

Элементы бй группы

Лекции 7-8

Подгруппа хрома

3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Cr – хром, Mo – молибден, W – вольфрам

Свойства элементов

	Cr	Mo	W
Ат. №	24	42	74
Эл. Конф.	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$4f^{14} 5d^4 6s^2$
R(ат.), пм	127	139	140
I_1 , эВ	6.77	7.10	7.98
I_2 , эВ	15.50	16.15	17.70
I_6 , эВ	90.6	68.0	60.9
χ (A-R)	1.56	1.30	1.40
C.O.	2,3,(4),(5),6	2,3,4,5,6	(2),(3),(4),5,6

Свойства элементов

Cr

Mo

W

Ат. №

Эл. Конф.

R(ат.), г

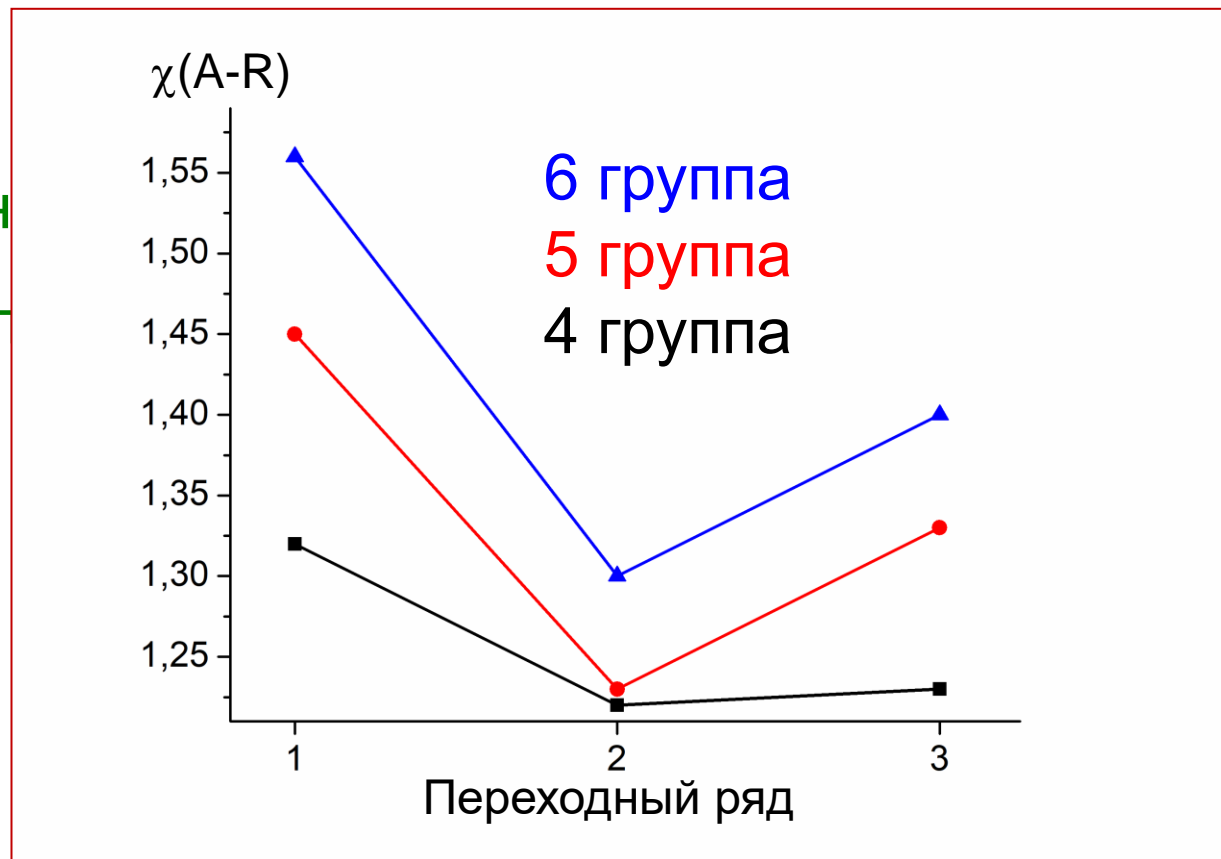
I_1 , эВ

I_2 , эВ

I_6 , эВ

$\chi(A-R)$

С.О.



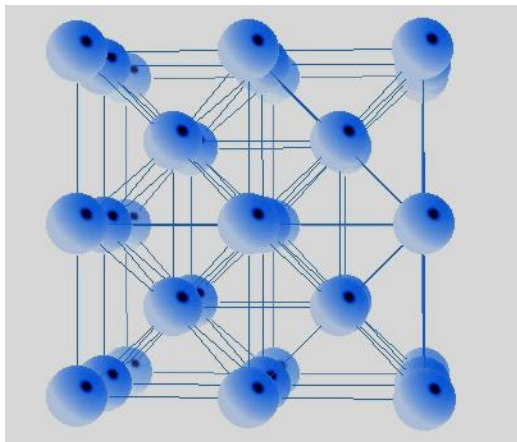
2,3,(4),(5),6

2,3,4,5,6

(2),(3),(4),5,6

Свойства металлов

	Cr	Mo	W
Т.пл., °С	1860	2620	3410
Т.кип., °С	2680	4630	5700
$\Delta_v H^0$, кДж/моль	348.8	594.1	799.1
d , г/см ³	7.23	10.22	19.30
$E^0(M^{3+}/M^0)$, В	-0.74	-0.20	-0.11

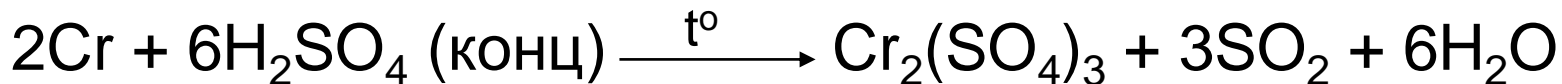
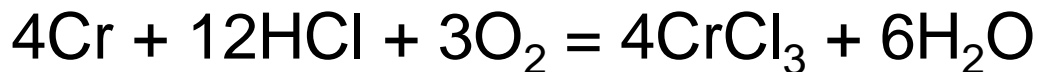
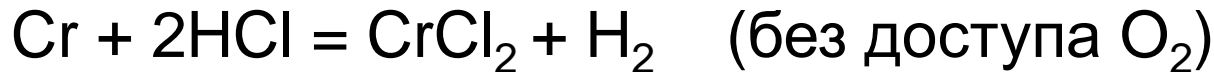


Структурный тип α -Fe
решетка кубическая
объемоцентрированная

Химические свойства Cr

1. Пассивируется концентрированными H_2SO_4 , HNO_3 и царской водкой при н.у.

2. Растворяется в кислотах-неокислителях и кислотах-окислителях



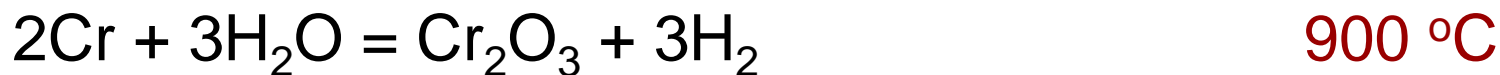
3. Не растворяется в щелочах

Химические свойства Cr

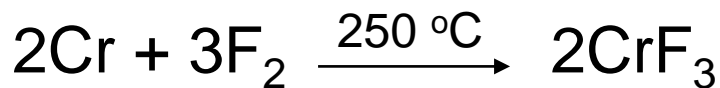
4. Окисляется в щелочном расплаве



5. Окисляется парами воды



6. Реагирует с галогенами, образуя CrX_3 (всегда Cr^{3+})

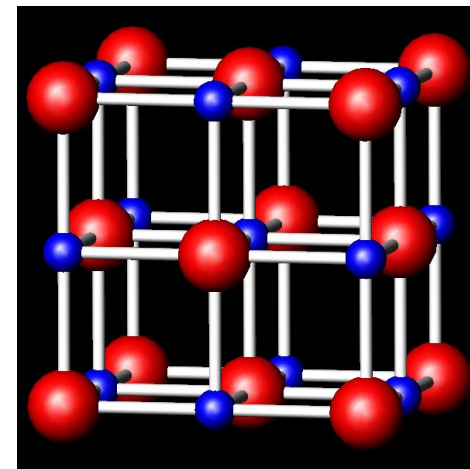
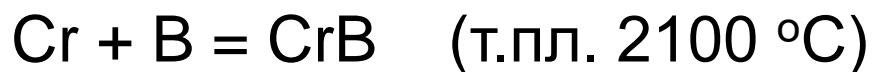
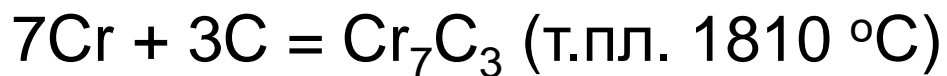
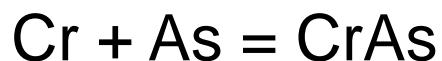
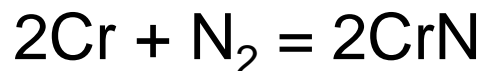
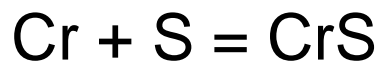


7. Реагирует с кислородом при нагревании



Химические свойства Cr

8. Реагирует со многими неметаллами при нагревании

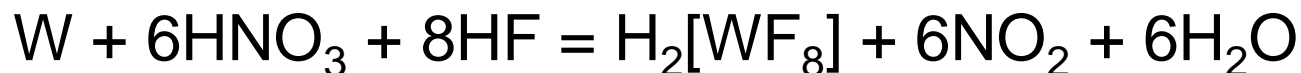


CrN

Химические свойства Mo, W

1. Не растворяются в кислотах-неокислителях

2. Окисляются в кислой среде:



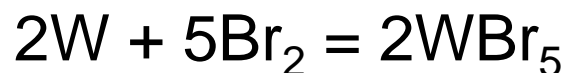
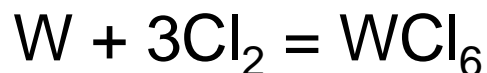
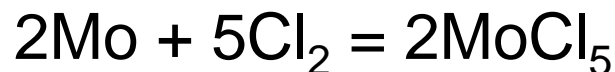
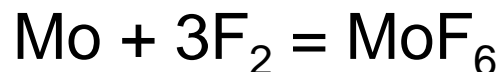
3. Окисляются в щелочных расплавах



4. Окисляются кислородом при нагревании



5. Реагируют с галогенами



Получение Cr

Хром –

средний по распространенности элемент (0.012 мас.%)

основные минералы: FeCr_2O_4 хромистый железняк (Cr^{3+})
 PbCrO_4 крокоит (Cr^{6+})



хромит



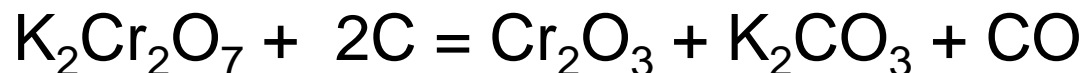
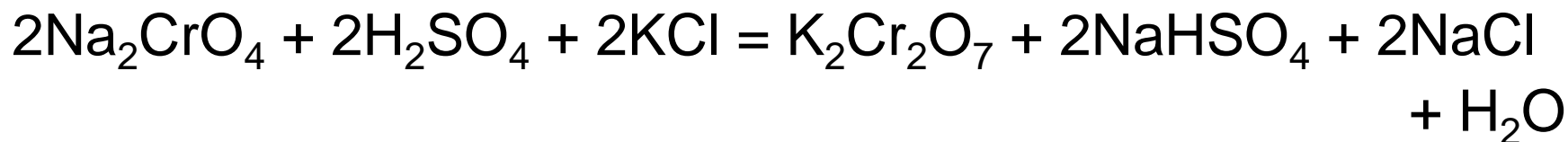
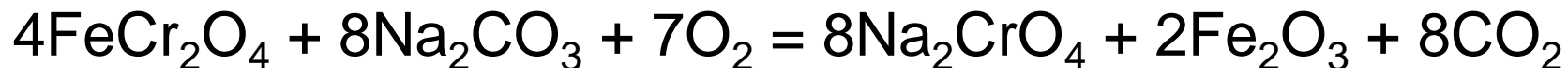
крокоит

Получение феррохрома

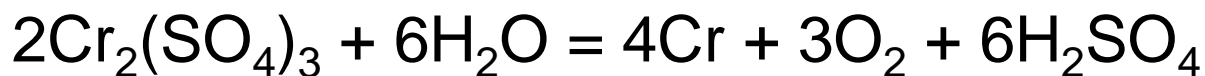
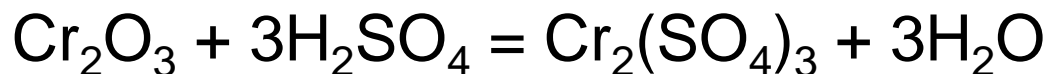


Получение Cr

Получение технического хрома



Получение чистого хрома

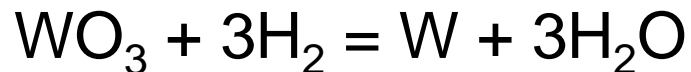
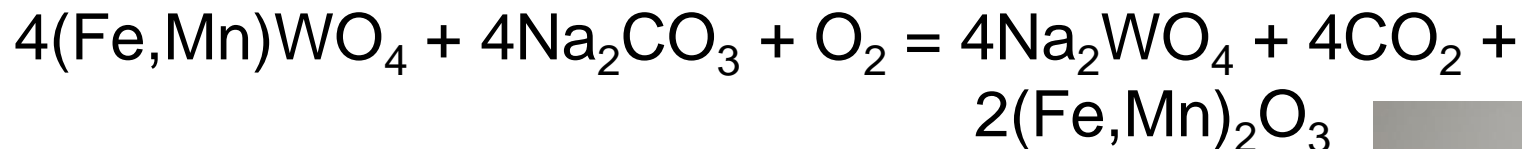


электролиз раствора

Получение Mo, W

Редкие элементы: по $\sim 10^{-3}$ мас. % в земной коре

Минералы: MoS_2 молибденит *сульфид*
 CaWO_4 шеелит *оксиды*
 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ вольфрамит *оксиды*



Применение Cr

Ежегодное мировое производство хрома ~ $\frac{3}{4}$ млн. тонн
феррохрома ~ 9 млн. тонн

1. Нержавеющие стали
2. Декоративные покрытия
3. Зеркала, прожекторы
4. Нагреватели (нихром)
5. Абразивы (Cr_2O_3)
6. Пигменты (зеленый Cr_2O_3 , желтый PbCrO_4)
7. Ингибиторы коррозии (MgCrO_4 , CaCr_2O_7)
8. Катализаторы (на основе Cr_2O_3)



Применение Mo, W

- для производства жаропрочных сплавов
- в радиотехнике и электронике
- в авиапромышленности
- для производства сверхтвердых сплавов
- в химической промышленности
- для измерения высоких (>2500 K) температур
- MoO_3 в качестве катализатора
- MoS_2 в качестве твердой смазки

