf</b>
<b>Число стабильных изотопов</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>Электронная конфигурация атома</b>	<b>[Ar]3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup></b>	<b>[Kr] 4d<sup>2</sup>5s<sup>2</sup></b>	<b>[Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>2</sup>6s<sup>2</sup></b>
<b>Сечение захвата тепловых нейтронов</b>	<b>4</b>	<b>0.18</b>	<b>105</b>
<b>Металлически й радиус</b>	<b>0.146</b>	<b>0.160</b>	<b>0.159</b>
<b>ЭО</b>	<b>1.54</b>	<b>1.33</b>	<b>1.30</b>
<b>СО</b>	<b>(-1), 0, (2), 3, 4</b>	<b>(-1), 0, (1), (2), (3), 4</b>	<b>(-1), 0, (1), (2), (3), 4</b>

# Природа сходства Zr и Hf (лантанидное сжатие)

Устойчивость высших степеней окисления

→      →

**Ti      Zr      Hf**

TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, но только ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>

TiF<sub>2</sub>, TiF<sub>3</sub>, TiF<sub>4</sub>, но только ZrF<sub>4</sub>, HfF<sub>4</sub>

Координационные числа у Ti (6, реже 4),

у Zr и Hf (6, 7, 8, 9)

CO	ЭК	КЧ	соединения	
			Ti	Zr, Hf
-1	$d^5$	6	$[M(\text{bipy})_3]^-$	
0	$d^4$	6	$\text{Ti}(\text{CO})_6$	
+2	$d^2$	6	$\text{TiO}, \text{TiCl}_2$	
+3	$d^1$	6	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$\text{ZrI}_3$
+4	$d^0$	4	$\text{TiCl}_4$	$\text{ZrCl}_4 (\text{r})$

# Природные формы, получение

- **Ti** (0.6 %), 10-й элемент по распространённости (7-ой среди металлов)

$\text{FeTiO}_3$  – ильменит

$\text{TiO}_2$  – рутил, анатаз, брукит

$\text{CaTiO}_3$  – перовскит

# Природные формы, получение

- **Zr** (0.02%), 21-й элемент по распространённости

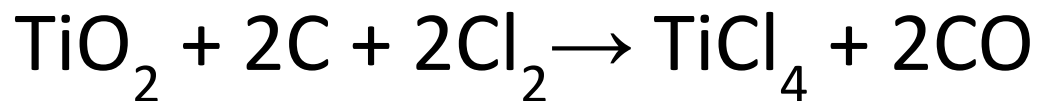
$\text{ZrSiO}_4$  – циркон

$\text{ZrO}_2$  – бадделит

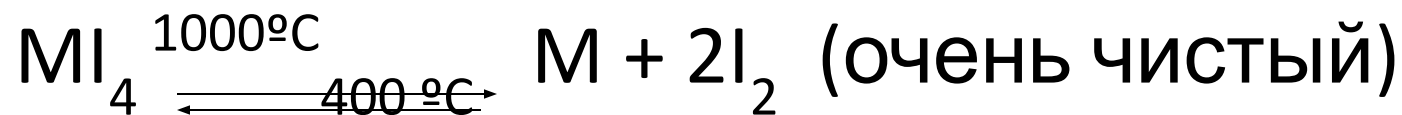
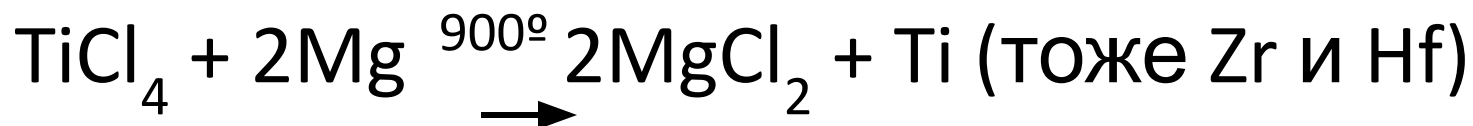
# Природные формы, получение

- **Hf** ( $4 \cdot 10^{-4}$  %, сопутствует Zr), 52-й элемент по распространенности
- **Th** ( $2 \cdot 10^{-3}$  %),  $^{232}\text{Th}$  имеет период полураспада  $\sim 14$  млрд лет





Дистилляция  $\text{TiCl}_4$  (283°C) –  $\text{FeCl}_3$  (317 °C)



ХТР

Ti открыт в рутиле 200 лет назад Клапротом

Zr открыт более 150 лет назад в цирконе

Hf – открыт 75 лет назад, X-ray спектры

Zr – малое сечение захвата нейтронов

ТВЭЛы, контейнеры для U

Hf – большое сечение захвата нейтронов

	Ti	Zr	Hf	Th
$T_{пл} \text{ } ^\circ\text{C}$	1668	1857	2227	1845

## *Ti*

- легкий конструкционный материал ( в 3-5 раз прочнее Al и Mg)
- ферротитан ( 0,1% Ti к стали - эластичность)
- Ti – Al сплавы (интерметаллиды  $TiAl$  и  $TiAl_3$ )
- подлодки – немагнитность (коррозия 20 мкм за 1000 лет)
- NiTi – nitinol – NiTi Navel Ordnance Lab.

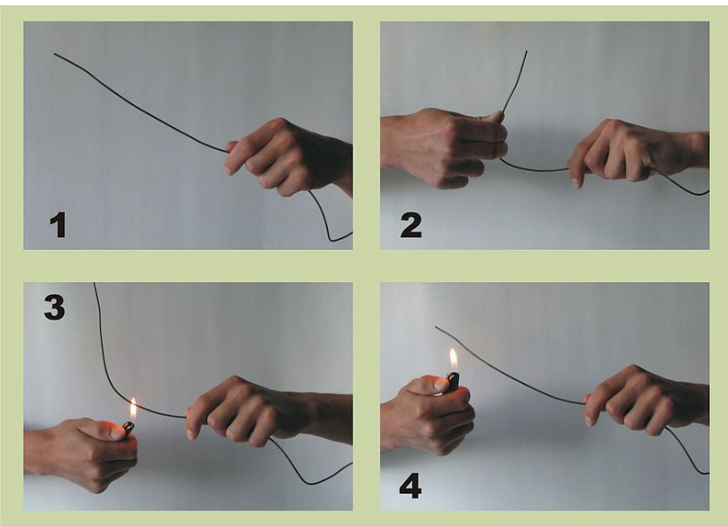
## *Zr*

- сплавы, отражатель нейтронов

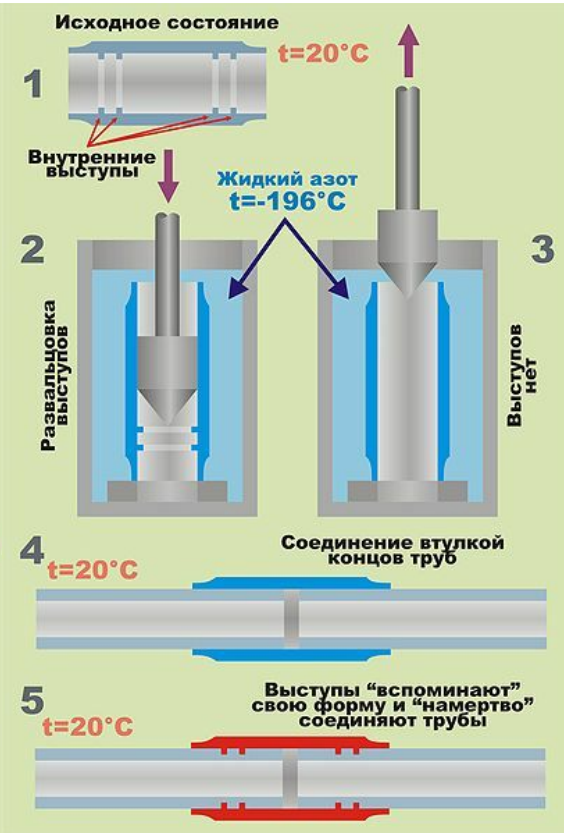
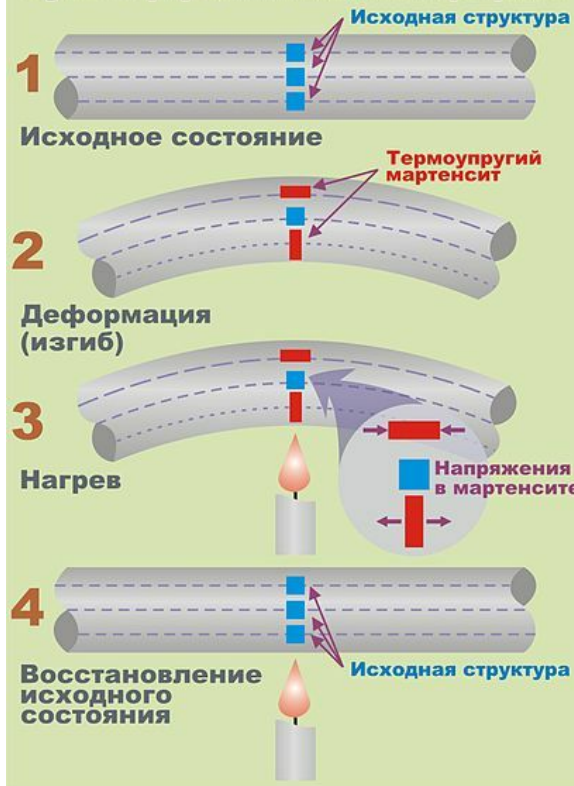
## *Hf*

- поглотитель нейтронов

# Материалы с эффектом памяти формы



## Суть эффекта памяти формы



# *Химические свойства*

- Восстановители, пассивация
- С водородом МНх (обратимость, аккумуляторы,  $1 \text{ г Ti} \rightarrow 2 \text{ л H}_2$ )

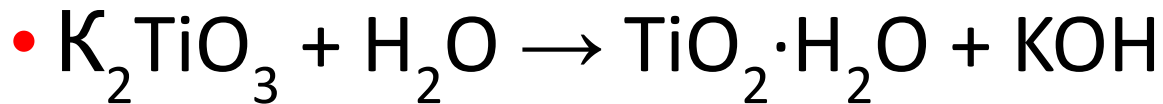
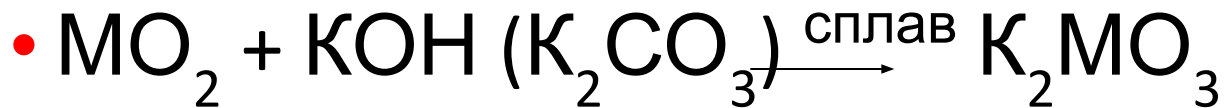
- с кислородом ЭО<sub>2</sub> – **фианиты**



- ΔH<sub>f</sub> кДж/моль 944 1080 1136 1190

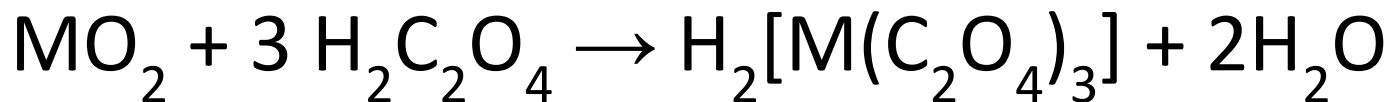
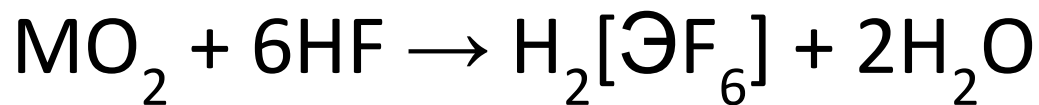
- T<sub>пл</sub>, °C 1825 2680 2812 3050

- Химическая инертность, Ti – белила, не взаимодействуют с H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3(p)</sub>, NaOH<sub>(p)</sub>

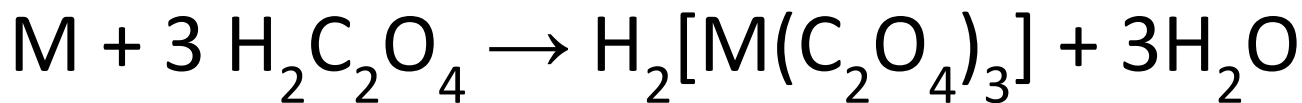
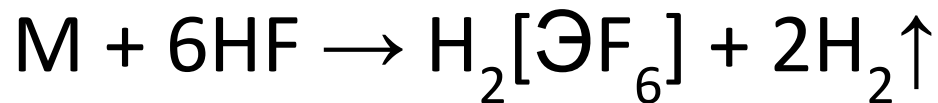




