

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИЯТШ

_____ О.Ю. Долматов
« __ » _____ 2022 г.

ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ ВАНАДИЯ

Методические указания к выполнению лабораторной работы
по курсу «Химия редких элементов» для студентов,
обучающихся по специальности 18.05.02 «Химическая технология
материалов современной энергетики»

Составители Г.Н. Амелина, И.И. Жерин

Издательство
Томского политехнического университета
2022

УДК 000000
ББК 00000
М00

Частные реакции ванадия: методические указания к М00 выполнению лабораторных работ по курсу «Химия редких элементов» для студентов III курса, обучающихся по специальности 18.05.02 «Химическая технология материалов современной энергетики». / сост.: Г.Н. Амелина, И.И. Жерин; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – 23 с.

УДК
ББК

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром ОЯТЦ ИЯТШ
Протокол №__ от «__» _____ 20__ г.

Председатель
учебно-методической комиссии ОЯТЦ _____

Рецензент
Кандидат химических наук
доцент кафедры ХТРЭ ФТИ
В.В. Шагалов

© Составление. ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2022
© Амелина Г.Н., Жерин И.И., составление, 2022

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

1.1. История открытия

В 1801 г. А.М. Дель Рио обнаружил в минерале галенит неизвестный элемент и назвал его эритронием, но вскоре отказался от своего открытия. В 1830 г. Н. Сефстрём вновь обнаружил этот элемент и назвал его ванадием (в честь скандинавской богини красоты Ванадис), а в 1831 г. Ф. Вёллер доказал тождество ванадия и эритрония. Хрупкий металлический порошок ванадия впервые получил Г. Роско в 1869 г. Ковкий ванадий удалось получить Д. Мардену и М. Ричу только в 1927 г.

Ванадий относится к рассеянным элементам и в природе в свободном виде не встречается. Содержание его в земной коре $1,6 \cdot 10^{-2}$ % масс., в воде океанов $3 \cdot 10^{-7}$ %. Ванадий содержится в титаномагнетитовых и осадочных железных рудах в виде примеси с содержанием пентаоксида ванадия (V_2O_5) до 1 %, также в минералах - роскоэлите, патроните (до 29%), деклуазите (до 23%), карнотите (до 21%), ванадините (до 19%). Также содержится в нефти, битуме, углях и в морской воде. В свободном виде не встречается.

90 % мировых запасов ванадия приходится на Россию, ЮАР, Венесуэлу, США, Китай. В России ванадий добывается в основном на месторождении Качканарской группы Урала. Основными предприятиями, выпускающими ванадиевую продукцию в виде шлака, в России являются Нижнетагильский металлургический комбинат (г. Нижний Тагил, Свердловской области) и Чусовской металлургический завод (ЧМЗ) (г. Чусовой, Пермского края.). Передел шлаков с получением V_2O_5 и феррованадия осуществляется на ЧМЗ и АО «Тулачермет» (г. Тула).

Природный ванадий состоит из двух изотопов: слаборадиоактивного ^{50}V (изотопная распространённость 0,250 %, $T_{1/2}=1,5 \cdot 10^{17}$ лет) и стабильного ^{51}V (99,750 %). Известны также 24 искусственных радиоактивных изотопа ванадия с массовым числом от 40 до 65, из них наиболее стабильны ^{49}V ($T_{1/2}=337$ дней) и ^{48}V ($T_{1/2}=15,974$ дня).

1.2. Получение и применение ванадия

Ванадий извлекают попутно при производстве алюминия, титана, урана и других элементов. Ванадийсодержащие железорудные концентраты вначале проходят доменную плавку, а затем в конверторах ванадий из чугуна переводят в шлак, из которого гидрометаллургическим путем получают пентаоксид ванадия (V_2O_5). Он служит

сырьем для производства всех соединений ванадия, феррованадия, ванадиевых катализаторов, люминофоров и металлического ванадия.

Ванадий металлический можно получить кальцийтермическим или алюминотермическим способами. Для получения ванадия высокой чистоты используют термическое разложение иодида ванадия (VI_3) на вольфрамовой проволоке.

Чистый металлический ванадий используют в атомной энергетике (оболочки для тепловыделяющих элементов, трубы) и в производстве электронных приборов.

Применять ванадий в металлургии в качестве легирующих добавок стали еще в конце девятнадцатого столетия. Возможность использования самого металла и сплавов на его основе появилась значительно позднее – после освоения производства чистого металла. Наиболее потребляемыми видами продукции являются V_2O_5 и феррованадий 80 % (FeV 80 %).

До 87 % ванадия используют в черной металлургии как эффективную легирующую добавку при производстве сталей различного сортамента. Примерно 8 % применяют в цветной металлургии в виде алюминий-ванадиевых сплавов для легирования конструкционных материалов на основе титана, применяемых в авиастроении и космической технике.

V_2O_5 применяется в химической промышленности – для производства аккумуляторных батарей, как катализатор при контактном способе производства H_2SO_4 и при синтезе органических веществ (ацетальдегида и уксусной кислоты, бензальдегида и бензойной кислоты).

Текстильная промышленность применяет ванадаты в качестве протрав при крашении хлопчатобумажных тканей. В медицине применение ванадия основано на окислительных и антисептических свойствах его соединений. Соединения ванадия широко используются в стекольной и керамической промышленности благодаря их разнообразной окраске.

Ванадаты элементов I–III групп используются для получения люминофоров с белым свечением и со свечением в любом диапазоне видимого света, для применения в ртутных лампах высокого и низкого давления.

В сельском хозяйстве растворимые соли мышьяковисто-ванадиевой кислоты используют в качестве фунгицидов и инсектицидов.

Одним из наиболее привлекательных конструкционных материалов для термоядерных реакторов является сплав V-Cr-Ti, содержащий 4-6 % хрома и 4-10 % титана. Интерес к ванадиевым сплавам обусловлен их относительно лучшими активационными характеристиками: низким уровнем наведенной активности, остаточного энерговыделения, существенно меньшей мощностью контактной дозы, высокой технологичностью при промышленной обработке.