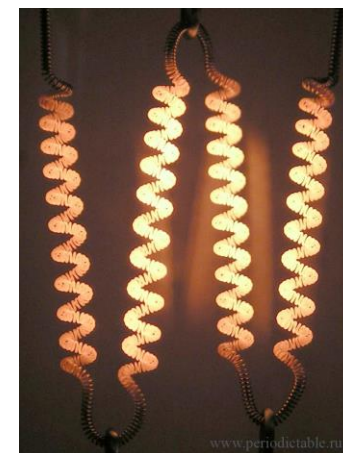
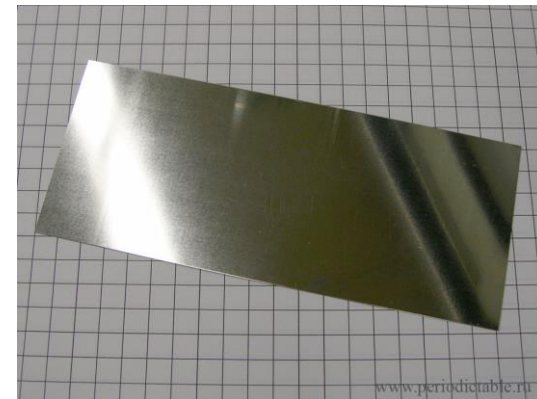
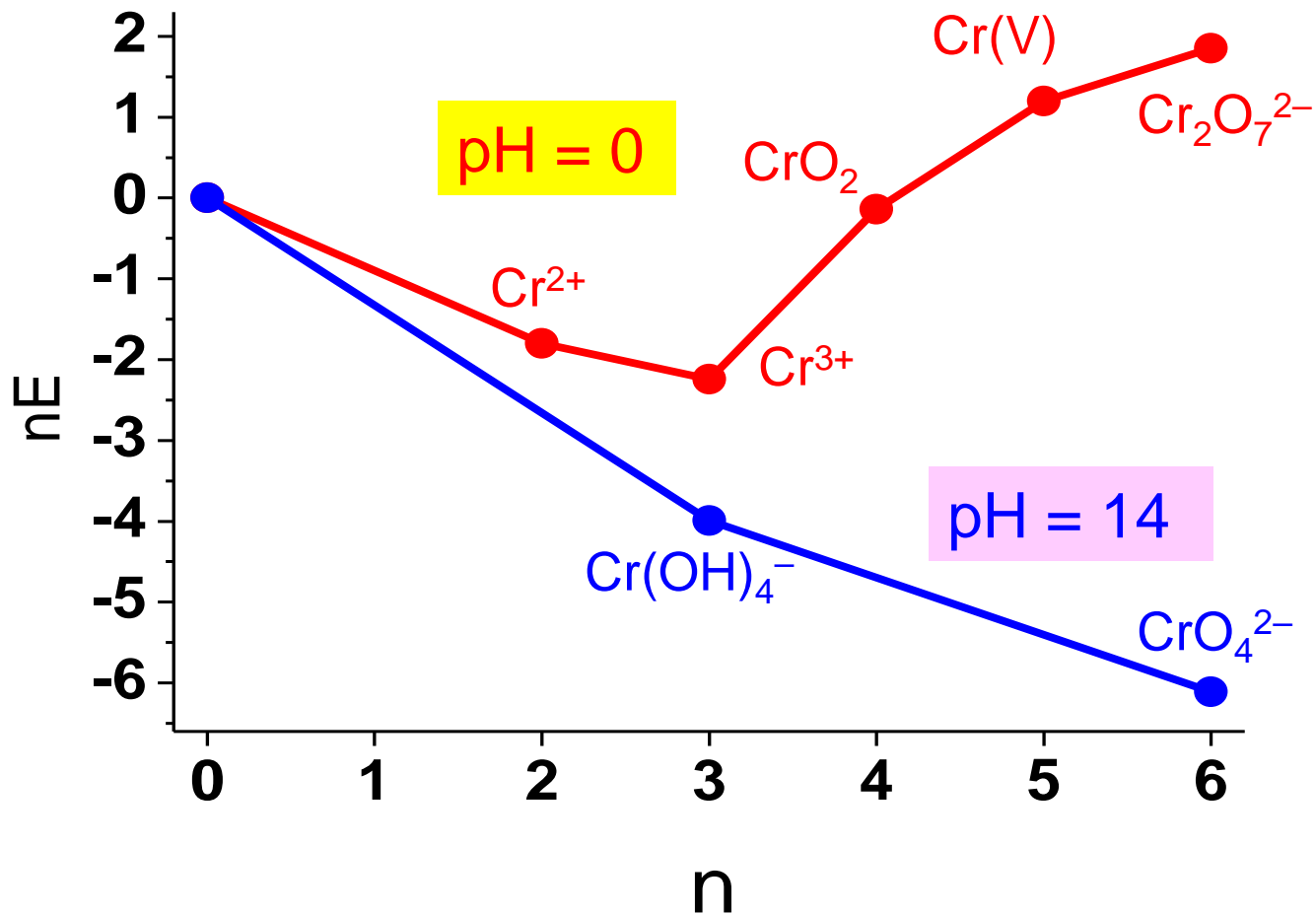


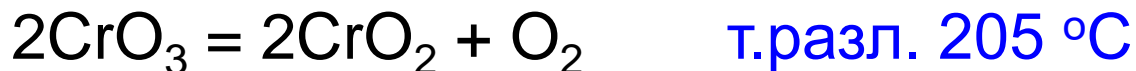
Диаграмма Фроста для Cr



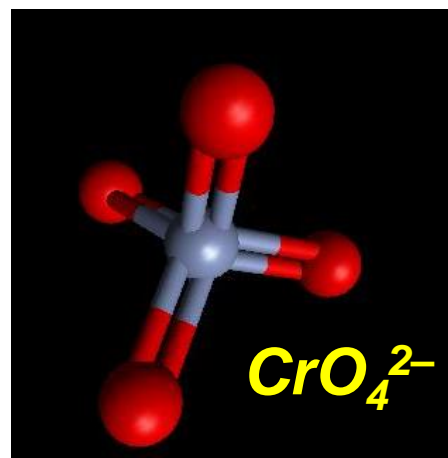
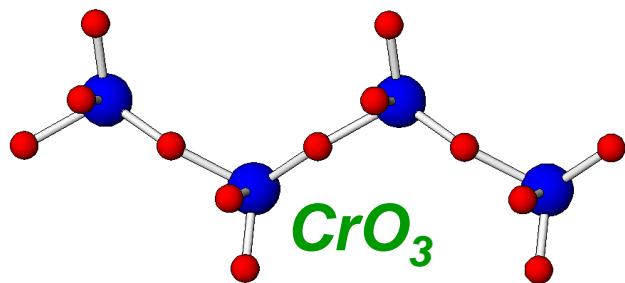
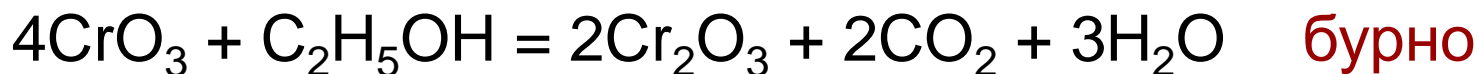
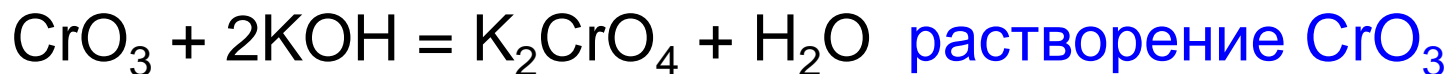
Соединения Cr(VI)

1. Триоксид хрома CrO_3

красные кристаллы, т.пл. $197\text{ }^\circ\text{C}$

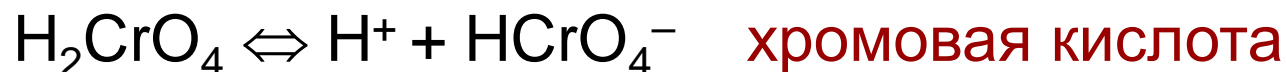


ангидрид хромовой кислоты

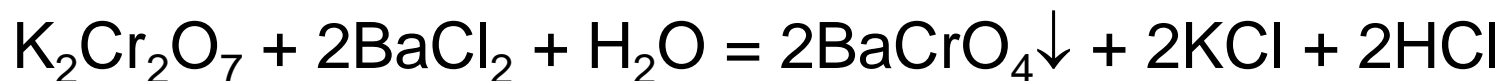
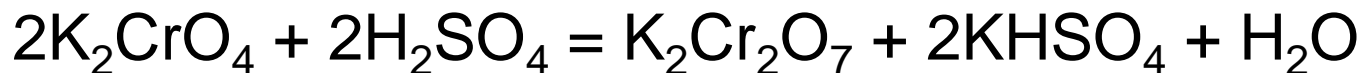


Соединения Cr(VI)

2. Хромовые кислоты



сильная кислота $\text{pK}_{a1} = -0.61$, $\text{pK}_{a2} = 6.49$

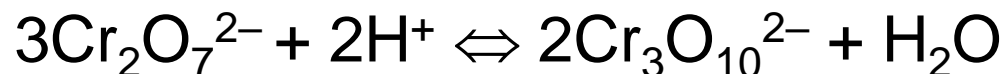


Соединения Cr(VI)

3. Полимеризация хроматов



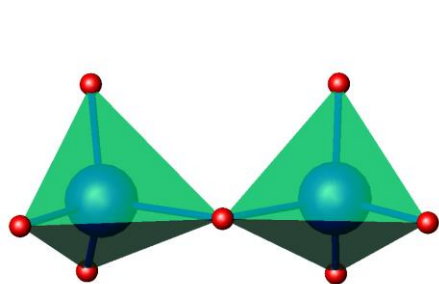
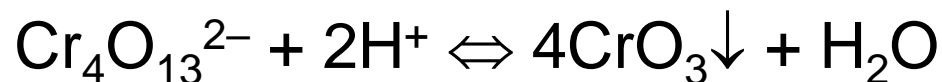
оранжевый



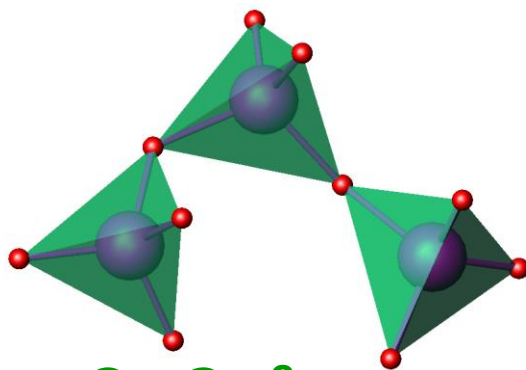
красный



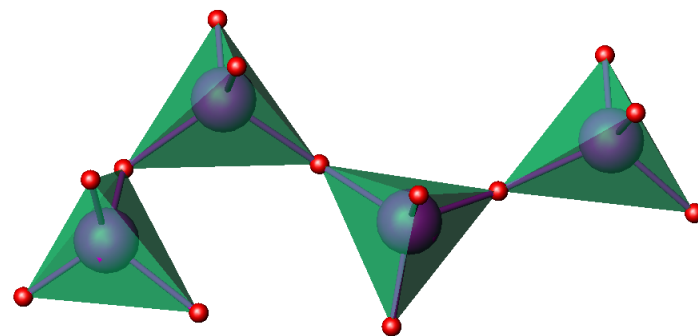
красно-коричневый



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



$\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$



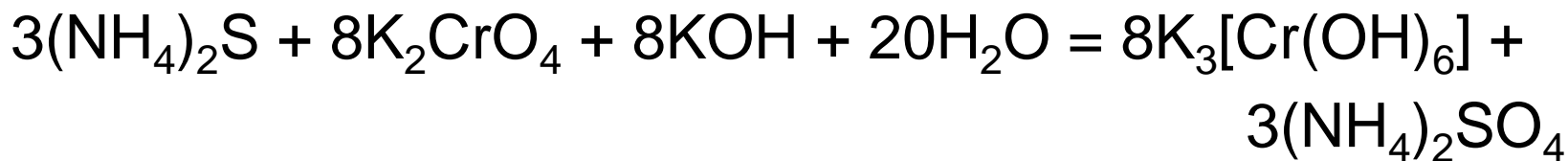
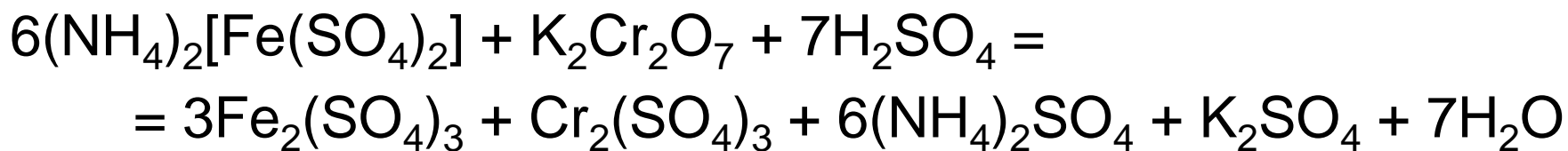
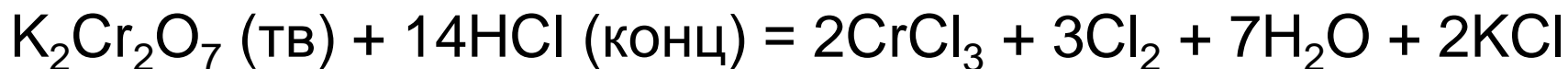
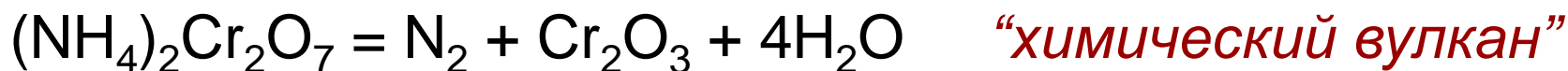
$\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$

всегда к.ч. (Cr^{6+}) = 4

$r(\text{Cr}^{6+}) < r(\text{V}^{5+})$

Соединения Cr(VI)

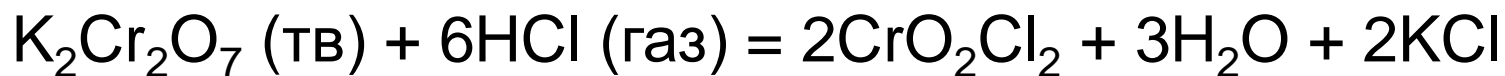
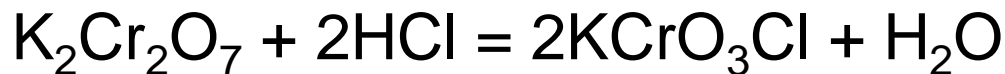
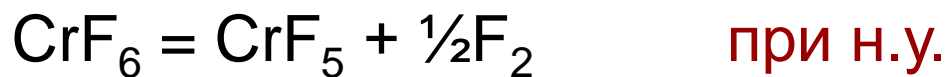
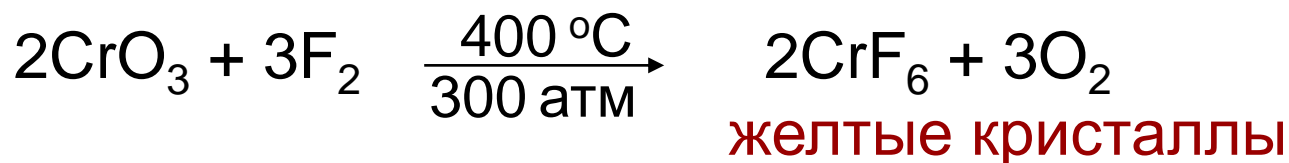
4. Окислительные свойства хроматов



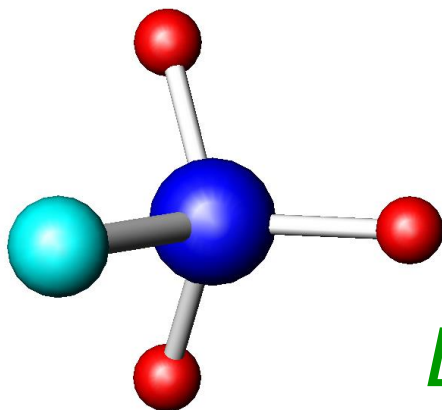
сильные окислители в кислой среде, слабые – в щелочной

Соединения Cr(VI)

5. Галоген-производные



хромил хлорид



Соединения Cr(V,IV)

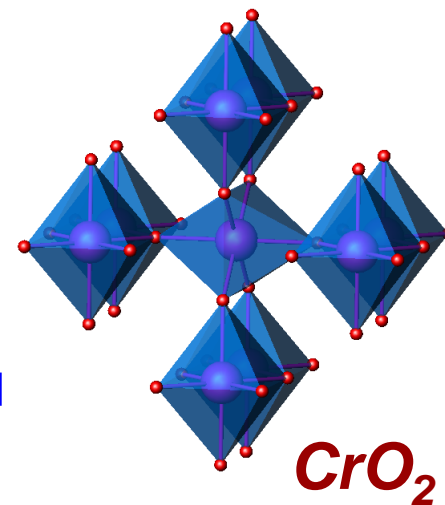
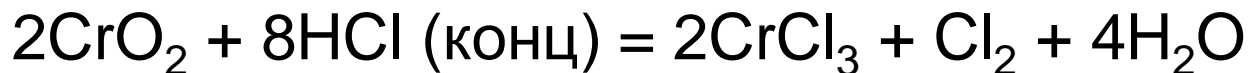
1. Галогениды

CrF_5 , CrF_4 , CrCl_4 , CrBr_4 только фториды устойчивы



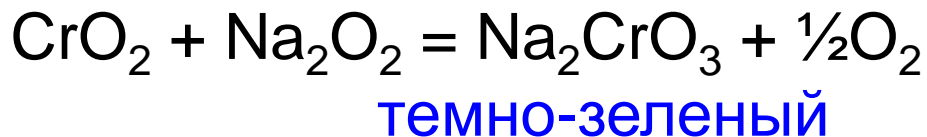
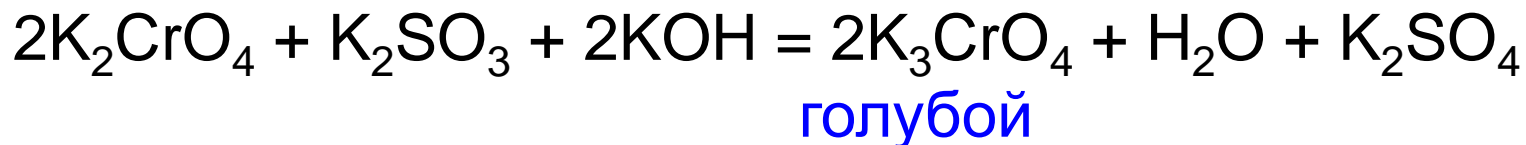
2. Оксид CrO_2

черный, т.разл. $400\text{ }^\circ\text{C}$, нерастворим



Соединения Cr(V,IV)

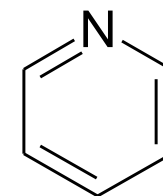
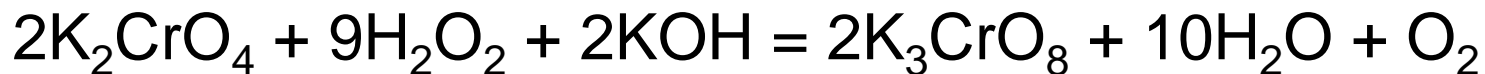
3. Хроматы (V) и (IV)



Хроматы (IV) и (V) очень сильные окислители!

