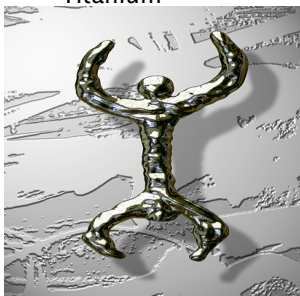




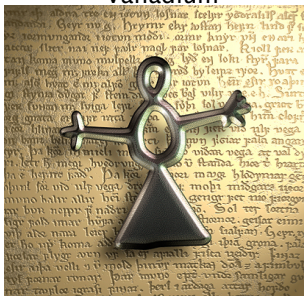
Facultat
de Química

Tema 9. Química del Titanio, Vanadio, Cromo y Manganeso

Titanium



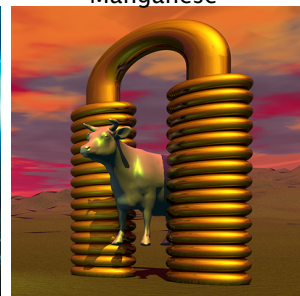
Vanadium



Chromium



Manganese



Imágenes tomadas de la WebElements publicada por la Royal Society of Chemistry (<http://www.chemsoc.org/viselements/>)

Prof. Responsable: **José María Moratal Mascarell**. Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)



Facultat
de Química

Tema 9. Titanio, Vanadio, Cromo y Manganeso

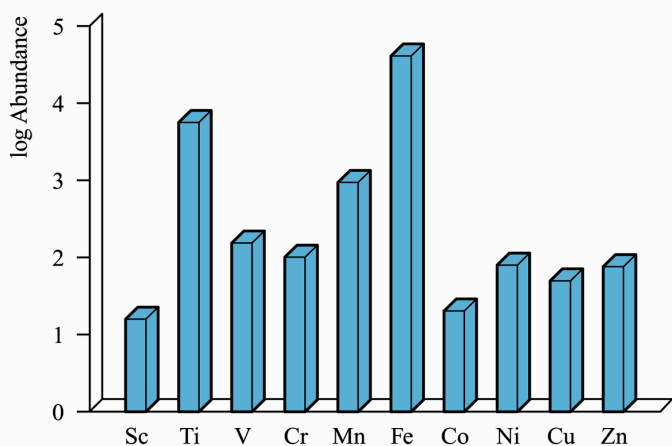
Índice

- **9A. Química del Titanio**
 - 1.- Abundancia y Estado Natural
 - 2.- Propiedades y Aplicaciones del Titanio
 - 3.- Obtención del Titanio
 - 4.- EO's, química acuosa
 - 5.- Compuestos más importantes
 - 1) óxido de titanio(IV)
 - 2) tetracloruro de titanio
- **9B. Química del Vanadio**
 - 1.- Abundancia, estado Natural y Propiedades
 - 2.- EO's, química acuosa, vanadatos
- **9C. Química del Cromo**
- **9D. Química del Manganeso**

1. Abundancia

1. Abundancia y Estado Natural

- 1.- descubierto en 1791 → Rev. William Gregor*
 - denominación → Titanio (*duro y resistente*)
 - deriva de Titanes
 - hijos de la diosa “Madre Tierra” (mitología griega)
- 2.- Abundancia → 9º elemento más abundante
 - de los metales de transición el 2º (después del Fe)



3.- ¿cómo se encuentra en la Naturaleza?

- menas más importante
 - Rutilo → TiO_2
 - Ilmenita → FeTiO_3 (óxido mixto)
 - $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$

Abundancia relativa (en partes por millón, ppm) de los elementos de la 1ª serie de transición.

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

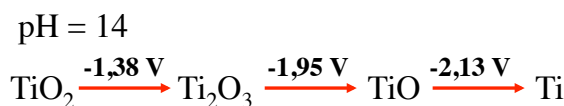
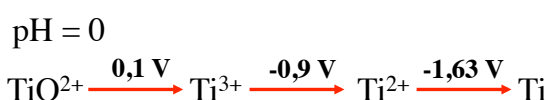
(*) químico amateur, inglés

3

1. Propiedades/reactividad del metal

2. Propiedades y Aplicaciones

- metal plateado, duro y resistente
- de los metales de transición → el de menor densidad ($4,50 \text{ g/cm}^3$)
- tan resistente como el acero y ... → mucho más ligero
- p. f. y p. e. elevados → $1670^\circ\text{C} / 3287^\circ\text{C}$
 - mantiene sus propiedades incluso a t^a elevada
- muy resistente frente a corrosión → pasivado (capa de óxido impermeable)
 - resistente a la corrosión del agua marina
 - no reacciona con álcalis (ni frío ni caliente)
 - no se disuelve en ácidos minerales a t^a ambiente, pero ...
 - atacado en caliente por HCl → $\text{Ti}^{3+}(\text{ac})$ e $\text{H}_2(\text{g})$
 - HNO_3 en caliente lo oxida → $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



4

2. Aplicaciones

2. Propiedades y Aplicaciones

- **producción mundial importante** $> 10^5$ T/año
- **metal preferido para aviones militares y submarinos nucleares**
 - por sus buenos resultados → a pesar de su costo elevado
 - elevada resistencia y baja densidad
- **turbinas de avión: aleación 90% Ti, 6% Al y 4% V**
 - mitad de peso que acero y 4 veces más resistente
 - mantiene su resistencia a temperaturas altas
 - motores de un B-747 contienen $\sim 4,5$ T de Ti
- **material estructural en la industria aeroespacial: aleaciones con Al o Sn**
 - construcción aviones, cohetes (uso mayoritario: **2/3 producción mundial**)
 - muy resistente frente a la fatiga mecánica
- **uso en arquitectura**
 - Guggenheim de Bilbao → recubrimiento de Ti 33.000 m^2
 - estación Central de Hong Kong → recubrimiento de Ti 6500 m^2

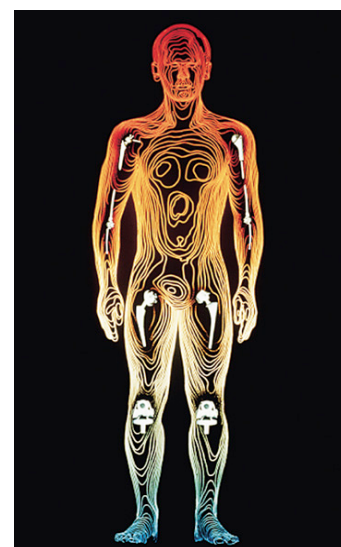


5

2. Aplicaciones

2. Propiedades y Aplicaciones

- **resistencia a la corrosión** → **equipamiento para industria química**
 - resistente a la acción corrosiva del agua del mar
 - ideal para aplicaciones marinas
 - » transferencia de calor donde el agente refrigerante es agua marina (centrales nucleares costeras)
 - electrodos de titanio en células electrolíticas
 - industria cloro-álcali
 - donde se generen ácidos corrosivos, derivados de azufre y de cloro
 - industria del papel
 - tuberías para el transporte de productos químicos, ...
- **metal biocompatible, fisiológicamente inerte**
 - no provoca rechazo → uso habitual en traumatología(*)
 - prótesis, tornillos para unir huesos rotos, ...



