Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

«Новгородский государственный университет

имени Ярослава Мудрого»

Институт сельского хозяйства и природных ресурсов

Кафедра фундаментальной и прикладной химии

**ванадий**

***Методические указания к лабораторной работе***

Великий Новгород

2013

Ванадий. Методические указания к лабораторной работе / Составители: В.П. Кузьмичёва, В.А. Исаков – НовГУ, Великий Новгород, 2013 г. – 9 с.

Методические указания предназначены для изучения дисциплины «Неорганическая химия»

**СОДЕРЖАНИЕ**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ВВЕДЕНИЕ | | 4 |
| 1 | ЦЕЛЬ РАБОТЫ | 4 |
| 2 | ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ | 4 |
|  | 2.1 Простые вещества | 4 |
|  | 2.2 Кислородсодержащие соединения элементов VБ-группы | 4 |
|  | 2.3 Качественная реакция на соединения ванадия (V) | 5 |
|  | 2.4 Комплексные соединения | 5 |
| 3 | ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ | 6 |
| 4 | ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | 6 |
|  | 4.1 Свойства ванадия | 6 |
|  | 4.2 Соединения ванадия (V) | 6 |
|  | 4.3 Соединения ванадия низших степеней окисления | 7 |
| 5 | ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ И СОДЕРЖАНИЮ ОТЧЕТА | 8 |
| 6 | ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ | 8 |
| ЛИТЕРАТУРА | | 9 |

**ВВЕДЕНИЕ**

Элементыванадий V, ниобий Nb, тантал Та, а также искусственно полученный радиоактивный элемент дубний Db составляют VB-группу Периодической системы Д.И. Менделеева. Общая электронная формула валентного уровня для атомов ванадия и тантала *(n-l)d3ns2,* для ниобия 4d45s1. Максимальная степень окисления +V устойчива для ниобия и тантала; ванадий прояв­ляет несколько степеней окисления, среди которых наиболее устойчивая +IV.

**1 ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Ознакомиться с химическими свойствами простых веществ и соединений ванадия.

**2 ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

**2.1 Простые вещества**

*Простые вещества* элементов VБ-группы — тугоплавкие, кор-розионностойкие металлы, не реагируют с кислотами-неокислите­лями. Исключением является взаимодействие ванадия с HF, при­водящее к выделению водорода и образованию Н3[VF6]. Ванадий можно перевести в раствор с помощью кислот-окислителей — кон­центрированной серной, переводящей металл в (VO)SO4, и азот­ной (образуется VO2NO3). Смесь HNO3 и НСl (царская водка) пре­вращает ванадий в VCI4. Хлорид ванадия(IV) — красно-корич­невая неполярная жидкость, водой частично гидролизуется с обра­зованием хлорида ванадила (VО)Сl2. Высший хлорид ванадия не существует.

Ниобий и тантал можно перевести в раствор действием смеси концентрированных азотной и фтороводородной кислот с получе­нием H2[ЭF7] или сплавлением со щелочами на воздухе с образо­ванием двойных оксидов состава, например, КЭОз или, при избыт­ке щелочи, К3ЭО4. В подобных условиях ванадий образует соли: метаванадат и ортованадат калия (KVO3 и K3VO4).

**2.2 Кислородсодержащие соединения элементов VБ-группы**

Все три металла при сгорании в кислороде переходят в *высшие оксиды**Э2О5.* Окислительными свойствами среди них обладает только V2O5, например, он окисляет НСl до Сl2, переходя в (VO)Cl2. В лаборатории оксид ванадия(V) получают термическим разложе­нием метаванадата аммония:

2NH4VO3 V2O5 + 2NH3 + H2O.

В химии *ванадия* оксиды VO, V2O3 и VO2 при действии кис­лот-неокислителей образуют катионы [V(Н2О)6]2+, [V(Н2О)6]3+, [VО(Н2О)5]2+ (упрощенно — катион ванадила VO2+). Оксид ванадия(V) под действием серной кислоты переходит в раствор в виде [V(Н2О)n(О)2]2+ — упрощенно катиона диоксованадия(V) VО2+. При последовательном восстановлении VО2+ можно полу­чить катионы, содержащие ванадий в степенях окисления от +II до +IV. Катион VО2+ — сильный окислитель, он легко переходит в ус­тойчивый катион VО2+. Аквакатионы ванадия(II) и ванадия(III) проявляют сильные восстановительные свойства: оба они окисляются кислородом воздуха, а ион [VII(Н2О)6]2+ — даже водой (с выделением водорода).

В щелочной среде различные катионы ванадия дают *гидроксиды V(OH)2, V(OH)3, VO(OH)2 и V2O5·Н2О,* свойства которых меняются от почти чисто основных у V(OH)2 до кислотных у по­лигидрата оксида ванадия(V). Так, V(OH)2 и V(ОН)3 переводятся в раствор при действии кислот-неокислителей; амфотерный дигидроксид-оксид ванадия(IV) реагирует с кислотами (образуя ка­тион VO2+) и со щелочами (переходя в анион V4O92-). Полигидрат V2O5·nН2О под действием концентрированных растворов щело­чей образует вначале полиметаванадат-ионы (VО3-)n, затем декаванадат-ионы V10O286-, триванадат-ионы V3O93- , диванадат-ионы V2O74- и наконец — ортованадат-ионы VO43- или осадки малора­створимых ортованадатов M3VO4.