Соединения Cr(V,IV)

4. Пероксиды

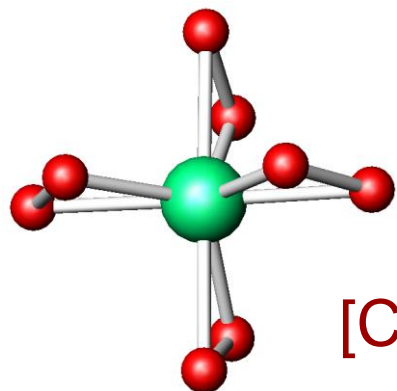


пиридин, *py*

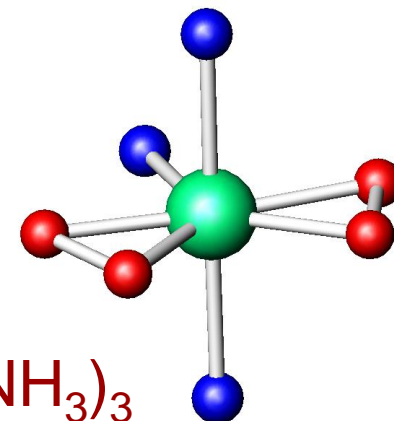
K_3CrO_8 : $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$ коричневый, Cr(V)

$\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3$ зеленый, Cr(IV)

$\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{py})$ синий, Cr(VI)



$[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$



$\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3$

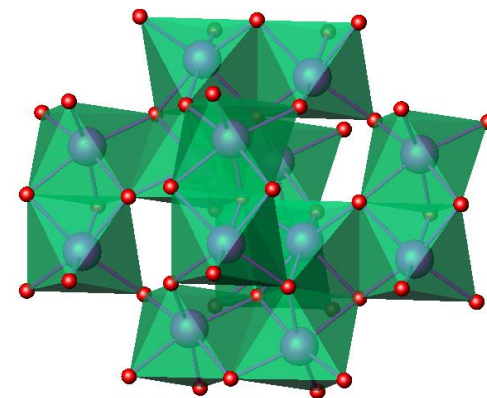
Соединения Cr(III)

1. Оксид

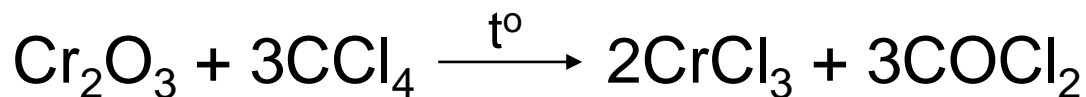
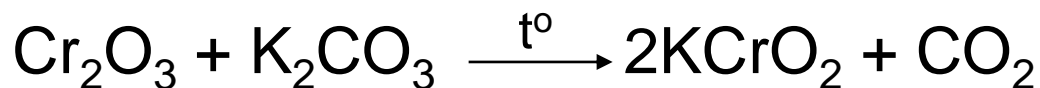
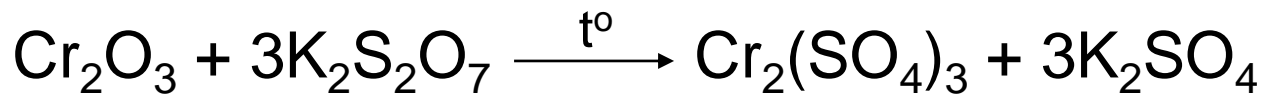
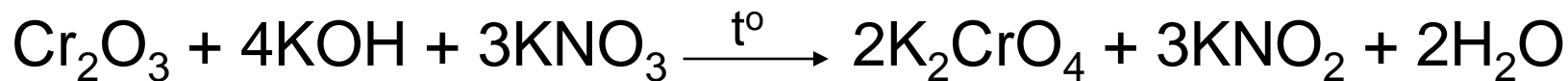
Cr_2O_3 зеленый

т.пл. 2275 °С, структура корунда

очень твердый, химически инертный

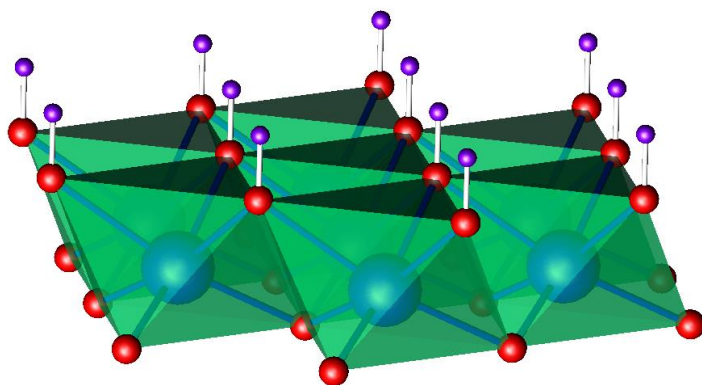
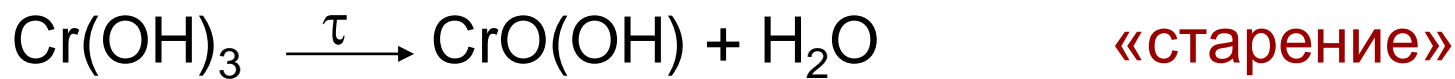
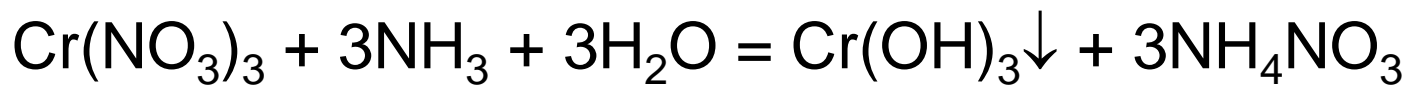


Cr_2O_3



Соединения Cr(III)

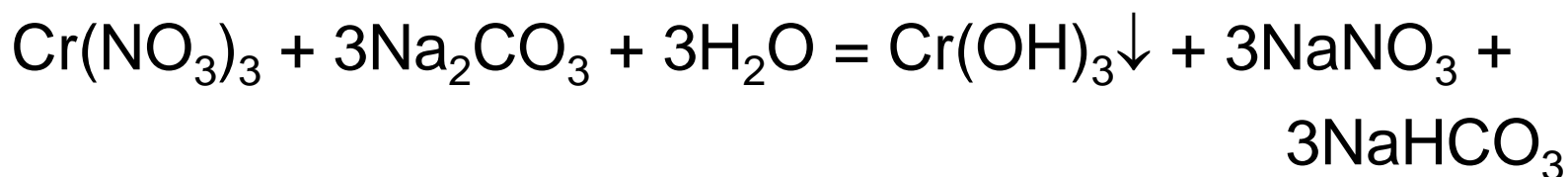
2. Гидроксиды



CrO(OH)

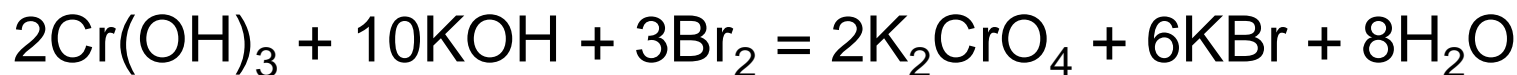
Соединения Cr(III)

3. Гидролиз

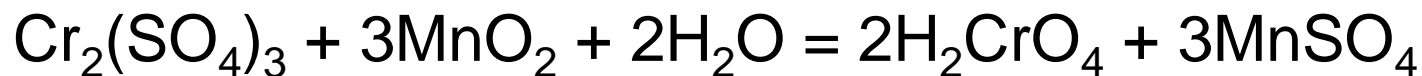


Соединения Cr(III)

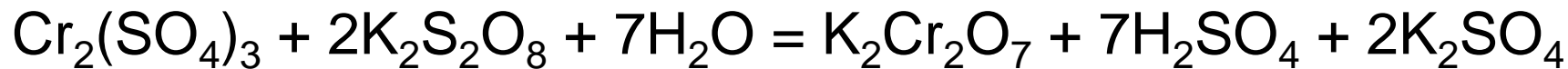
4. Окисление и восстановление



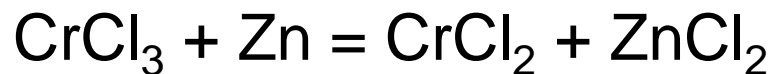
$$\text{pH} > 8$$



$$\text{pH} = 6$$



$$\text{pH} = 2$$



$$\text{pH} = 1$$

Соединения Cr(III)

5. Галогениды



зеленый

возг. 1200 °C



фиолетовый

возг. 1115 °C



темно-зеленый

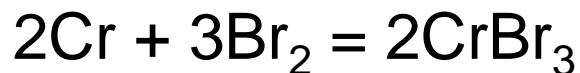
т.пл. 1130



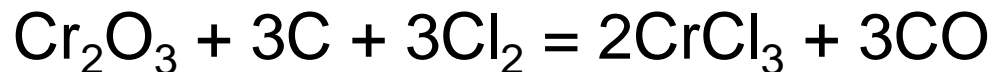
черный

разл. ~700 °C

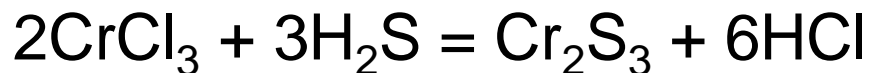
Нерастворимы в воде, растворимы в пиридине (кроме CrF_3)



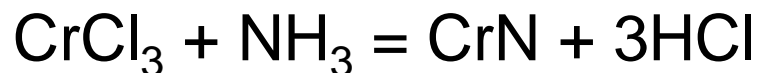
700 °C



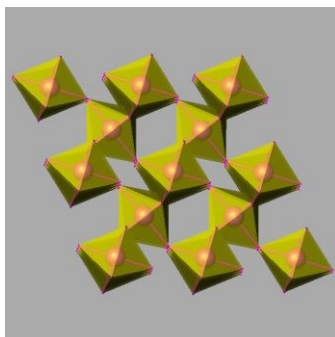
500 °C



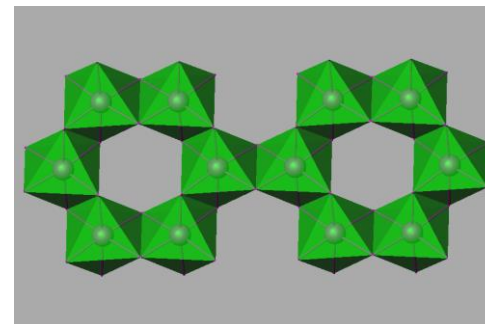
400 °C



500 °C



CrF_3

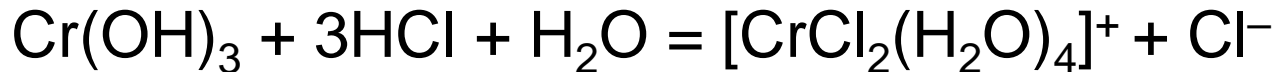


CrCl_3

Комплексы Cr(III)

1. Гидраты

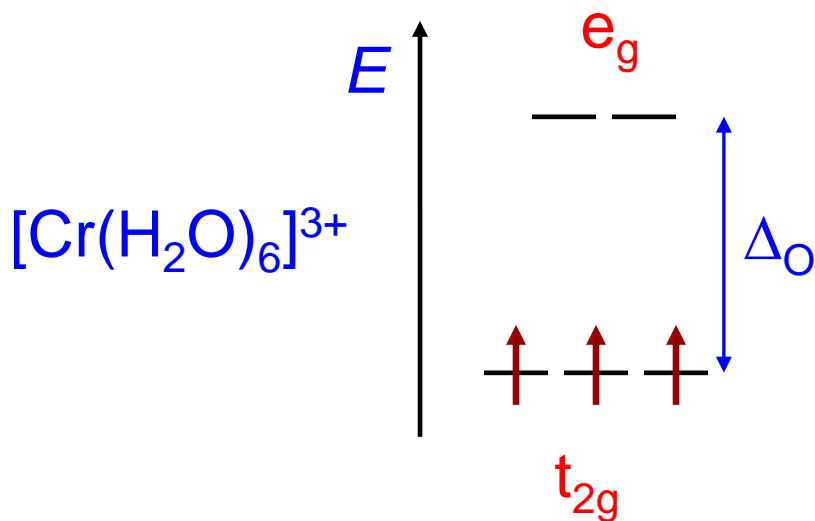
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	фиолетовый
$[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	светло-зеленый
$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	темно-зеленый
$[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$	красный



Хромокалиевые квасцы:



Комплексы Cr(III)



Все комплексы устойчивы и инертны

Чем больше Δ_o , тем выше устойчивость

Вытеснение гидратной воды:

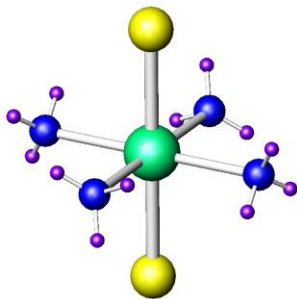
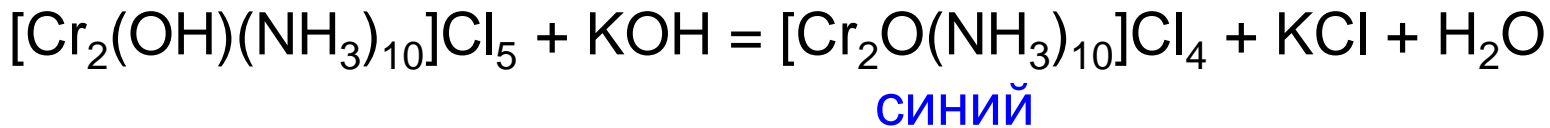
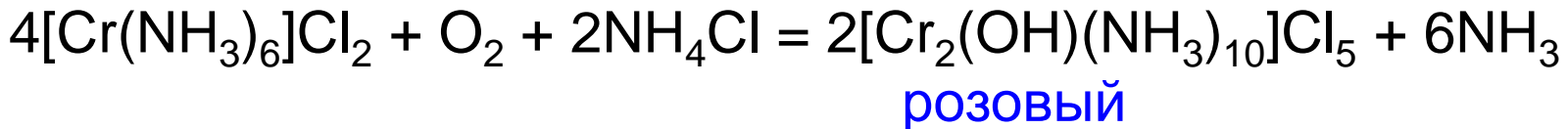
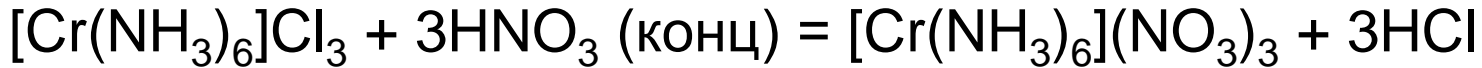


лиганд сильного поля!