(adaptada de: R. H. Petrucci, F. G. Herring, J. D. Madura, C. Bissonnette, *Química General*, 10ª ed, Pearson, 2011)

(*) osteomedicina

6

Proceso Kroll

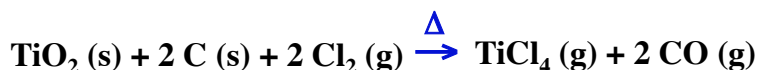
3. Obtención industrial del Titanio

- mena más importante → rutilo TiO_2
- 1.- Dificultades en la obtención del Titanio
 - a alta t^a el metal reacciona con O_2 y N_2 atmosférico (si $t^a \uparrow$ protegerlo del aire)
 - reducción de TiO_2 con C → carburo metálico (TiC)
 - reducción de TiO_2 con H_2 → hidruro metálico ($\text{TiH}_{1,7}$)

Datos	ΔH_f° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	S° ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
C (s)	0	+ 6
CO (g)	- 111	+ 198
$\text{TiO}_2(\text{s})$	- 944	+ 51
$\text{TiCl}_4(\text{g})$	-763,2	+ 353,2
Cl_2 (g)	0	+ 223

- 2.- Etapas del proceso Kroll
 - 1) conversión del TiO_2 → TiCl_4
 - 2) reducción con Mg en atmósfera de Ar
 - 3) purificación del Ti → método de van Arkel-de Boer

– Etapla 1: conversión de TiO_2 en TiCl_4 (1000°C) con Cl_2 en presencia de C



» se condensa el TiCl_4 (p.e. = 137°C) (impurificado con FeCl_3) ¿y?

(*) FeCl_3 (p.f. = $307,6^\circ\text{C}$; p.e. = 333°C)

7

Proceso Kroll

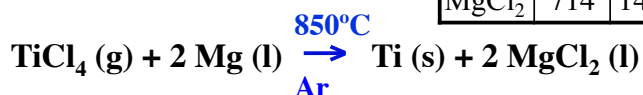
3. Obtención industrial del Titanio

» purificar TiCl_4 por destilación fraccionada

– Etapla 2: reducción de TiCl_4 con Mg fundido, en atmósfera de Ar

» Ti reacciona con N_2 → nitruros

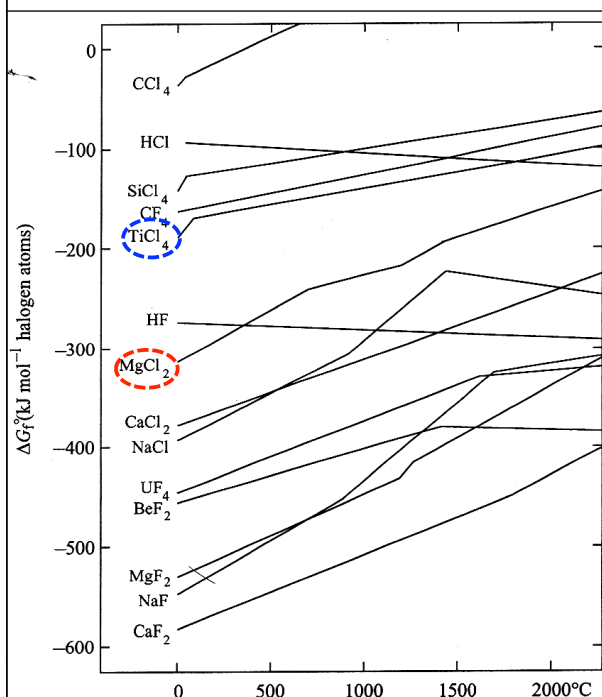
($^\circ\text{C}$)	p.f.	p.e.
Mg	650	1090
MgCl_2	714	1412



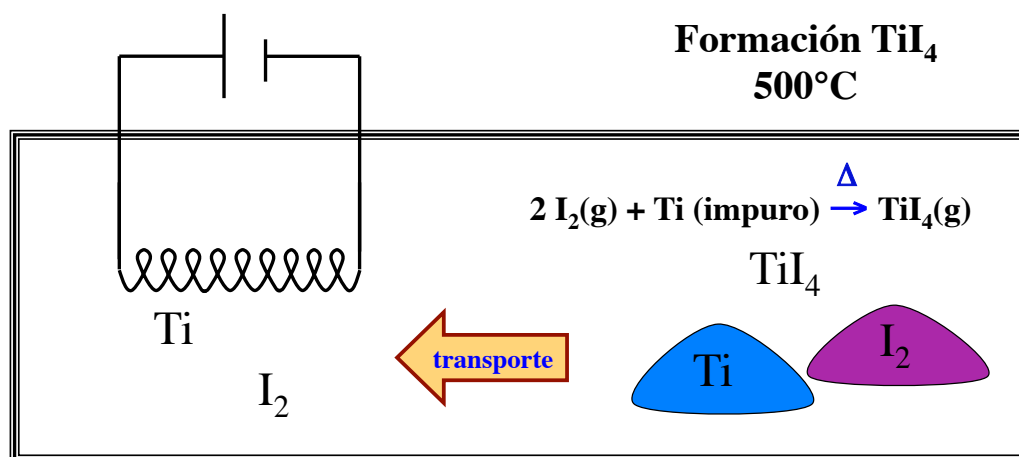
- ¿ventajas $t^a \sim 850^\circ\text{C}$?
 - se facilita reacción (gas-líquido)
 - separación $\text{Ti}(\text{s})$ del fundido MgCl_2/Mg
- esponja metálica de Ti
 - impurificada por Mg y MgCl_2
 - se pueden eliminar con ácido diluido
- la esponja de Titanio se muele y compacta para formar lingotes
- se puede purificar por el método de van Arkel-de Boer

ref: T. W. Swaddle, *Inorganic Chemistry*, Academic Press, 1997.

