

Химия элементов. Лекция 11

Общая характеристика элементов
VIB-группы. Хром

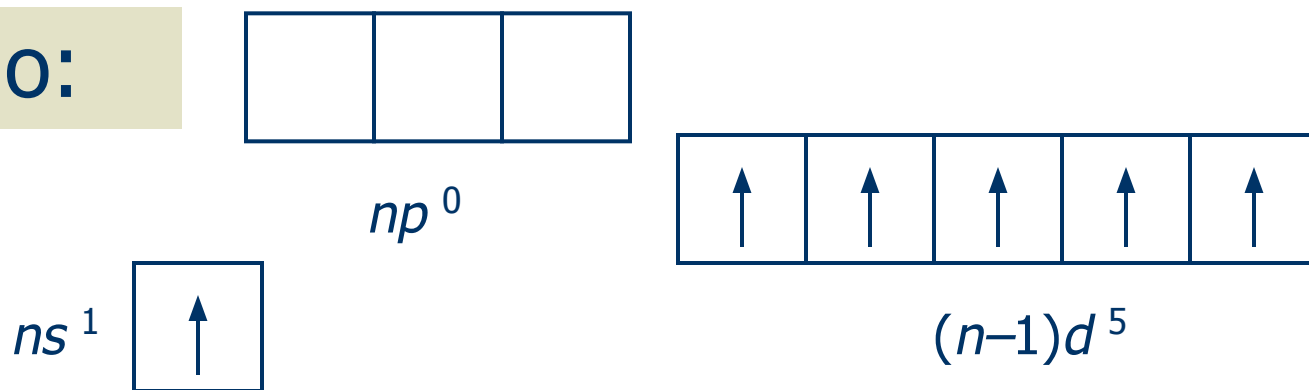
Элементы VIБ-группы

Элемент	Cr	Mo	W
z	24	42	74
A_r	52,0	95,9	183,8
χ	1,56	1,30	1,40

Электронное строение

- ◆ Cr: [...] $4s^1 3d^5 4p^0$
- ◆ Mo: [...] $5s^1 4d^5 5p^0$
- ◆ W: [...] $6s^2 4f^{14} 5d^4 6p^0$

Cr, Mo:



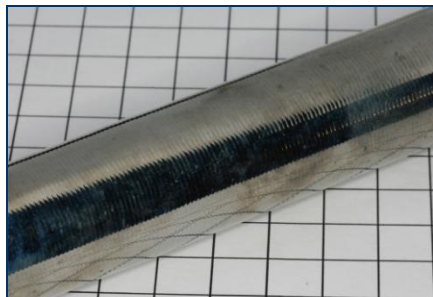
- Валентность (КЧ): Cr 6; Mo 6, 8; W 6, 8, 9;
- Ст. окисления: 0, +II, +III, +IV, +VI (Cr);
0, +IV, +VI (Mo, W)

Простые вещества

	Cr	Mo	W
т. пл., °C	1890	2620	3387
т. кип., °C	2680	4630	5680
ρ , г/см ³	7,1	10,2	19,4



Хром



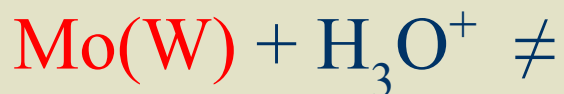
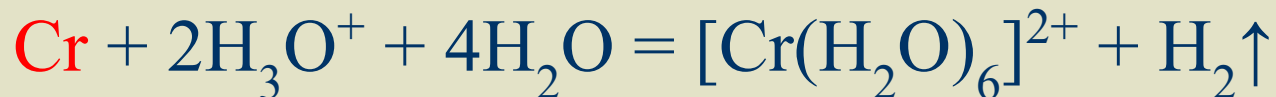
Молибден



Вольфрам

Простые вещества

	Cr	Mo	W
ϕ° , В	$-0,70$ для $(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr})$ $-0,85$ для $(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr})$	$\pm 0,00$ для (MoO_3/Mo)	$-0,09$ для (WO_3/W)