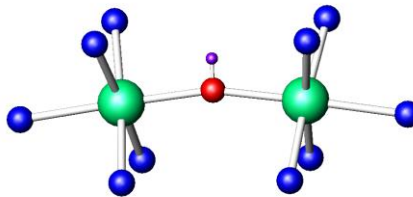


Комплексы Cr(III)

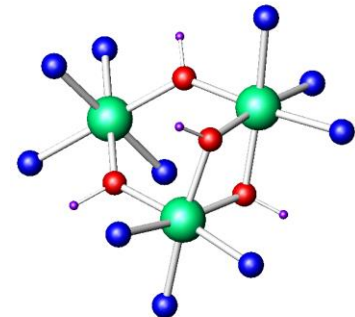
2. Аммиакаты



транс- $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$



$[\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_{10}]^{5+}$

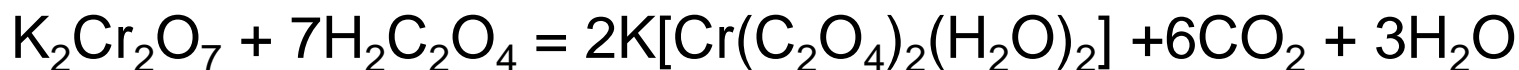
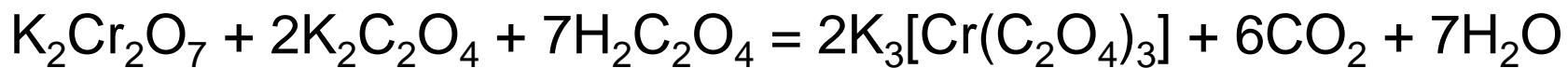


$[\text{Cr}_3(\text{OH})_4(\text{NH}_3)_{10}]^{5+}$

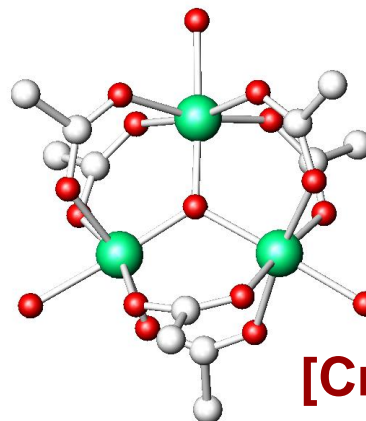
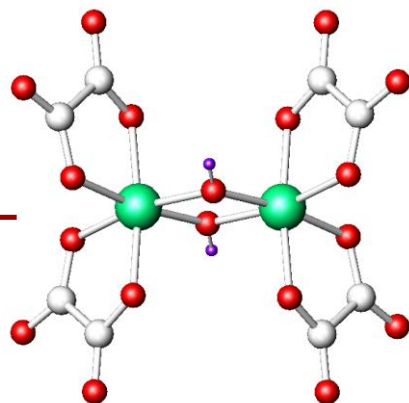
Комплексы Cr(III)

3. Хелатные комплексы

Устойчивость комплексов увеличивается при включении би- и полидентатных лигандов



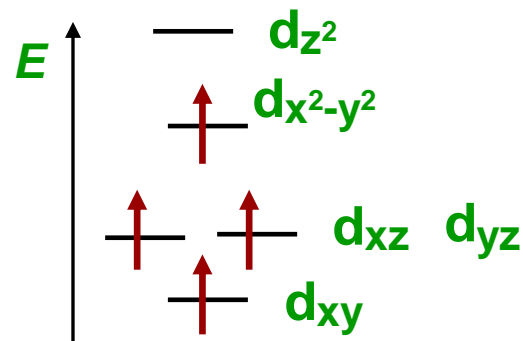
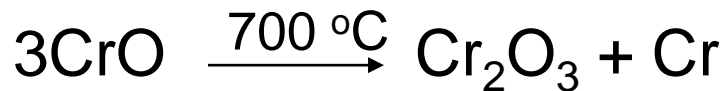
Наибольшую устойчивость имеют 5- и 6-членные циклы



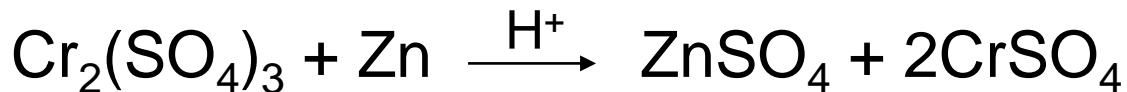
Соединения Cr(II)

1. Оксид

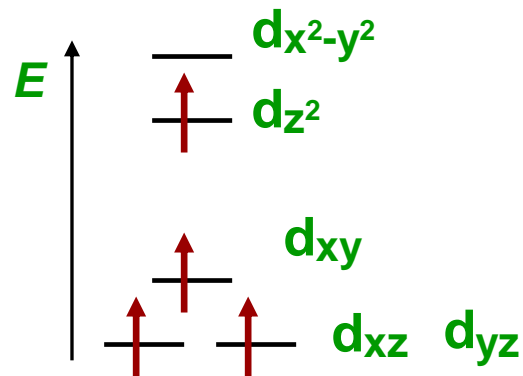
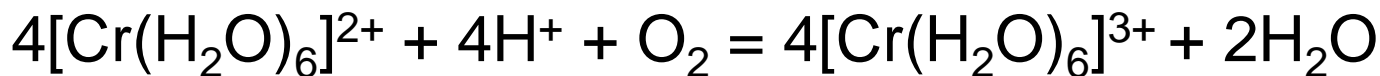
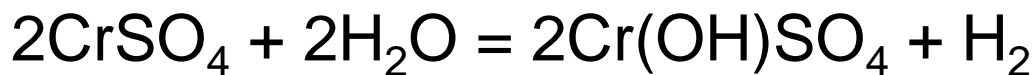
CrO черный, структура NaCl



2. Получение в растворе



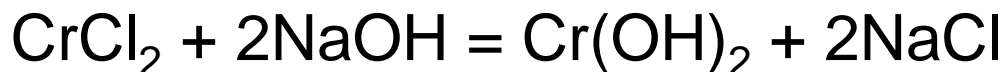
3. Окисление



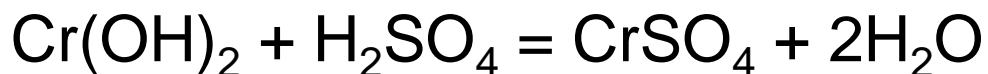
Соединения Cr(II)

4. Гидроксид и соли

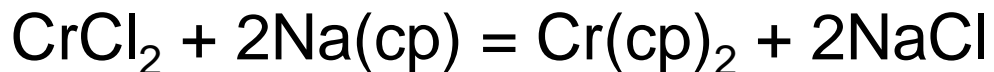
$\text{Cr}(\text{OH})_2$ желтый, только основные свойства



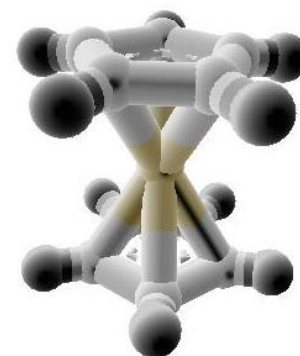
без доступа воздуха



голубой $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



коричневый

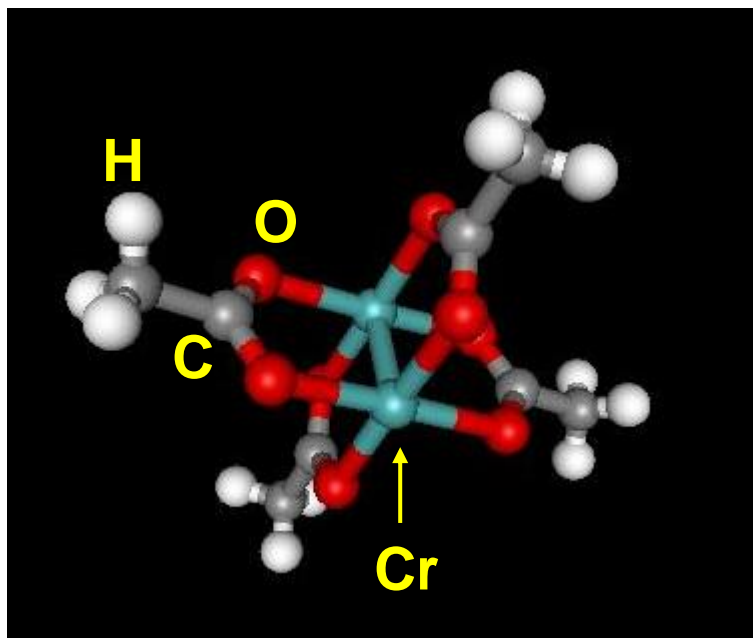
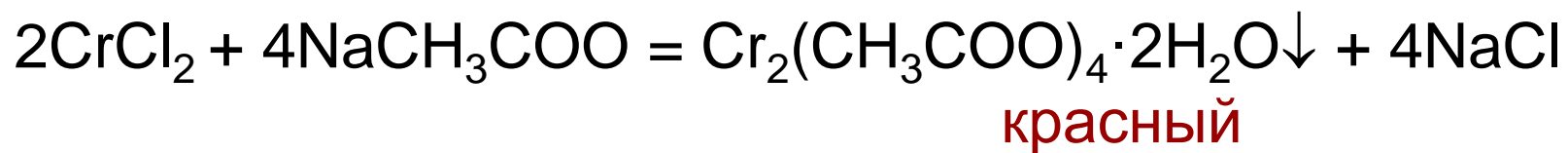


$\text{Cr}(\text{cp})_2$

$\text{cp} \equiv \text{C}_5\text{H}_5$

Соединения Cr(II)

5. Ацетат хрома(II)

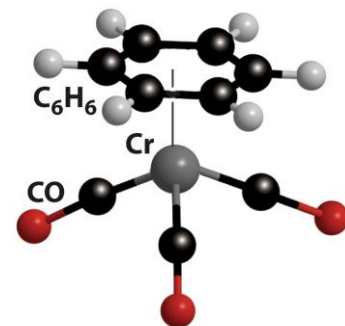


Соединения Cr(0)

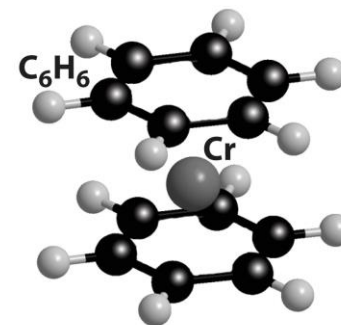
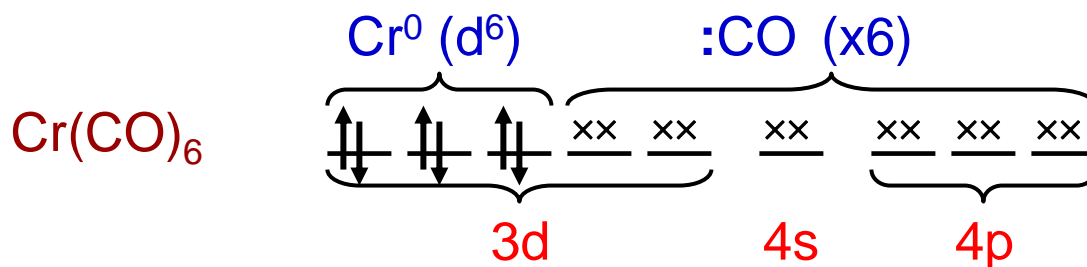
1. Карбонил



$\text{Cr(CO)}_6 = \text{Cr} + 6\text{CO}$ разложение (200 °C)
молекулярное строение, бесцветный



$\text{Cr(CO)}_3(\text{C}_6\text{H}_6)$



$\text{Cr(C}_6\text{H}_6)_2$

2. Дибензолхром

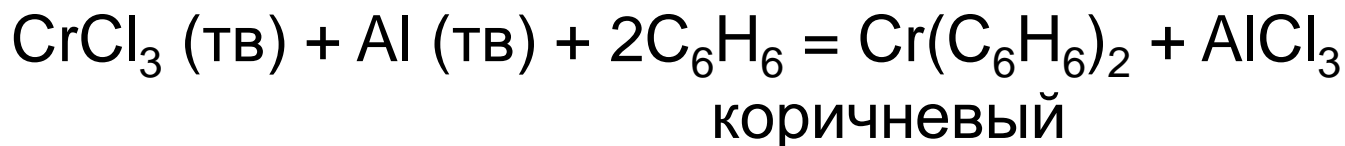
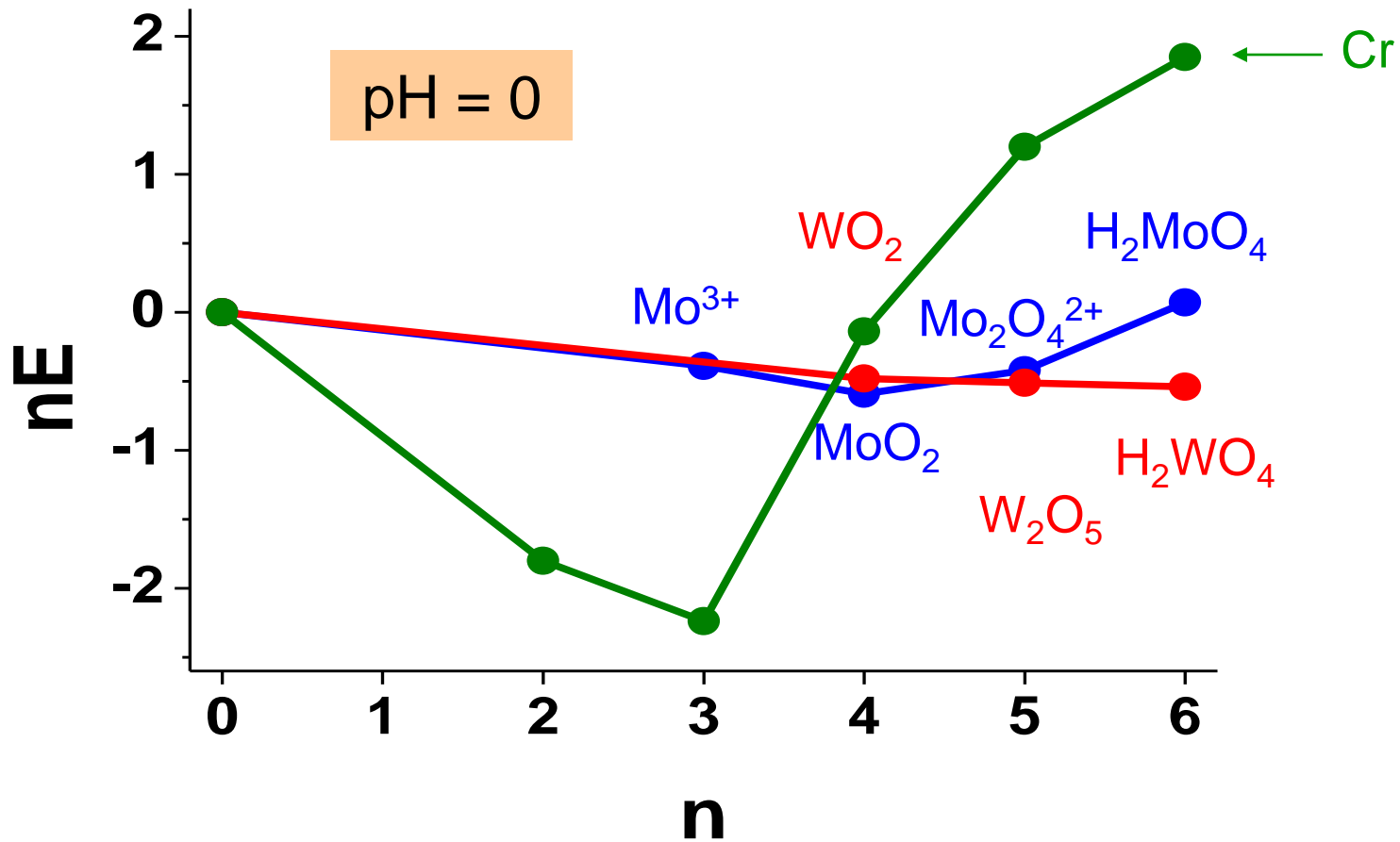


Диаграмма Фроста для Mo, W

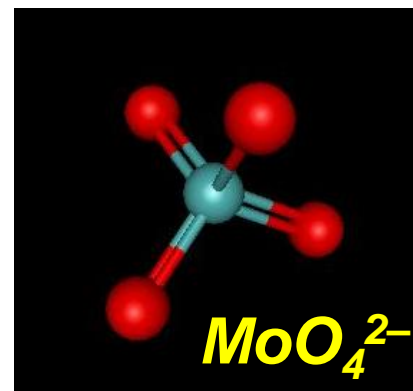
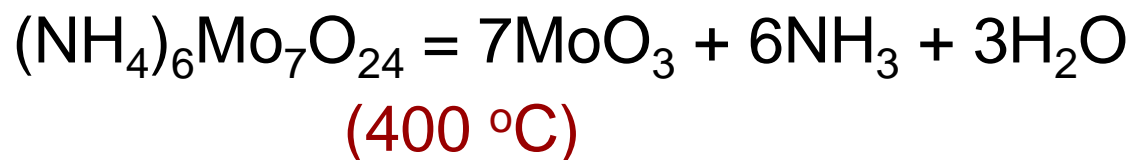
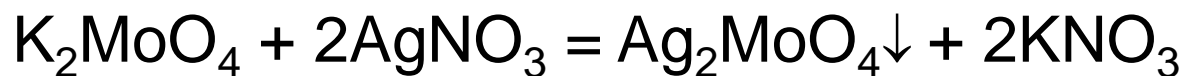
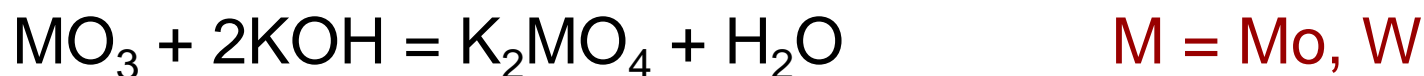


Соединения Mo(VI), W(VI)

1. Наиболее устойчивая с.о. для W

2. Триоксиды MoO₃ т.пл. 796 °С, WO₃ т.пл. 1472 °С

светло-желтые, слоистая структура MoO₃, каркасная структура WO₃ – октаэдры MO₆; нерастворимы в воде



Соединения Mo(VI), W(VI)

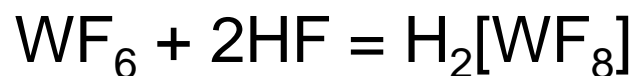
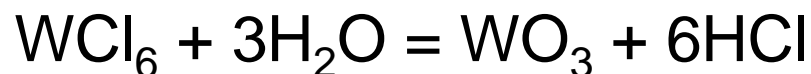
3. Галогениды MX_6