8



– Etapa 3: purificación del Ti → método de van Arkel-de Boer



(*) TiI_4 (p.e. = 377 °C): separarlo de impurezas Mg y MgCl_2 (menos volátiles)

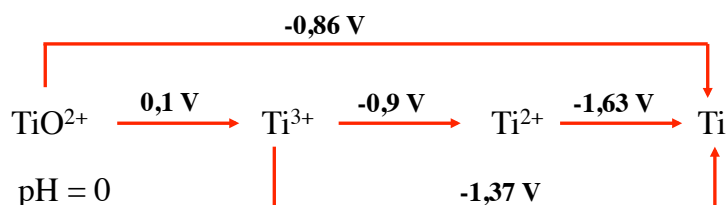
9

1. Estados de oxidación

4. EO's, química acuosa, complejos

• 1.- Estado de oxidación +2 (ión d^2) → muy inestable (reductor)

- reduce al agua
- no tiene una química en disolución relevante
- pocos compuestos estables,
 - uno de ellos es TiO (óxido no estequiométrico)



pH = 14



(*) $E^\circ [\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2] \cong -0,8 \text{ V}$

10

1. Estados de oxidación

4. EO's, química acuosa, complejos

- 2.- Estado de oxidación +3, (d^1) :
 - 1 electrón desapareado, ¿magnetismo?
 - compuestos coloreados (rojo-purpura) y paramagnéticos ($\mu=1,7-1,8$ MB)
 - disoluciones de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow$ color violeta ($\lambda_{\text{max}}=520$ nm)
 - se obtienen reduciendo disoluciones de Ti(IV) con Zn o H_2
 - disoluciones ácidas debido a hidrólisis $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($\text{pK}_a \sim 2,2$)
 - disolución de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow$ reductor suave
 - se oxida directamente por el aire
 - manipulación en atmósfera de N_2
- 3.- Estado de oxidación +4, (d^0) $\rightarrow$ el más estable e importante
 - todos los EO's inferiores se oxidan fácilmente a Ti^{IV}
 - ¿color de sus compuestos? ¿magnetismo?
 - algunos coloreados debido a bandas de transferencia de carga

11

1. Estados de oxidación

- Estado de oxidación +4 (d^0) $\rightarrow$ el más estable e importante
 - compuestos con marcado carácter covalente, ¿por qué?
 - elevado poder polarizante del Ti(IV)
 - “ Ti^{4+} (ac)” demasiado ácido para existir en disolución acuosa
 - existe en forma de especies hidrolizadas
 - TiO^{2+} (titanilo) no existe como oxocación monómero sencillo
 - » en la sal cristalina $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ está polimerizado $(\text{TiO})_n^{2n+}$
 - » cadenas en zig-zag $-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$, unidas en el cristal por grupos sulfato
 - si se aumenta el pH $\rightarrow$ precipita $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (no existe el hidróxido)
 - » $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ soluble en álcali concentrado

TiO_2 óxido anfótero

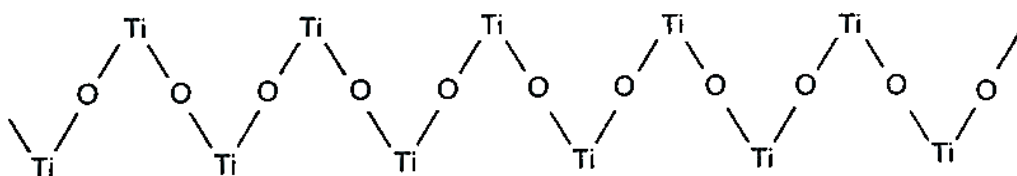


Figure 20.1 Polymeric $(\text{TiO})_n^{2n+}$ chain.

12

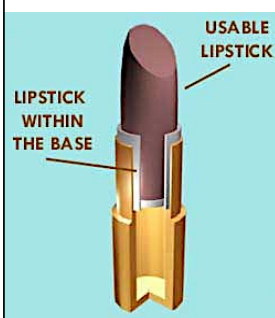
1. Dióxido de Titanio

5. Compuestos más importantes

- $\text{TiO}_2 \rightarrow$ único óxido importante
- se encuentra en la naturaleza $\rightarrow$ rutilo
 - el color que presenta se debe a las impurezas
 - variedades anatasa y brookita son menos frecuentes (*)
- anualmente se extraen 5 MT de mena TiO_2
- 1.- Aplicaciones del TiO_2
 - mayoritariamente se destina a pigmento (pinturas)
 - TiO_2 pigmento blanco
- Otras aplicaciones:
 - *semiconductor* $\rightarrow$ fabricación de sensores de gases

Oxides ^{a)}
TiO , bronze color 1737/3227°C $\Delta H_f -517 \text{ kJ}$ NaCl struct., CN 6
Ti_2O_3 , black m. p. 2127°C $\Delta H_f -1537 \text{ kJ}$ corundum struct., CN 6
TiO_2 , white ^{a)} m. p. 1843°C $\Delta H_f -945 \text{ kJ}$ rutile struct., CN 6

(adaptada de: A.F.Holleman, E.Wiberg, *Inorganic Chemistry*, Academic Press, 2001)



- diversas aplicaciones en cosmética:
 - cremas solares contienen $\text{TiO}_2 \rightarrow$ absorbe radiación UV
 - barra de labios (10% TiO_2):
 - » brillos metálicos aumentan con la concentración de TiO_2

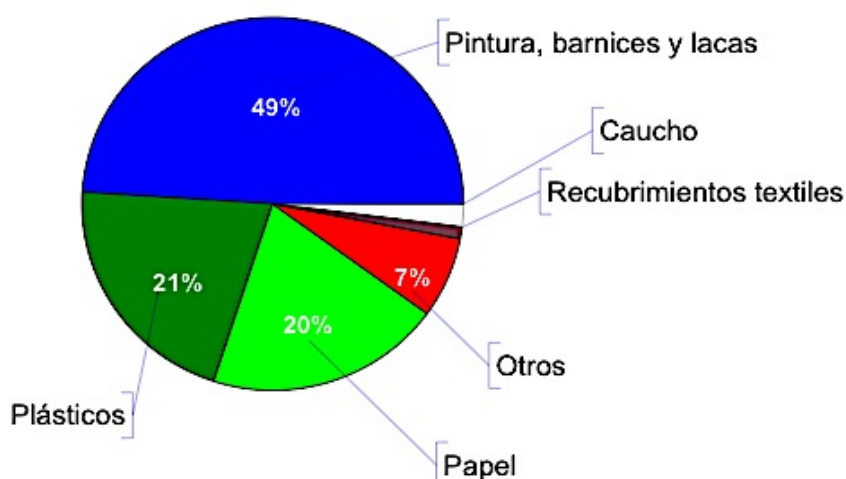
(*) variedades cristalográficas menos abundantes