—



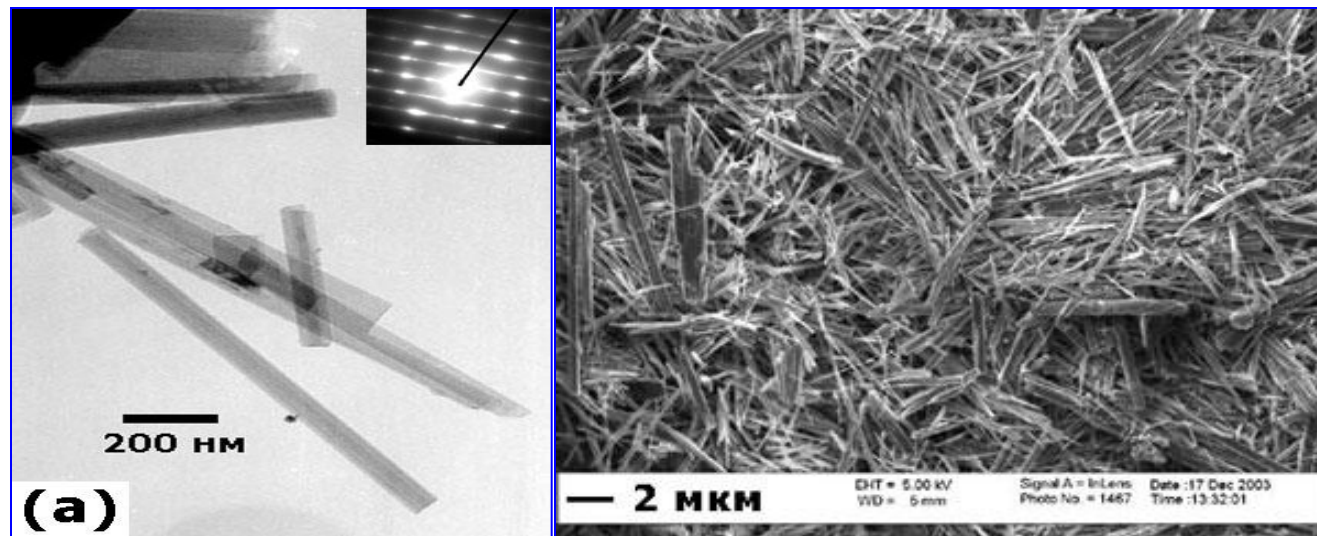
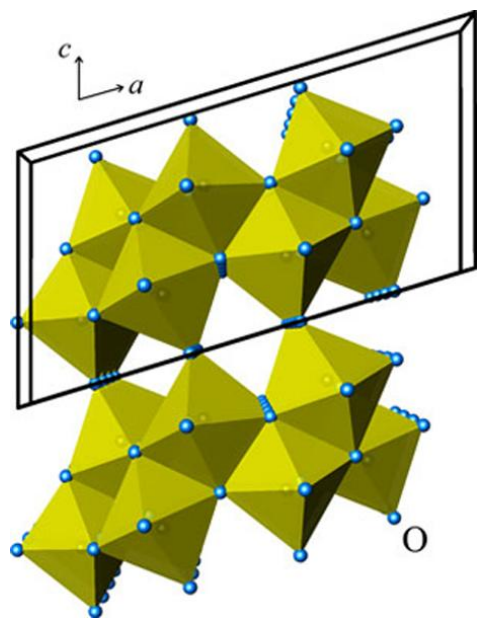
ИЛИ



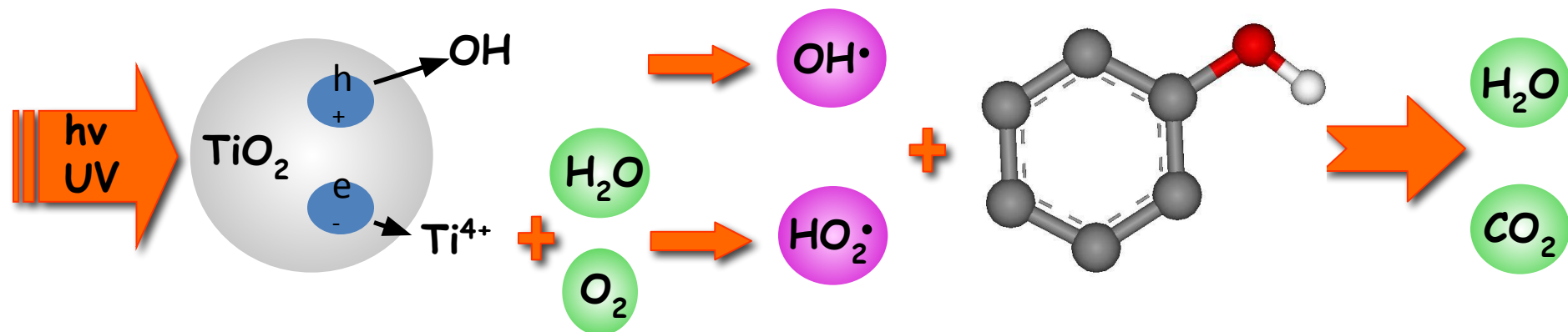
- $M + 2\Gamma_2 \rightarrow M\Gamma_4$
- $MO_2 + 2\Gamma_2 = M\Gamma_4 + O_2 (\Delta G > 0)$
- $2C + O_2 = 2CO (\Delta G \ll 0)$
- $MO_2 + 2C + 2Cl_2 \rightarrow MCl_4 + 2CO (\Delta G < 0)$



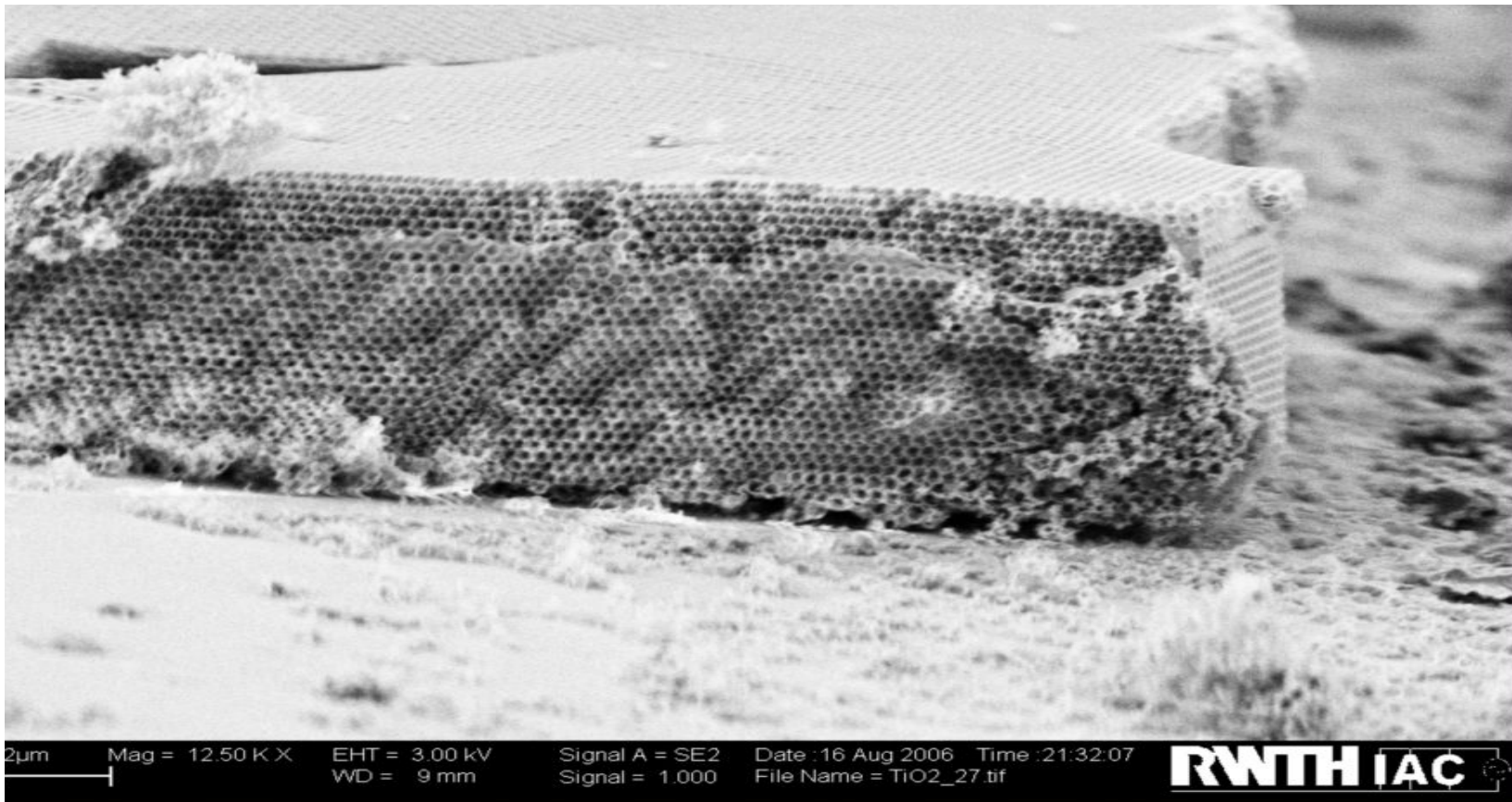
# Фотокатализ (нанопроволока $\text{TiO}_2$ )



Гидротермальная обработка геля  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $T = 110 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 20 \text{ ч}$ )



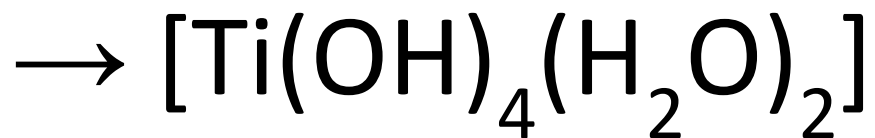
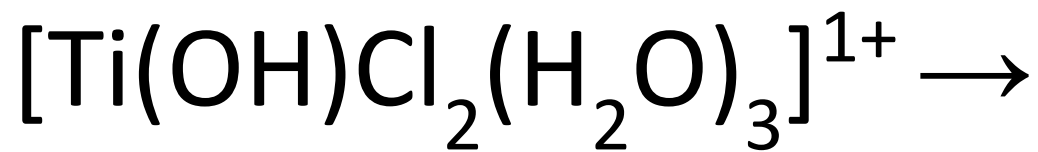
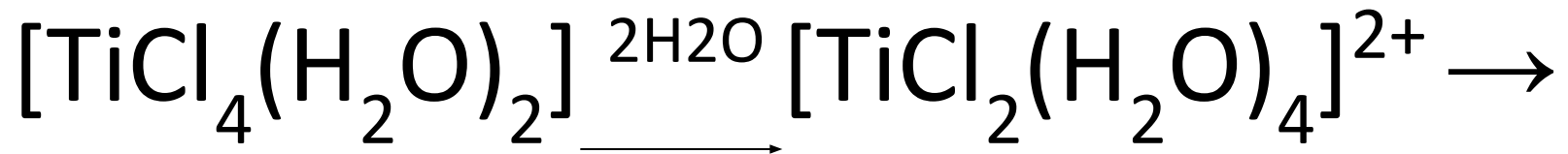
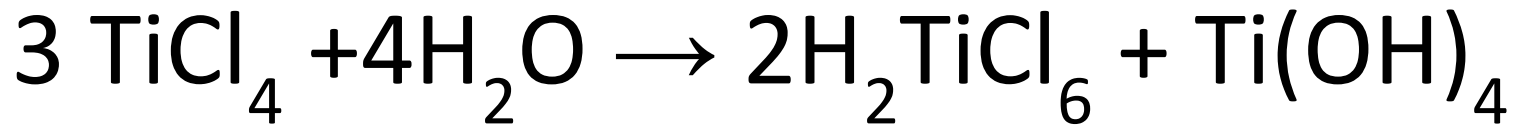
# Фотонный кристалл $\text{TiO}_2$

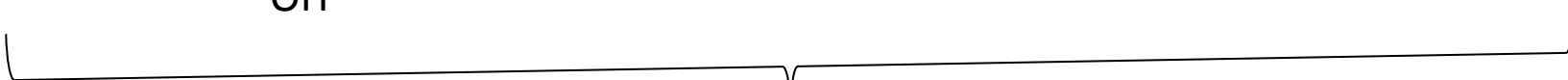
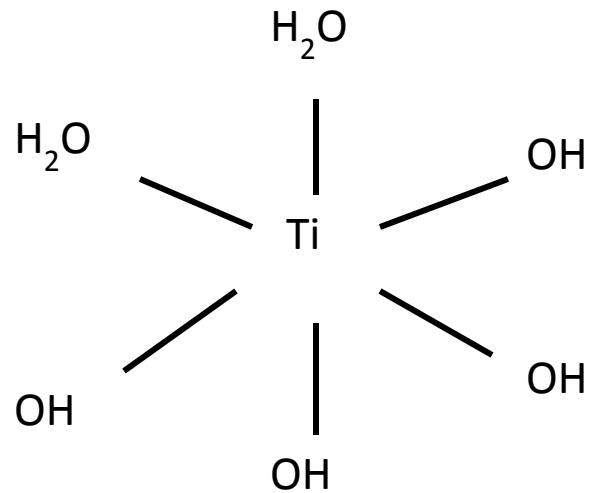
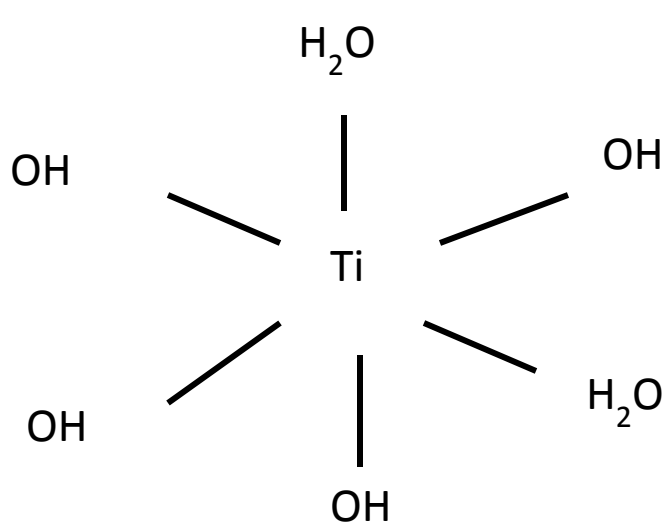


- $MCl_4$  – бесцветные, твердые вещества (исключение  $TiCl_4$ )
- Молекулярные решетки  $TiCl_4$   $ZrCl_4$   $HfCl_4$   $ThCl_4$
- $t_{пл} \text{ } ^\circ C$             -23    437    432    770
- Устойчивость в парах, КЧ = 4, ковалентная связь, в кристаллическом состоянии – бесконечные цепи октаэдров  $EX_6$
- π – связывание: вакантные d-АО металла + неподеленные электронные пары галогена
- Катализаторы Циглера – Натта (гигроскопичность)