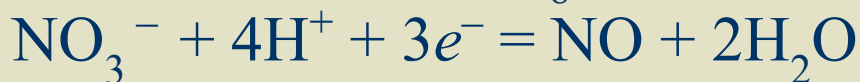
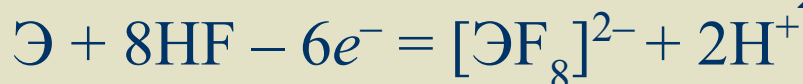
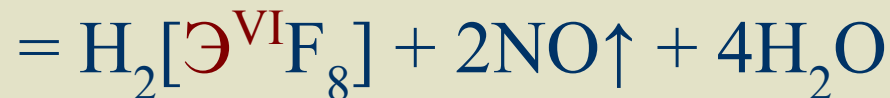


Простые вещества

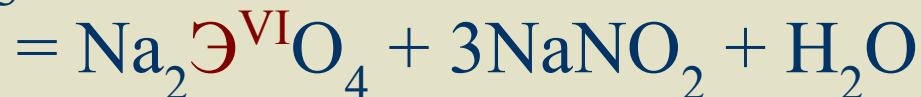
- ◆ Кислоты-окислители (пассивация на холоду):



- ◆ $\text{Э}(\text{Mo}, \text{W}) + 2\text{HNO}_3 + 8\text{HF} =$

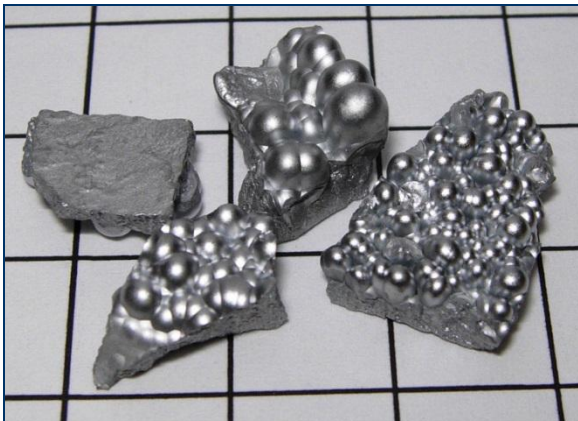


- ◆ $\text{Э}(\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}) + 3\text{NaNO}_3 + 2\text{NaOH} =$