13

1. Dióxido de Titanio

5. Compuestos más importantes

- 1.- Aplicaciones del TiO_2



- barnices
- pinturas
- plásticos
- tintas de impresión
- fibras
- papel
- material de construcción
- cerámica
- pasta de dientes
- cremas solares

Table A Annual world production of TiO_2

Year	1925	1937	1975	1993
TiO_2 /tonnes	5000	100 000	2 000 000	3 730 000

(adaptada de: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed, Butterworth Heinemann, 1998)

14

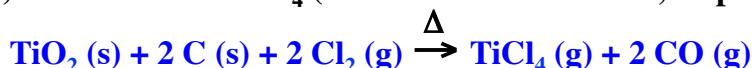
1. Dióxido de Titanio: PIGMENTO IDONEO

- alto índice de refracción (IR)
 - el IR mide la capacidad para dispersar la luz
 - supera incluso al diamante
- alta opacidad y gran poder de recubrimiento
 - enmascara mejor los colores de las pinturas subyacentes
- muy estable químicamente
- sustituto de otros pigmentos blancos
 - $2\text{Pb}(\text{CO}_3) \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (denominado *blanco plomo*), BaSO_4 o CaSO_4
- ventaja frente al Pb
 - no ennegrece si se expone a H_2S
 - NO ES TÓXICO

1. Dióxido de Titanio

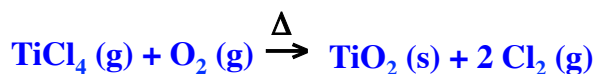
• 2.- Purificación del TiO_2

- TiO_2 natural → demasiado impuro para usarlo
 - contiene compuestos de hierro
- 1) conversión en TiCl_4 (ver obtención del metal, etapa1)



- purificar TiCl_4 por destilación fraccionada
- 2) conversión de TiCl_4 en rutilo TiO_2 puro:

- reacción del TiCl_4 con O_2 a 1200°C

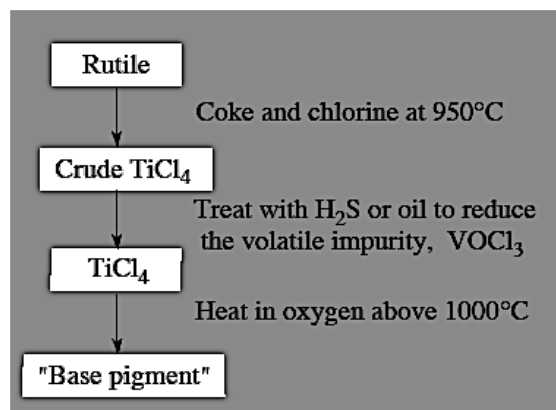


- $\Delta H_f^\circ = -180,8 \text{ kJ}$; $\Delta S_r^\circ = -61,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
- reacción espontánea a $t^\circ < 2954,2 \text{ K}$

- se obtiene TiO_2 blanco en forma de rutilo

- Cl_2 se recicla

Datos	ΔH_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	S° ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
$\text{Cl}_2 (\text{g})$	0	+ 223
$\text{O}_2 (\text{g})$	0	+ 205
$\text{TiO}_2 (\text{s})$	- 944	+ 51
$\text{TiCl}_4 (\text{g})$	-763,2	+ 353,2



(adaptada de: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed, Butterworth Heinemann, 1998)

• 3.- Estructura del TiO_2

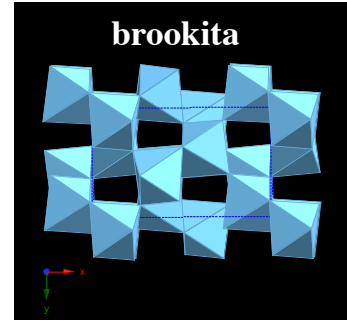
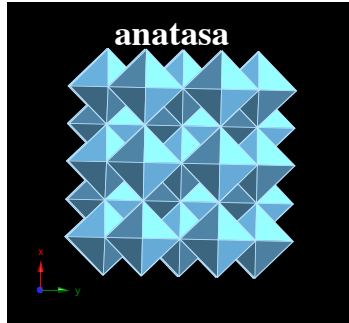
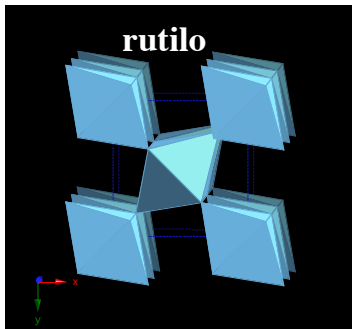
■ Formas polimórficas del TiO_2

– se puede presentar en tres variantes cristalográficas

» rutilo: la forma mas común

» anatasa: forma tetragonal

» brookita: forma ortorrómbica



■ Ti rodeado de 6 oxígenos con distribución octaédrica distorsionada

17

• 3.- Estructura del rutilo TiO_2

■ red compacta de O^{2-}

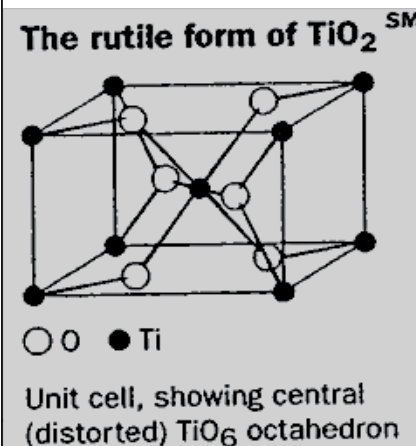
– Ti(IV) ocupa huecos O_h , ¿cuántos? (*)

■ cada Ti se rodea de 6 O

– cada O se rodea de 3 Ti $\rightarrow$ ¿n. c. ? 6:3

■ 2 de los iones O^{2-} pertenecen a la celda unidad

– otros 4 están compartidos en las caras



¿nº iones celda unidad?

$$\text{Ti}^{IV} \rightarrow 1 + 8 \cdot 1/8 = 2$$

$$\text{O}^{2-} \rightarrow 2 + 4 \cdot 1/2 = 4$$

■ no es un sólido iónico típico

– elevada densidad de carga de los “iones Ti^{+4} ”

– red covalente-polarizada

(*) la mitad ya que hay 1 hueco octaédrico por cada anión óxido

18

1. Dióxido de Titanio

5. Compuestos más importantes

• 4.- Propiedades químicas del TiO₂

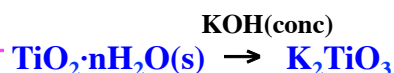
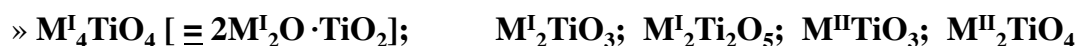
- óxido químicamente inerte
- TiO₂ se disuelve en ácidos o bases concentrados → *óxido anfótero*
- a) tratado con ácidos, p. ej. H₂SO₄
 - no se forma el catión hidratado [Ti(H₂O)₆]⁴⁺
 - de las disoluciones ácidas de Ti^{IV} se puede aislar la especie TiOSO₄
 - » TiO²⁺ (titanilo) no existe como catión monomérico sencillo → polimeriza en disolución