молекулярная структура, гигроскопичны

MoF_6 – бесцветная жидкость

WF_6 – светло-желтая жидкость

WCl_6 – темно-синие кристаллы



4. Пероксиды



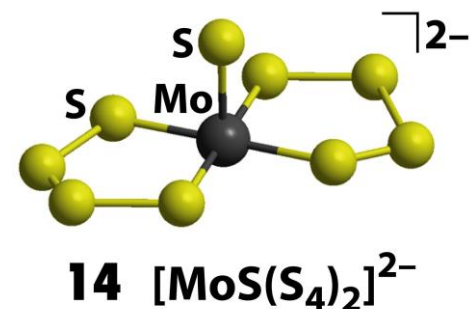
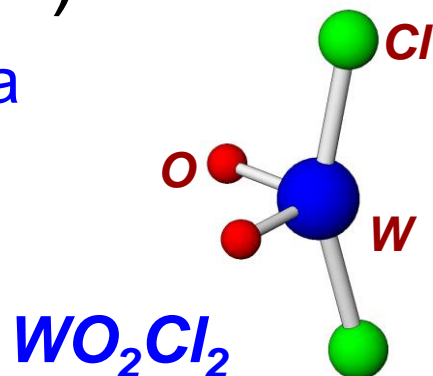
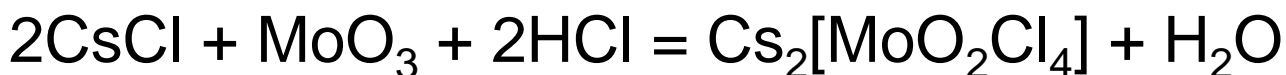
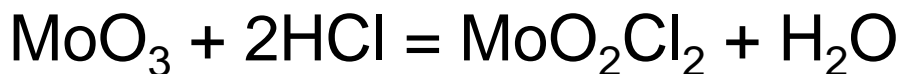
$K_2Mo(O_2)_4$ красный;

$K_2W(O_2)_4$ желтый

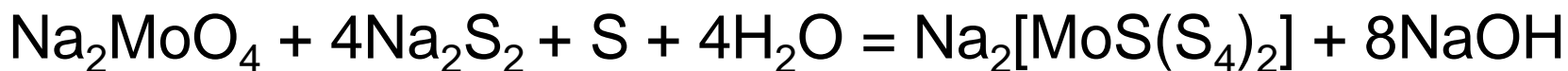
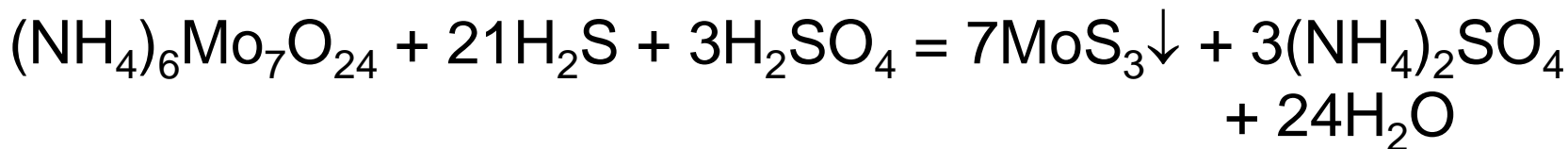
Соединения Mo(VI), W(VI)

5. Производные молибдена, вольфрама

MoO_2^{2+} молибденил, WO_2^{2+} вольфрамил

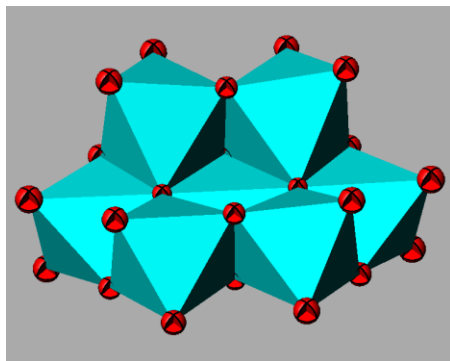
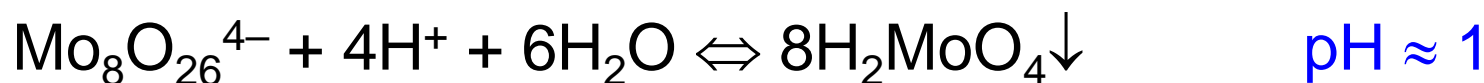
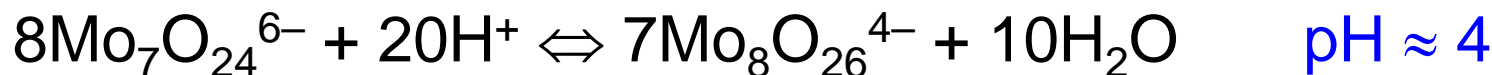
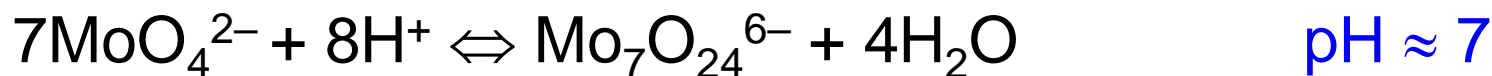


6. Тиосоли

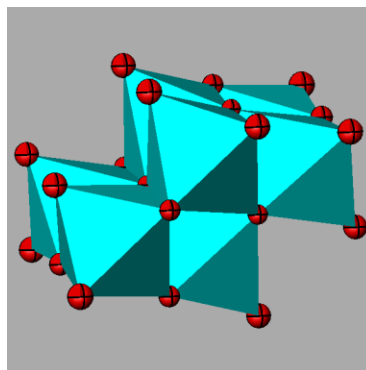


Соединения Mo(VI), W(VI)

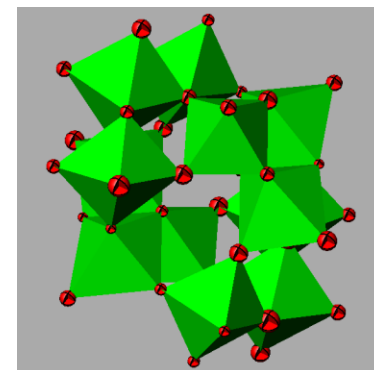
7. Полимеризация молибдатов, вольфраматов



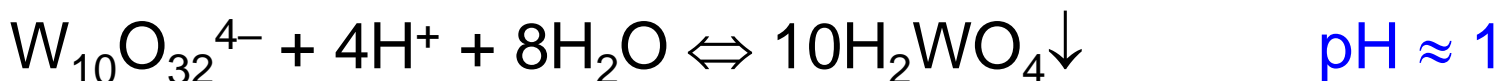
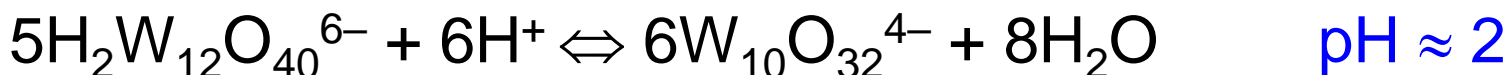
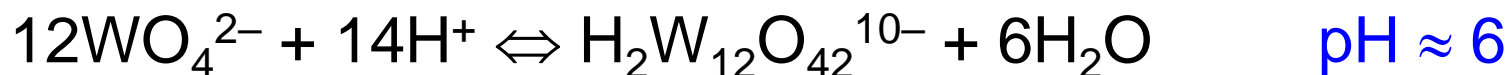
$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$



$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$

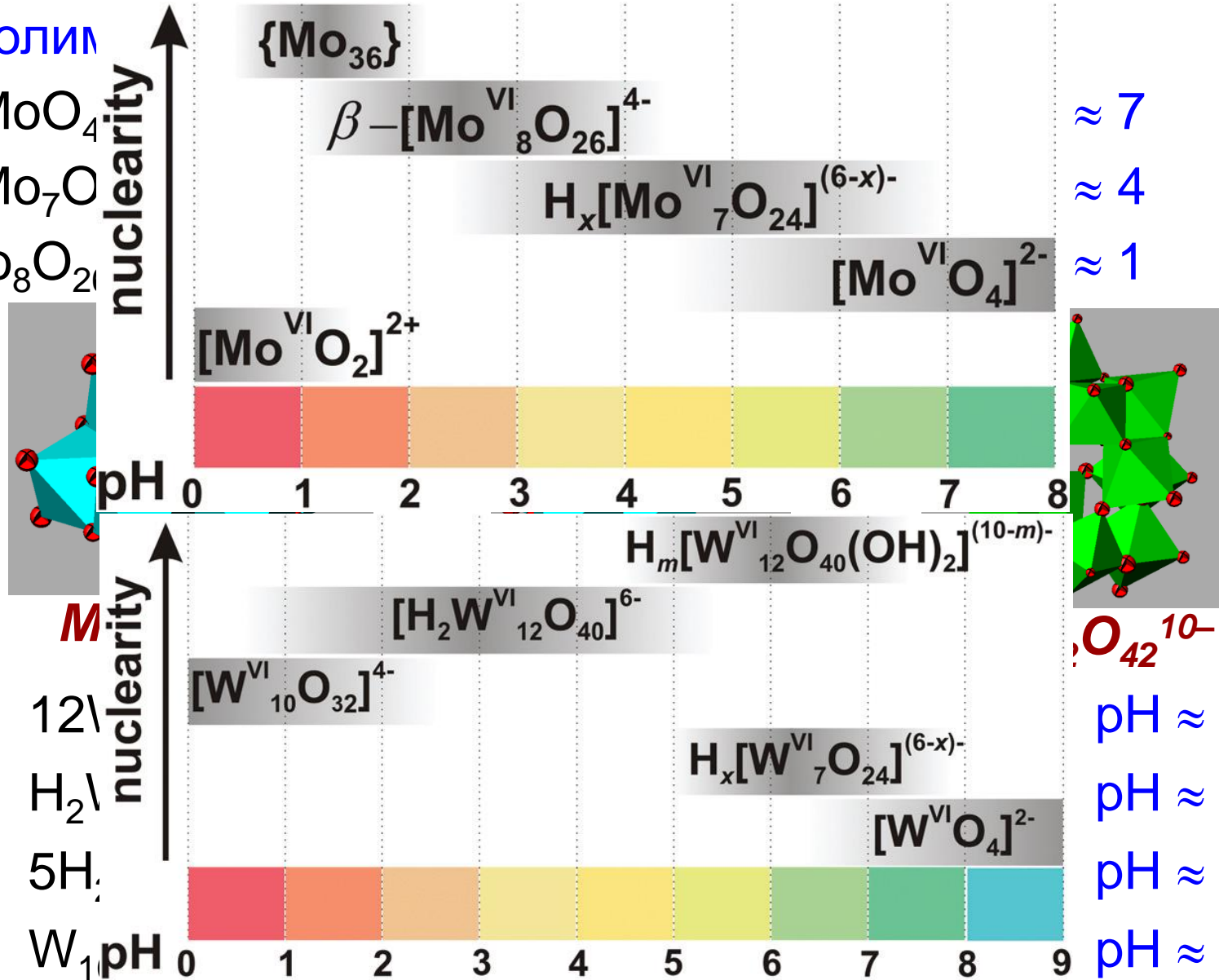
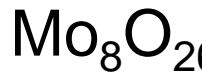


$\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$



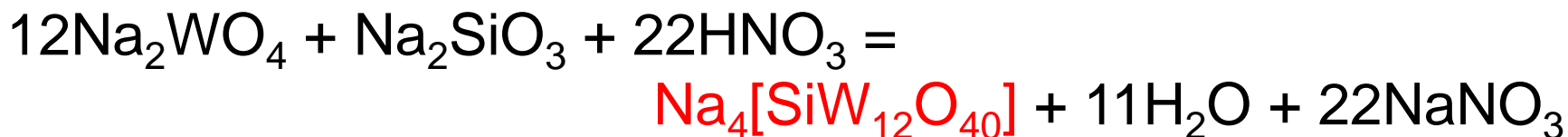
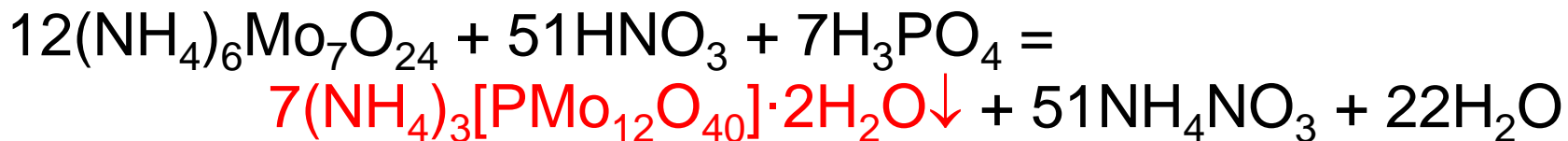
Соединения Mo(VI), W(VI)

7. Поли

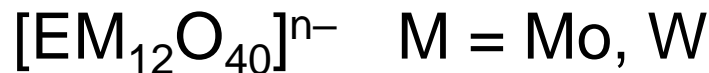


Гетерополисоединения Mo(VI), W(VI)

1. Анионы Кеггина

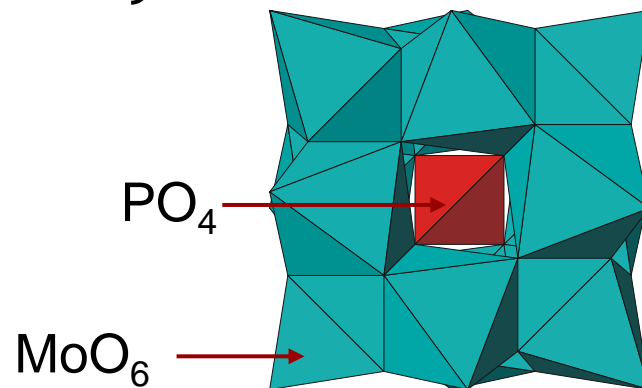
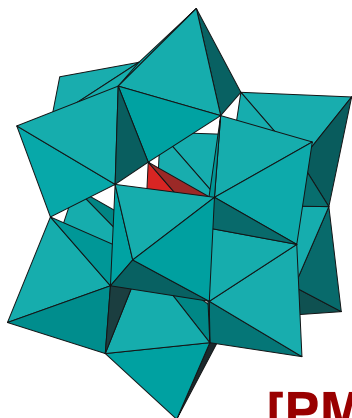


Анионы Кеггина:



к.ч. (E) = 4

к.ч. (M) = 6



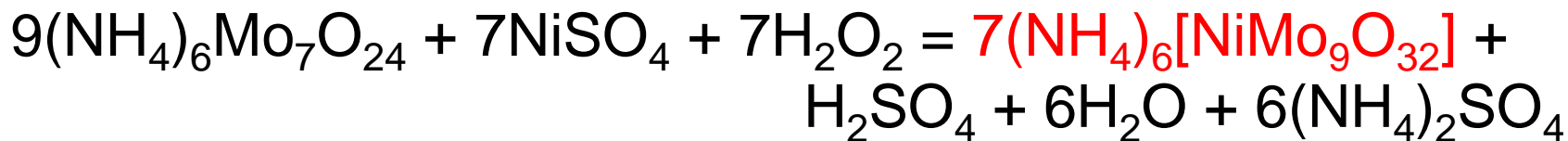
Гетерополисоединения Mo(VI), W(VI)

2. Анионы Доусона

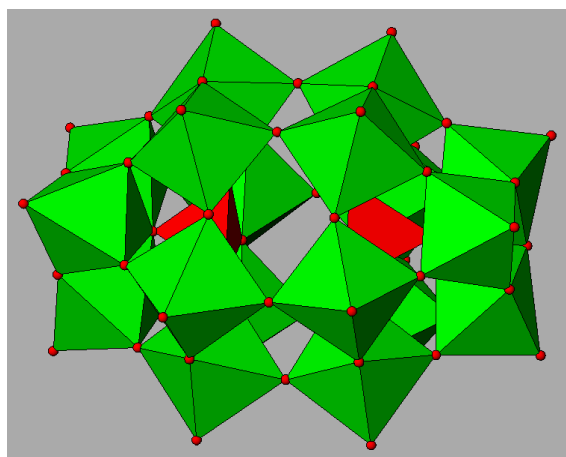


«удвоение» анионов Кеггина

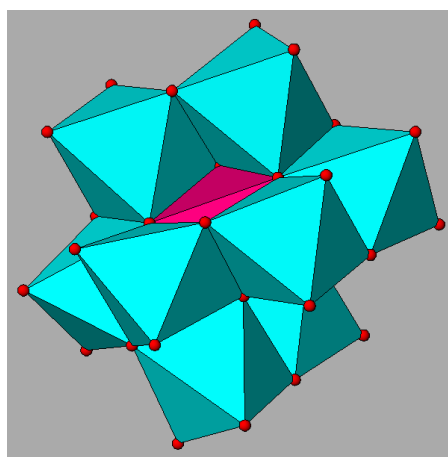
3. Анионы Андерсона



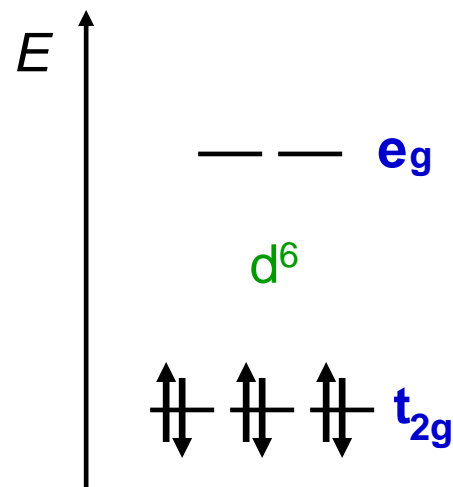
$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$ октаэдр $d^6 (t_{2g}^6)$