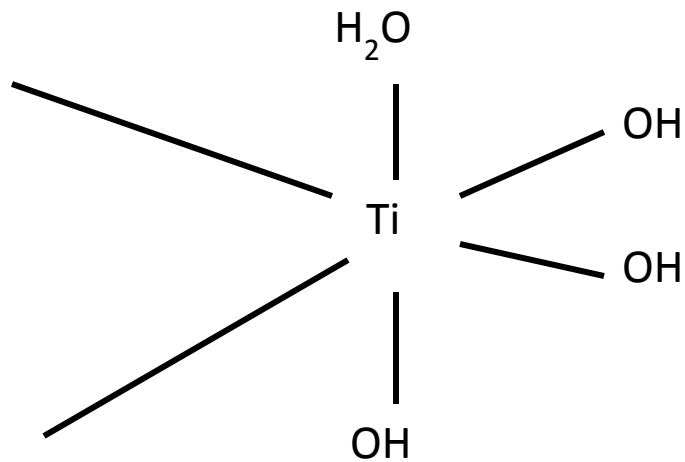
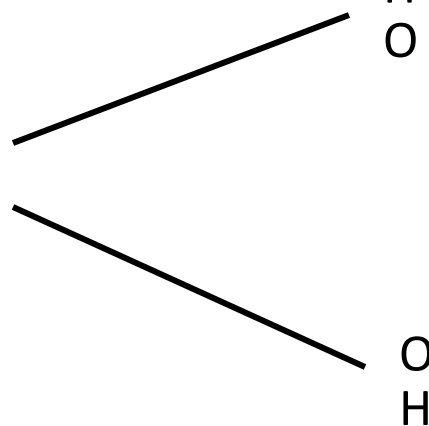
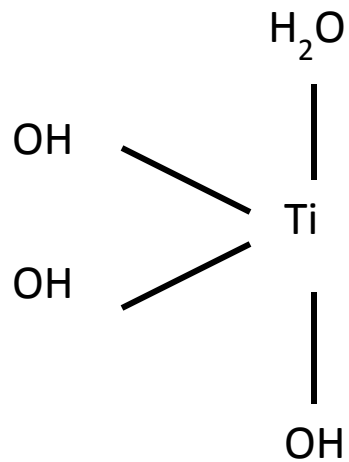


аэрозоль

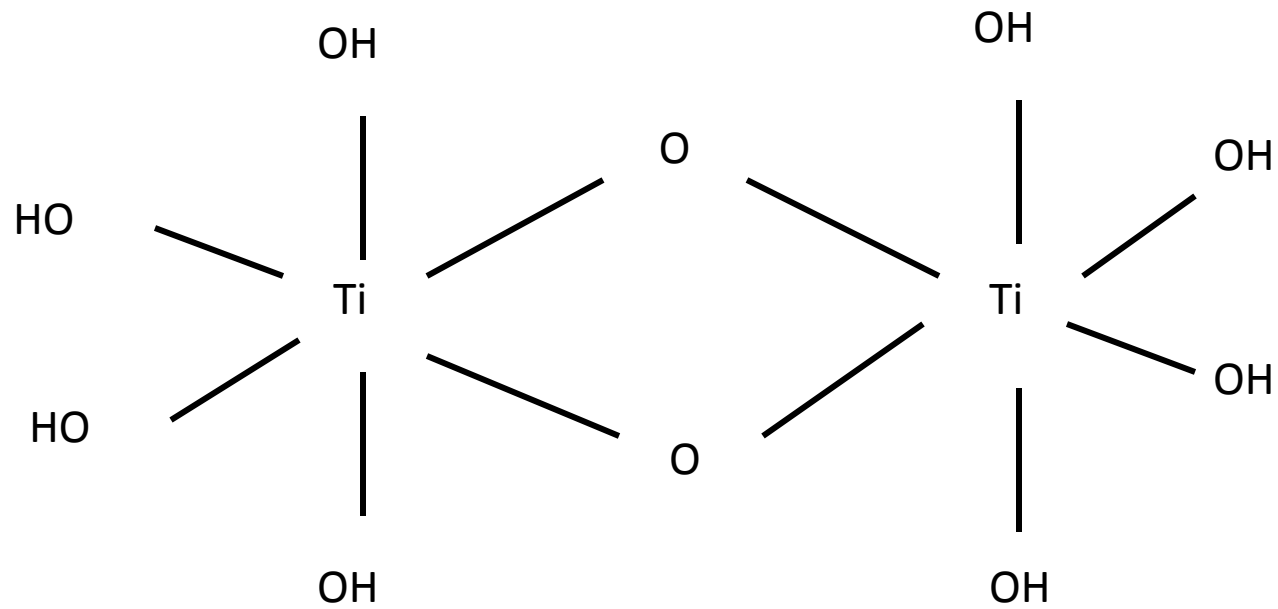
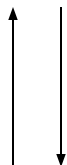




-2H<sub>2</sub>O



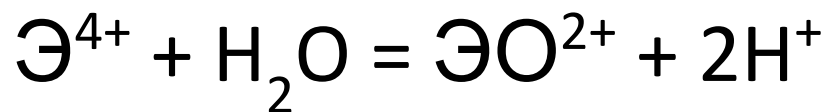
Оловые мостики



2-

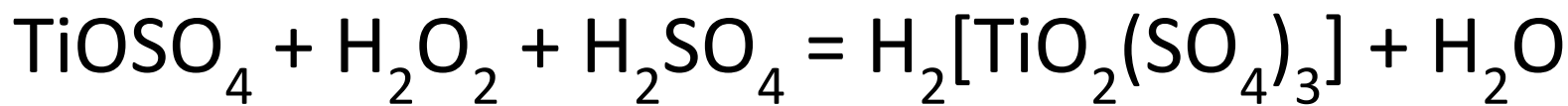
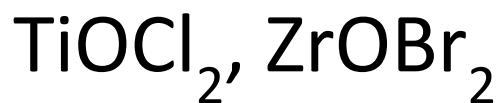
+ 2H<sup>+</sup>

Оксоловые мостики



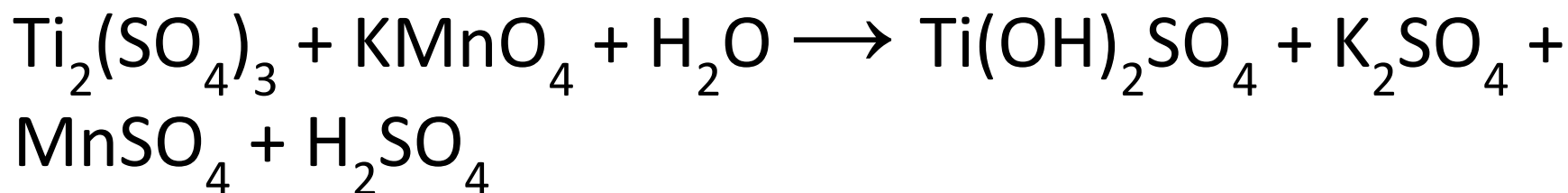
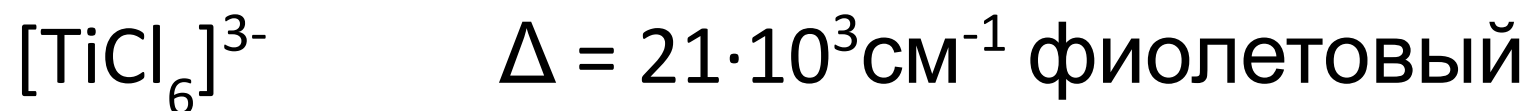
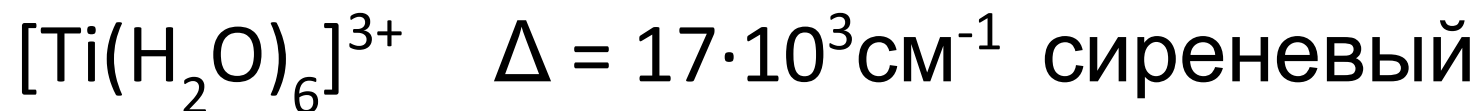
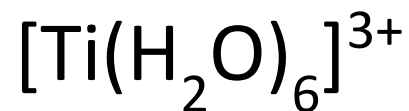
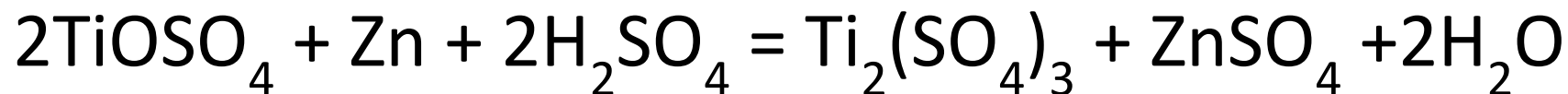
Солеобразующий характер  $\text{MOГ}_2$ ,  $\text{MO}(\text{NO}_3)_2$

Соли титанила, цирконила



пероксотитанил ион

## Соединения М (+3)





## Низшие галогениды титана

Соединение	Окраска	Структура	Стандартная энтальпия образования, кДж/моль	Поведение при нагревании
TiF <sub>3</sub>	Фиолетовая	Типа VF <sub>3</sub>	-1319	$4\text{TiF}_3 \xrightarrow{950^\circ\text{C}} 3\text{TiF}_4 + \text{Ti}$
$\alpha$ -TiCl <sub>3</sub>	»	Типа VCl <sub>3</sub>	-691	$2\text{TiCl}_3 \xrightarrow{475^\circ\text{C}} \text{TiCl}_4 + \text{TiCl}_2$
$\beta$ -TiCl <sub>3</sub>	Коричневая	Октаэдры, соединенные ребрами	-691	$\beta\text{-TiCl}_3 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \alpha\text{-TiCl}_3$
TiBr <sub>3</sub>	Фиолетовая	Типа VBr <sub>3</sub>	-553	$2\text{TiBr}_3 \xrightarrow{400^\circ\text{C}} \text{TiBr}_4 + \text{TiBr}_2$
TiI <sub>3</sub>	»	Типа NbI <sub>3</sub>	-335	$2\text{TiI}_3 \xrightarrow{350^\circ\text{C}} \text{TiI}_4 + \text{TiI}_2$
TiCl <sub>2</sub>	Черная	Типа CdI <sub>2</sub>	-477	Плавится при 1035 °C
TiBr <sub>2</sub>	»	»	-398	$\text{TiBr}_2 \xrightarrow{>400^\circ\text{C}} \text{Ti} + \text{Br}_2$
TiI <sub>2</sub>	»	»	-255	$\text{TiI}_2 \xrightarrow{>400^\circ\text{C}} \text{Ti} + \text{I}_2$







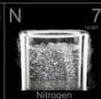
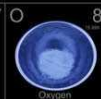


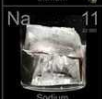









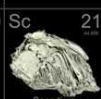






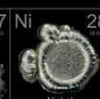


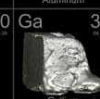

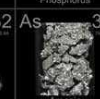





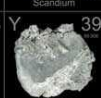

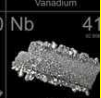










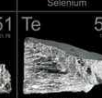
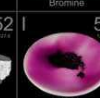





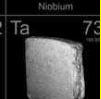
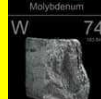
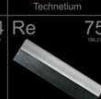
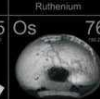
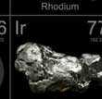
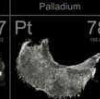




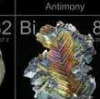

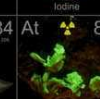
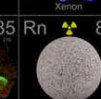





















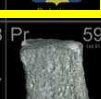

























# Место в п.с.э.

**V** – “ванадис” – богиня радости, красоты

**Nb** – “ниобея” – полубогиня, дочь Тантала

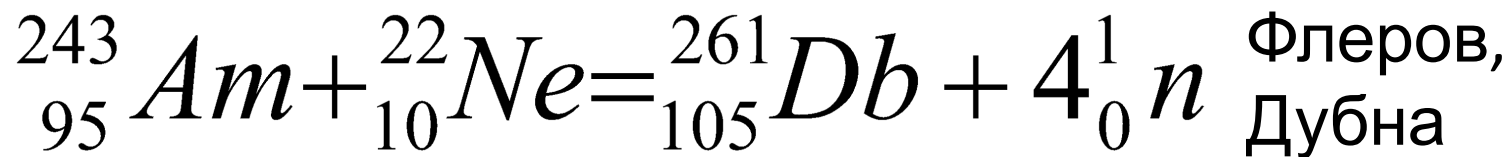
**Ta** – “тантал” – греческий полубог Тантал