» TiOSO₄ → presenta cadenas (TiO)_n²ⁿ⁺



▪ b) tratado con bases fundidas

- se obtienen titanatos con estequiometrias diversas (óxidos mixtos)

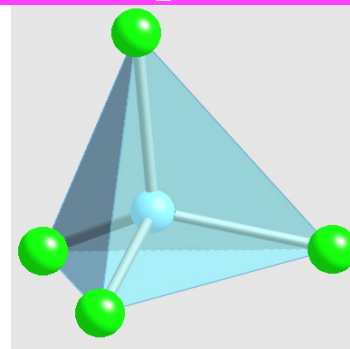


19

2. Tetracloruro de Titanio

5. Compuestos más importantes

- TiCl₄ → único haluro relevante
 - intermedio en el proceso de obtención del Ti/TiO₂
 - precursor del *catalizador* de Ziegler-Natta
 - (polimerización eteno)
- propiedades del TiCl₄ ¿tipo de compuesto?
 - irritante de la piel, diamagnético, estructura tetraédrica
 - p. f. = -24 °C, p. e. = 137°C → líquido molecular



	Fluorides	Chlorides	Bromides	Iodides
Ti(II) m.p./b.p.	–	TiCl ₂ , black ^{c)} 1035/1500°C ΔH _f – 477 kJ CdI ₂ struct., CN 6	TiBr ₂ , black ^{c)} dec. 400°C ΔH _f – 398 kJ CdI ₂ struct., CN 6	TiI ₂ , black dec. 400°C ΔH _f – 255 kJ CdI ₂ struct., CN 6
Ti(III)	TiF ₃ , violet dispr. 0/IV 950° ΔH _f – 1319 kJ ≈ VF ₃ struct., CN 6	α-TiCl ₃ , violet ^{d)} dispr. II/IV 475°C ΔH _f – 691 kJ BiI ₃ struct., CN 6	TiBr ₃ , violet dispr. II/IV 400°C ΔH _f – 553 kJ BiI ₃ struct., CN 6	TiI ₃ , violet dispr. II/IV 350°C ΔH _f – 335 kJ NbI ₃ struct., CN 6
Ti(IV)	TiF ₄ , white subl. 284°C ΔH _f – 1549 kJ SnF ₄ struct., CN 6	TiCl ₄ , colorless – 24.1/136.5°C ΔH _f – 750.6 kJ T _d symmet., CN 4	TiBr ₄ , orange 38.3/233.5°C ΔH _f – 649 kJ T _d symmet., CN 4	TiI ₄ , red brown 155/377°C ΔH _f – 427 kJ T _d symmet., CN 4

p. f. (°C)

TiF ₄	+284(sb)
TiCl ₄	-24,1
TiBr ₄	+38,3
TiI ₄	+155
[TiO ₂	+1843]

¿tipo de enlace?

¿tipo de compuesto?

2. Tetracloruro de Titanio

5. Compuestos más importantes

- propiedades del TiCl_4
 - $\text{TiCl}_4 \rightarrow$ ácido de Lewis*
 - puede experimentar reacciones de complejación con bases de Lewis
 - TiX_4L_2
 - con haluros $\rightarrow$ aniones complejos $[\text{TiCl}_6]^{2-}$, $[\text{TiF}_6]^{2-}$
 - fuertemente higroscópico y se hidroliza vigorosamente con agua
 - TiCl_4 es fumante y se hidroliza completamente incluso en aire húmedo
 - » finalmente se forma TiO_2 $\text{TiCl}_4 (\text{l}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{TiO}_2 (\text{s}) + 4 \text{HCl} (\text{g})$
 - » en presencia de HCl se pueden aislar especies intermedias TiOCl_2

TiCl_4 utilizado en la II Guerra Mundial para provocar neblinas que ocultaban visualmente los barcos de guerra



(*) orbitales vacíos de baja energía

21

23



51

• Tema 9B: Química del Vanadio

- 1.- Abundancia, estado Natural y Propiedades
- 2.- EO's, química acuosa, vanadatos

- *El vanadio tiene pocas aplicaciones, aunque se usa para obtener aceros al vanadio,*

– *aleaciones muy duras que se usan en hojas de cuchillos y en diversas herramientas.*

- Vanadio, como el Cr y Mn, forma fácilmente oxoaniones:

– vanadato (VO_4^{3-}), cromato (CrO_4^{2-}), permanganato (MnO_4^-)

– ejemplo de oxoaniones con E.O. máx de grupo

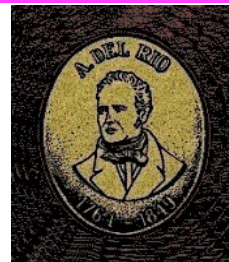
– que existen como iones tetraédricos, tanto en disolución como en compuestos sólidos

22

• 1.- Descubrimiento y controversia

- en 1801 (Méjico) → *pancromio, eritronio*
 - **Andrés Manuel del Río***, mineralogista madrileño (1765)
- Hippolyte Victor Collet-Descotils, químico francés, *cuestionó* el descubrimiento de Del Rio,
 - **argumentó que se trataba de cromo impuro**
- 1830, el sueco *Nils Gabriel Sefström* lo **redescubrió** en un óxido que encontró en unas menas de hierro
- 1830, Berzelius lo denominó → Vanadio
 - **Vanadis** diosa de la belleza y la virginidad (mitología escandinava)
- 1831, Friedrich Wöhler concluyó que se trataba del mismo elemento descubierto en 1801 por Andrés M. del Rio
- vanadio metálico no se aisló hasta 1867, por Henry Enfield Roscoe
 - **mediante reducción de tricloruro de vanadio, VCl_3 , con hidrógeno**

(*) este mineralólogo descubrió en 1801 un nuevo elemento, el *pancromio* que luego denominó *eritronio (vanadio)*// *cromo ya descubierto, 1797*



23



Vanadium's colorful oxidation states: +2 is lavender; +3 is green; +4 is blue; +5 is yellow. When he saw these colors, Andres Manuel del Rio first decided to call the new element panchromium meaning 'all of the colors.' Photo by Steffen Kristensen.

1. Abundancia

1. Abundancia y Estado Natural, Propiedades

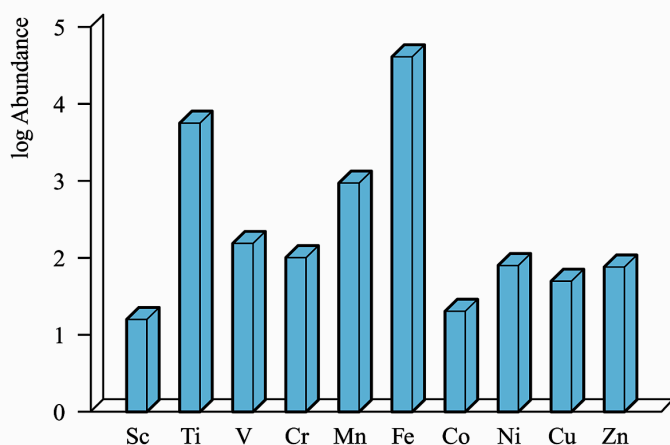
2.- Abundancia

- Vanadio → elemento poco abundante (posición 19°)
 - pero son muchos los minerales que lo contienen (hasta 65)

2. ¿cómo se encuentra en la Naturaleza?

• no hay ninguna mena exclusiva de vanadio

- vanadinita: $3\text{Pb}^{\text{II}}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$
- carnotita (mena de U): $\text{K}_2(\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*)
- patronita: VS_4 (polisulfuro de vanadio)



• también se encuentra en:

- petróleos de Venezuela y Canadá
- en altas concentraciones en la *Amanita muscaria* (hongo)
- ciertos invertebrados marinos

Abundancia relativa (en partes por millón, ppm) de los elementos de la 1ª serie de transición.

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

(*) UO_2^{2+} → catión dioxouranio(VI)

25

3. Propiedades

1. Abundancia y Estado Natural, Propiedades

- de la 1ª serie de transición → el de mayor p. f. (1910°C) y ΔH_{at}
- Vanadio → buen agente reductor (casi como Ti)
 - pero ... (como el Ti) se pasiva con una película de óxido V_2O_5
 - a tª ambiente → no atacado por los ácidos minerales ni los álcalis
 - atacado por ácidos oxidantes como H_2SO_4 (conc, caliente) y HNO_3 → productos diferentes
- a temperatura elevada reacciona con la mayoría de los no metales
 - con O_2 en caliente → pentóxido de vanadio V_2O_5

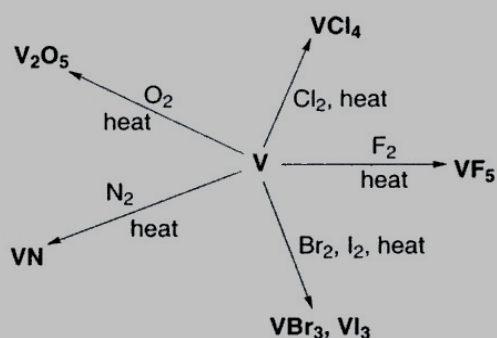


FIG. 14.9 Reactions of vanadium

- reacciona con los halógenos en caliente dando productos diferentes

– según poder oxidante de X_2

- » con flúor forma VF_5 (los otros pentahaluros no se conocen)
- » con cloro forma VCl_4
- » bromo y yodo forman VX_3

26

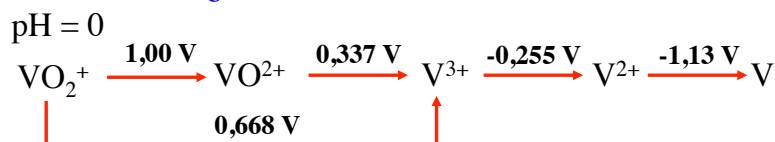
1. Estados de oxidación

2. EO's, Química acuosa, Vanadatos

- +2 (d^3), +3 (d^2), +4 (d^1) y +5 (d^0)

¿dismutaciones?

- los más comunes $\rightarrow$ +4 y +5



- EO +5:

- en medio fuertemente ácido el V forma el **oxocation** $[\text{VO}_2]^+$
- V(V) forma una rica y compleja serie de **polivanadatos** en medio acuoso
- $E^\circ [\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}] = 1,00 \text{ V} \rightarrow$ agente oxidante moderado

- EO +4

- el más importante para el vanadio
- forma la especie **vanadilo** $[\text{VO}]^{2+}$, *cation oxovanadio (IV)*
 - que mantiene su identidad en muchas reacciones en las que interviene
- también se forman polivanadatos de V(IV)

- EO +2 y +3

- El V tiene una rica química acuosa en estos E.O.'s
- V^{2+} : *cinéticamente estable vs. $\text{H}^+(\text{ac}) \rightarrow$ los 4 EO's químicamente estables*

27

2. Química en medio acuoso

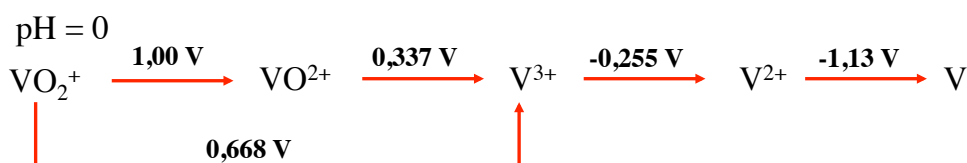
2. EO's, Química acuosa, Vanadatos

- En disolución acuosa, se pueden presentar los 4 estados de oxidación

TABLE 24.4 Oxidation States of Vanadium Species in Acidic Solution

OS Change	Reduction Half-Reaction	E°
+5 $\rightarrow$ +4:	$\text{VO}_2^+(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{VO}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ (yellow) (blue)	1.000 V
+4 $\rightarrow$ +3:	$\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ (green)	0.337 V
+3 $\rightarrow$ +2:	$\text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}(\text{aq})$ (violet)	-0.255 V
+2 $\rightarrow$ 0:	$\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{V}(\text{s})$	-1.13 V

(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)



V^{2+} cinéticamente estable (en ausencia de oxidantes como O_2)

(*) pH = 0, $p\text{O}_2 = 0,21 \text{ atm}$: $E [\text{O}_2(\text{atmosférico})/\text{H}_2\text{O}] = 1,2199 \text{ V}$

28

2. Química acuosa

2. EO's, Química acuosa, Vanadatos

- ningún E.O. tiene tendencia a dismutarse
- el V(+5) es un agente oxidante moderado
 - se puede reducir con diferentes reductores en medio ácido
- la reducción de V(+5) con un reductor débil como SO₂
 - da lugar a la formación del ión “vanadilo” de color azul intenso, [VO(H₂O)₅]²⁺