**2.3 Качественная реакция на соединения ванадия (V)**

Качественной реакцией на соединения ванадия (V) служит об­разование пероксокомплексов с характерной окраской: в нейтраль­ной среде — желтого [V(О)2(О22-)2]3-, в сильнощелочной — сине-фиолетового [V(O22-)4]3-. В кислотной среде образуется красно-коричневый комплекс состава [VО(О22-)]+, который медленно разлагается с выделением кислорода и пероксида водорода, пере­ходя в VO2+.

**2.4 Комплексные соединения**

Как и другие переходные элементы ванадий, ниобий, тантал способны образовывать комплексные соединения (КС). Однако, реакции комплексообразования в содержащих воду системах для этих элементов в степени окисления +5 сопровождаются гидролизом с образованием изополисоединений. Для элементов же в степени окисления +4, +3, +2 образование КС осложнено одновременно протекающим окислением.

На комплексообразование ванадия (IV) влияет наличие очень прочных ковалентных связей с кислородом, что противодействует комплексообразованию в водных средах с такими «обычными» лигандами как SO42-, C2O42-, Cl-, NO3-.

Однако известны смешанные КС состава [VO2(C2O4)2]3-.

Существуют также комплексы ванадия с полидентатными лигандами: [VO2(ЭДТА)]3- хелатного строения.

Для ванадия (IV) известны КС, в которых, однако, ванадий обычно находится в форме ванадил-иона VO2+, а не в виде катиона V4+: [VO(H2O)5]Cl2. Молекулы воды в комплексном пентаакваионе ванадила легко замещаются на различные лиганды.

Ионы V3+ и V2+ также проявляют склонность к комплексообразованию, причем ион V3+ среди других катионных форм ванадия (VO2+, VO2+, V3+, V2+) является самым сильным комплексообразователем. Ванадий (III), в отличие от ванадия (V) и (IV) координируя шестидентатный лиган H4(ЭДТА), использует все донорные возможности этого лиганда, образуя октаэдрический комплекс [V(ЭДТА)]-.

**3 ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. Строго соблюдать рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить только в вытяжном шкафу. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы её отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

**4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**4.1 Свойства ванадия**

Испытайте действие на ванадий разбавленных и концентрированных кис­лот: соляной, серной и азотной (на холоду и при нагревании). Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

**4.2 Соединения ванадия(V)**

**Получение и свойства оксида ванадия (V)**

1. Поместите в открытый фарфоровый тигель 0,5 г ванадата аммония. Тигель с содержимым прокалите в пламени горелки до постоянной массы. Что наблюдаете? Повторите опыт в закрытом тигле. Что изменилось? Напишите уравнения реакций.

Почему для получения оксида ванадия (V) прокаливание ведется в среде кислорода?

1. Поместите в шесть пробирок небольшое количество оксида ванадия (V). Испытайте действие на него воды, 10%-ных растворов соляной, серной и азотной кислот, а также концентрированной соляной кислоты и щелочи на холоду и при нагревании. Что происходит в каждом опыте? Напишите уравнения реакций.

**Поливанадаты и ванадиевая кислота**

К 3-4 мл раствора ванадата натрия в пробирке прибавляйте по каплям пр; перемешивании 10%-ный раствор серной кислоты. Что наблюдается при по­степенном понижении pH раствора? Как изменяется окраска раствора? Напишите уравнения соответствующих реакций.

1. Чем обусловлено изменение окраски раствора? Каким последовательным химическим превращениям соответствует изменение цвета раствора и при каких значениях pH? Ознакомьтесь с диаграммой зависимости состава поливанадатов от pH среды и концентрации раствора.
2. Какова растворимость оксида ванадия (V) в воде? Какие ионы находятся в водном растворе оксида ванадия (V) и какие выделены кристаллогидраты этого оксида?

**Соли ванадиевой кислоты**

Налейте в две пробирки по 1-2 мл раствора ванадата натрия и прибавьте в одну из них несколько капель раствора нитрата серебра, в другую – раствор хлорида аммония. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций. Учтите, что для получения осадков исходный раствор ванадата натрия должен быть доста­точно концентрированным, а хлорида аммония – насыщенным. Определите pH раствора до смешения реактивов и после выпадения осадков.

**Пероксидные соединения ванадия**

К 2-3 мл раствора ванадата натрия, подкисленного разбавленным раство­ром серной кислоты, прибавьте несколько капель 3%-ного раствора пероксида водорода. Что при этом наблюдается? Напишите уравнение реакции.