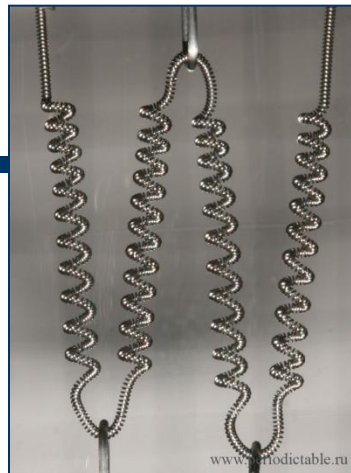


- ◆ $\text{Cr} + \text{NaOH}(\text{p}) \neq$

Металлы



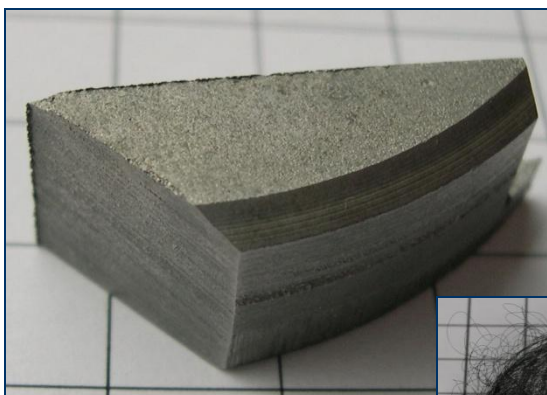
Хром электролитический



Вольфрам
проволока



Вольфрам монокристалл



Молибден
прессованный и
молибденовая
проволока



Кислородные соединения

Cr



Mo, W



- ◆ **+ II:** CrO – черн., т.разл. 700 °С (до Cr₂O₃ и Cr); Cr(OH)₂ – желт. (основный)
- ◆ **+III:** Cr₂O₃ – зел. уст.; Cr(OH)₃ – серо-гол.; CrO(OH) – зел. (амфотерн.)
- ◆ **+IV:** CrO₂ черн., т.разл. 450 °С (до Cr₂O₃ и O₂)
- ◆ **+VI:** CrO₃ – красн., т.разл. 220 °С (до Cr₂O₃ и O₂); H₂CrO₄ и H₂Cr₂O₇ (желт. и оранжев. р-р, до 75% масс.)

Усиление кислотных свойств

- ◆ **+ II:** —
- ◆ **+III:** —
- ◆ **+IV:** MoO₂ – кор.-фиол., т.разл. 1800 °С (до MoO₃ и Mo); MoO(OH)₂; WO₂ – т.-кор.
- ◆ **+VI:** MoO₃ – бесцв., уст.; WO₃ – желт., уст.; MoO₃ · 2H₂O – желт., тв.; WO₃ · 2H₂O – желт., тв.

$\text{Э}^{+\text{VI}}:$



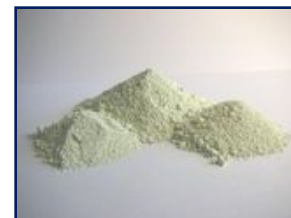
красный,
летуч., яд.



бесцв.



желт.



♦ т. пл., °C:

197

795

1473

Устойчивость растет



Оксид хрома(VI)

H_2CrO_4 – сильн.
к-та ($K_{\text{к}} \approx 10^{-1}$),
окислитель
($\text{Cr}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{III}}$)

$\text{ЭO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (т) – сл.
к-ты, слабые
окисл.-восст. св-ва

Получение:

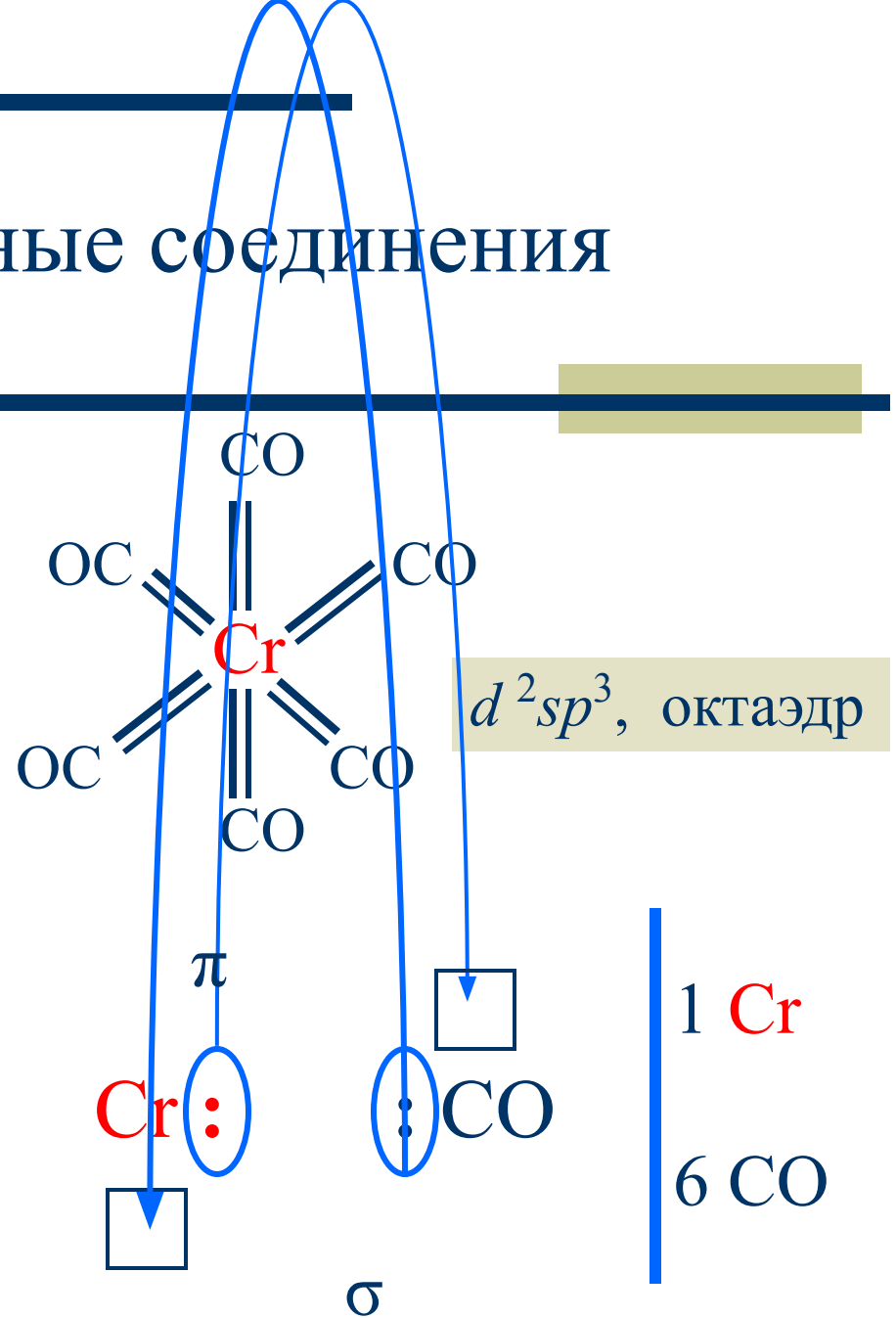


Комплексные соединения

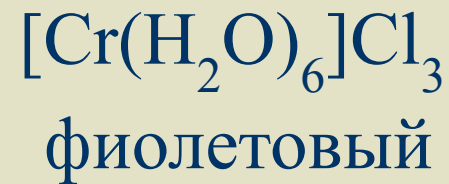
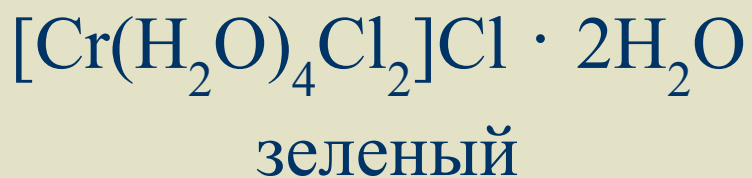
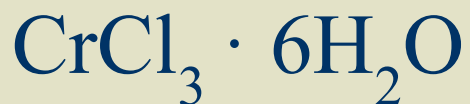
- ♦ Ст. ок. 0: $[\text{Cr}^0(\text{CO})_6]$
- ♦ $[\text{Cr}^0(\text{CO})_6]$ – гексакарбонилхром: диамагнитный



$$|\delta| = 0,4 e^-$$



Комплексные соединения Cr^{III}

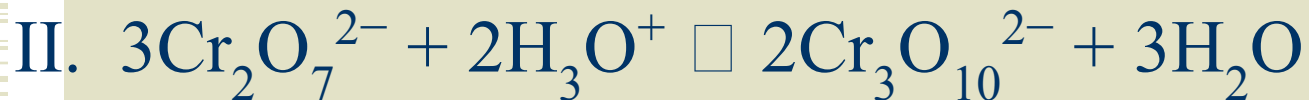


+ H_2O , $-t^\circ$ (охлаждение)

- H_2O , + H_3O^+ , $+t^\circ$ (нагревание)



Изополисоединения (ст.ок. +VI)



.....