## The Elements

 H 1 Hydrogen	<h1>The Elements</h1>																 He 2 Helium						
 Li 3 Lithium	 Be 4 Beryllium																	 B 5 Boron	 C 6 Carbon	 N 7 Nitrogen	 O 8 Oxygen	 F 9 Fluorine	 Ne 10 Neon
 Na 11 Sodium	 Mg 12 Magnesium																	 Al 13 Aluminum	 Si 14 Silicon	 P 15 Phosphorus	 S 16 Sulfur	 Cl 17 Chlorine	 Ar 18 Argon
 K 19 Potassium	 Ca 20 Calcium	 Sc 21 Scandium	 Ti 22 Titanium	 V 23 Vanadium	 Cr 24 Chromium	 Mn 25 Manganese	 Fe 26 Iron	 Co 27 Cobalt	 Ni 28 Nickel	 Cu 29 Copper	 Zn 30 Zinc	 Ga 31 Gallium	 Ge 32 Germanium	 As 33 Arsenic	 Se 34 Selenium	 Br 35 Bromine	 Kr 36 Krypton						
 Rb 37 Rubidium	 Sr 38 Strontium	 Y 39 Yttrium	 Zr 40 Zirconium	 Nb 41 Niobium	 Mo 42 Molybdenum	 Tc 43 Technetium	 Ru 44 Ruthenium	 Rh 45 Rhodium	 Pd 46 Palladium	 Ag 47 Silver	 Cd 48 Cadmium	 In 49 Indium	 Sn 50 Tin	 Sb 51 Antimony	 Te 52 Tellurium	 I 53 Iodine	 Xe 54 Xenon						
 Cs 55 Cesium	 Ba 56 Barium	 La 57 Lanthanum	 Hf 58 Hafnium	 Ta 73 Tantalum	 W 74 Tungsten	 Re 75 Rhenium	 Os 76 Osmium	 Ir 77 Iridium	 Pt 78 Platinum	 Au 79 Gold	 Hg 80 Mercury	 Tl 81 Thallium	 Pb 82 Lead	 Bi 83 Bismuth	 Po 84 Polonium	 At 85 Astatine	 Rn 86 Radon						
 Fr 87 Francium	 Ra 88 Radium	 Rf 104 Rutherfordium	 Db 105 Dubnium	 Sg 106 Seaborgium	 Bh 107 Bohrium	 Hs 108 Hassium	 Mt 109 Meitnerium	 Ds 110 Darmstadtium	 Rg 111 Roentgenium	 Uub 112 Ununbium	 Uut 113 Ununtrium	 Uuq 114 Ununquadium	 Uup 115 Ununpentium	 Uuh 116 Ununhexium	 Uus 117 Ununseptium	 Uuo 118 Ununoctium							
 La 57 Lanthanum		 Ce 58 Cerium	 Pr 59 Praseodymium	 Nd 60 Neodymium	 Pm 61 Promethium	 Sm 62 Samarium	 Eu 63 Europium	 Gd 64 Gadolinium	 Tb 65 Terbium	 Dy 66 Dysprosium	 Ho 67 Holmium	 Er 68 Erbium	 Tm 69 Thulium	 Yb 70 Ytterbium	 Lu 71 Lutetium								
 Ac 89 Actinium	 Th 90 Thorium	 Pa 91 Protactinium	 U 92 Uranium	 Np 93 Neptunium	 Pu 94 Plutonium	 Am 95 Americium	 Cm 96 Curium	 Bk 97 Berkelium	 Cf 98 Californium	 Es 99 Einsteinium	 Fm 100 Fermium	 Md 101 Mendelevium	 No 102 Nobelium	 Lr 103 Lawrencium									

 **Radioactive elements**  
Photographs show samples of the pure or nearly pure element except as follows: At, Bk, Fr, Ac, Pa, and Np show radioactive decay products; Po shows traces of the element; Th, U, Pu, Am, and Cm show artificial decay products; Uuo shows a Hubble Space Telescope image of the Eagle Nebula, which is usually photographed; Uuo shows the person or people after which the element is named. 112-118 had not been named yet in 2000.  
Paper and photography by Theodore W. Gray, IUPAC Research, Ltd.  
All images courtesy of IUPAC, American Chemical Society, Lawrence Livermore National Laboratory, and the University of California, Berkeley.  
For more information on the periodic table, visit [www.periodictable.com](http://www.periodictable.com).  
Paper Copyright © 2000 Theodore W. Gray. All rights reserved.  
Other sizes of this poster: [periodictable.com](http://periodictable.com)  
Real samples like these: [element-collection.com](http://element-collection.com)

		AP, Å	ИР, Э <sup>5+</sup>	СО
<sub>23</sub> V	...3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	1.36	0.40	+5, +4, +3, (+2), 0, (-1), (-3)
<sub>41</sub> Nb	<u>...4d<sup>4</sup>5s<sup>1</sup></u>	1.46	0.70	+5, +4, (+3), (+2), 0, (-1)
<b>Лантанидное сжатие</b>				
<sub>73</sub> Ta	<u>...5d<sup>3</sup>6s<sup>2</sup></u>	1.46	0.73	+5, (+4), (+3), (+2), 0, (-1)
<sub>91</sub> Pa	<u>.5f<sup>1</sup>6d<sup>2</sup>7s<sup>2</sup></u>	1.62	1.02	



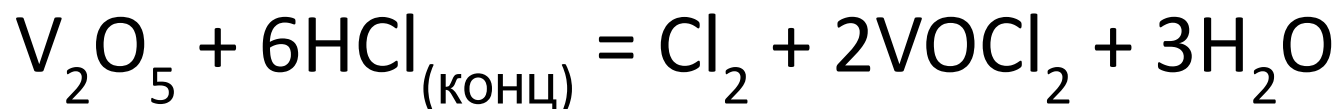
Сходство  $V^{5+}$  (0.40 Å) и  $P^{5+}$  (0.37 Å)

Оксоанионы  $\text{ЭO}_3^-$  ( $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{NaPO}_3$ )

В высших степенях окисления – сходство с неметаллами, в низших – с металлами.

В форме простых веществ – типичные металлы

Катионные формы  $\text{Э}^{2+}$ ,  $\text{Э}^{3+}$  (нестабильны)



ванадилхлорид

Класс соединений	формула	элементы	Характерные свойства
ПВ-металлы	Э	V-Pa	Тугоплавкость, химическая инертность
Оксиды	$\text{Э}_2\text{O}_5$	V-Pa	Плохо растворимы в $\text{H}_2\text{O}$ , химическая инертность
Соли, содержащие $\text{Э}^{5+}$ в оксианионах	(ЩЭ) $\text{ЭO}_3$ в растворах, в твердом состоянии	V-Pa	Образование изополисоединений

Класс соединений	формула	элементы	Характерные свойства
		V	Гетерополи-соединения
Гидраты оксидов	$\text{Э}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	V-Pa	Амфотерность, усиление основности V→Pa
Соли	$\text{ЭX}_5$ , $\text{ЭOX}_3$	V(F) Nb→Pa V-Pa	Гидролиз в воде
Комплексы	$(\text{ЩЭ})\text{ЭF}_6$ $(\text{ЩЭ})_2\text{ЭF}_7$	V-Pa Nb-Pa	Различия в растворимости фторидов Nb и Ta

# Степени окисления и стереохимия

Степень окисления	КЧ	Стереохимия	V
-3 ( $d^8$ )	5	—	$[\text{V}(\text{CO})_5]^{3-}$
-1 ( $d^6$ )	6	Октаэдр	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$
0 ( $d^5$ )	6	Октаэдр	$[\text{V}(\text{CO})_6]$
1 ( $d^4$ )	6	Октаэдр	$[\text{V}(\text{bipy})_3]^+$
	7	Одношاپочный октаэдр	—
2 ( $d^3$ )	4	Плоский квадрат	—
	6	Октаэдр	$[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$
		Тригональная призма	VS
3 ( $d^2$ )	3	Плоский треугольник	$[\text{V}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$
	4	Тетраэдр	$[\text{VCl}_4]^-$
	5	Тригональная бипирамида	$[\text{V}(\text{NMe}_3)_2\text{Cl}_3]$
	6	Октаэдр	$[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
		Тригональная призма	—
	7	Сложная	—
	8	Додекаэдр	—

# Степени окисления и стереохимия

Степень окисления	КЧ	Стереохимия	V
4 ( $d^1$ )	4	Тетраэдр	$VCl_4$
	5	Тригональная бипирамида	$[VOCl_2(NMe_3)_2]$
		Квадратная пирамида	$[VO(acac)_2]$
	6	Октаэдр	$[VCl_4(bipy)]$
	7	Пентагональная бипирамида	—
	8	Додекаэдр	$[VCl_4(diars)_2]$
		Квадратная антипризма	$[V(S_2CMe)_4]^{a)}$
	5 ( $d^0$ )	4	Тетраэдр
5		Тригональная бипирамида	$VCl_5(\tau)$
		Квадратная пирамида	$[VOF_4]^-$
6		Октаэдр	$[VF_6]^-$
		Тригональная призма	—
7		Пентагональная бипирамида	$[VO(S_2CNEt_2)_3]$
		Одношапочная тригональная призма	—
8		Додекаэдр	$[V(O_2)_4]^{3-}$
		Квадратная антипризма	—



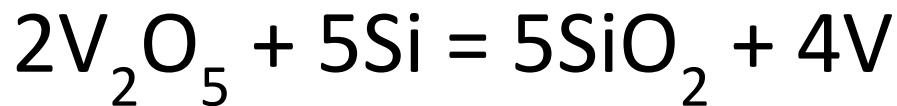
- **V** – 0.02% (22 место), сопутствует

Fe ( $\text{Fe}^{3+}$  - 0.67 Å,  $\text{V}^{3+}$  - 0.65 Å)

Mn ( $\text{V}^{2+}$  - 1.0 Å,  $\text{Mn}^{2+}$  - 0.91 Å)

P ( $\text{V}^{5+}$  - 0.40 Å,  $\text{P}^{5+}$  - 0.37 Å)

Из шлаков, Спицын В.И., танки Т-34



(феррованадий)

- **Nb** ~  $10^{-4}\%$  (64 место)

колумбит(Fe, Mn)( $\text{NbO}_3$ )<sub>2</sub>

$7 \cdot 10^3$   
т/год

$1,5 \cdot 10^3$   
т/год

• **Ta** ~  $10^{-5}$  % (65 место)

танталит  $(\text{Fe, Mn})(\text{TaO}_3)_2$

Лопарит (Хиббины)  $(\text{Ca, Sr, Ce, Na, K})[(\text{Nb, Ta, Ti})\text{O}_3]$

Хлорирование в присутствии углерода

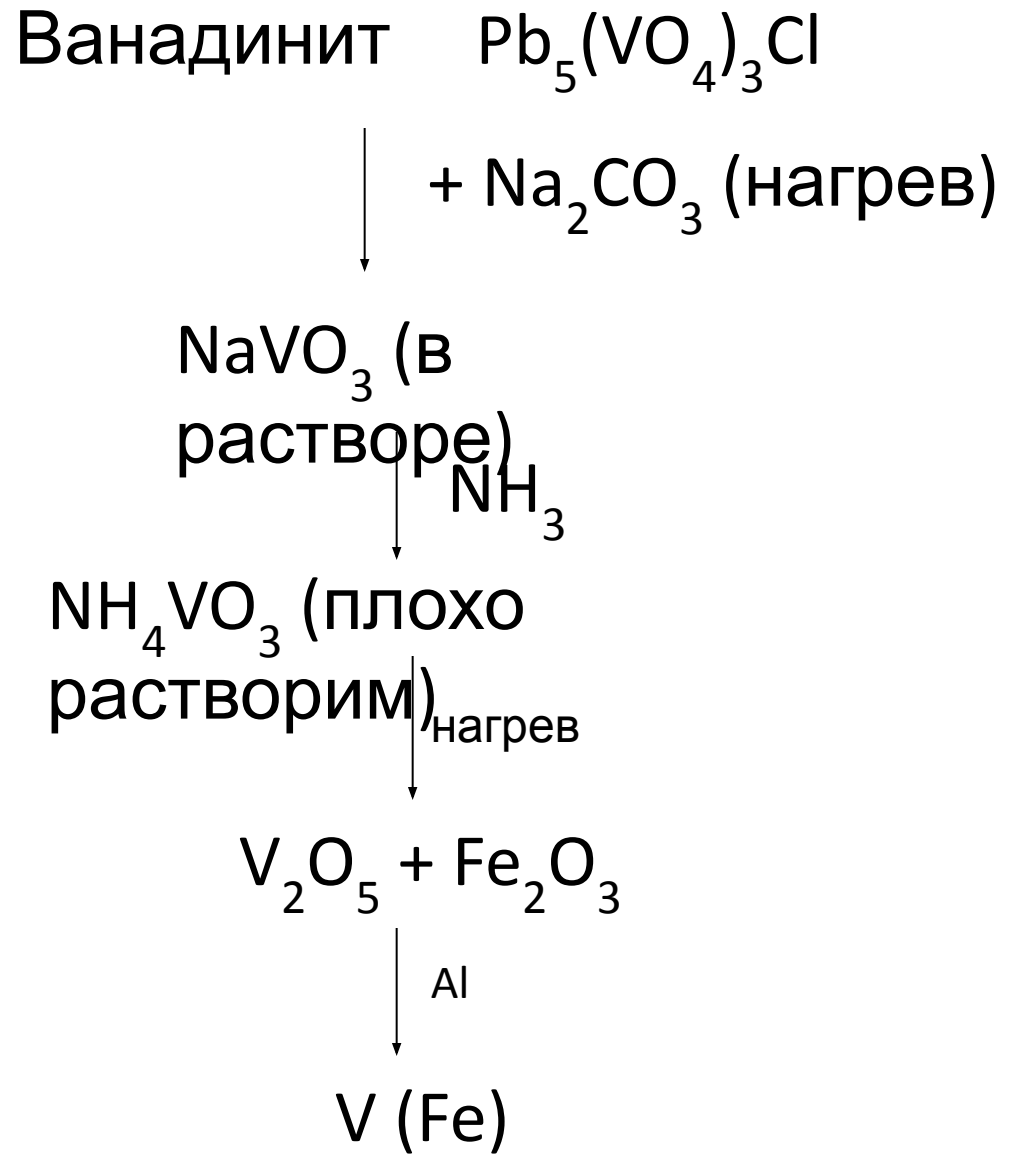
летучие хлориды

Ti, Nb, Ta

нелетучие хлориды

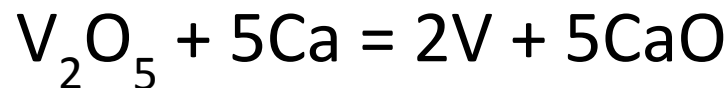
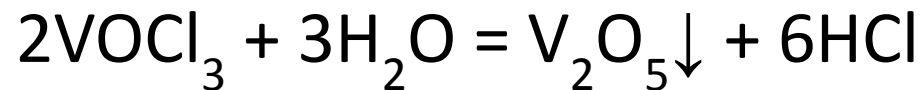
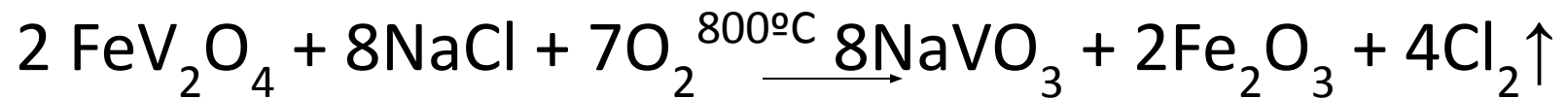
РЗЭ, ЩЗЭ, ЩЭ

Фракционная разгонка



При выплавке стали V переходит в шлаки в форме  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  (структура шпинели)

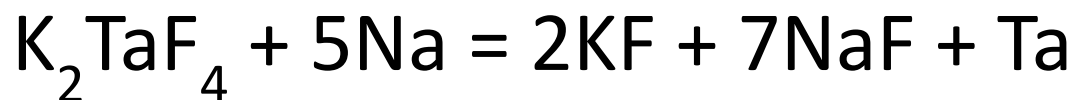
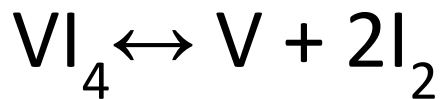
Далее обжигают смесь

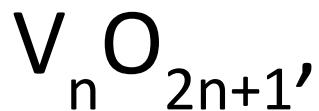
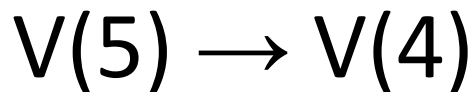
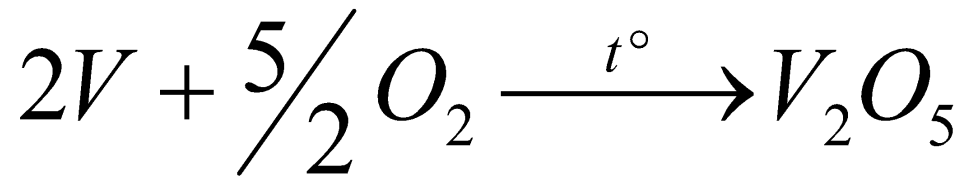


(восстановление инициируют йодом)

	V	Nb	Ta	Pa
$T_{\text{пл}} \text{ } ^\circ\text{C}$	1920	2500	2996	1570
$T_{\text{кип}} \text{ } ^\circ\text{C}$	3400	4930	~5500	4500
структура	ОЦК	ОЦК	ОЦК	ОЦК < 1170
$T_{\text{пл}} \text{ } ^\circ\text{C}$ ЭС $\text{I}_5$	-20 ( $\text{VCl}_4$ )	+194	+221	
$T_{\text{пл}} \text{ } ^\circ\text{C}$ ЭС	2830	3500	3900	
$D, \text{ г/см}^3$	6,1	8,6	16,6	15,4

- Высокая химическая инертность V, особенно Nb и Ta
- V – растворяется только в концентрированных  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , царской водке при высоких температурах  
взаимодействие с  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , S, Si – раскислитель
- Nb и Ta – высокая коррозионная стойкость, только HF или HF +  $\text{HNO}_3$ , инертность к щелочам, металлотермия в Ta тиглях, химическая аппаратура, геттеры





нафталин  $\rightarrow$  фталевый

ангидрид

# Оксиды ванадия

$V_2O_5$  – структура из тригональных бипирамид

...  $V_n O_{2n+1}$  ( $V_3 O_7$ ,  $V_4 O_9$ ,  $V_6 O_{13}$ ) ...

$VO_2$  – рутил (искаженный/неискаженный)

...  $V_n O_{2n-1}$  ( $V_4 O_7$ ,  $V_5 O_9$ ,  $V_6 O_{11}$ ,  $V_7 O_{13}$ ,  $V_8 O_{15}$ ) ...

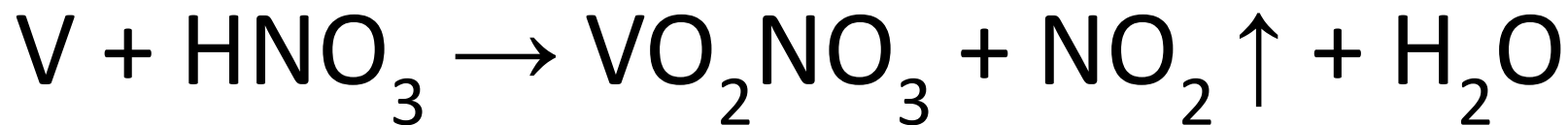
$V_2O_3$  – структура корунда

...  $VO_{1.35}$  ...

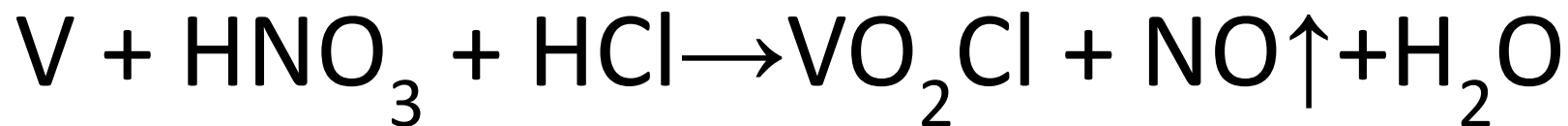
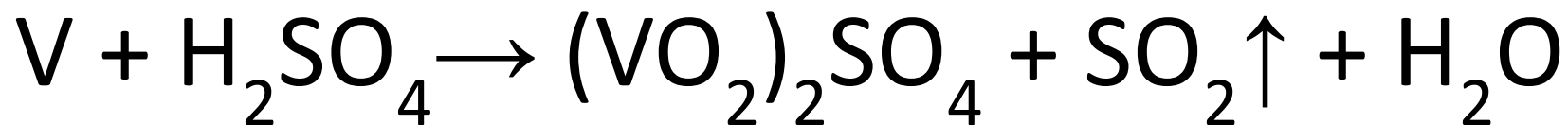
$VO$  – структура NaCl

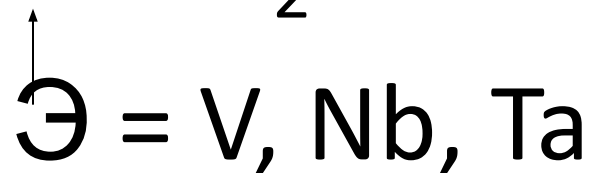
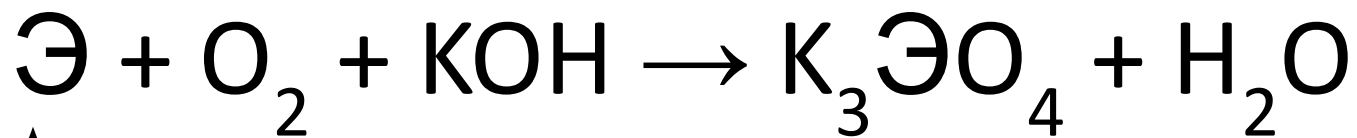
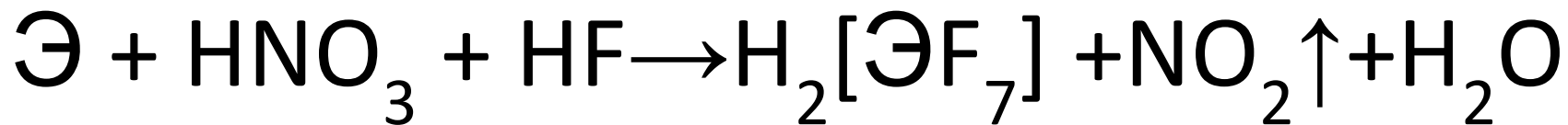
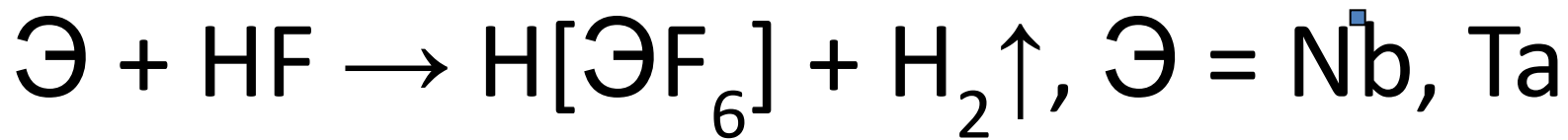
...  $VO_{0.8}$

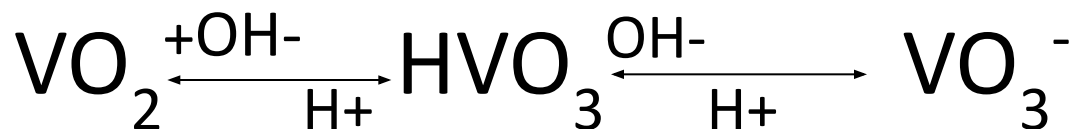
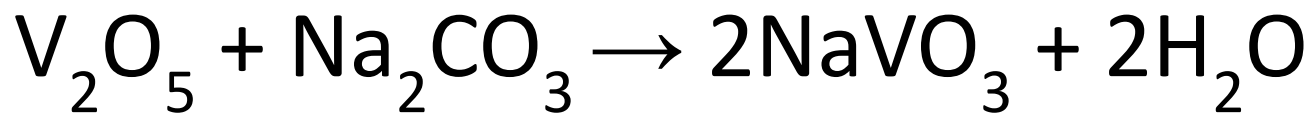




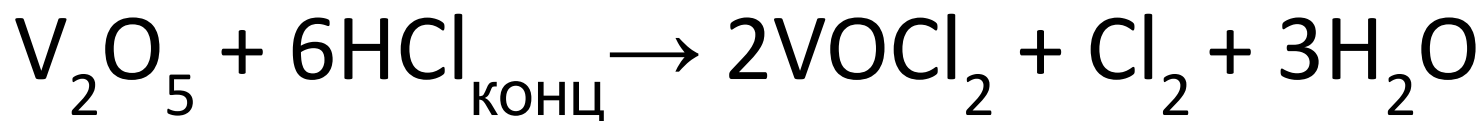
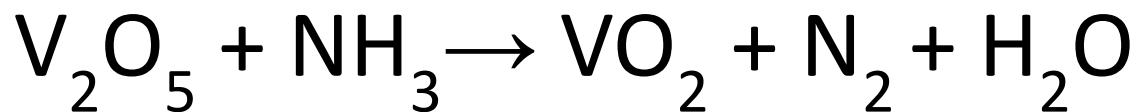
ванадин-нитрат



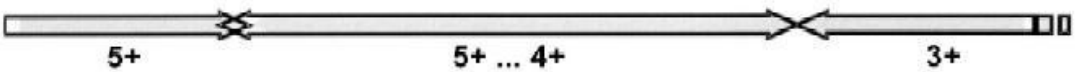
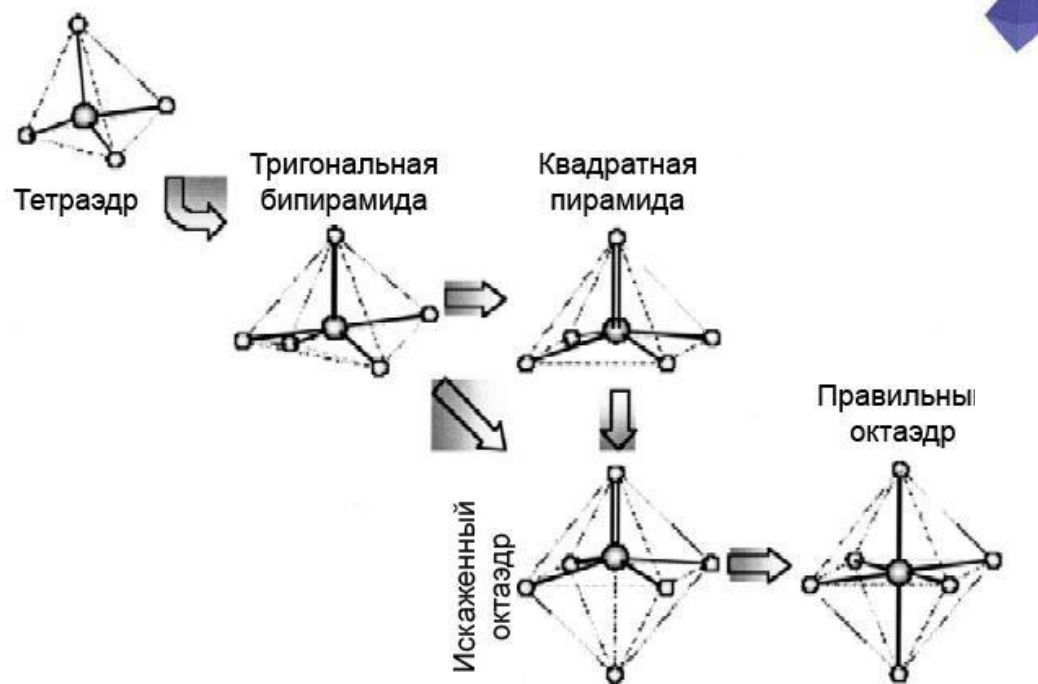
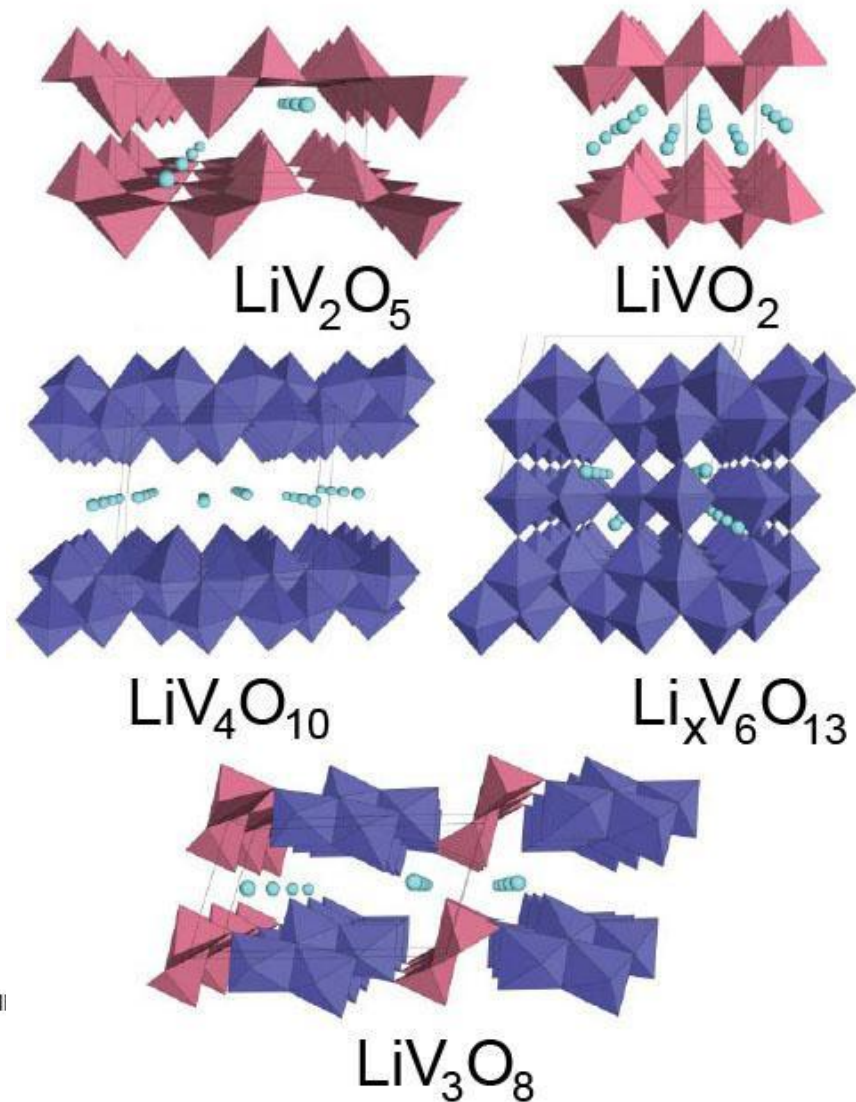
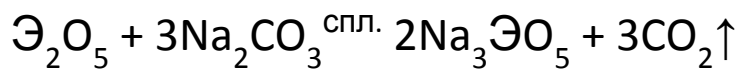
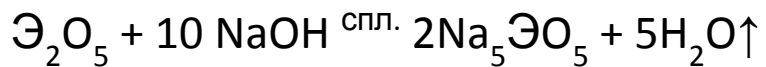




метаванадат- ион



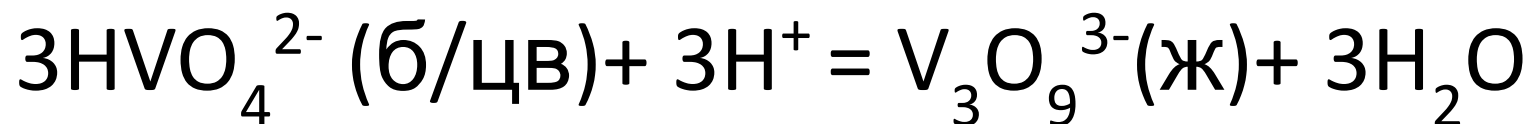
# Ванадиевые бронзы $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$



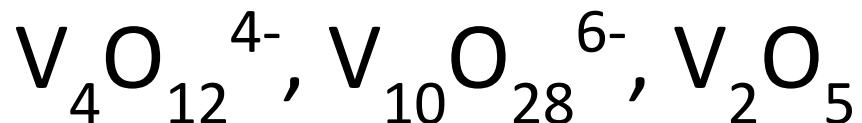
# Катионные и анионные формы $V^{5+}$ в водном растворе

- В сильнощелочной среде  $VO_4^{3-}$
- Аналогия  $VO_4^{3-}$  и  $PO_4^{3-}$ , тетраэдр  $sp^3$
- $HPO_4^{2-} \rightarrow (PO_3)_n^{n-}$  в жестких условиях
- $2HVO_4^{2-} = H_2O + V_2O_7^{4-}$  при слабых кислотах

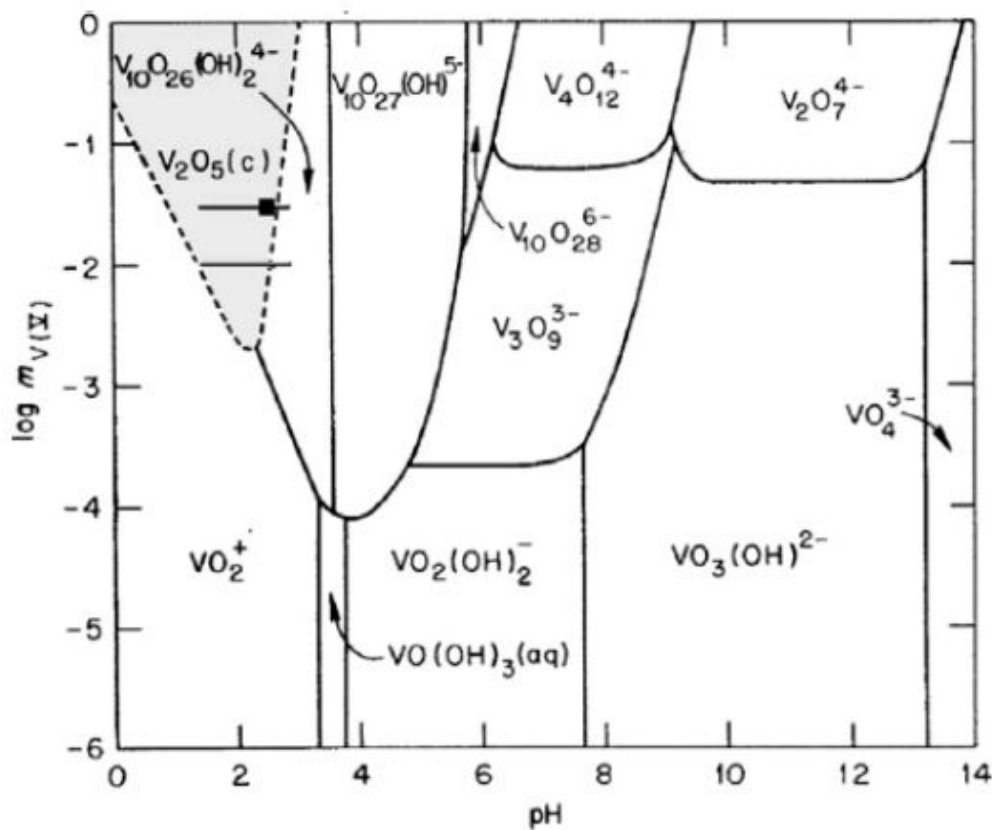
- Изополисоединения



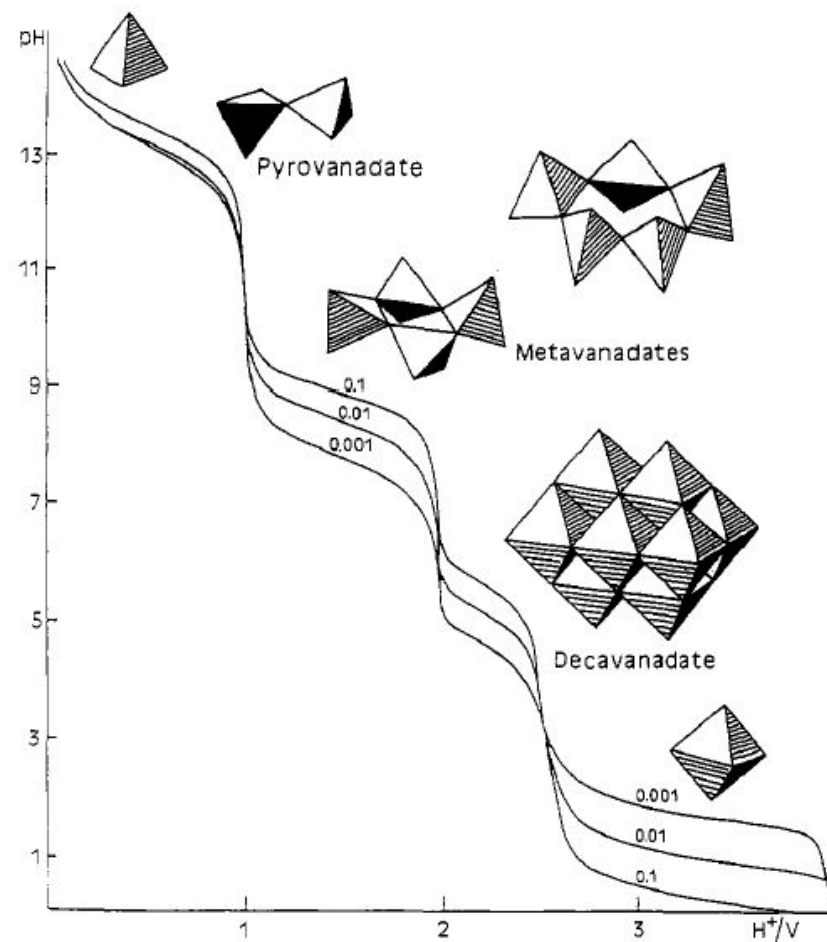
Дальнейшее подкисление дает



# Изополиванадаты



**Figure 1.** Predominance diagram of  $V(V)-OH^-$  under 25 °C with ionic strength of 1  $m$  as a function of vanadium concentration  $m_{V(V)}$  and pH [Adapted from Baes, C. F., Jr.; Mesmer, R. E. *The Hydrolysis of Cations*; Robert E. Krieger Publishing Company, Inc.: Malabar, FL, 1976.] Horizontal lines in the shaded region indicate conditions studied here, though at higher temperature.



**Figure 2.** Structural evolution of  $V(V)$  aqueous species as a function of pH for different concentrations ranging from  $10^{-3}$  to  $10^{-1}$  mol  $L^{-1}$ .

# Закономерности (по мере уменьшения pH)

- Повышение КЧ от 4 до 6
- Усиление окраски
- Усиление способности к полимеризации
- Усиление кислотных свойств

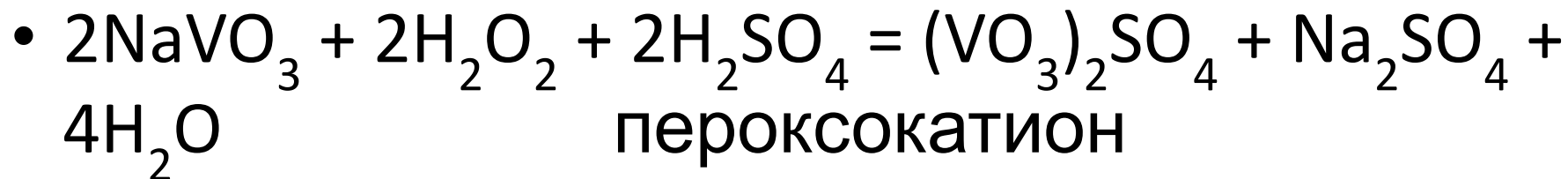


# Пероксидные соединения



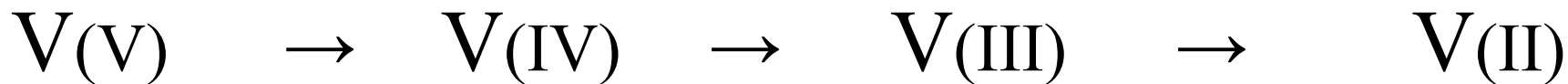
пероксоанион

фиолетовый (pH > 12), желтая (pH = 7-9)



пероксокатион

красно-коричневый (pH < 7)

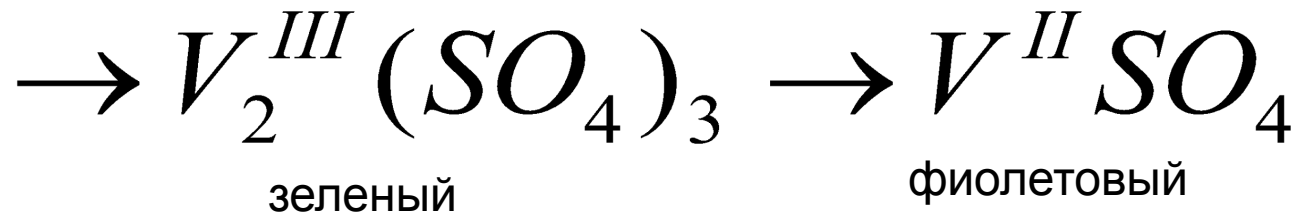
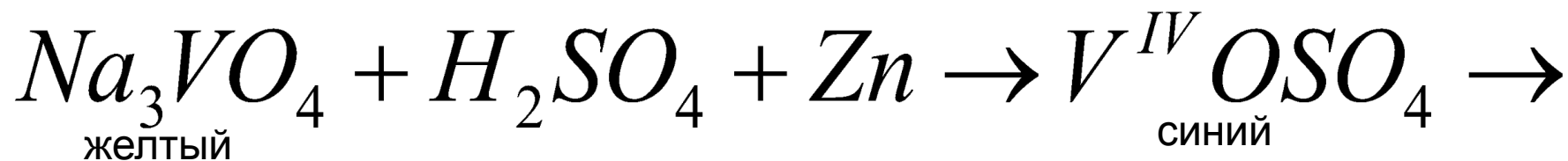


желто-  
красный

синий

зеленый

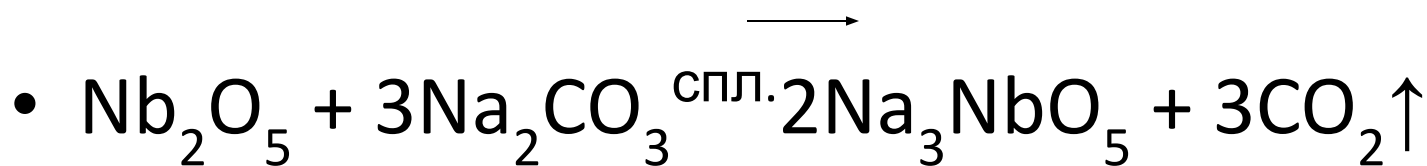
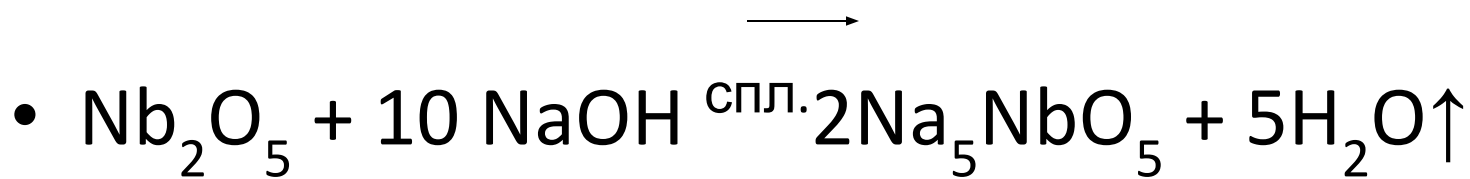
фиолетовый



$VSO_4 \cdot 7H_2O$  – ванадиевый  
купорос

Степень окисления	Оксид	Гидрат оксида	Свойства гидрата оксида	Продукты взаимодействия со щелочью и кислотой
+5	$V_2O_5$	$HVO_3$ , метаванадиевая кислота	Кислотные	$NaVO_3$ , $Na_3VO_4$ и другие ванадаты, $VO_2NO_3$ и другие соли ванадина
+4	$VO_2$	$VO(OH)_2$ , гидроксид ванадила	Амфотерные	$Na_2VO_3$ и другие ванадиты, $VO_2SO_4$ и другие соли ванадила
+3	$V_2O_3$	$V(OH)_3$ , гидроксид ванадия (III)	Основные	$V_2(SO_4)_3$ и другие соли ванадия (III)
+2	$VO$	$V(OH)_2$ , гидроксид ванадия (II)	Основные	$VSO_4$ и другие соли ванадия (II)

- $\text{Nb (Ta)} + \text{O}_2^{\text{тo}} \longrightarrow \text{Nb}_2(\text{Ta}_2)\text{O}_5$
- $\text{Э}_2\text{O}_5$  – химически инертны, не реагируют с  $\text{H}_2\text{O}$ , водными растворами кислот и оснований

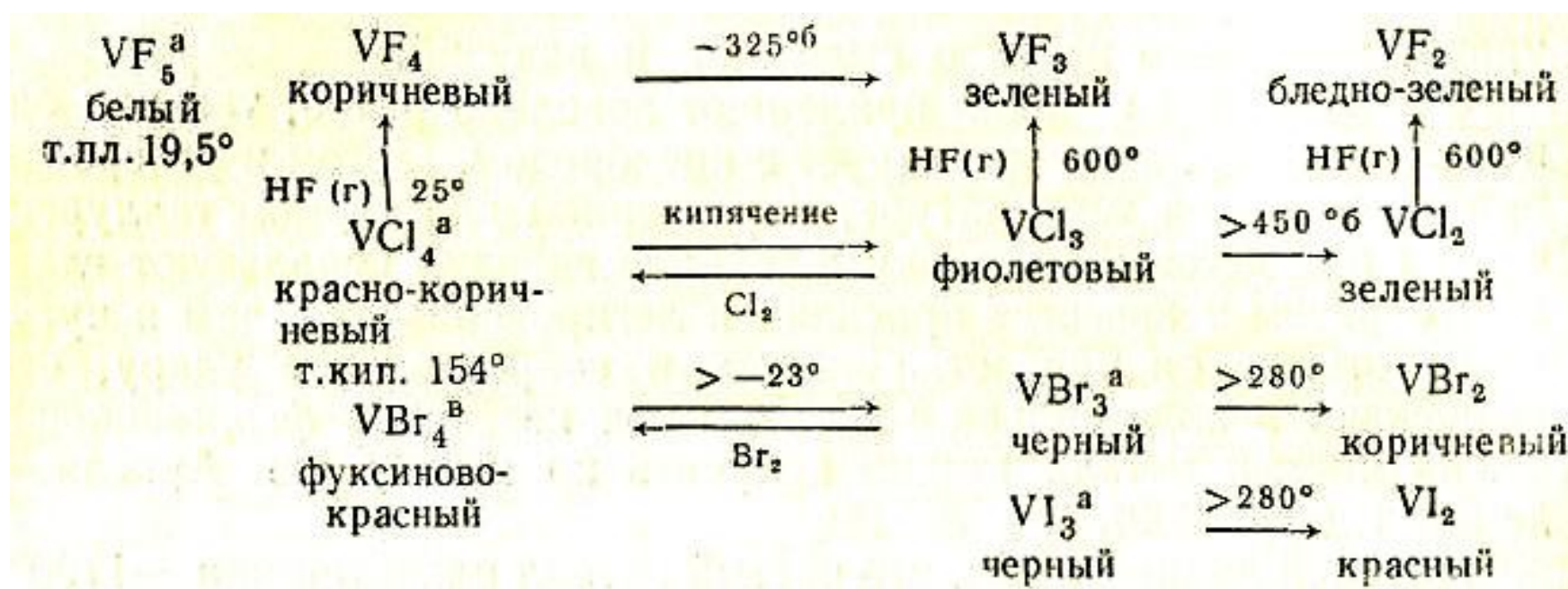


# Галогениды ванадия

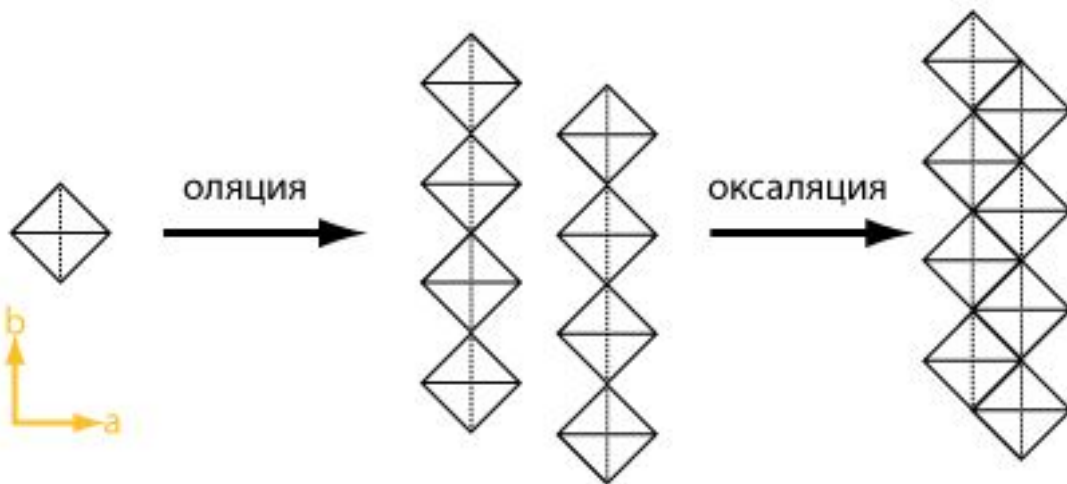
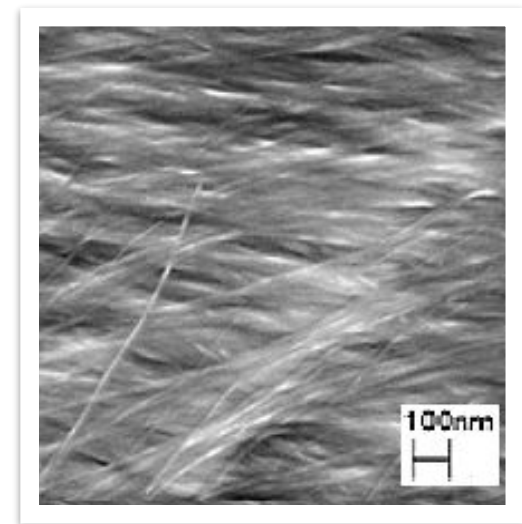
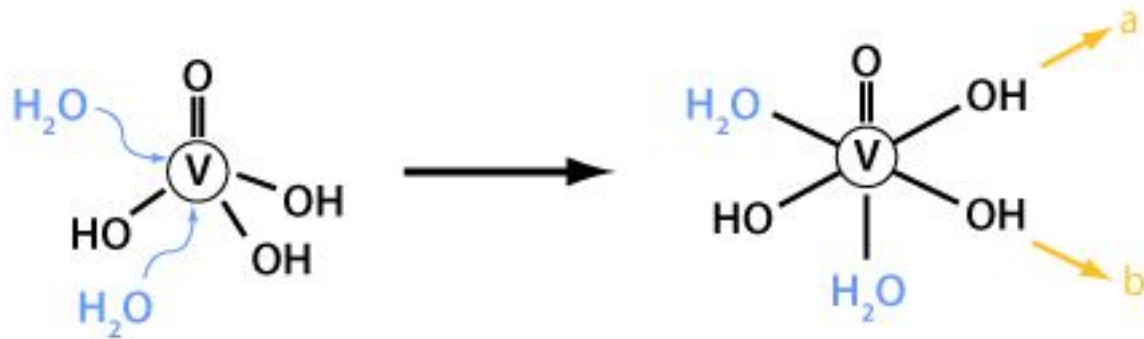
$V^{5+}$  образует только фторид

$V^{4+}$  образует все галогениды, кроме йодида

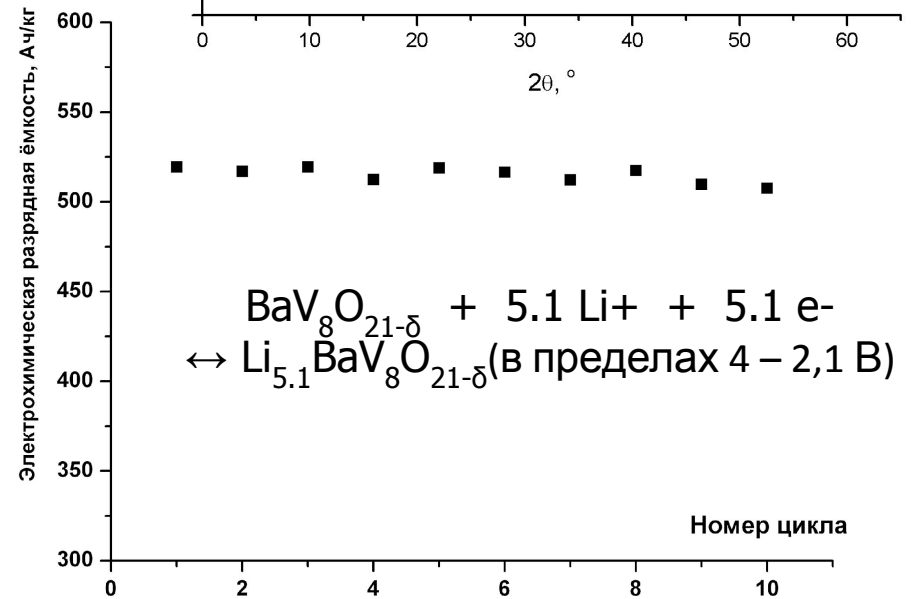
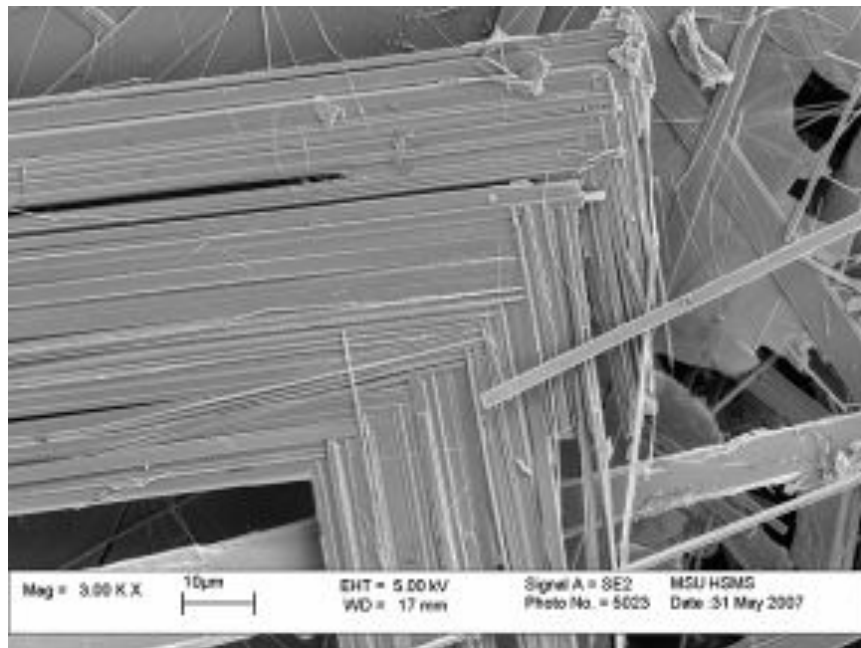
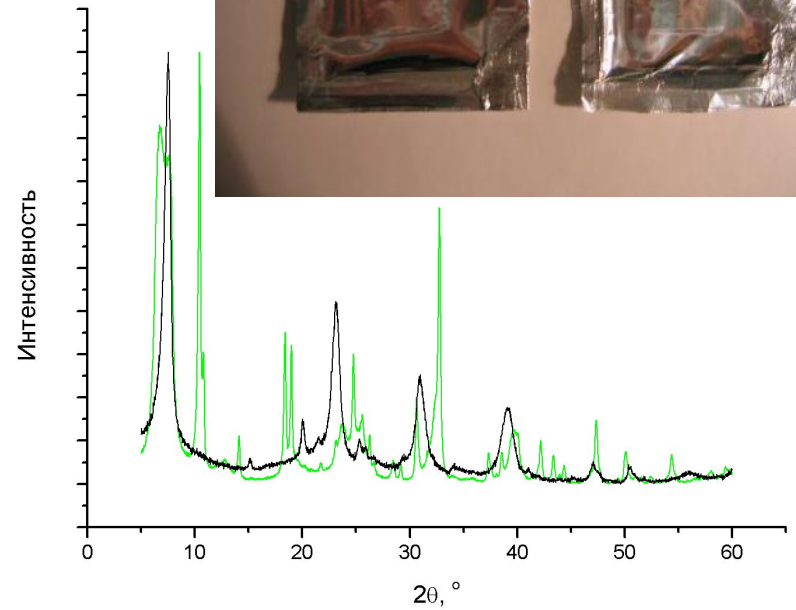
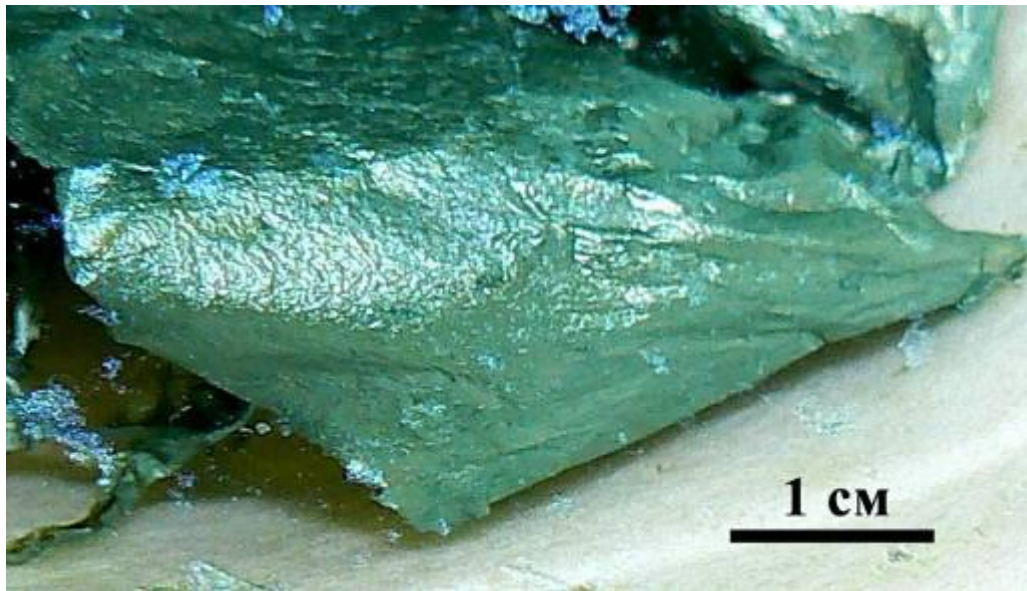
Для  $V^{3+}$  и  $V^{2+}$  известны все галогениды



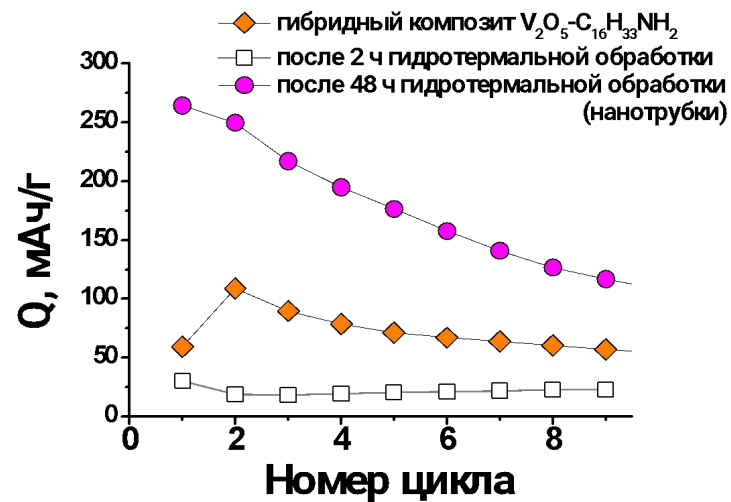
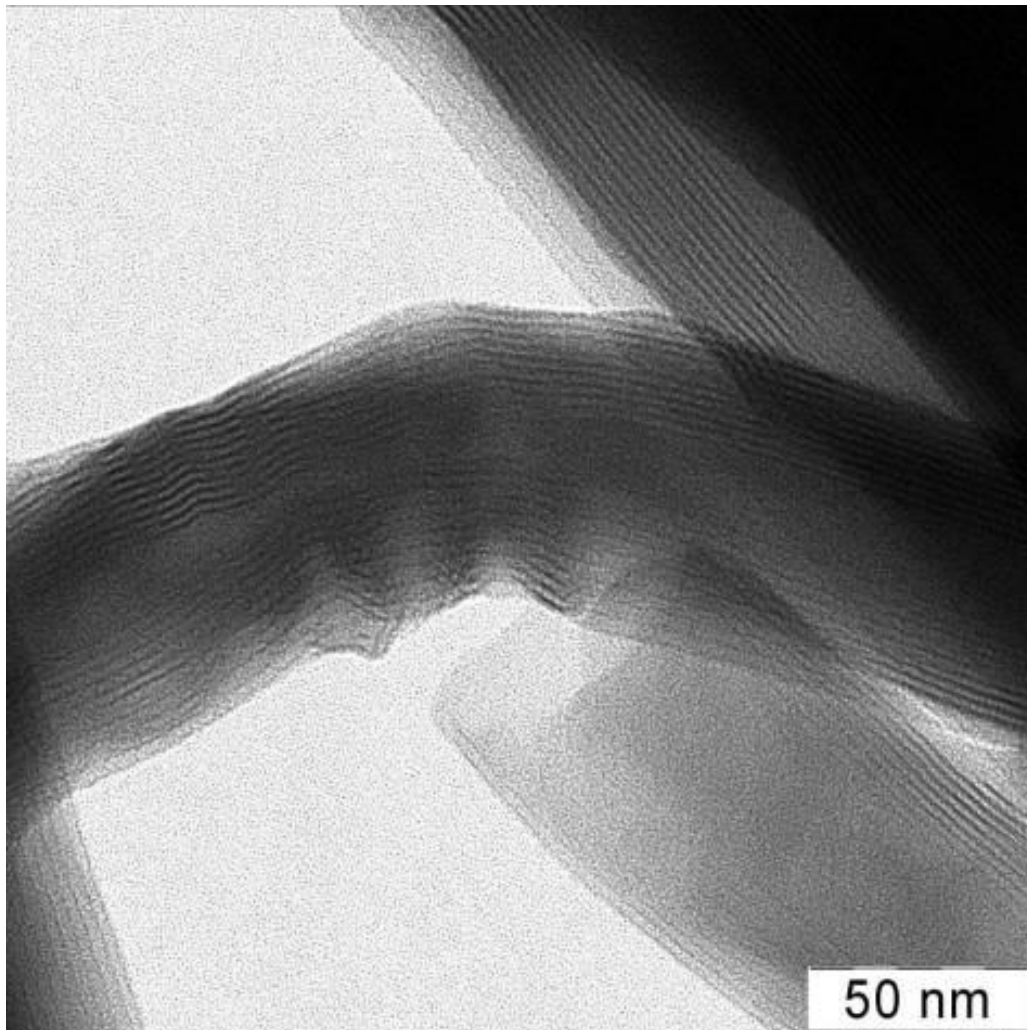
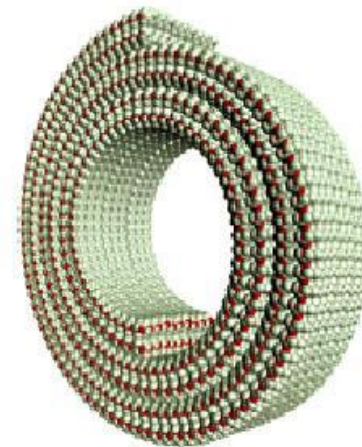
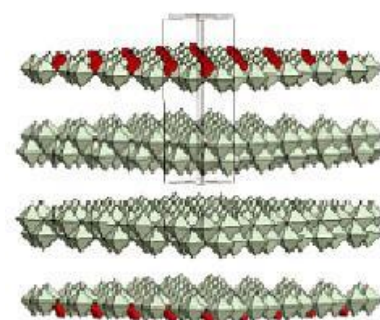
# Ванадий (V) в растворах



# Нитевидные кристаллы

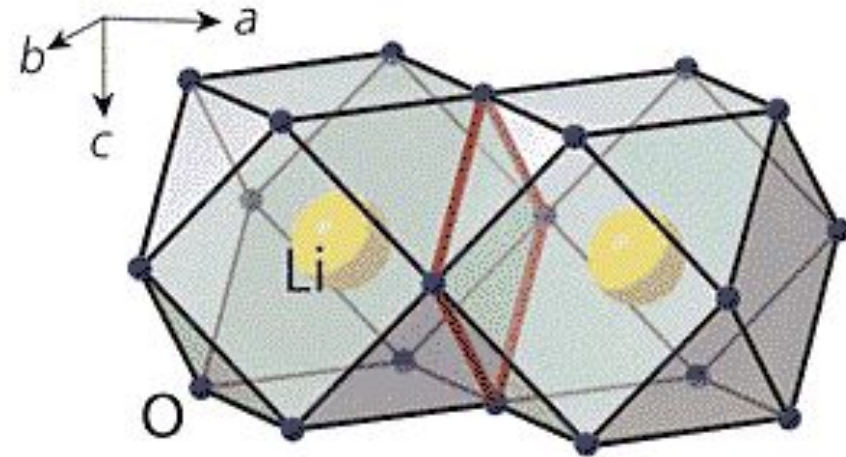
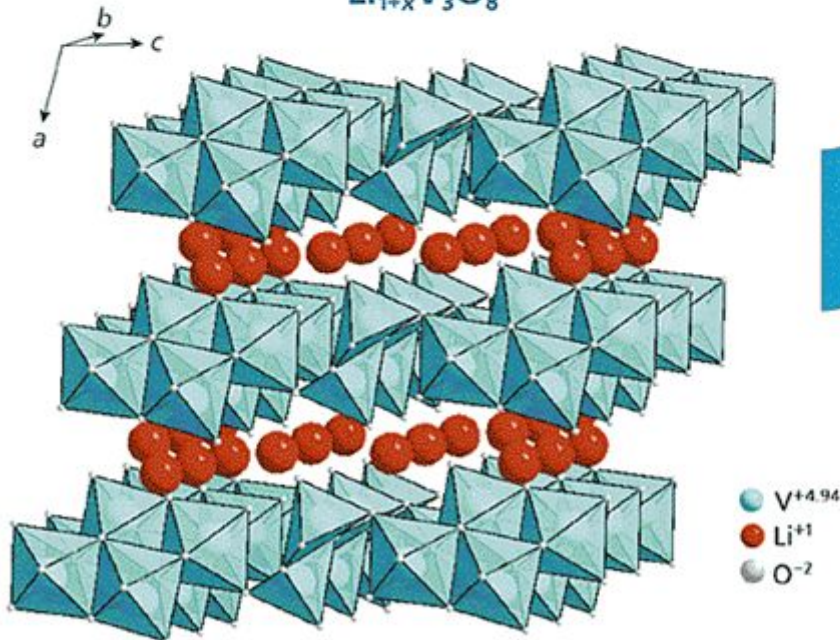
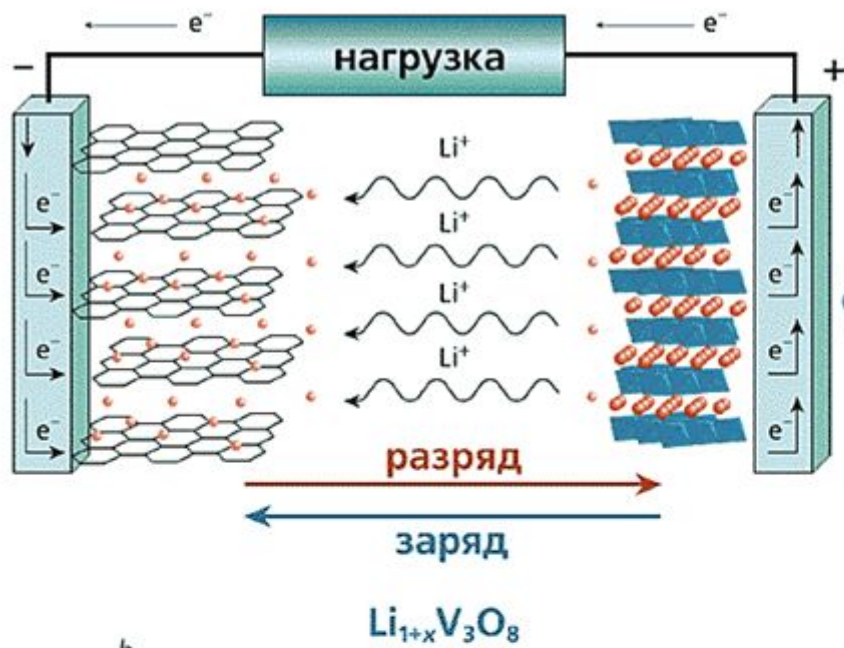


# Нанотрубки





# Аккумулятор



- Системы с высоким потенциалом полуреакции
- Высокая емкость
- Высокая площадь поверхности для быстрой перезарядки
- Сохранение свойств при циклировании
- Малая токсичность и невысокая стоимость
- Удобная морфология, позволяющая изготавливать электроды различной формы

# Заключение

1. Максимальная степень окисления V, Nb, Ta +5, однако в таких соединениях велик вклад ковалентной связи
2. Для ванадия характерно образование оксо-анионов и изополикислот
3. Химическая активность элементов в форме металлов низка, оксиды  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  инертны
4. Nb и Ta – элементы – близнецы, для V характерны окислительно-восстановительные реакции и слабо выраженные кислотные свойства высшего оксида
5. Использование V, Nb, Ta – металлургия, V – катализ и химические источники тока
6. Биологическая роль V – фиксация азота растениями, для человека соединения ванадия токсичны.