1.3. Действие на организм человека

Соединения ванадия токсичны. Они могут поражать органы дыхания, пищеварения, систему кровообращения и нервную систему, а также вызывать воспалительные и аллергические заболевания кожи.

Смертельная доза V_2O_5 для крыс 10 мг. Смертельная доза V_2O_5 для человека примерно 1 г. Яд общетоксического действия, влияет на ЦНС, канцерогенен, мутагенен, раздражитель. ПДК в воздухе рабочей зоны составляет $0,5 \text{ мг/м}^3$, что в два раза меньше ПДК хлора. При вдыхании вызывает раздражение дыхательной системы, при долгом контакте вызывает патологические изменения в организме.

В тоже время соединения ванадия обеспечивают достаточно широкий спектр физиологических функций организма человека и животных. Дефицит ванадия приводит к нарушениям функций таких жизненно важных ферментных систем, как АТФ-азы, протеинкиназы, рибонуклеазы и фосфатазы, регуляции функций щитовидной железы, метаболизма глюкозы и липидов и др. Это свидетельствует об антидиабетической и антиканцерогенной активности ванадия. Данные свойства характеризуют ванадий как элемент с большой перспективой использования в составе биологически активных пищевых добавок и фармакологических препаратов при профилактике и терапии таких социально значимых заболеваний, как сахарный диабет и злокачественные новообразования.

В организме среднего человека (масса тела 70 кг) содержится 0,11 мг ванадия. В организм человека ванадий поступает с пищей и водой. Содержание ванадия в пищевых продуктах варьирует в диапазоне от 1 до 30 мкг/кг. Концентрации ванадия в интервале от 1 до 5 мкг/кг обнаружены в растительных маслах, фруктах и овощах. Цельные зерна злаковых культур, продукты моря, мясо и молоко содержат ванадий в диапазоне от 5 до 30 мкг/кг. Ванадий содержится также в фасоли, горохе, моркови, свекле, грибах, вишне и землянике и многих других продуктах. Морская рыба содержит больше ванадия, чем пресноводная. Основные формы ванадия в составе пищевых продуктов

– ванадилы и ванадаты. Среднее суточное потребление ванадия оценивается в настоящее время в 10-20 мкг.

2. СВОЙСТВА ВАНАДИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

2.1. Физическо-химические свойства ванадия

Компактный ванадий – бледно-серого («стального») цвета, порошкообразный – серого цвета. Некоторые свойства ванадия приведены в таблице 1.

Таблица 1

Некоторые свойства ванадия

Порядковый номер	23
Атомная масса	50,942
Атомный объем, см ³ /г атом	9,1
Ионный радиус V ⁵⁺ , Å	0,4
Изотопы (природные)	50; 51
Плотность, г/см ³	6,11
Температура плавления, °С	1900±25
Температура кипения, °С	3000
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	456
Удельное сопротивление, Ом·см	26·10 ⁻⁶

Чистый ванадий, не содержащий нитрида и карбида, пластичен. Он поддается шлифованию и полировке, его можно легко протягивать в проволоку, прокатывать в листы и тонкую фольгу при обычной температуре. Металл, содержащий нитриды и карбиды, тверд и хрупок.

Электронная конфигурация ванадия следующая: 1s²; 2s²; 2p⁶; 3s²; 3p⁶; 3d³; 4s², т.е. ванадий находится в начале ряда с законченной 18-электронной оболочкой. Последнее обстоятельство обуславливает высокую химическую активность ванадия.

В виде порошка ванадий при нагревании энергично соединяется с кислородом, серой и хлором. Компактный металл при обычной температуре даже во влажном воздухе остается блестящим. При нагревании в воздухе или кислороде компактный металл сначала темнеет, а затем изменяет цвет, покрывается оксидами различных степеней окисления и, наконец, сгорает до V₂O₅. При нагревании в атмосфере водорода ванадий поглощает его, в атмосфере азота образует нитриды. В избытке хлора сгорает до тетрахлорида.

В компактном состоянии ванадий исключительно устойчив к действию различных реагентов. Ванадий не разлагает воду;

растворяется только в плавиковой и горячей серной кислоте, а также в кислотах, являющихся сильными окислителями: HNO_3 , «царская водка». Растворы щелочей на ванадий не действуют. Расплавленные щелочи в присутствии воздуха окисляют ванадий с образованием солей ванадиевой кислоты.

Высокая реакционная способность ванадия обуславливает сложность его химического поведения, большую рассеянность в природе, включая растительный и животный мир, трудности отделения ванадия от сопутствующих элементов.

2.2. СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ

Ванадий относится к V группе периодической системы. В соединениях он проявляет переменную валентность от 2+ до 5+. Соединения двух- и трехвалентного ванадия неустойчивы и являются сильными восстановителями.

Наибольшее практическое значение имеют производные пятивалентного ванадия. Сравнительно устойчивы соединения четырехвалентного ванадия. Характерен легкий переход от валентности V^{5+} к валентности V^{4+} и обратно. Нормальный электродный потенциал системы $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+} = +1,01 \text{ В}$.

Соединения с кислородом

Получены четыре оксида ванадия: монооксид VO (или V_2O_2), полуторный оксид V_2O_3 , диоксид VO_2 (или диоксид диванадия V_2O_4) и пентаоксид V_2O_5 . В литературе описан ряд промежуточных оксидов с валентностью ванадия между IV и V.

Некоторые свойства оксидов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Некоторые свойства оксидов ванадия

Формула	Цвет	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Теплота образования, кДж/моль
VO	черный	5,23-5,76	1830	443,8±25,1
V_2O_3	черный	4,84	2000	1256,0±37,7
VO_2	темно-синий	4,26	1967	715,9±8,4
V_2O_5	красно-желтый	3,32	675	1561,7±8,4

Оксиды VO и V₂O₃ имеют основной характер, VO₂ является амфотерным, V₂O₅ имеет явно выраженный кислотный характер, основные свойства проявляются в незначительной степени.