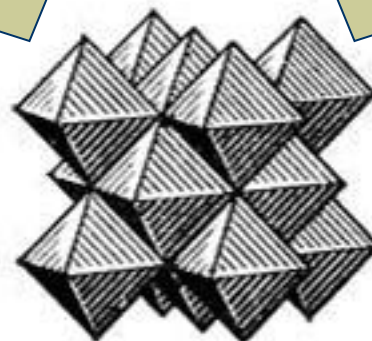
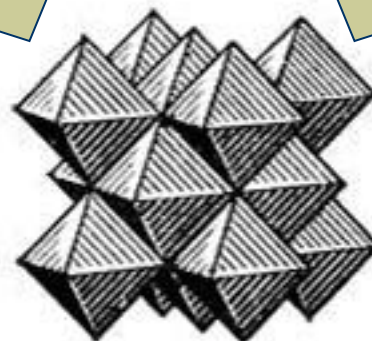
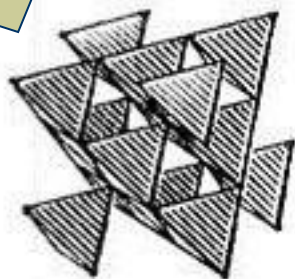
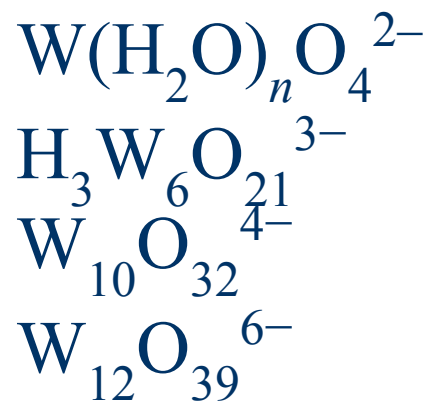
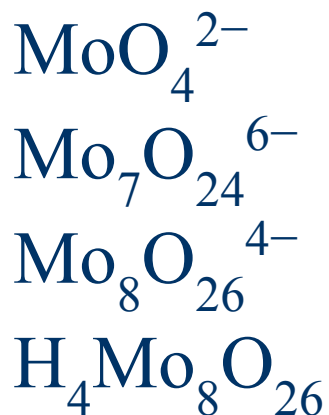
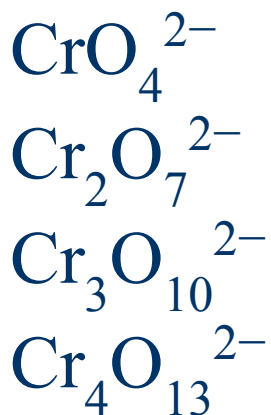


Равновесие хромат-ион Равновесие хромат-ион – дихромат-ион

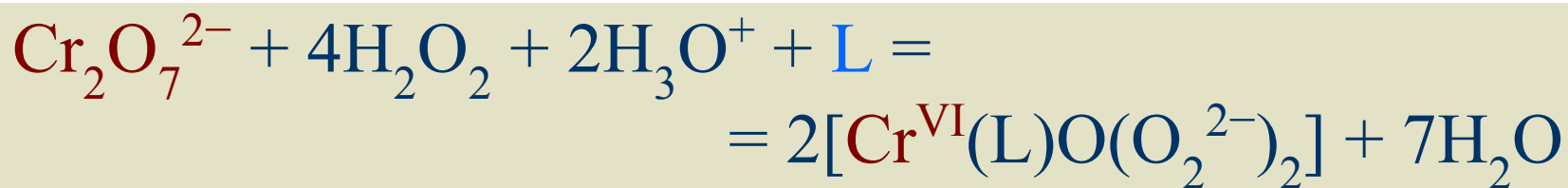
Равновесие хромат-ион – дихромат-ион в растворе (видеофрагмент)

Изополисоединения

Рост pH

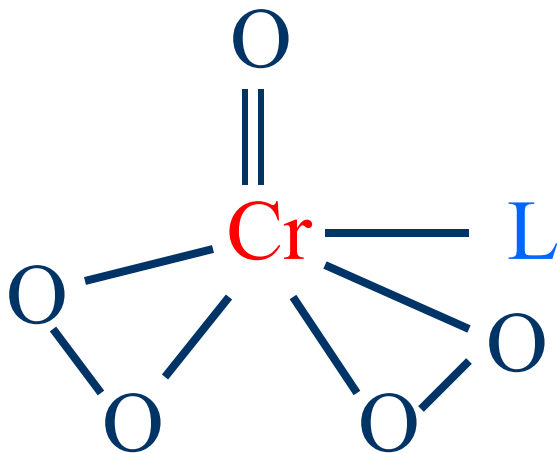


Пероксокомплексы



голубого цвета

(экстракция органическим р-рителем)



- КЧ 6; пентагональная пирамида
- L – эфир, пиридин ...

Распространение в природе и важнейшие минералы



Молибденит

- ♦ 21. Cr 0,019% масс.
- ♦ 39. Mo $1 \cdot 10^{-3}\%$
- ♦ 27. W $7 \cdot 10^{-3}\%$

Редкие
эл-ты

- *хромит* $(\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}})\text{O}_4$
- *крокоит* PbCrO_4
- *молибденит* MoS_2
- *вольфрамит* $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$
- *шеелит* CaWO_4



Вольфрамит



Крокоит



Шеелит



Хромит



Ферберит



Рубины



Уваровит

- ♦ *гюбнерит* MnWO_4
- ♦ *повеллит* CaMoO_4
- ♦ *молибдошеелит* Ca(W,Mo)O_4
- ♦ *ферберит* FeWO_4

Хром входит в состав минералов: *александрит, рубин, аквамарин, изумруд, уваровит* $\text{Ca}_3\text{Cr}_2^{\text{III}}(\text{SiO}_4)_3$ из семейства *гранатов*



Повеллит



Гюбнерит

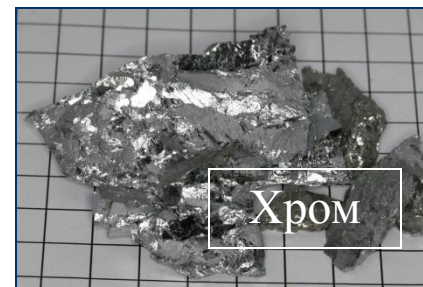


Аквамарин

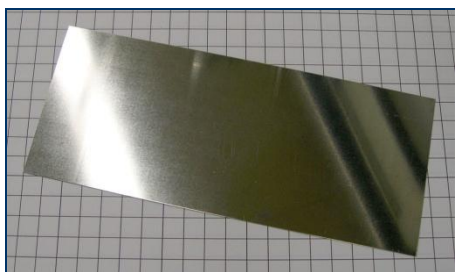


Александрит

Получение



- ♦ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (t}^\circ\text{)}$
- ♦ $(\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}})\text{O}_4 + 4\text{C} = \text{Fe} + 2\text{Cr} + 4\text{CO}$
феррохром
- ♦ $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O (t}^\circ\text{)}$
- ♦ $\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O (t}^\circ\text{)}$



Молибден листовой



Вольфрам (порошок и прессованный)