**4.3 Соединения ванадия низших степеней окисления**

1. В большую пробирку (или колбу емкостью 50 мл) налейте 10 мл раствора ванадата натрия, подкислите равным объемом 20%-ного раствора серной кислоты и внесите 10-15 гранул цинка. Для ускорения реакции вместо гранулированного цинка можно использовать цинковую пыль. Что наблюдаете? Отметьте последовательность изменения окраски раствора.
2. После восстановления раствора ванадия (V) до ванадия (IV) налейте в шесть пробирок по 1-2 мл полученного раствора и сразу добавьте в них растворы соли железа (II), иодида калия и сульфита натрия. Что происходит? Три оставшиеся пробирки закройте пробками и используйте в последующих опытах.
3. По мере появления новой окраски, соответствующей растворам вана- дия(II) и (II), отливайте каждый раз по 1-2 мл раствора каждого цвета в три разные пробирки. Пробирки закрывайте пробками. Растворы не сохраняются, поэтому их нужно сразу использовать для опытов.
4. К одной серии растворов, содержащих соединения ванадия разных степе­ней окисления, быстро прилейте 1-2 мл 10%-ного раствора гидроксида на­трия. Что наблюдаете? Исследуйте отношение полученных гидроксидов к кислотам и к избытку щелочи. Что происходит при стоянии гидроксидов на воздухе?
5. К другой серии растворов прилейте по каплям раствор перманганата ка­лия. Что наблюдаете?
6. Добавьте по каплям растворы солей ванадия (II) и ванадия(III) к раствору ванадата натрия. Что происходит?
7. Добавьте по каплям раствор соли ванадия (II) к раствору сульфата вана- дила. Что наблюдаете?
8. Оставшийся в колбе раствор перелейте в стакан и оставьте открытым на воздухе. В какой последовательности изменяется окраска раствора.

Напишите уравнение реакций. Какие соединения ванадия получаются при действии цинка в кислой среде на раствор ванадата натрия? Как изменяются окислительно-восстановительные (в кислой и щелочной средах) и кислотно-основные свойства соединений ванадия при изменении степени окисления ванадия?

**5 ТРЕБОВАНИЯ К СОДЕРЖАНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701-2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6 ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ**

1. Как изменяется кислотно-основная природа соединий в ряду VO - V2O3 - VO2 - V2O5? Напишите уравнения реакций, которые подтверждали бы наличие у оксидов основных или кислотных свойств.

2. Что происходит при хранении водного раствора дихлорида ванадия в открытом сосуде; без доступа кислорода? Ведет ли себя также VCl3?

3. Какие ионы четырехвалентного ванадия существуют в водных растворах? Какие соединения образуются при реакциях V(OH)4 c серной кислотой, со щелочью? Дайте им названия.

4. Одинаковы ли причины неустойчивости ионов V2+ и V4+  в водном растворе? Ответ аргументируйте.

5. Почему ванадий называют «химическим хамелеоном»? Как окрашены соли двух-, трех-, четырех- и пятивалентного ванадия?

6. Чем объяснить то, что ванадий реагирует с галогенами, взятыми в избытке, образует соединения различного состава: VF5, VCl4, VBr3?

7. Какие типы пероксосоединений характерны для ванадия? В каких условиях они образуются?

8. Напишите уравнения следующих реакций. Для окислительно-восстановительных процессов в растворах напишите электронно-ионные уравнения полуреакций:

1) V2O5 + Na2CO3 

2) Na3VO4 + H2SO4 + Zn →

3) V2O5 + H2 

4) V2O5 + H2SO4 + SO2 →

5) NH4VO3 + SnCl2 + HCl →

6) VOSO4 + KMnO4 + H2SO4 →

7) NH4VO3 + H2C2O4 + H2SO4 →

8) NH4VO3 + FeSO4 + H2SO4 →

9) NaVO3 + + SO2 + H2SO4 →

10) V2O5 + HClконц →

9. В результате взаимодействия каких соединений образовались следующие продукты? Напишите уравнения следующих реакций. Для окислительно-восстановительных процессов в растворах напишите электронно-ионные уравнения полуреакций:

1) …→ Na3VO4 + H2O

2) …→ (VO2)2SO4

10. Напишите уравнения реакций следующих превращений. Укажите условия их проведения. Для осуществления каждого превращения используйте минимальное число стадий. Для окислительно-восстановительных процессов в растворах напишите электронно-ионные уравнения полуреакций:

1) V2O5 → VO2NO3 → VOSO4 → H2VO(C2O4)2 → V2O3­ → V

2) V → V2O5 → x → VOSO4 → KV(SO4)2 ∙ 12H2O

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: Учеб.для вузов / Н. С. Ахметов. – 7-е изд.,стер. – М.: Высшая школа, 2008. – 742 с.
2. Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: Учеб.пособие для студентов ун-тов,хим.-технол.и пед.вузов / Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгин. – 5-е изд.,испр. – М.: Высшая школа, 2003 (2002). – 366 с.
3. Гельфман, М.И. Неорганическая химия: Учеб.для вузов / М. И. Гельфман, В. П. Юстратов. – 2-е изд.,стер. – СПб.: Лань, 2009. – 527 с.
4. Практикум по неорганической химии: Учебное пособие для студ. высш. уч. заведений / В.А. Алешин, К.М. Дунаев, А.И. Жиров и др; под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 384 с.