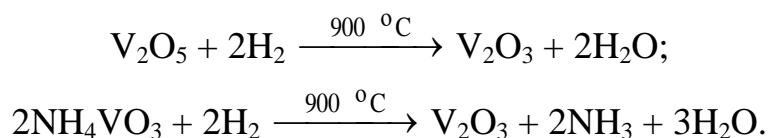
Моноксид ванадия VO может быть получен нагреванием оксихлорида ванадия (III) VOCl при красном калении в токе водорода или нагреванием стехиометрических количеств V₂O₃ и порошка V:



Внешне похож на металл. Не растворяется в воде. В атмосфере хлора сгорает в VOCl₃. В разбавленных кислотах растворяется с образованием солей двухвалентного ванадия, которые неустойчивы, так как очень легко окисляются. Растворы солей двухвалентного ванадия окрашены в фиолетовый цвет.

При действии щелочей на растворы солей двухвалентного ванадия выпадает буро-коричневый гидрат закиси V(OH)₂, быстро окисляющийся до серо-зеленого гидрата V(OH)₃. Двухвалентный ванадий входит в состав различных и комплексных солей. Например: (NH₄)₂SO₄·VSO₄·6H₂O.

Полуторный оксид ванадия V₂O₃ получается нагреванием V₂O₅ или метаванадата аммония в атмосфере водорода при 900 °С:



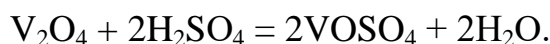
В отсутствие воздуха устойчив вплоть до температуры белого каления, однако на воздухе постепенно окисляется, переходя в индигово-синие кристаллы VO₂. При нагревании на воздухе, как и все низшие оксиды ванадия, окисляется до V₂O₅.

Имеет основной характер. В воде, растворах щелочей, кислотах (за исключением HNO₃ и HF) не растворяется. Кислые растворы соединений ванадия (III) зеленого цвета. Раствор аммиака, добавленный к кислым водным растворам V₂O₃, выделяет зеленый осадок гидроксида ванадия V(OH)₃, который по мере окисления изменяет цвет до коричневого.

Соединения трехвалентного ванадия более устойчивы, чем двухвалентного. Примером солей трехвалентного ванадия могут служить двойные сульфаты – ванадиево-калиевые квасцы K₂SO₄·V₂(SO₄)₃·24H₂O или ванадиево-цезиевые квасцы CsSO₄·V₂(SO₄)₃·24H₂O.

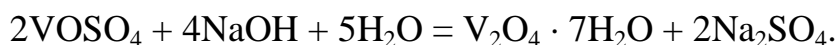
Диоксид ванадия VO_2 (V_2O_4) получается при слабом нагревании V_2O_5 с углем, сплавлением V_2O_5 с щавелевой кислотой, медленным окислением на воздухе V_2O_3 . Цвет V_2O_4 зависит от способа получения и изменяется от голубого до почти черного.

V_2O_4 амфотерен. При растворении диоксида и его гидратов в неокисляющих кислотах получаются синие растворы солей ванадия или диванадила::

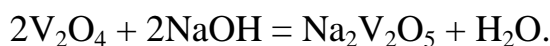


Радикал VO^{2+} называется ванадилем. Его димер $V_2O_2^{4+}$ называют диванадилем. Растворы солей ванадила получаются восстановлением растворов V_2O_5 в H_2SO_4 амальгаммой висмута, азотистой кислотой, диоксидом серы и некоторыми органическими веществами. Выделенные из раствора гидратированные соли ванадила синие, безводные соли – зеленые или бурые.

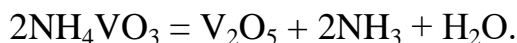
При действии щелочей на растворы ванадила выпадает грязновато-серый гидрат $V_2O_4 \cdot 7H_2O$



При растворении V_2O_4 в щелочах образуются растворы солей поливанадистой кислоты $H_2V_4O_5$, которая в свободном состоянии не получена. Соли поливанадистой кислоты называются ванадисто-кислыми или гипованадистыми солями.



Пентаоксид ванадия V_2O_5 – наиболее важное из всех соединений ванадия, является исходным веществом для получения многих соединений ванадия. Получается нагреванием метаванадата аммония на воздухе:



Получают также гидролизом $VOCl_3$ и других соединений V(V) с последующим обезвоживанием гидрата $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Нагревание на воздухе или в кислороде порошкообразного ванадия, низших его оксидов и карбида тоже ведет к получению V_2O_5 , хотя реакция обычно не протекает полностью.

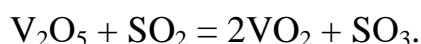
V_2O_5 бывает двух модификаций – аморфной и кристаллической. Аморфная – красный, оранжевый или желтый порошок, кристаллическая – красного цвета. Аморфный V_2O_5 получается при разложении метаванадата аммония. Превращение аморфного V_2O_5 в кристалли-

ческую модификацию осуществляется нагреванием до плавления с последующим охлаждением.

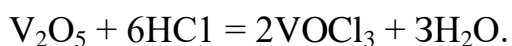
Плавление пентаоксида ванадия сопровождается выделением кислорода, причем наличие соединений щелочных металлов способствует разложению.

Вещество негигроскопично. Растворимость в воде невелика: 0,005–0,07 % при 25 °С. Водные растворы V_2O_5 имеют кислую реакцию. Реагируя со щелочами, дают соли. В зависимости от кислотности раствора выделяющаяся в осадок гидратированный V_2O_5 имеет состав $V_2O_5 \cdot 3H_2O$, $V_2O_5 \cdot 2H_2O$ и $V_2O_5 \cdot H_2O$, что соответствует орто-, пиро- и метаванадиевым кислотам. При добавлении минеральных кислот к растворам ванадатов постепенно изменяется состав ионов, содержащих ванадий. В конечном счете из раствора выпадает красновато-коричневый студенистый осадок гидратированного пентаоксида $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Гидратированный пентаоксид очень легко образует коллоидные растворы.