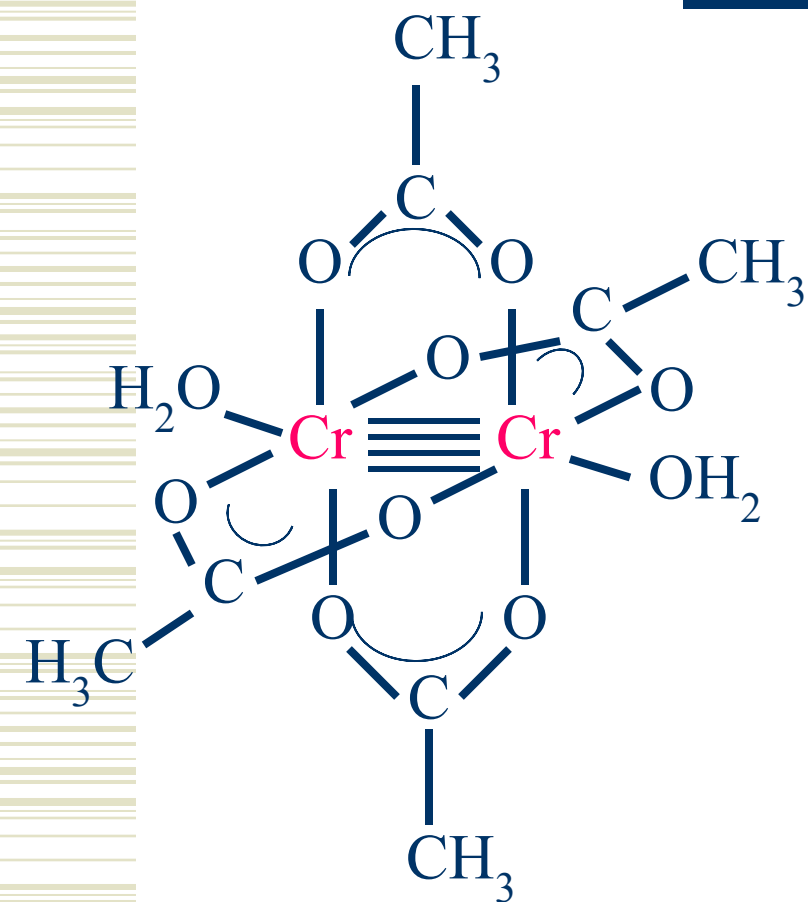
Химия хрома. Cr(II)

- ◆ $\text{Cr}(\text{OH})_2$ – основной гидроксид, восстановитель
- ◆ $\text{Cr}^{\text{II}}(\text{OH})_2(\text{т}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cr}_2^{\text{III}}\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{т})$
- ◆ $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{т}) + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
желтый (HClO_4) голубой
- ◆ $\text{Cr}^{\text{II}}(\text{OH})_2(\text{т}) + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O} =$
 $= [\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2](\text{р})$

Аквакатион хрома(II)

- ♦ Сильнейший восст-ль: $\phi^\circ (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41 \text{ В}$
- ♦ $4[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ =$
 $= 4[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$
- ♦ $2[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] + [\text{Sn}^{\text{II}}\text{Cl}_3]^- =$
 $= 2[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+ + \text{Sn}^0\downarrow + 3\text{Cl}^-$
- ♦ Стабилизация степени окисления +II:
- ♦ $2[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] + 4\text{CH}_3\text{COO}^- =$
 $= [\text{Cr}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4] + 4\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
красного цвета, устойч.

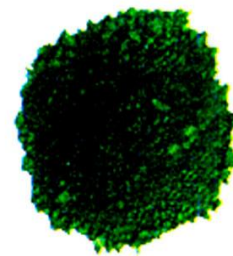
Устойчивый кластерный комплекс хрома (II)



- ◆ σ, π, π, δ -связи
- ◆ диамагнитный комплекс
тетраацетатодиаквадихром



Оксид хрома(III) Cr_2O_3



- ◆ Cr_2O_3 - пигмент (зелен.), амфотерн., уст. в ОВР

Получение:

- ◆ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- ◆ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^- \neq$

Сплавление:

- ◆ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ◆ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$



...

серо-зеленый гель

$\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{CrO}(\text{OH})$ –
зелен. крист.

H_3O^+

OH^-

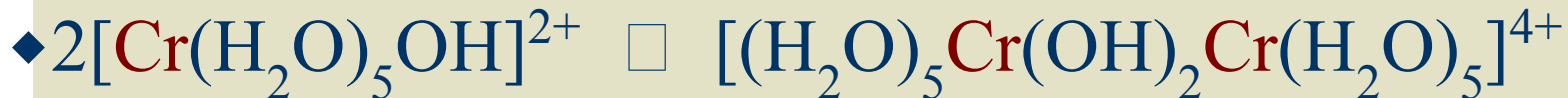
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
фиолет. ($\text{pH} < 5$)

d^2sp^3 – октаэдр.,
парамагн.

$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$
зелен. ($\text{pH} > 11$)



$$K_K = 1,12 \cdot 10^{-4}$$

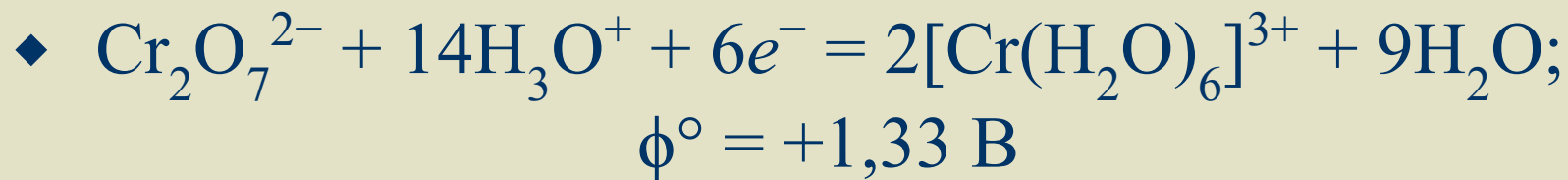


Cr(VI)

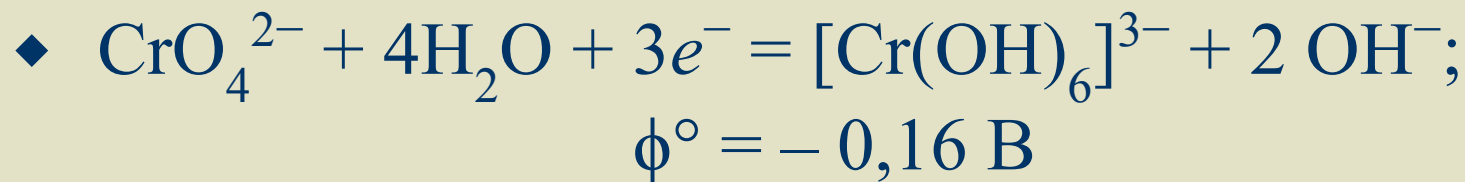
- ◆ $\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCrO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$
(H_2CrO_4 – сильная к-та)
- ◆ $\text{HCrO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+; \text{pH} > 6$
 $K_K = 3,2 \cdot 10^{-7}$
- ◆ $2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}; \text{pH } 2 \div 6; K_c \approx 1,6 \cdot 10^2$
- ◆ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}; K_c^{\text{III}} \approx 10^{14}$
 $\underbrace{\text{pH} < 7} \quad \underbrace{\text{pH} > 7}$

Окислительно-восстановительные свойства

$\text{pH} < 7$:



$\text{pH} > 7$:



Окислительные свойства сильнее выражены в кислой среде





- ◆ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{т}) + 14 \text{HCl}(\text{конц.}) + \text{H}_2\text{O} =$
 $= 2[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}(\text{р}) + 3\text{Cl}_2\uparrow + 2\text{KCl}$
зеленый
- ◆ $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$
- ◆ $2[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}(\text{р}) + \text{Zn} =$
 $= 2[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2](\text{р}) + \text{ZnCl}_2$
голубого цвета

Разложение дихромата аммония



«Дихроматный вулкан» ([видеофрагмент](#))



Cr(VI)

Оксид хрома(VI)

- ♦ $\text{CrO}_3(\text{т}) + 2\text{HCl}(\text{г}) = \text{CrCl}_2\text{O}_2(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}); +t^\circ$
диоксид-дихлорид хрома (бинарное соединение)

Получение:

- ♦ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow \text{CrCl}_2\text{O}_2 + \dots$
- ♦ **Гидролиз:** $\text{CrCl}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4 + 2\text{HCl}$

недост. H_2O : H_2CrO_4

изб. H_2O , pH 2÷6: 2HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

- ♦ $[\text{CrO}_3(\text{OH})]^- + \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons [\text{CrO}_3\text{Cl}]^- + 2\text{H}_2\text{O}$