$[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$

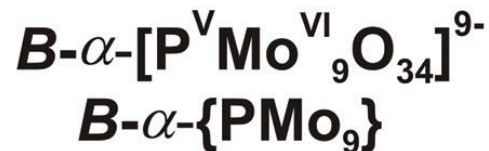
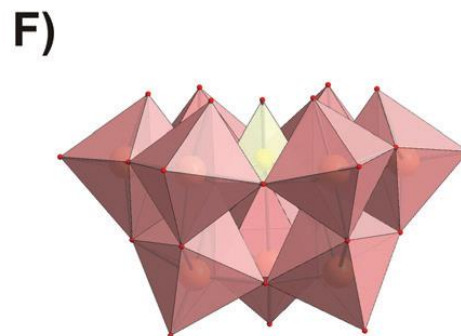
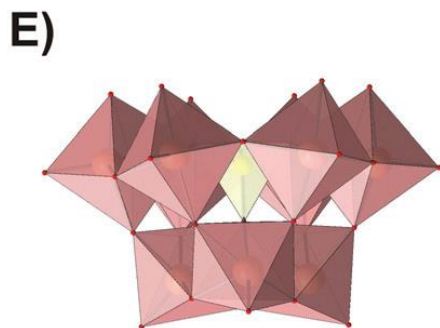
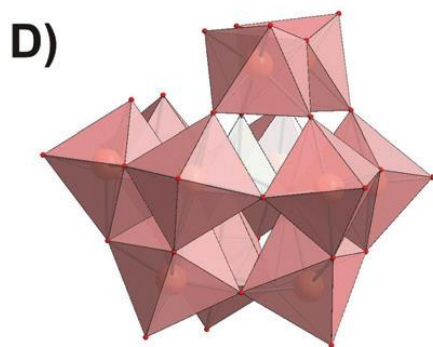
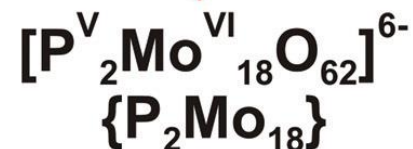
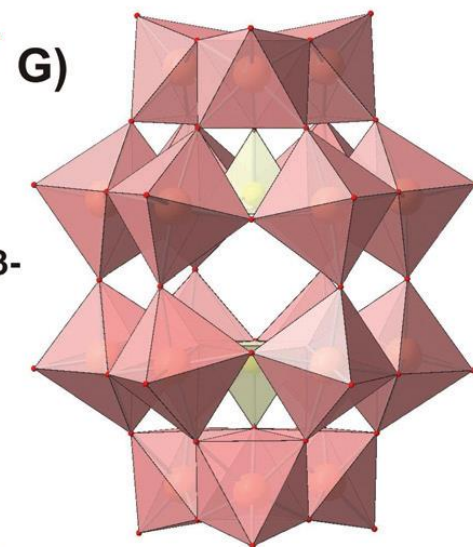
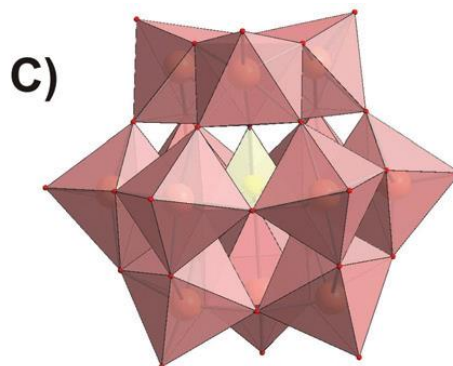
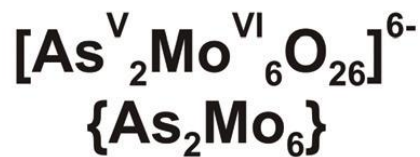
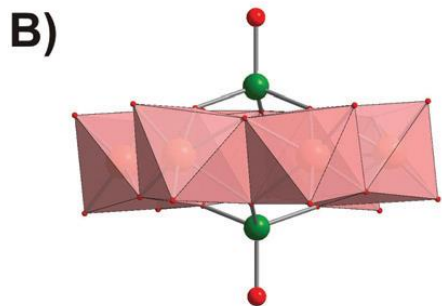
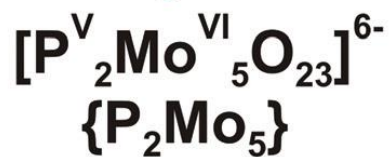
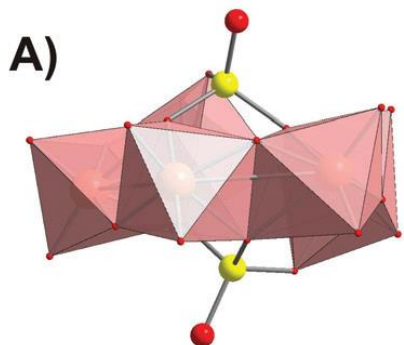


$[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$

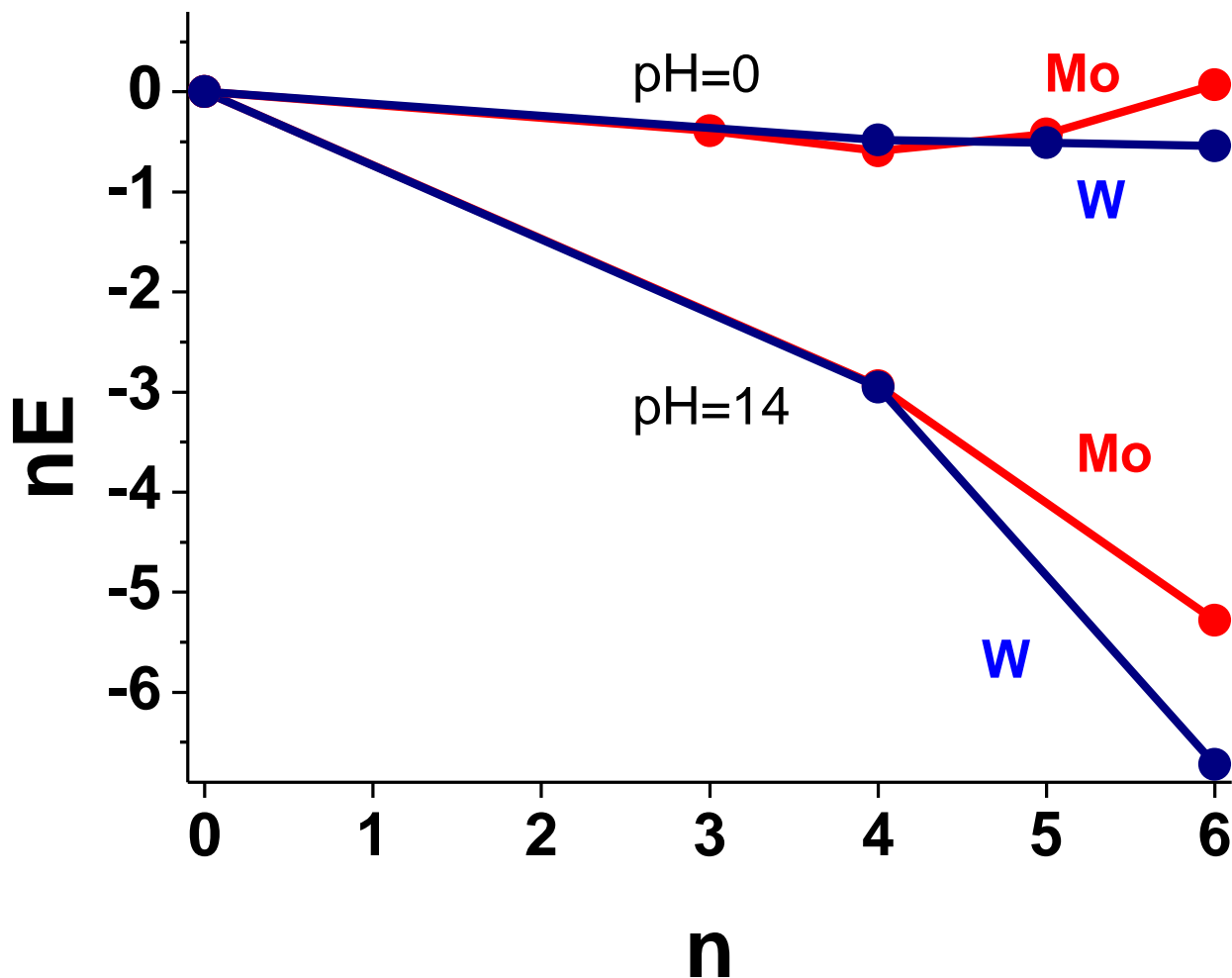


Гетерополисоединения Mo(VI), W(VI)

4. Разнообразиие полиоксометаллатов (P,As)/Mo

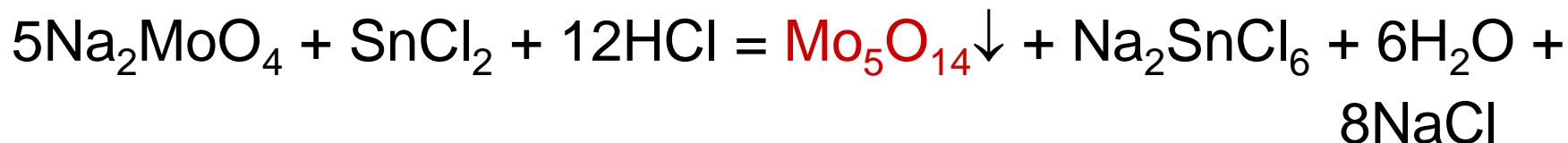


Восстановление соединений Mo(VI), W(VI)



Восстановление возможно только в кислой среде

Молибденовые сини

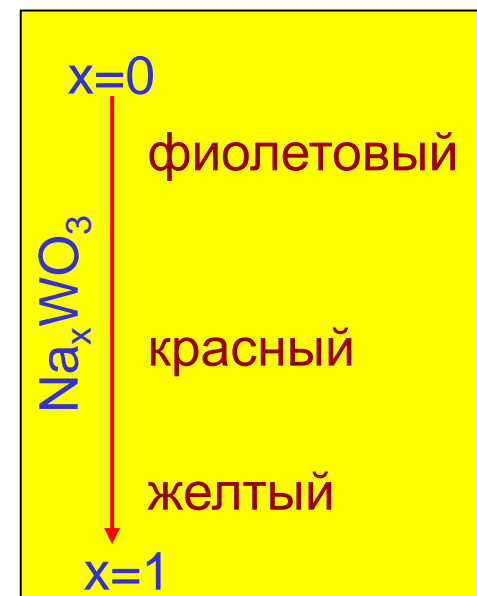
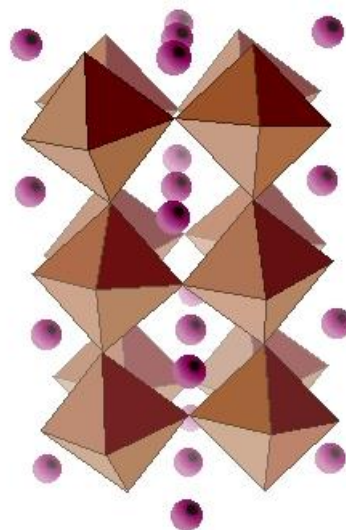
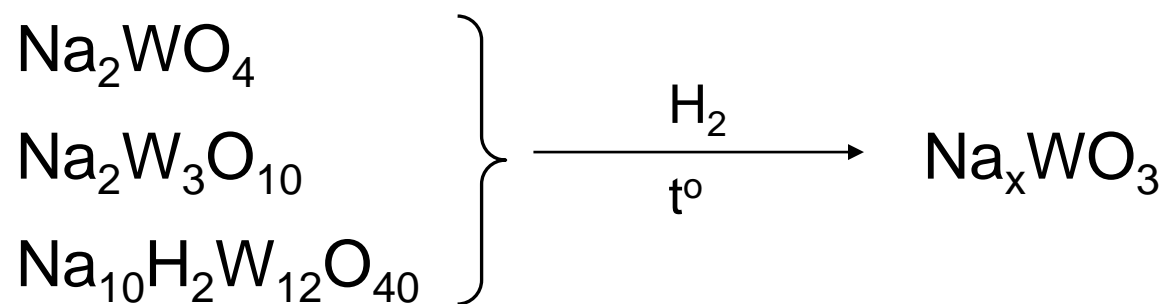
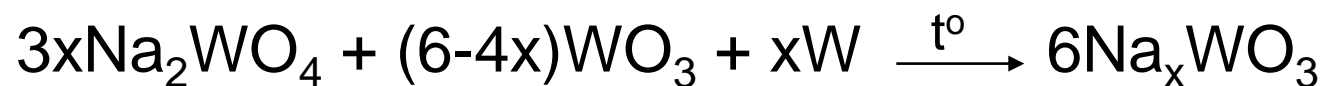


основные составы синей: Mo_5O_{14} , Mo_9O_{26} ,
 $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}_5\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$



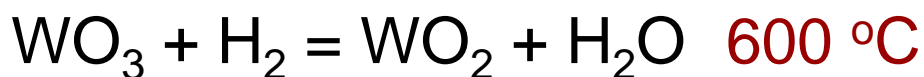
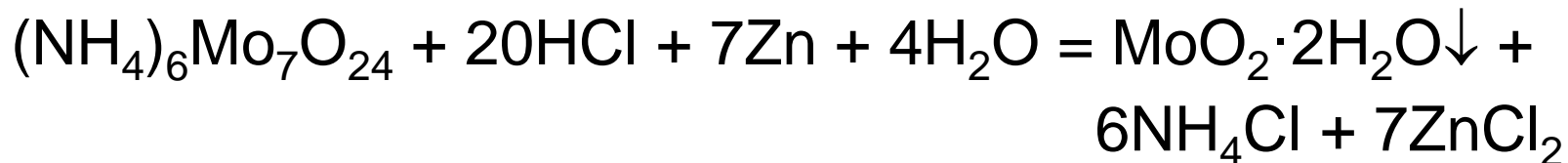
Аналогичные соединения **W** неизвестны!

Вольфрамовые бронзы

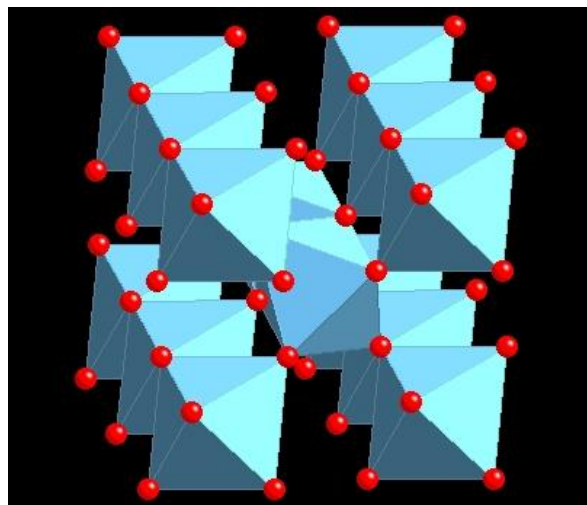


Соединения Mo(V,IV) и W(V,IV)

1. Оксиды и гидроксиды



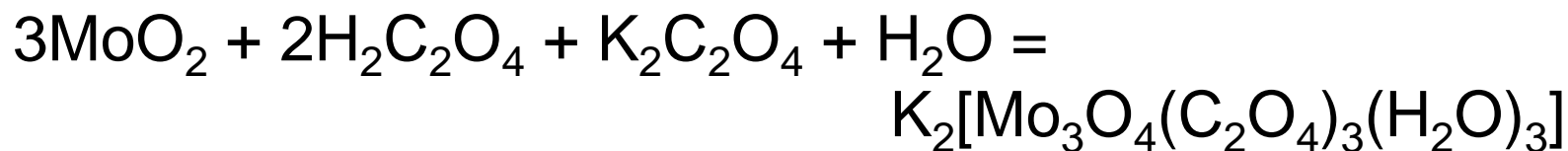
MoO₂, WO₂ искаженная структура рутила
ТОЛЬКО ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА



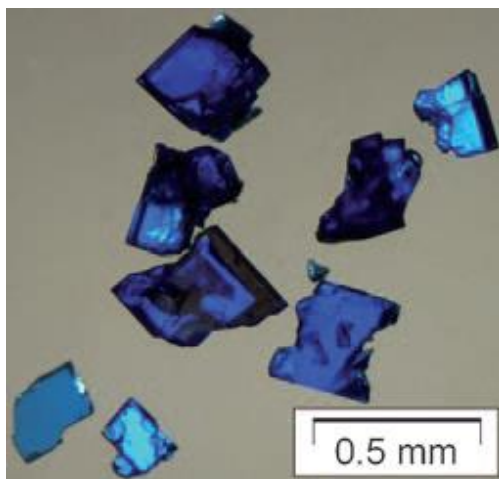
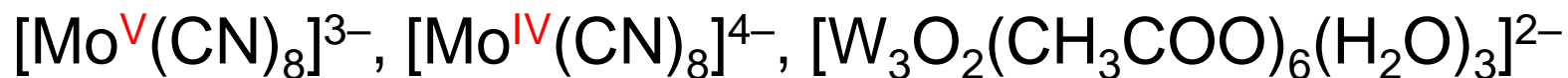
Кристаллическая
структура рутила