Пентаоксид ванадия и его растворы в кислой среде в ряде случаев являются окисляющими агентами. Степень восстановления ванадия зависит от природы восстановителя, его концентрации и других условий. Так, SO_2 в отсутствие влаги восстанавливает V_2O_5 до VO_2 :



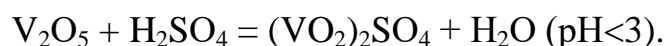
Нагревание значительно ускоряет реакцию. Эта реакция вместе со способностью диоксида ванадия окисляться кислородом до V_2O_5 лежит в основе действия ванадиевых катализаторов в производстве H_2SO_4 . Сухой хлористый водород в присутствии водоотнимающего вещества образует оксохлорид $VOCl_3$:



Концентрированная соляная кислота при нагревании растворяет V_2O_5 с выделением хлора:



При растворении V_2O_5 в серной кислоте образуется сульфат диоксованадия(V)



В водных растворах солей, подкисленных серной кислотой, ванадий легко восстанавливается амальгамой висмута до V(IV), магнием – до V(III) и цинковой амальгамой – до V(II). Методы восстановления, сопровождаемые последующим титрованием

восстановленных растворов ванадия раствором KMnO_4 , лежат в основе количественного определения ванадия.

Ванадаты

Соли, в состав которых в качестве кислотной части входит в химически связанном состоянии V_2O_5 , очень многочисленны. Они носят название ванадиевоокислых солей или ванадатов и подразделяются на несколько типов. Наиболее обычны три типа ванадатов:

ортованадаты $3\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ (Me_3VO_4);

пированадаты $2\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{Me}_4\text{V}_2\text{O}_7$);

метаванадаты $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ (MeVO_3),

(где Me – ион одновалентного металла). Некоторые из солей имеют в своем составе сверх того некоторое число молекул воды.

Кроме указанных выше типов солей, при $\text{pH}=1,7-2,3$ существует обширный класс ванадиевых солей, называемых поливанадатами. В поливанадатах отношение числа молекул пентаоксида ванадия к числу основного окисла выше, чем в метаванадатах. Примером являются гексаванадаты – соли гексаванадиевой кислоты $\text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17}$. Соотношение различных форм ванадия(V) в зависимости от pH и концентрации ванадия показано на рис. 1.

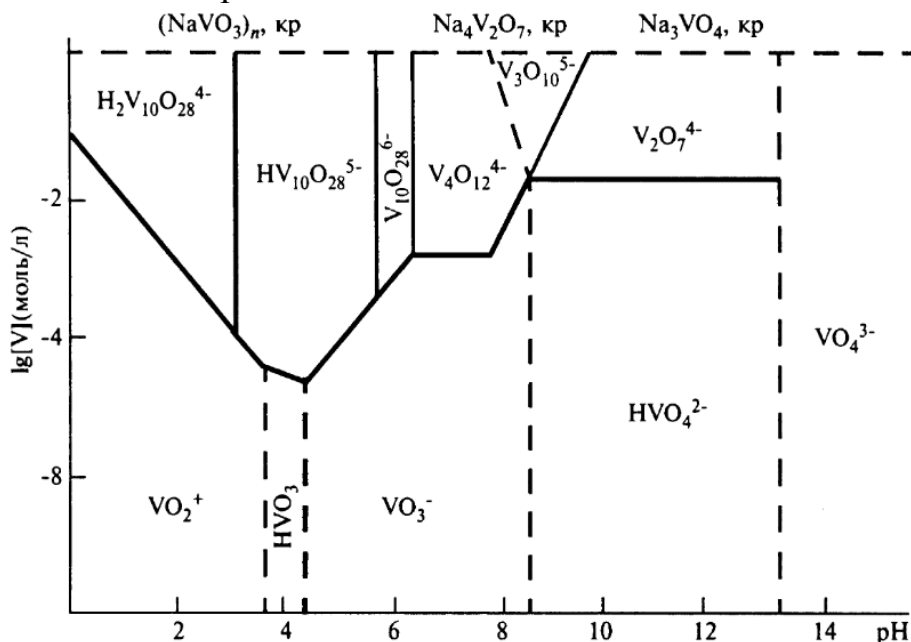
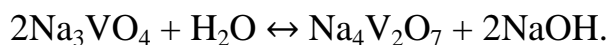
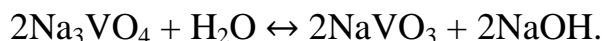


Рис. 1 Соотношение различных форм ванадия(V) в зависимости от pH и концентрации ванадия

В растворах наиболее устойчивы метаванадаты, наименее устойчивы ортованадаты, которые быстро гидролитически разлагаются водой даже на холоду, переходя в пиросоли:



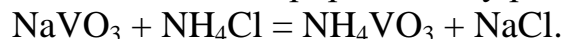
При кипячении раствора пиросоли переходят в метасоли:



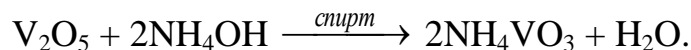
Реакции обратимы: связывание образующейся щелочи сдвигает равновесие в сторону образования метасолей.

Практически наиболее важными являются: метаванадаты аммония, натрия, кальция, железа; ортованадаты натрия, кальция, железа, свинца.

Метаванадат аммония NH_4VO_3 получают добавлением большого избытка хлорида аммония к концентрированному раствору NaVO_3 :



NH_4VO_3 можно получить также растворением V_2O_5 в избытке NH_4OH с последующим добавлением спирта (NH_4VO_3 в спирте не растворяется):



Растворимость NH_4VO_3 в 100 мл воды при 12,5 °С – 0,44 г. Выделение ванадия из растворов в составе метаванадата аммония дает возможность отделить его от большинства примесей, которые остаются в растворе.