E° (V) pH=0	
HSO ₄ ⁻ /SO ₂	+ 0,14
VO ₂ ⁺ /VO ²⁺	+ 1,00

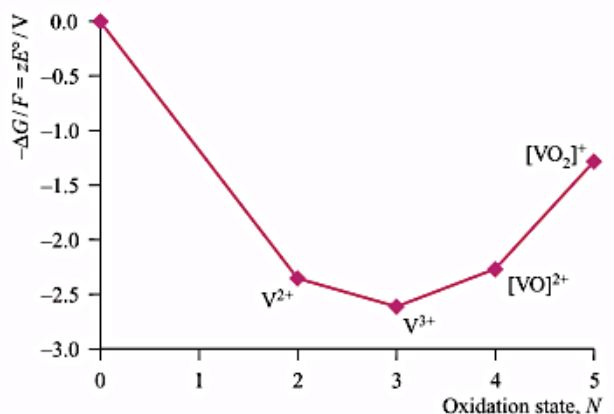


Fig. 21.9 Potential (lower) and Frost-Ebsworth diagrams for vanadium at pH 0.

- V^{IV}, [VO(H₂O)₅]²⁺
 - ¿E.O. estable en presencia de O₂?
 - O₂ atmosférico oxida disoluciones V^{III}(ac)

$$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow [\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$$
 - ¿por qué la oxidación VO²⁺ → VO₂⁺ es lenta? (*)
 - E° [VO₂⁺/VO²⁺] = 1,00 V

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 4th ed, Pearson, 2012)

(*) H₂O₂ → producto intermedio

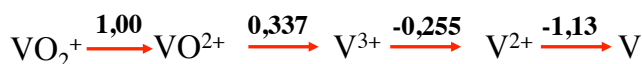
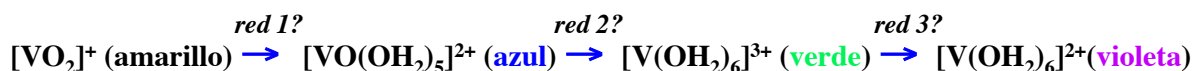
29

2. Química acuosa

2. EO's, Química acuosa, Vanadatos

- ión vanadato VO₄³⁻, incoloro, existe en disolución muy básica
 - en medio neutro se forman ácidos conjugados
 - como [H₂VO₄]⁻ (amarillo pálido)
- V^V, [VO₂]⁺, se puede reducir *selectivamente* en medio ácido (diferentes reductores: Zn, Sn²⁺, Fe²⁺)
 - y dar los iones en E.O.'s inferiores, con colores característicos

pH=0	E° (V)
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+ 0,77
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	+ 0,15
Zn ²⁺ /Zn	- 0,76



- reducción inicial de V(V) con SO₂ (reductor débil)
 - formación del ión vanadilo de color azul intenso
 - reducción limpia → no se adiciona catión metálico

(adaptada de: R. H. Petrucci, F. G. Herring, J. D. Madura, C. Bissonnette, *Química General*, 10ª ed, Pearson, 2011)

(*) red 1 = Fe²⁺ red 2 = Sn²⁺ red 3 = Zn

30

- si se continúa el proceso de reducción
 - el color azul brillante del vanadilo cambia a color verde de $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$

$$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}(\text{ac}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow [\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{ac})$$
- si se excluye el aire, la reducción posterior conduce al ión $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$
 - de color violeta lavanda $\{[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+} : \text{cinéticamente estable vs. } \text{H}^+(\text{ac})\}$

$$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow [\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{ac})$$
- si la disolución de $\text{V}(\text{II})$, $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, se expone al aire
 - se oxida inmediatamente a V^{III} , $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, [... hasta V^{IV}]

3. Vanadatos

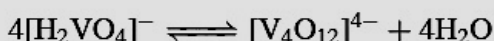
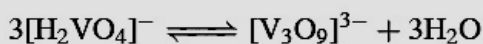
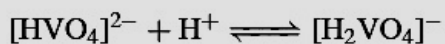
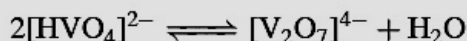
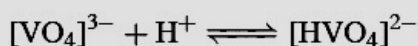
- el V_2O_5 es moderadamente soluble en agua (es anfótero)
 - se disuelve en medio alcalino $\rightarrow$ amplia variedad de vanadatos
 - en medio muy ácido $\rightarrow$ especies de VO_2^+
- las especies presentes en disolución dependen del pH
 - a pH ~ 14 : especie dominante $\rightarrow$ anión ortovanadato tetraédrico $[\text{VO}_4]^{3-}$

31

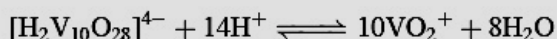
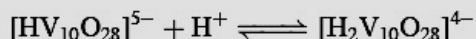
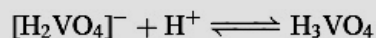
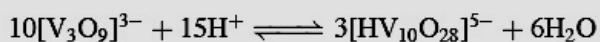
3. Vanadatos

- si disminuimos el pH, los oxoaniones $[\text{VO}_4]^{3-}$ se protonan y experimentan reacciones de condensación
- especies mayoritarias dependen del pH y de la concentración del vanadio

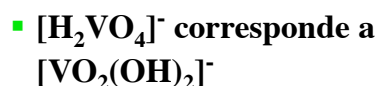
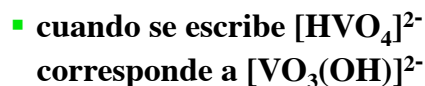
In alkaline solution:



In acid solution:



- en estos *isopolianiones* el H no está unido al V, sino al O:



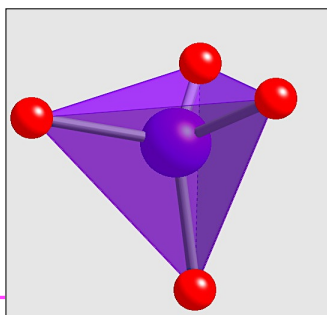
- *isopolianiones*



32

- estequiometría y estructura de las especies dominantes en estos equilibrios es complicada
- equilibrios de polimerización/condensación suelen ser muy lentos
 - en ocasiones hasta meses...
 - a menudo las especies que cristalizan de la disolución no tienen nada que ver con las que predominan en la disolución
 - la naturaleza de la especie dominante en un intervalo de pH determinado ha sido objeto de *controversia científica* (**publicaciones discrepantes**)

ortovanadato $[\text{VO}_4]^{3-}$



4. Estructura de los Vanadatos

• 1.- Clasificación general:

- 1) ortovanadatos $\text{M}^{\text{I}}_3\text{VO}_4(\text{ac})$

– contienen unidades discretas $[\text{VO}_4]^{3-}$ tetraédricas

33

4. Estructura de los Vanadatos

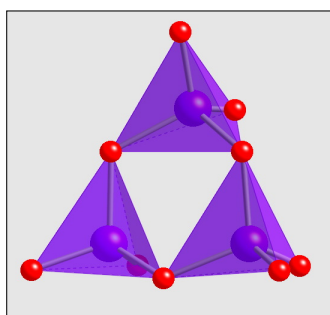
• 1.- Clasificación general:

- 2) pirovanadatos $\text{M}^{\text{I}}_4\text{V}_2\text{O}_7(\text{ac})$

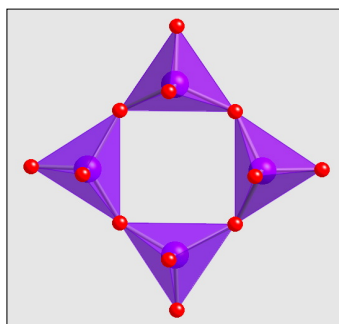
– contienen aniones dinucleares $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$

» condensación de dos unidades tetraédricas $[\text{VO}_4]^{3-}$ que comparten un vértice

estructuras cíclicas

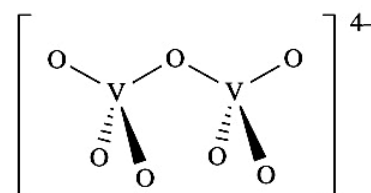
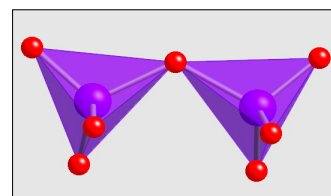


$[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-}$



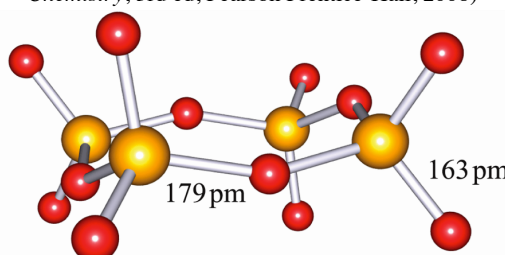
$[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$

pirovanadatos $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$



análogo del dicromato

(adaptadas de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)



34

4. Estructura de los Vanadatos

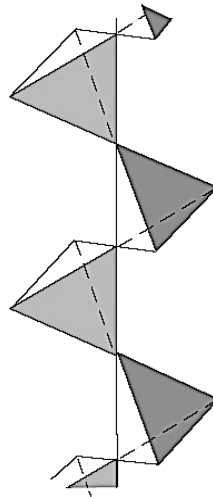
• 1.- Clasificación general:

■ 3) metavanadatos

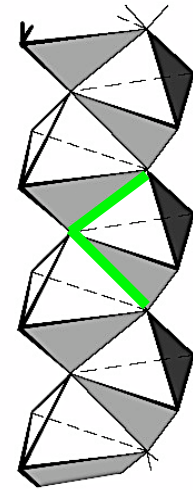
– estructura depende del grado de hidratación

» **anhidros**: cadena infinita de $[\text{VO}_4]^{3-}$ unidas por 2 vértices (p.e. NH_4VO_3)

» $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cadena infinita de unidades $[\text{VO}_5]$ *tbp* que comparten 2 aristas

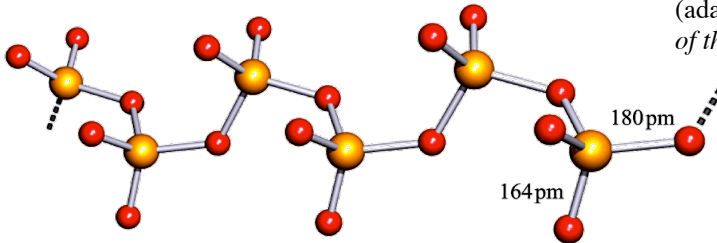


(a) Anhydrous metavanadates, (e.g. NH_4VO_3) consisting of infinite chains of corner-shared VO_4 tetrahedra.



(b) Hydrated metavanadates, (e.g. $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) consisting of infinite chains of edge-shared VO_5 trigonal bipyramids. (*)

(adaptada de: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed, Butterworth Heinemann, 1998)



Metavanadatos anhidros: cadena infinita de unidades tetraédricas VO_4 que comparten 2 vértices (adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

(*) metavanadatos hidratados: n° de oxígenos en una *tbp* (por cada vanadio) = $1 + 1 + 3(1/3) = 3$

35

4. Estructura de los Vanadatos

2. EO's, Química acuosa, Vanadatos

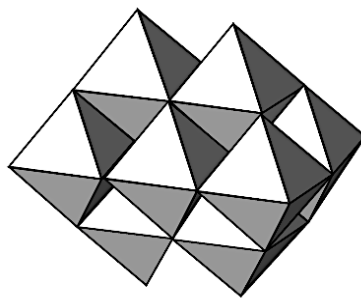
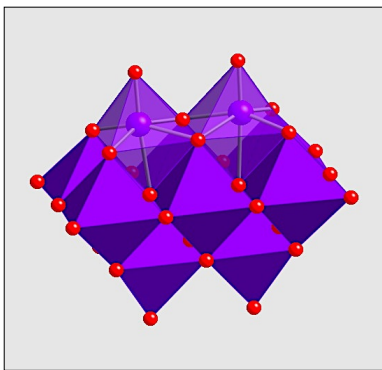
• 1.- Clasificación general:

■ 4) polivanadatos

– estructuras más complejas

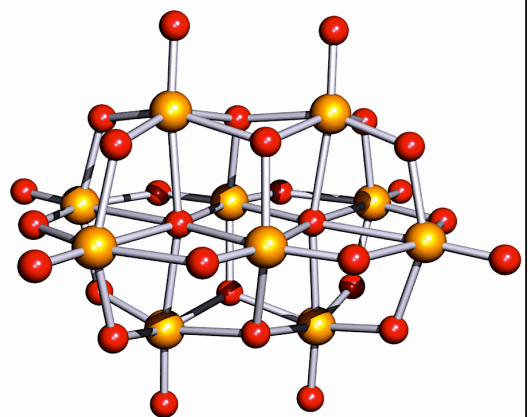
– decavanadato consta de 10 octaedros $[\text{VO}_6]$ que comparten aristas

» de disoluciones ácidas se pueden cristalizar decavanadatos cristalinos de color naranja como $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$



1) The decavanadate, $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ made up of 10 VO_6 octahedra

(adaptada de: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed, Butterworth Heinemann, 1998.



(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

36