Соединения Mo(V,IV) и W(V,IV)

2. Комплексы

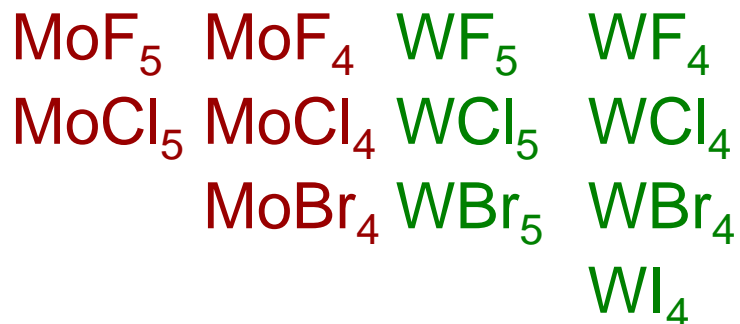


Наиболее устойчивы комплексы с лигандами сильного поля или хелатными

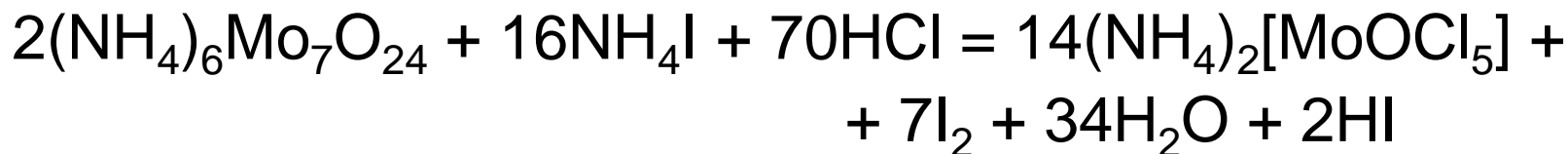
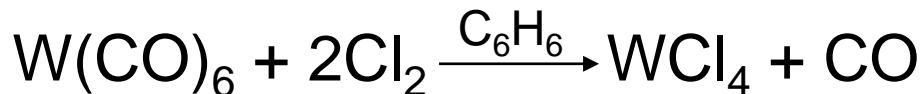
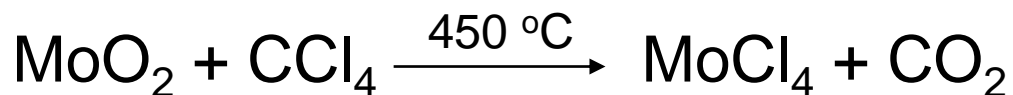
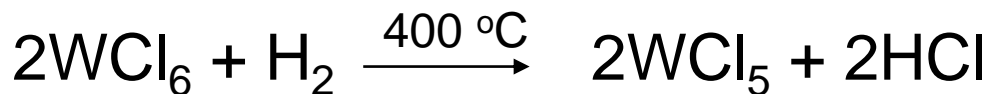
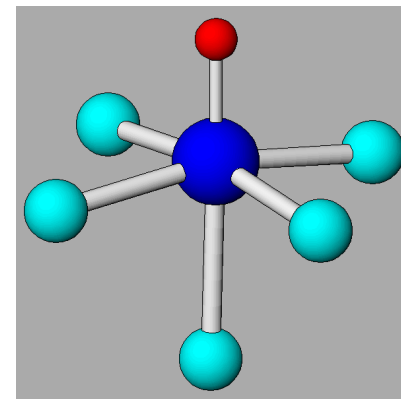


Соединения Mo(V,IV) и W(V,IV)

3. Галогениды и оксогалогениды

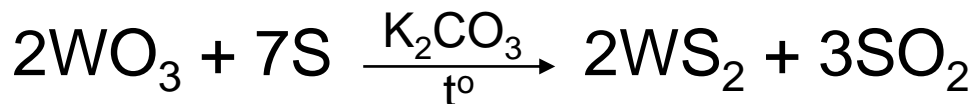
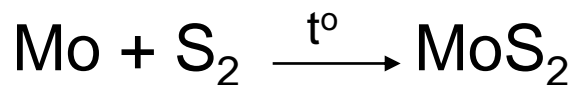
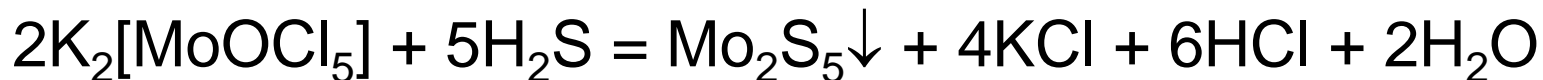


Все гигроскопичны,
к.ч. = 6 (октаэдр)

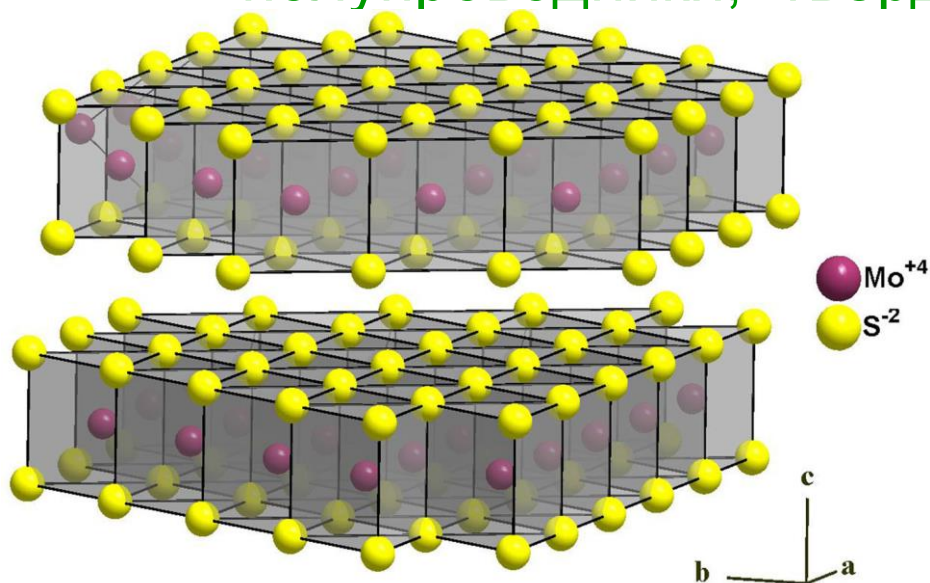


Соединения Mo(V,IV) и W(V,IV)

4. Сульфиды



MoS₂, WS₂ слоистая структура,
полупроводники, твердая смазка

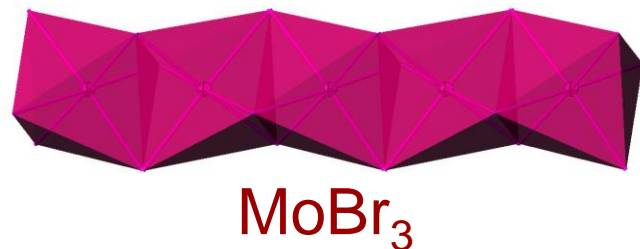
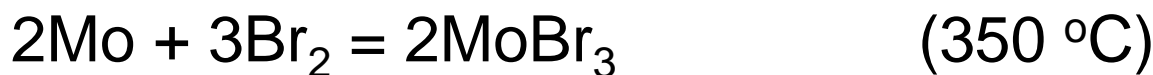
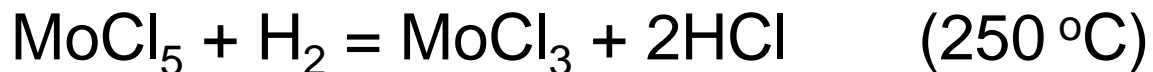


MoS₂

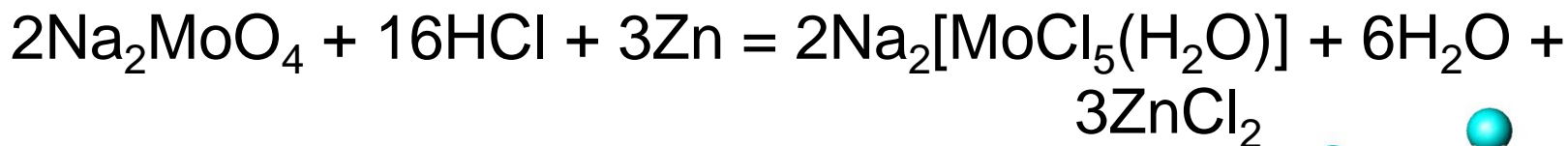
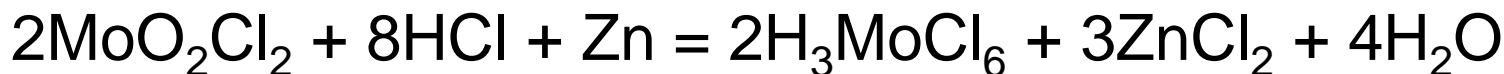
Соединения Mo(III), W(III)

1. Более устойчивы соединения Mo(III), оксиды неизвестны

2. Известны все MX_3 , кроме WF_3

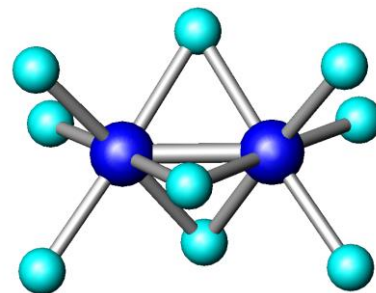
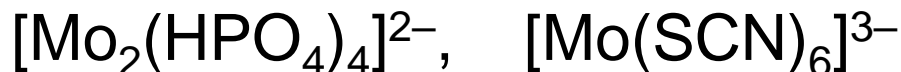


3. Галогенидные комплексы



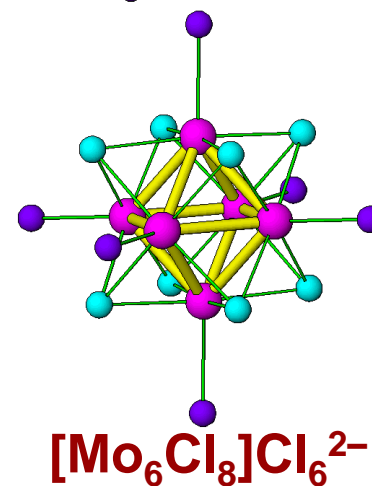
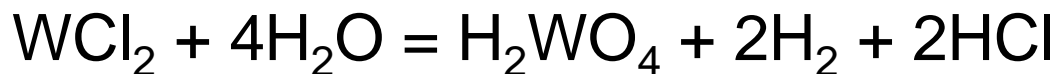
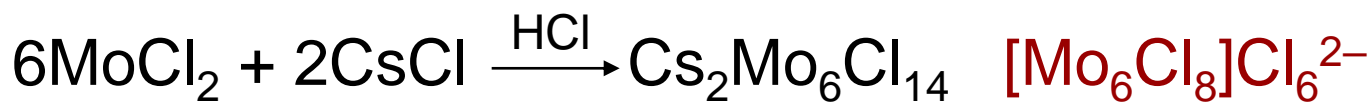
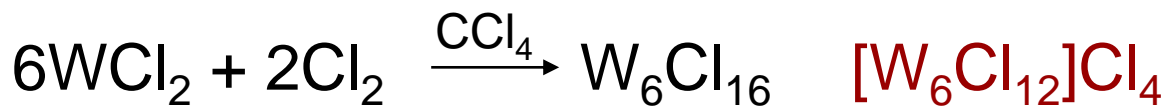
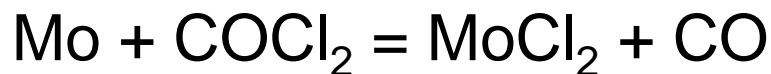
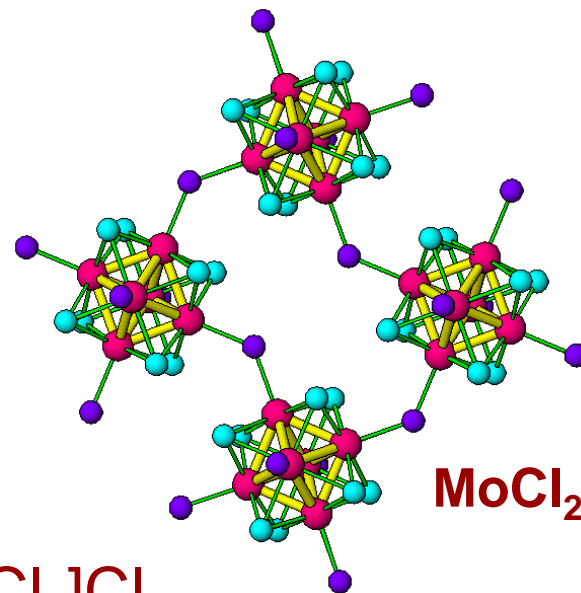
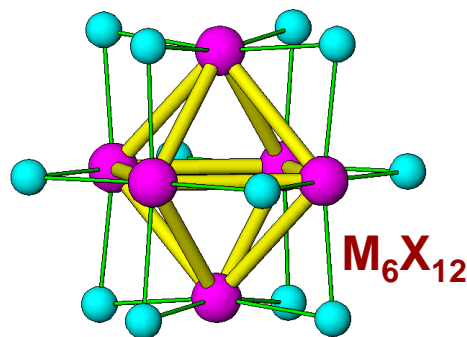
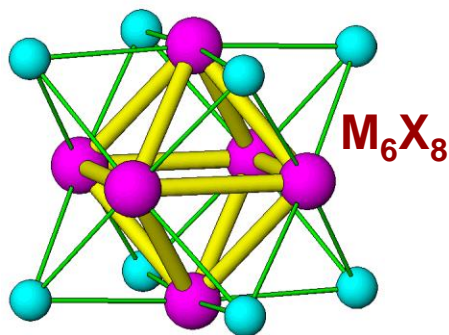
4. Другие комплексы

d^3 октаэдр t_{2g}^3



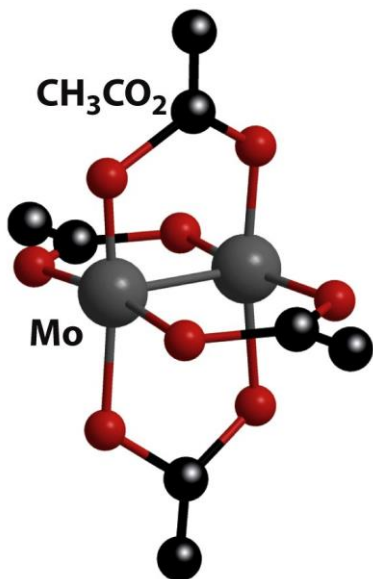
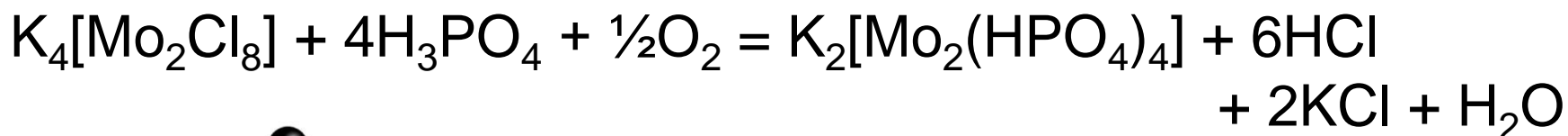
Низшие с.о. Mo, W

1. Оксиды и оксокомплексы неизвестны
2. Кластерные галогениды Mo, W

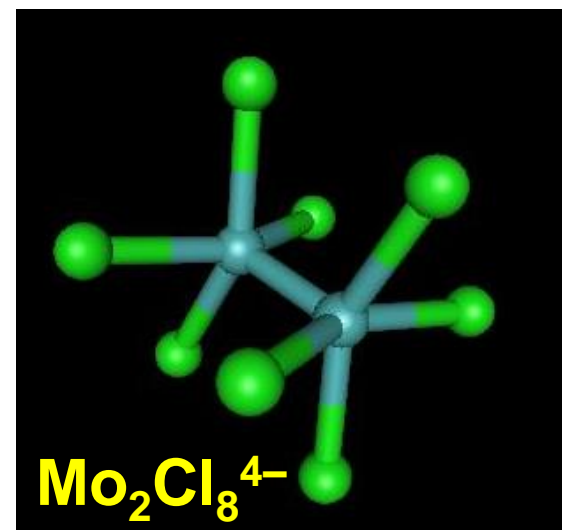
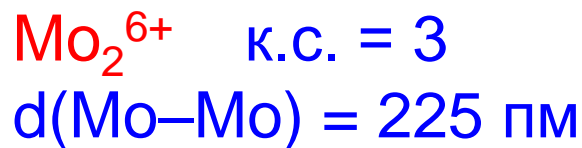
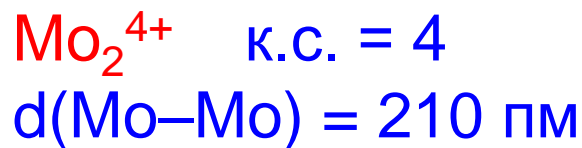