Метаванадат натрия NaVO_3 получается растворением V_2O_5 в водном растворе Na_2CO_3 или NaOH . Соль содержит две молекулы воды. Безводный NaVO_3 получается обжигом V_2O_5 (или другого продукта, содержащего V_2O_5) с NaCl в присутствии воздуха.

Метаванадат кальция $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получают кипячением раствора, содержащего NH_4VO_3 и CaCl_2 . Соль лимонно-желтого цвета, растворимость в воде 0,0091 и 0,125 моль/л при 20 °С и 70 °С соответственно. Для нее характерно образование пересыщенных растворов, из которых ее можно выделить высаливанием спиртом.

На практике ванадий осаждают в виде ортованадата кальция $3\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, добавляя избыток известкового молока или твердого оксида кальция.

Метаванадат закиси железа $\text{Fe}(\text{VO}_3)_2$ получают действием соли закиси железа на раствор метаванадата калия. Легко растворяется в HCl , мало – в воде и растворах NaCl . Растворимость в воде – 1,8 г в 100 мл при 100 °С.

Пероксосоединения ванадия(V). При действии H_2O_2 на растворы метаванадатов щелочных металлов в зависимости от среды (щелочной,

нейтральной или кислой) образуются пероксосоединения ванадия(V) различного состава.

В щелочной среде: $[V(O_2)_4]^{3-}$ Сине-фиолетовый цвет

В нейтральной среде: $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$ Желтый цвет

В кислой среде: $[VO(O_2)]^-$ Красный цвет

На рис. 2 представлена схема взаимопревращений пероксосоединений ванадия(V).

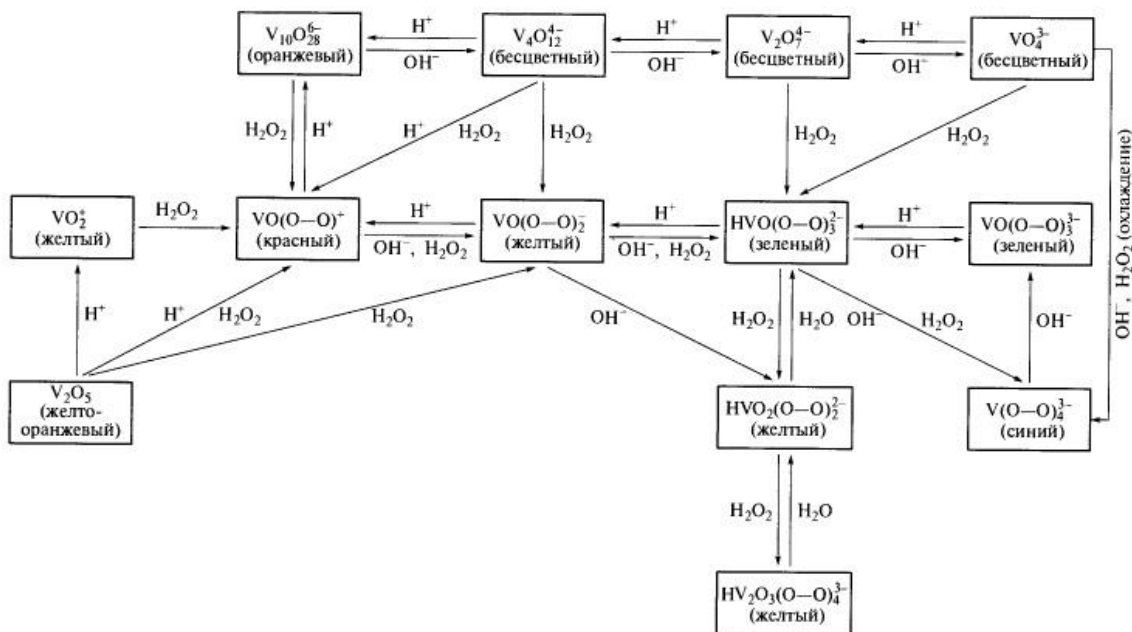


Рис. 2 Схема взаимопревращений пероксосоединений ванадия(V)

Ортованадаты Na_3VO_4 , K_3VO_4 и др. можно получить, сплавляя V_2O_5 с карбонатом или гидроксидом металла. Из них только соли натрия и калия хорошо растворимы в воде.

При сливании растворов солей Fe(III) и солей с ванадат-ионом образуется желтый осадок ортованадата железа (III) $FeVO_4$. Эта соль всегда содержит воду. Безводный ортованадат железа может быть получен при обработке синего раствора сульфата ванадила $V_2O_2(SO_4)_2$ раствором железоаммонийных квасцов. После нейтрализации аммиаком выпадают осадки гидратного типа, имеющие весьма различный состав и окраску. Растворимость $FeVO_4$, прокаленной при $750\text{ }^\circ\text{C}$ примерно 1,5 г. в 100 мл воды при $100\text{ }^\circ\text{C}$. Образование солей железа используется иногда для выделения ванадия из растворов.

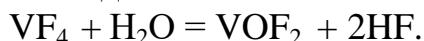
Соединения ванадия с галогенами

Фториды

С фтором ванадий образует соединения VF_3 , VF_4 , VF_5 , оксифториды VOF_2 и VOF_3 , двойные фториды $\text{Va}[\text{VF}_6]_2$ и двойные оксифториды $\text{K}_2[\text{VOF}_4]$.

Трифторид ванадия VF_3 получается взаимодействием фтористого водорода с VCl_3 при температуре темно-красного каления. Если упаривать раствор V_2O_3 во фтористоводородной кислоте, выделяется $\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Тетрафторид ванадия VF_4 получается взаимодействием сухого фтороводорода с VCl_4 . Соль представляет собой коричнево-желтый порошок, легко разлагаемый водой:



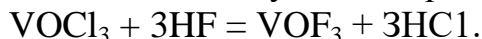
Выше 325°C диспропорционирует:



Оксидифторид ванадия VOF_2 – желтое вещество. Получается как продукт гидролиза VF_4 .

Пентафторид ванадия VF_5 – единственное соединение, в котором на 1 атом V приходится 5 атомов Hal. Очень склонен к гидролизу: продукт гидролиза – гидратированный V_2O_5 .

