

2Л12. Химия элементов V-Б группы.

	V	Nb	Ta
N пп	23	41	73
элек. строение	$3d^3 4s^2$	$4d^4 5s^1$	$4f^{14} 5d^3 6s^1$
r_M , пм	132,1	142,9	143
rM^V , пм	59	69	64
rM^{IV} , пм	61	74	68
rM^{III} , пм	65	-	72
rM^{II} , пм	72	-	-
$T_{пл.}$, °C	1915	2468	2980
$T_{кип.}$, °C	3350	4758	5534
$\Delta H_{пл.}$, кДж/моль	17,5	26,8	24,7
$\Delta H_{исп.}$, кДж/моль	459,7	680,2	758,2
$\Delta H_{ат.}$, кДж/моль	510(29)	724	782(6)
$d(20^\circ)$, г/см ³	6,11	8,57	16,65
$\rho(20^\circ)$, мом•см ⁻¹	~25	12,5	~12,4

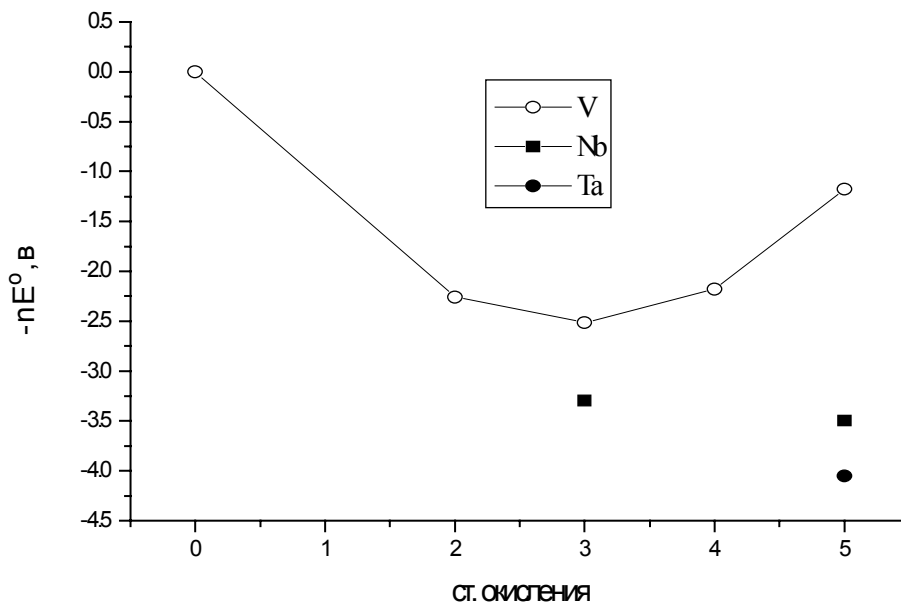
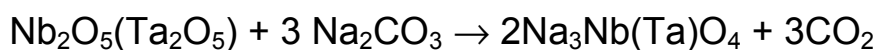
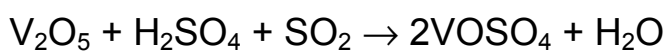
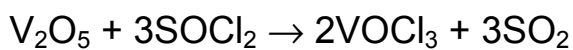
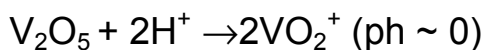
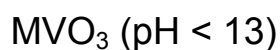
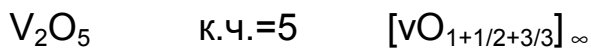
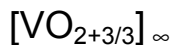
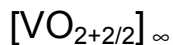
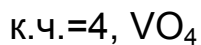
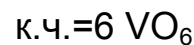
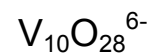
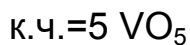
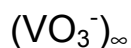
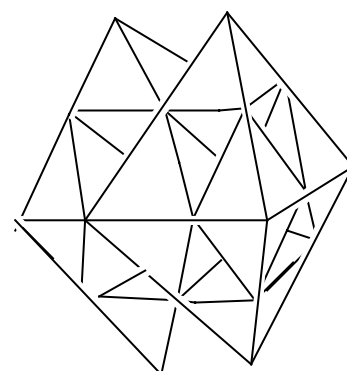
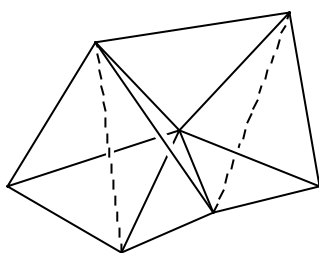
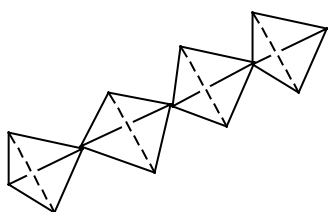
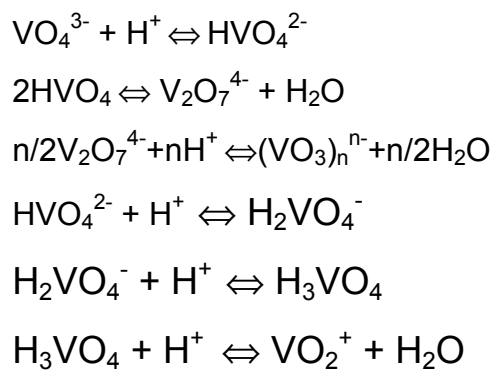
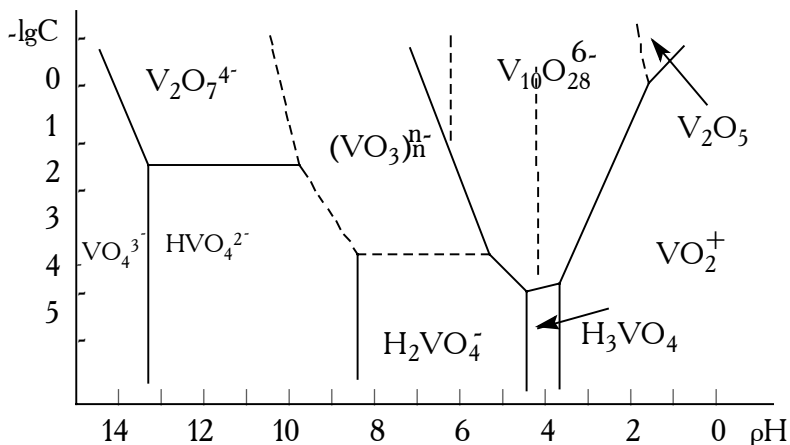
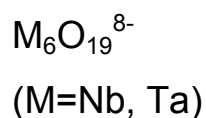
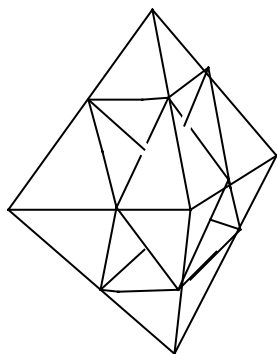