Низшие с.о. Мо, W

3. Соединения с кратными связями



$\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$
т.субл. = 320 °C



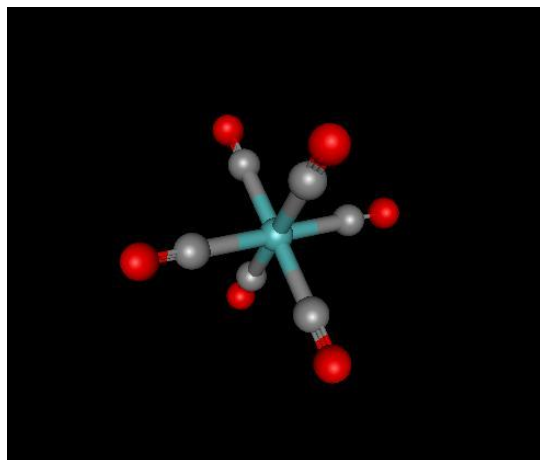
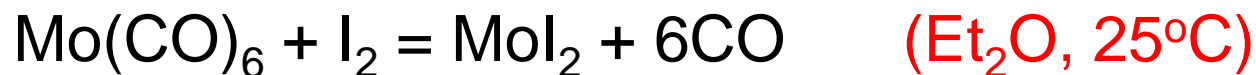
Низшие с.о. Мо, W

4. Карбонил молибдена

Mo(CO)_6 : т.пл. 150 °С, т.кип. 156 °С



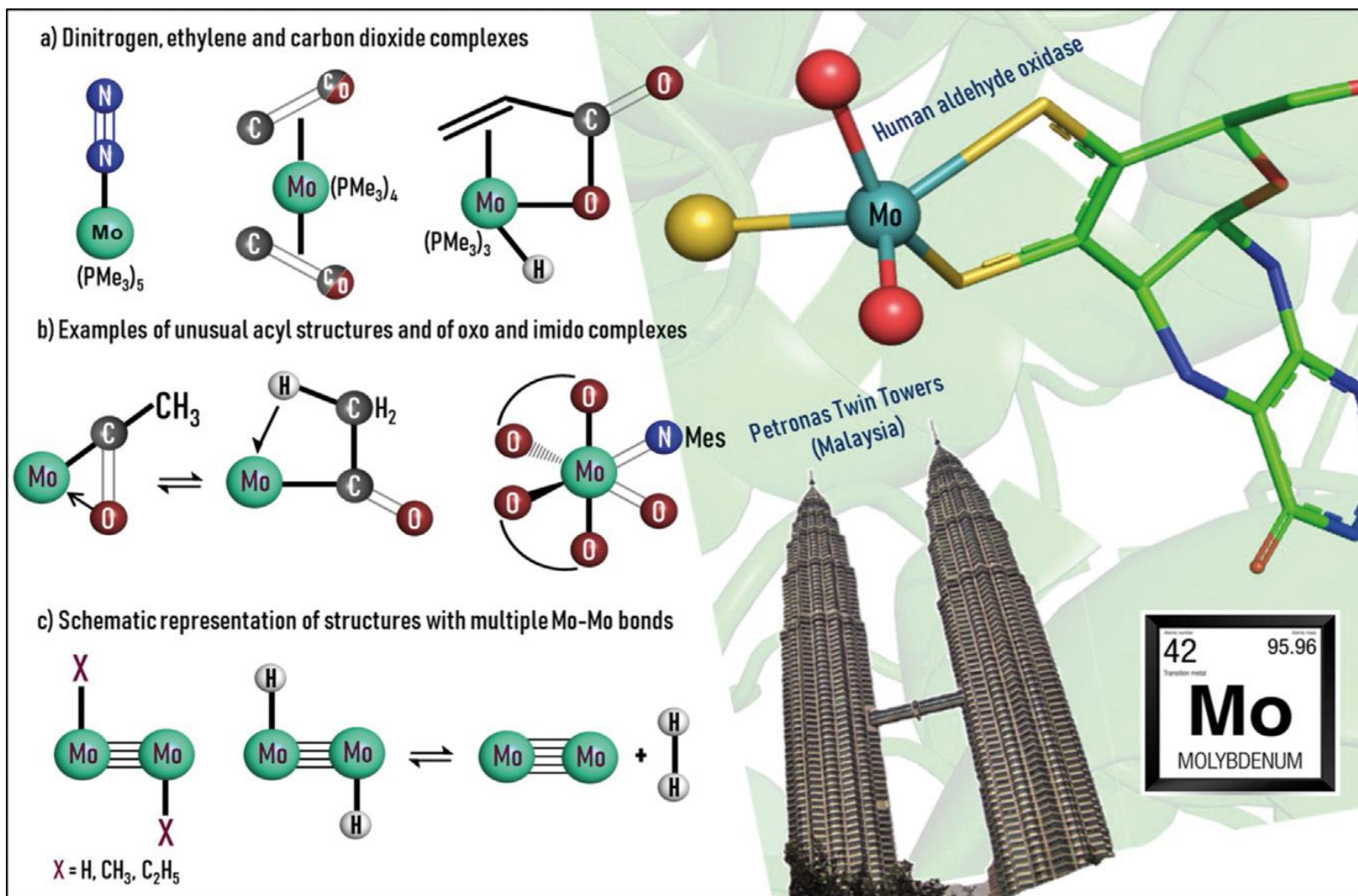
устойчив, плохо растворим



Mo(CO)_6

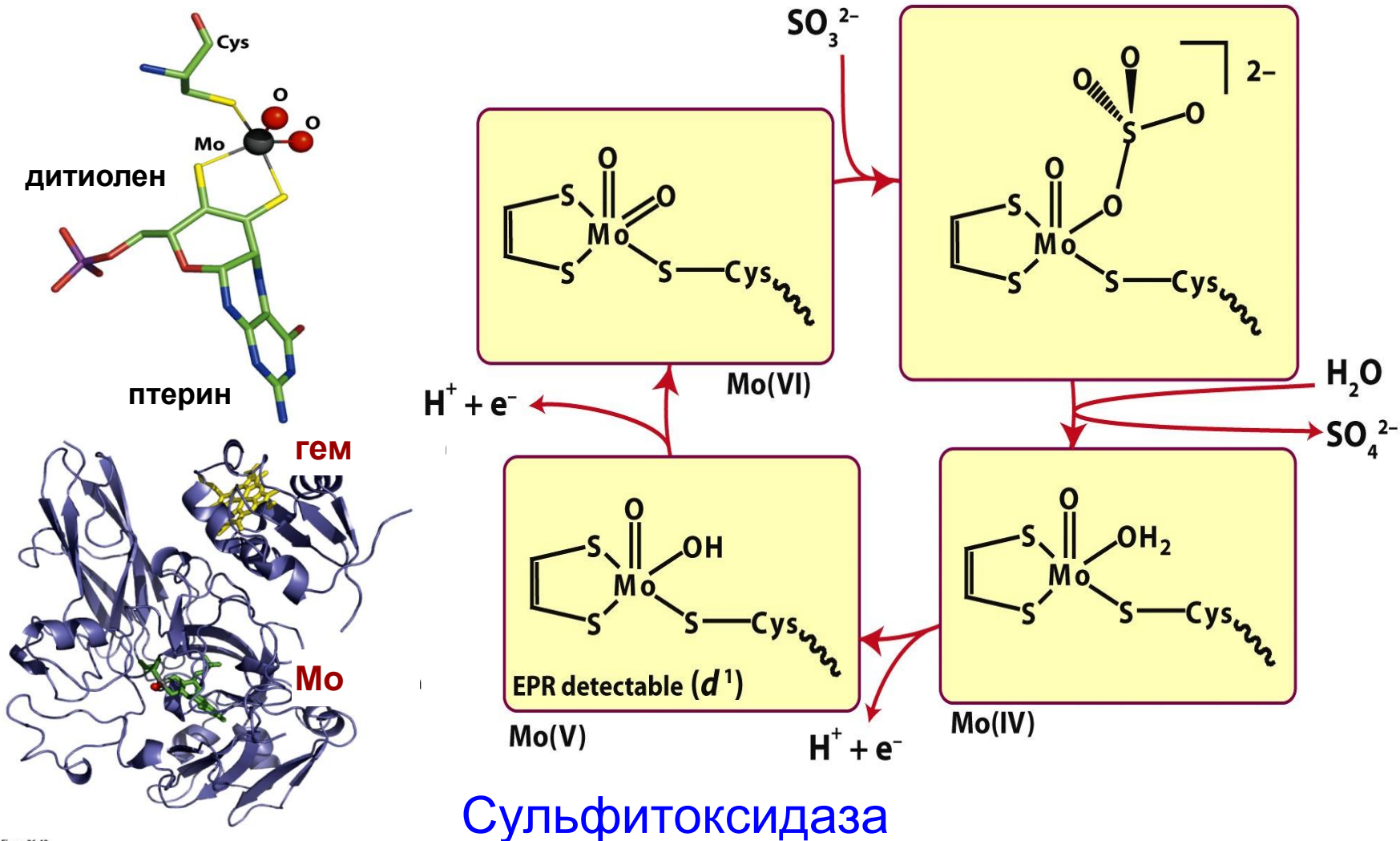


Разнообразие химии Мо



Биологическая роль Mo, W

1. **Mo**: катализ переноса кислорода воды для окисления сульфитов, арсенитов, альдегидов, CO



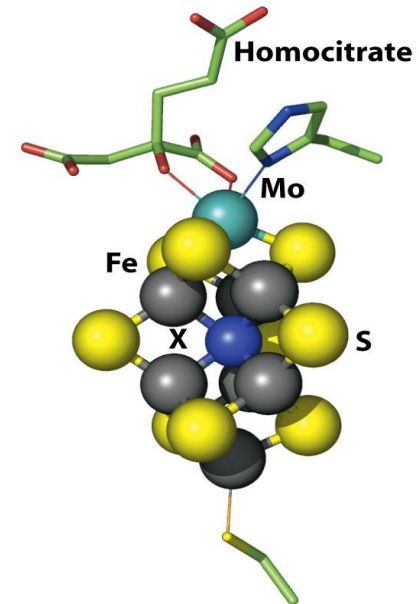
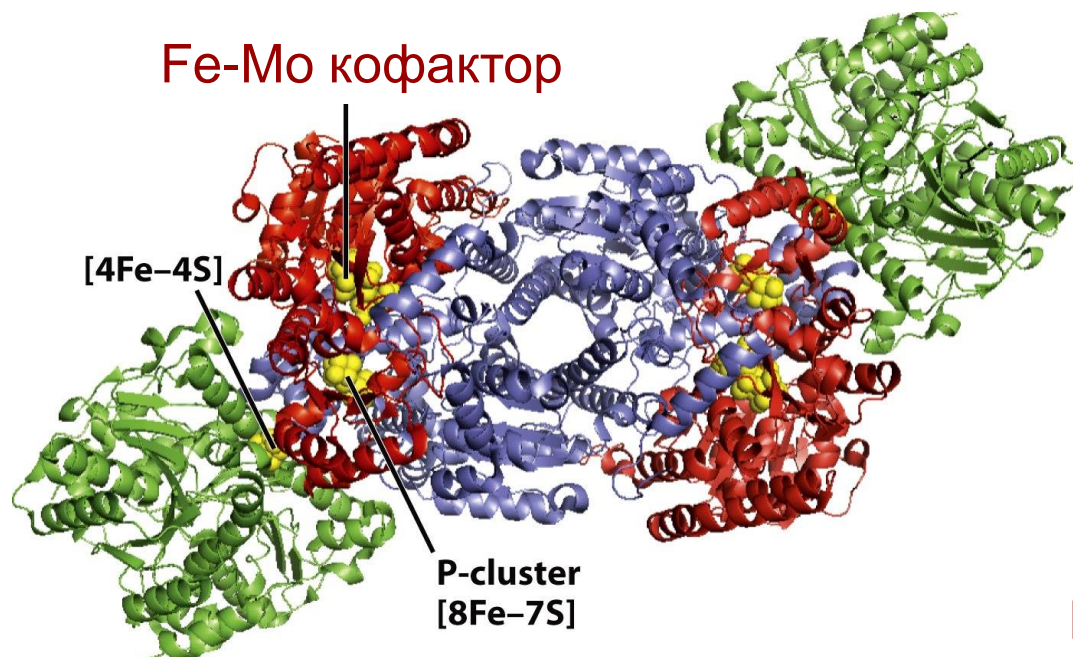
Биологическая роль Mo, W

2. **Mo**: катализ переноса кислорода при восстановлении нитратов

$$E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = +0.40 \text{ В при pH} = 7$$

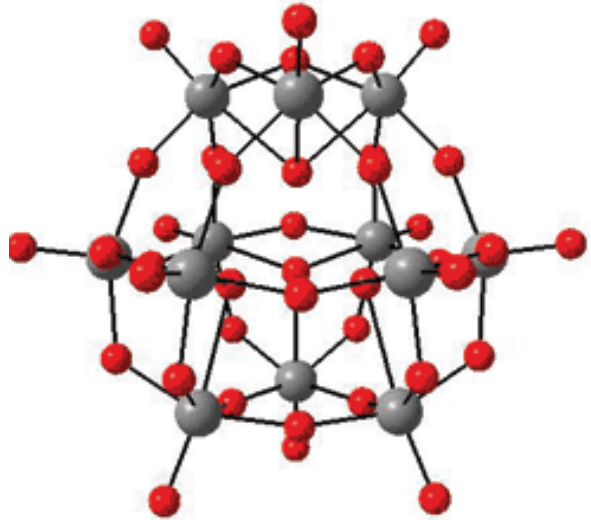
3. **Mo**: в составе нитрогеназы для фиксации азота

4. **W**: катализ образования связи C–H при нефотосинтезном поглощении CO_2 простейшими организмами

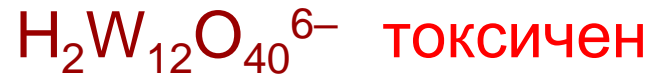


Нитрогеназа Fe-Mo

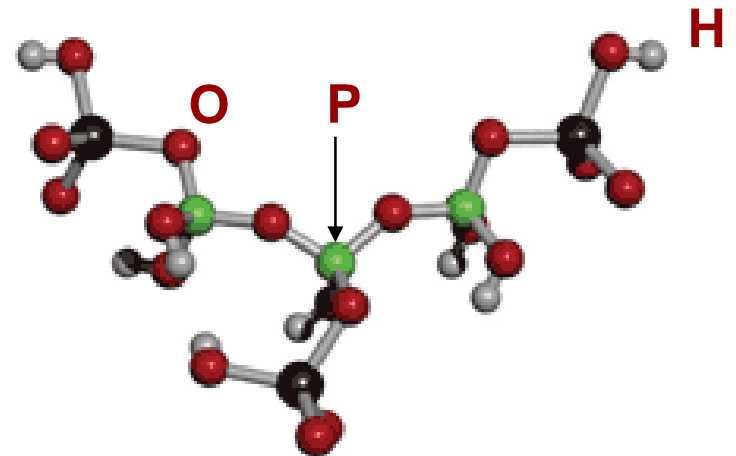
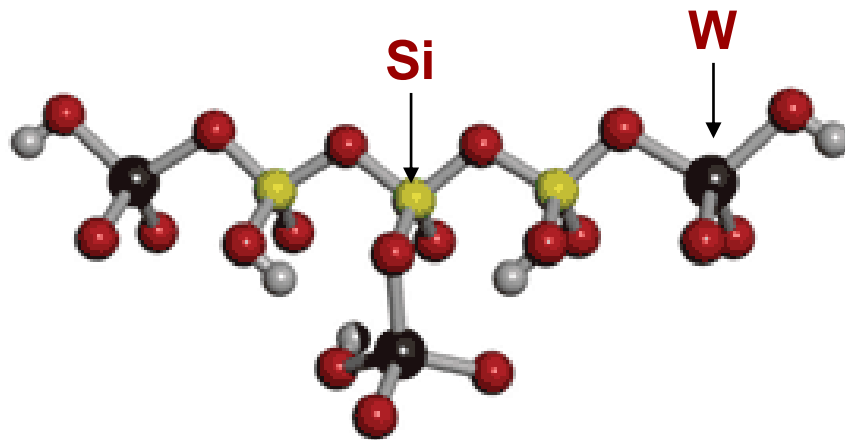
Токсичность W



Метавольфрамат (додэкавольфрамат)



Проникает в воду через почву (натриевая соль), может замещать молибден в энзимах и захватывать фосфат или силикат, образуя цепочечные гетерополивольфраматы



Тенденции в 6 группе

1. Свойства Cr отличаются от свойств Mo, W, которые менее схожи, чем Zr, Hf или Nb, Ta
2. Вниз по группе устойчивость с.о. 6 увеличивается, а низших с.о. уменьшается. Mo проявляет наибольшее разнообразие с.о.
3. С уменьшением с.о. усиливаются основные свойства, Cr(VI) проявляет только кислотные свойства, Mo, W (II, III, IV) – только основные.
4. Вниз по группе уменьшается окислительная способность элементов в с.о. +6 и увеличивается восстановительная способность в с.о. +2.
5. В высших с.о. наиболее устойчивы комплексы с донорными лигандами F, O, в низших – с C, N, Cl.
6. В высших с.о. соединения Mo, W стабилизируются образованием изо- и гетерополисоединений, в низших – образованием кластеров и кратных связей M–M.