Окситрифторид ванадия VOF_3 получают по реакции:



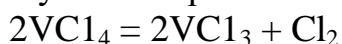
VOF_3 – бледно-желтое кристаллическое вещество, чрезвычайно гигроскопическое, образует ряд двойных солей, например $3\text{KF} \cdot 2\text{VOF}_3$, $2\text{KF} \cdot \text{VOF}_3$.

Хлориды

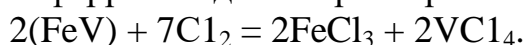
Для ванадия известны хлориды VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 , а также оксохлориды VOCl , VOCl_3 .

Дихлорид VCl_2 получают совместным пропусканием паров VCl_4 и H_2 через стеклянную трубку, нагретую до темно-красного каления, или действием газообразного HCl на феррованадий. VCl_2 – сильный восстановитель: обесцвечивает лакмус, выделяет металлы из растворов солей золота, серебра, платины и т.д. Образует комплексные соединений или двойные соли с щелочными металлами KVC1_3 , $\text{K}_2\text{VC1}_4$ (кроме натрия).

Трихлорид VCl_3 легко получается при небольшом нагревании $VC1_4$:



или хлорированием феррованадия хлором при 250–300 °С:

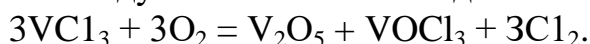


Фиолетово-красные кристаллы $VC1_3$ хорошо растворяются в воде. При этом быстро гидролизуются, образуя оксидхлорид $VOCl_2$, окрашивающий раствор в синий цвет.

При нагревании в вакууме или в токе азота $VC1_3$ диспропорционирует:

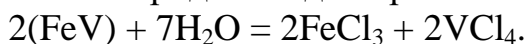


При нагревании на воздухе окисляется с выделением хлора:



Трихлорид ванадия нашел применение в качестве стабилизатора в производстве красок.

Тетрахлорид ванадия VCl_4 легко получается хлорированием феррованадия, карбида или нитрида ванадия при 250–300 °С:

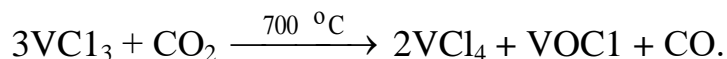


$VC1_4$ – бурая вязкая жидкость, плотность 1,93 г/см³, температура плавления 28 °С, температура кипения 153 °С. $VC1_4$ во влажном воздухе гидролизуеться по реакции:



При нагревании до 900 °С в присутствии железа $VC1_4$ восстанавливается до металла.

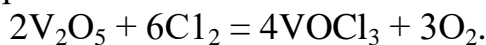
Оксохлорид ванадия $VOCl$ – коричневое кристаллическое вещество. Может быть получен нагреванием $VC1_3$ в атмосфере CO_2 при температуре 700 °С:



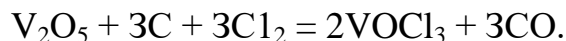
Другой метод получения $VOCl$ – восстановление $VOCl_3$ водородом при температуре красного каления. $VOCl$ плохо растворяется в воде.

Оксидхлорид ванадия $VOCl_2$ – зеленое кристаллическое вещество, разлагающееся при температуре выше 300 °С. Получается нагреванием V_2O_5 с $VC1_3$ в запаянной ампуле при 600 °С. Обладает акцепторными свойствами по отношению к хлоридам щелочных металлов, пиридину, аминам, арсинам и фосфинам. При упаривании смеси V_2O_5 , этилового спирта и разбавленной HCl получается гидрат $VOCl_2 \cdot xH_2O$.

Окситрихлорид ванадия $VOCl_3$ – подвижная, желтая жидкость; с температурой кипения 127 °С. Может быть получен нагреванием V_2O_5 в токе Cl_2 при температуре около 600 °С:

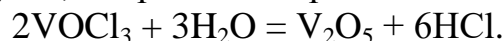


В присутствии угля реакция идет при 200–400 °С:



Вместо Cl_2 можно брать сухой HCl в присутствии P_2O_5 в качестве водоотнимающего средства.

Во влажном воздухе и при обработке небольшим количеством воды VOCl_3 , гидролизуясь, покрывается красными хлопьями V_2O_5 :



В большом количестве воды V_2O_5 переходит в раствор. Разбавленные растворы, имеющие коричневый или красный цвет (в зависимости от концентрации ванадия), выделяют Cl_2 при стоянии и становятся синими: получается раствор, содержащий V(IV) .

Хлориды играют важную роль в технологии ванадия. Восстановлением VCl_4 и VCl_3 получается чистый металл.

Из других галогенидов ванадия известны иодиды VI_3 ; VI_2 и бромид VBr_3 . Эти галогениды по своим свойствам похожи на VCl_2 и VCl_3 , но менее устойчивы. Так, VI_3 известен только в форме кристаллогидрата $\text{VI}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 0°C . VI_2 как и VCl_2 мало устойчив, при 1400°C диссоциирует на элементы. VI_2 используется для получения чистого металла.

Соединения ванадия с неметаллами

Соединения ванадия с серой

Ванадий образует с серой три соединения V_2S_2 (VS), V_2S_3 и V_2S_5 .

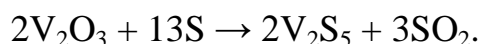
Сульфид ванадия V_2S_2 (VS) – это темно-синее или темно-коричневое вещество. Получается нагреванием V_2S_3 в среде водорода при $850\text{--}1100^\circ\text{C}$ в течение нескольких суток или сплавлением V_2O_5 с серой при 400°C в атмосфере CO_2 . Легко окисляется на воздухе до V_2O_5 и SO_2 . Неокисляющие кислоты на холоду на V_2S_2 не действуют. Азотная кислота легко взаимодействует с ним.