Рис.1. Диаграмма Фроста для V, Nb, Ta.





Галогениды V, Nb, Ta.

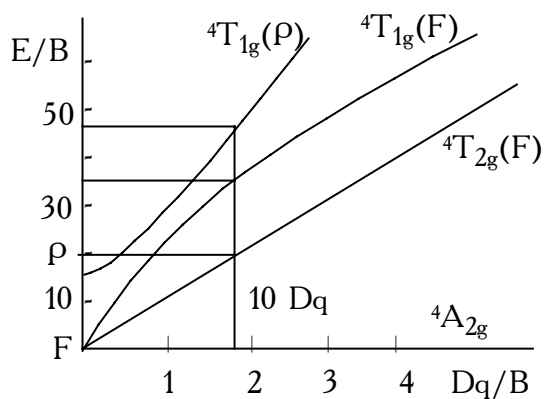
VF ₅ , темн., T _{пл.} = 19,5 °C, T _{кип.} = 48,3	NbF ₅ , белый, T _{пл.} = 79, T _{кип.} = 234	TaF ₅ , белый, T _{пл.} = 97, T _{пл.} = 229
-	NbCl ₅ , золотистый, T _{пл.} = 203, T _{кип.} = 247	TaCl ₅ , белый, T _{пл.} = 210, T _{кип.} = 233
-	NbBr ₅ , оранжевый, T _{пл.} = 254, T _{кип.} = 360	TaBr ₅ , желтый, T _{пл.} = 280, T _{кип.} = 345
-	-	TaF ₅ , черный, T _{пл.} = 496, T _{кип.} = 543
VF ₄ , зеленый, субл. >150	NbF ₄ , черный, субл. >360	-
VCl ₄ , корич.-красный, T _{пл.} = -26, T _{кип.} = 148	NbCl ₄ , черно- фиолетовый	TaCl ₄ , черный
VBr ₄ , темно-коричневый	NbBr ₄ , темно- коричневый	TaBr ₄ , черный
VF ₃ , золотисто-зеленый, T _{пл.} = 800	-	-
VCl ₃ , фиолетовый	-	-

Спектральные характеристики V(II) - d³.

Соединение	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\nu_3, \text{см}^{-1}$	10 Dq, см^{-1}	B	$\mu, \text{м.Б.}$
[V(H ₂ O) ₆]SO ₄	12 100	18 000	28 000	12 100	650	3,85
K ₄ [VCl ₆]	7 200	12 000	19 000	7 200	800	3,72
[V(en) ₃]Br ₂	15 500	21 400	(32 000)	15 500	581	3,75
K ₄ [V(CN) ₆]	22 300	27 700	(36 700)	22 300	484	3,78
[V(NH ₃) ₆]Br ₂	14 800	21 200	(32 000)	14 800	660	3,74

Рис.2. Диаграмма Оргела (d^3 , октаэдр).

Переходы.



$$\nu_1 = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g} (=10 Dq)$$

$$\nu_2 = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$$

$$\nu_3 = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$$

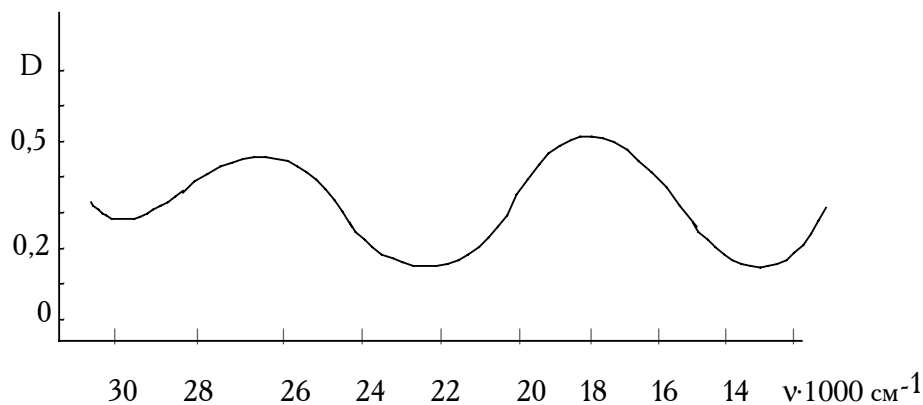


Рис.3. Электронный спектр V(II) $C = 10^{-2}$ М в водном растворе.

Спектральные характеристики V(III) - d^2 /

Соединение	окраска	ν_1, cm^{-1}	ν_2, cm^{-1}	$10 Dq$	B	$\mu, \text{м.Б}$
$(\text{NH}_4)\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	голубая	17 800	25 700	19 200	620	2,81
$\text{VCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_3$	зеленая	14 400	21 400	15 500	540	2,79
$\text{VCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$	оранжевая	13 300	19 900	14 000	553	2,82
K_3VF_6	зеленая	14 800	23 250	16 100	649	2,78
$(\text{PyH})_3\text{VCl}_6$	фиолетово-розовый	16 650	18 350	12 680	513	2,74

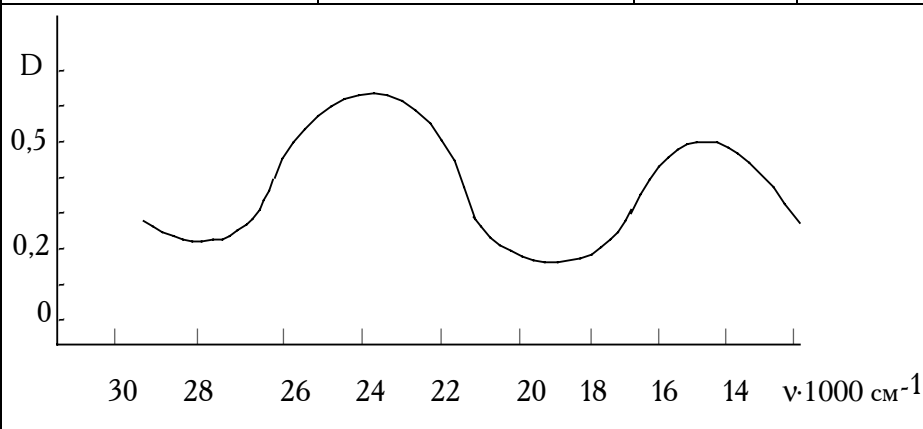
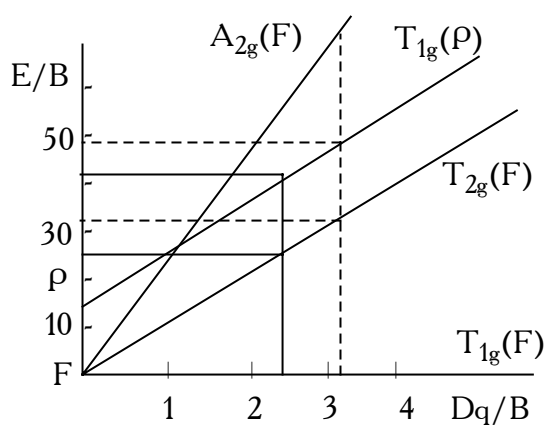


Рис.4. Электронный спектр V(III) в водном растворе $C = 10^{-2}$ М.

Рис.5. Диаграмма Оргела (d^2 , октаэдр) Спектральные переходы.



$$\nu_1 = {}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$$

$$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$$

$$\nu_3 = {}^3T_{1g}(F) \rightarrow A_{2g}(F)$$

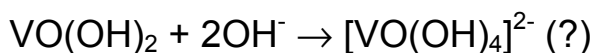
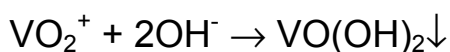
Свойства оксогалогенидов.

Степень окисления	F	Cl	Br	I
V	VOF ₃ , золт., T _{пл.} =300, T _{кип.} =480	VOCl ₃ , желт., T _{пл.} =-77, T _{кип.} = 127	VOBr ₃ , темн.	-
	VO ₂ F, кор. NbO ₂ F, белый	VO ₂ Cl, оранж. NbOCl ₃ , белый TaOCl ₃ , белый NbO ₂ Cl, белый TaO ₂ Cl, белый	- NbOBr ₃ ,зел.- коричневый TaOBr ₃	- NbOI ₃ , черный NbO ₂ I
IV	VOF ₂ , зеленый	VOCl ₂ ,зелен. NbOCl ₂ ,черн. TaOCl ₂ , темн.	VOBr ₂ ,раз. 186	-
III		VOCl,зел.-кор.		

Степень окисления +4. VO²⁺ к.ч. = 5 (6).

d^1 VOSO₄•5H₂O к.ч.=6: 4 H₂O; O (V=O); O (SO₄)

VOCl₂•nH₂O n=1, 4.



Литература.

1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр. 512-520.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, ч.3, стр. 218-227, 343-355
3. Б.В.Некрасов, “Основы общей химии”, М., “Химия”, 1974, т.2, стр. 478-491.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, “Неорганическая химия”, М., МГУ, 1994, ч.2, стр.116-145.

Дополнительная литература.

1. “Ниобий и тантал”, (под. ред. О.П.Колчина), М., “И.Л.”, 1960