Диванадийтрисульфид V_2S_3 – черный порошок. Получают его, действуя CS_2 на V_2O_5 , нагретый до 700°C . При нагревании на воздухе V_2S_3 окисляется до V_2O_5 и SO_2 . При продолжительном нагревании с небольшим избытком серы при 400°C идет реакция:

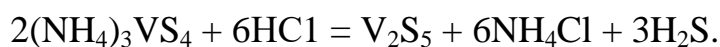


Избыток серы в прореагировавшей массе удаляют сероуглеродом.

Пентасульфид ванадия V_2S_5 – черное вещество. Кроме описанного выше метода, может быть получен нагреванием V_2O_3 с серой при 350°C :



Из растворов солей тиованадиевых кислот при подкислении их разбавленными неокисляющими кислотами, например, соляной или серной:



По отношению к кислотам и воздуху V_2S_5 ведет себя подобно низшим сульфидам ванадия. При термической диссоциации V_2S_5 выше $500\text{ }^\circ\text{C}$ получается V_2S_3 , а выше $950\text{ }^\circ\text{C}$ – V_2S_2 .

V_2S_5 подобно V_2O_5 – вещество, от которого производится орто-, пиро- и метатиованадиевые кислоты, соответствующие таким же ванадиевым кислотам. В свободном состоянии они неизвестны, но соли их получены. Так, тиосоли щелочных металлов и аммония получают при растворении V_2S_5 в растворах щелочей, сульфидов щелочных металлов или аммония.

Соединения с азотом

Ванадий образует несколько соединений с азотом. Более других изучены нитриды VN_2 и VN .

Динитрид ванадия VN_2 – порошок черного цвета. Образуется при взаимодействии азота с порошком ванадия при $750\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$. Окисляется во влажном воздухе с выделением аммиака быстро реагирует с горячей азотной кислотой. При нагревании переходит в нитрид VN .

Мононитрид ванадия VN – порошок серо-коричневого цвета. Химически очень стоек. Окисляется только при очень сильном нагревании. HCl и H_2SO_4 на него не действуют. HNO_3 окисляется его с переводом ванадия в раствор. При нагревании с водяным паром при $400\text{ }^\circ\text{C}$ образуется аммиак.

Соединения с углеродом

Карбид ванадия VC может быть приготовлен следующими методами:

1. Нагреванием V_2O_3 с C (в форме сажи).
2. Нагреванием V_2O_5 с сажей.
3. Нагреванием гидрида ванадия с сажей.
4. Карбидизацией V_2O_5 в токе водорода при $1700\text{ }^\circ\text{C}$.

VC – вещество темно-синего цвета с металлическим блеском. Температура плавления $2750\text{ }^\circ\text{C}$. Вода и соляная кислота на него не действует даже при красном калении. При нагревании в кислороде VC сгорает в V_2O_5 , а при нагревании в азоте переходит в нитрид.

Гетерополисоединения ванадия

Ванадий образует ряд сложных солей - так называемых гетерополисолей, являющихся ванадомолибдатами и т.д. Серия гетерополисолей ванадия и молибдена может быть выражена формулой: $mR_2O \cdot nV_2O_5 \cdot pMoO_3 \cdot gH_2O$, где R – NH₄; Na; K; Ba и др. m – 2; 3; n – 1; 2; p – 4; 5.

3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы – познакомиться с химическими свойствами соединений ванадия

Порядок выполнения работы:

- 1) подготовить отчет, в котором записать химические реакции по ходу работы, расставить коэффициенты в уравнениях реакций;
- 2) ознакомиться с правилами безопасного выполнения работы;
- 3) получить у преподавателя допуск к работе;
- 4) выполнить химические реакции, соблюдая указания к работе, в отчете записать наблюдения;
- 5) сдать отчет преподавателю;
- 6) убрать за собой рабочее место.

Реактивы:

1. NH₄VO₃ – аммония метаванадат порошок, насыщенный раствор;
2. KOH – гидроксид калия, растворы: 2М и 6М;
3. H₂SO₄ – кислота серная, конц. и раствор 2М;
4. H₂O₂ – пероксид водорода, 37 % раствор;
5. H₂C₂O₄ – щавелевая кислота, насыщенный раствор;
6. Zn – цинк металлический, гранулы;
7. PbCl₂ – хлорид свинца(II) раствор.

Ход работы

1. Получение оксида ванадия(V)

Опыт проводить в вытяжном шкафу!

Поместите 1 г метаванадата аммония в фарфоровую чашечку и нагрейте на плитке при перемешивании. Полученный порошок V₂O₅ поместите в три пробирки (на кончике шпателя в каждую) и сохраните для опытов 2 и 3.

2. Кислотно-основные свойства оксида ванадия(V)

2.1. В первую пробирку с V_2O_5 , полученным в опыте 1, прилейте 3–5 мл дистиллированной воды. Интенсивно перемешайте содержимое пробирки, дайте отстояться и определите pH раствора.

2.2. Во вторую пробирку прилейте 2–3 мл 2М раствора КОН и хорошо размешайте содержимое стеклянной палочкой.

2.3. В третью пробирку прилейте 1,5–2 мл концентрированной серной кислоты, хорошо перемешайте.

3. Зависимость строения ионов ванадия(V) от pH и концентрации ванадия

3.1. К 1 мл насыщенного раствора метаванадата аммония добавьте 1 мл H_2SO_4 (конц.).

3.2. К 1 мл насыщенного раствора метаванадата аммония добавьте 1 мл КОН 6М.

4. Получение пероксидных соединений ванадия(V)

4.1. К 1 мл насыщенного раствора метаванадата аммония добавьте 1 мл 2М раствора серной кислоты и прилейте несколько капель 37 %-го раствора пероксида водорода:

4.2. К 1 мл насыщенного раствора метаванадата аммония добавьте 1 мл дистиллированной воды, прилейте по несколько капель 37 %-го раствора пероксида водорода:

4.3. К 1 мл насыщенного раствора метаванадата аммония добавьте 1 мл 6М раствора КОН и несколько капель 37 %-го раствора пероксида водорода:

5. Получение соединений ванадия(IV)

В пробирку с 1 мл насыщенного раствора ванадата аммония добавьте 1 мл раствора щавелевой кислоты и 1 мл раствора H_2SO_4 2М. Нагрейте на водяной бане до изменения цвета раствора.

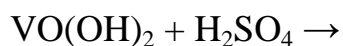
6. Получение и проверка свойств гидроксида ванадия(IV)

6.1. К 2 мл раствора H_2SO_4 2М добавьте 2–3 гранулы Zn, через 2 мин прилейте 2 мл насыщенного раствора NH_4VO_3 , наблюдайте изменение цвета раствора (восстановление проводить в течение не менее 30 мин.).

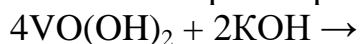
6.2. Отлейте по 1/3 полученного раствора в две пустые пробирки, далее работайте с раствором в этих двух пробирках: осторожно по

каплям добавьте в них около 2 мл 1М раствора КОН и дайте немного постоять. Осадки уплотните на центрифуге, слейте маточный раствор.

6.3. В первую пробирку с осадком при перемешивании добавьте несколько мл 2М раствора серной кислоты до полного растворения осадка:



6.4. Во вторую пробирку с осадком при перемешивании добавьте несколько капель 2М раствора щелочи:



7. Получение соединений ванадия(II)

7.1. В пробирку налейте 2 мл 70% серной кислоты, внесите 2–3 гранулы цинка, подождите 2–3 мин, пока не начнется активное выделение водорода, и влейте 2 мл раствора NH_4VO_3 . Запишите уравнения реакций последовательного восстановления ванадия, отметьте последовательное изменение окраски раствора:

1. $\text{VO}_3^- \rightarrow \text{VO}_2^+$;
2. $\text{VO}_2^+ \rightarrow \text{VO}^{2+}$;
3. $\text{VO}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+}$;
4. $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{2+}$.

Фиолетовый раствор, содержащий соль ванадия(II) оставьте для опыта 8.

8. Получение и свойства гидроксида ванадия(II)

8.1. Разделите фиолетовый раствор, полученный в опыте 7 на две пробирки. В каждую пробирку добавьте по каплям 2М раствор щелочи до выпадения аморфного осадка гидроксида ванадия (II). Получившиеся осадки отцентрифугируйте.

8.2. В одну пробирку прилейте ~ 1 мл 2М раствора серной кислоты, перемешайте содержимое пробирки.

8.3. В другую пробирку добавьте ~ 1 мл 6М раствора щелочи, перемешайте.

9. Получение метаванадата свинца

9.1. В пробирку с 1 мл NH_4VO_3 прилить 1 мл раствора PbCl_2 .

4. ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

I. К любой работе можно приступать только в том случае, если все ее этапы понятны и не вызывают никаких сомнений. При возникновении каких-либо неясностей следует немедленно обратиться к руководителю.

II. В учебных лабораторных помещениях нужно соблюдать следующие правила:

1. Работать только в халате и на отведенном для этой работы месте.
2. Строго выполнять требования инструкции по работе с агрессивными химическими веществами.
3. Отработанные растворы сливать только в специально предназначенные емкости.
4. Для отбора всех видов растворов необходимо использовать стеклянные пипетки с резиновой грушей, автоматические пипетки-дозаторы, либо специально предназначенную для этого мерную посуду.
5. Пользоваться плиткой только с закрытой спиралью.
6. Категорически запрещается выбрасывать в раковину несмешивающиеся с водой жидкости и твердые вещества, а также сильные яды.
7. Категорически запрещается пользоваться реактивами без этикеток или сомнительными.
8. Все работы с пылящими и летучими реактивами следует проводить в вытяжных шкафах.
9. При работе с ядовитыми химическими веществами необходимо обращаться очень аккуратно. Пролитые реактивы следует немедленно и тщательно убрать.
10. Категорически запрещается работать с огнеопасными веществами вблизи включенных горелок, спиртовок или электрических приборов.
11. Категорически запрещается использовать посуду, имеющую трещины.
12. В лаборатории запрещается курить, принимать пищу, пить.
13. В учебных химических лабораториях нельзя шуметь, громко разговаривать, производить резкие движения.
14. При выполнении работ с использованием химических реактивов необходимо соблюдать правила личной гигиены. По окончании работ необходимо тщательно вымыть руки с моющими средствами.

Лица, нарушающие данные требования, несут дисциплинарную и административную ответственность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитическая химия ванадия / В.Н. Музгин, Л.Б. Хамзина, В.Л. Золотавин, И.Я. Безруков. – М.: Наука, 1981. – 215с.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 3.: учебное пособие / П.С. Киндяков [и др.]; под ред. К.А. Большакова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1976. – 320с.
3. Фадеев Г.Н. Пятая вертикаль периодической системы. Элементы V группы периодической системы Д.И. Менделеева. / Г.Н. Фадеев. – М.: Просвещение, 1973. – 192с.
4. Романьков И., Ковальский В.В. Ванадий [Электронный ресурс] // Большая Советская Энциклопедия. Режим доступа: <http://bse.sci-lib.com/article003094.html> (дата обращения 10.06.2022).
5. Практическое руководство по неорганическому анализу: пер. с англ. / В.Ф. Гиллебранд [и др.]. – 3-е изд., стер., испр. – М.: Химия, 1966. – 1112 с.
6. Практическое пособие по общей и неорганической химии для студентов нехимических специальностей. Ч.2.: практическое пособие / Абрамычева Н.Л. [и др.]; под ред. С.Ф. Дунаева. – Москва: 2003.

Учебное издание

ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ ВАНАДИЯ

Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Химия редких элементов» для студентов III курса, обучающихся по специальности 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики»

Составители

АМЕЛИНА Галина Николаевна
ЖЕРИН Иван Игнатьевич

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 00.00.2013. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».


Печать XEROX. Усл. печ. Л. Уч.-изд. л.

Заказ 000-13. Тираж экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru