

# Химия d-элементов V - VI групп

---

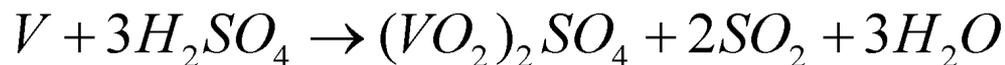
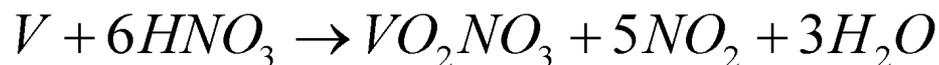
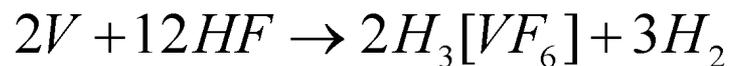
# d-элементы V группы

	${}_{23}\text{V}$	${}_{41}\text{Nb}$	${}_{73}\text{Ta}$
Атомная масса . . . . .	50,942	92,906	180,948
Валентные электроны . . . . .	$3d^34s^2$	$4d^45s^1$	$5d^36s^2$
Металлический радиус атома, нм . . . . .	0,134	0,146	0,146
Условный радиус иона $\text{Э}^{5+}$ , нм	0,059	0,066	0,066

**Степень окисления = +2, +3, +4, +5**

# d-элементы V группы

- Высокая химическая инертность V, особенно Nb и Ta
- V – растворяется только в концентрированных  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , царской водке при высоких температурах
- взаимодействие с  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , S, Si – раскислитель
- Nb и Ta – высокая коррозионная стойкость, только HF или HF +  $\text{HNO}_3$ , инертность к щелочам, металлотермия в Ta тиглях,

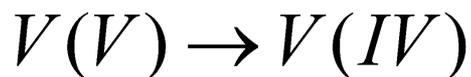


# d-элементы V группы

**СИЛЬНЫЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ**



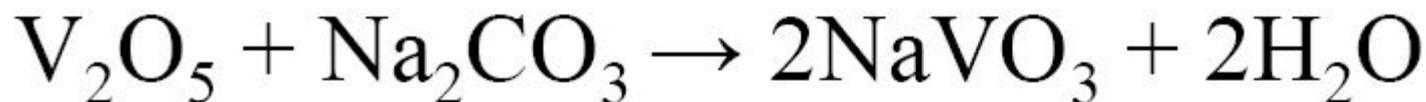
**ОКИСЛИТЕЛЬ**



Степень окисления	Оксид	Гидроксид	Ион
+2	VO Черный	V(OH) <sub>2</sub> Коричневый	[V(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> Фиолетовый
+3	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Черный	V(OH) <sub>3</sub> Зеленый	[V(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> Зеленый
+4	VO <sub>2</sub> Темно-синий	VO(OH) <sub>2</sub> Желтый	[V(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> O] <sup>2+</sup> Голубой
+5	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Красный	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · nH <sub>2</sub> O Оранжевый	VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> Желтый VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> Бесцветный



## Оксиды V



метаванадат- ион



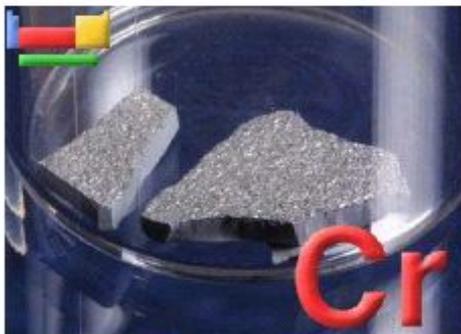
# Оксид Nb (V)

---

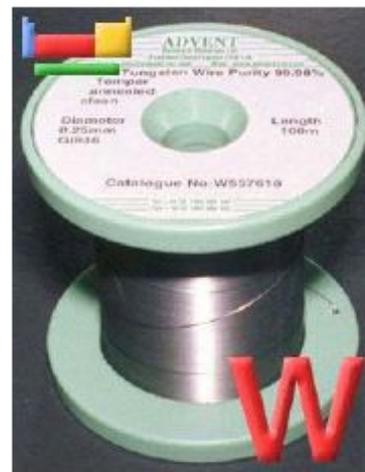
- $\text{Э}_2\text{O}_5$  – химически инертны, не реагируют с  $\text{H}_2\text{O}$ , водными растворами кислот и оснований
- $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10 \text{NaOH} \xrightarrow{\text{спл.}} 2\text{Na}_5\text{NbO}_5 + 5\text{H}_2\text{O}\uparrow$
- $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 3 \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{спл.}} 2\text{Na}_3\text{NbO}_5 + 3\text{CO}_2\uparrow$

# d-элементы VI группы

Свойства простых веществ			
	Cr	Mo	W
Температура плавления, °C	1860	2617	3410
Температура кипения, °C	2672	4612	5657
Радиус атома, пм ( $10^{-12}$ м)	125	136	137
Радиус иона $\text{Э}^{2+}$ , пм	84	92	68 ( $\text{W}^{4+}$ )
Радиус иона $\text{Э}^{6+}$ , пм	56 ( $\text{Cr}^{4+}$ )*	62	62



\* Радиус  $\text{Cr}^{3+} = 64$  пм



# d-элементы VI группы

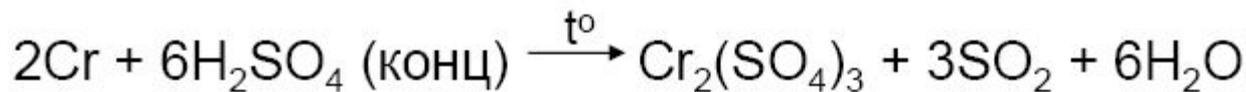
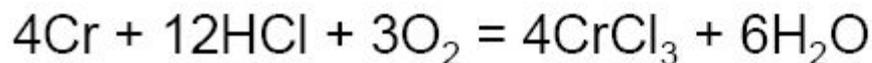
Степень окисления	Координационное число	Электронная конфигурация	Примеры соединений
0	6	$d^6$	$\text{Э}(\text{CO})_6$
+2	6 9	$d^4$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , $\text{MoCl}_2$
+3	6	$d^3$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , $[\text{CrCl}_6]^{3-}$
+6	4 6 8	$d^0$	$[\text{ЭO}_4]^{2-}$ $\text{ЭHal}_6$ , $\text{MoO}_3$ , $\text{WO}_3$ $[\text{MoF}_8]^{2-}$ , $[\text{WF}_8]^{2-}$

# Химические свойства Cr

---

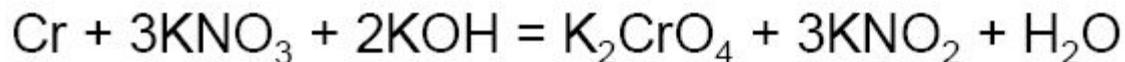
1. Пассивируется концентрированными  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и царской водкой

2. Растворяется в кислотах-неокислителях и кислотах-окислителях



3. Не растворяется в щелочах

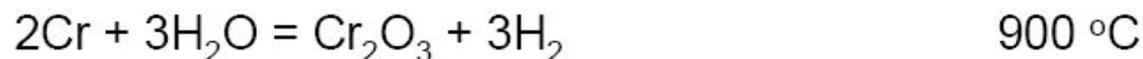
4. Окисляется в щелочном расплаве



400 °C

# Химические свойства Cr

5. Окисляется парами воды



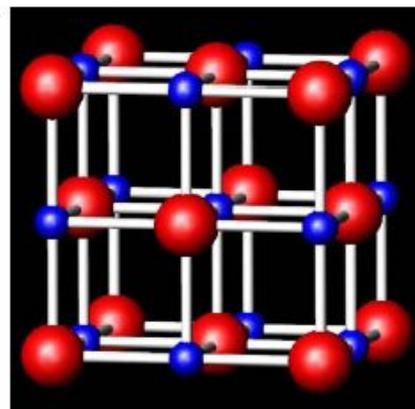
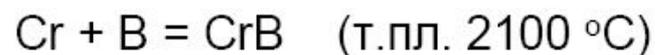
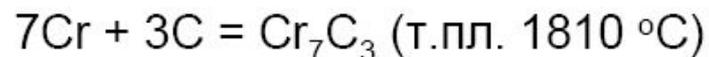
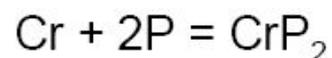
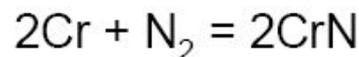
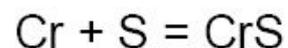
6. Реагирует с галогенами, образуя  $\text{CrX}_3$  (всегда  $\text{Cr}^{3+}$ )



7. Реагирует с кислородом при нагревании



8. Реагирует со многими неметаллами при нагревании



*CrN*

# Кислородные соединения Cr

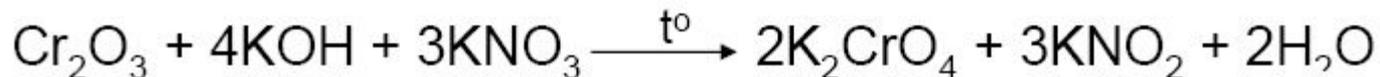
*Усиливаются  
кислотные  
свойства*



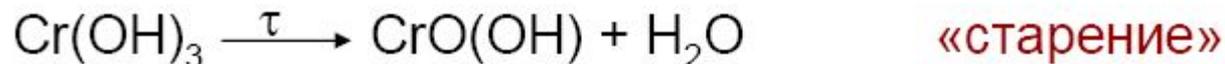
# Кислородные соединения Cr

## 1. Оксид

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  зеленый, т.пл. 2275 °С, структура корунда  
очень твердый, химически инертный



## 2. Гидрооксиды



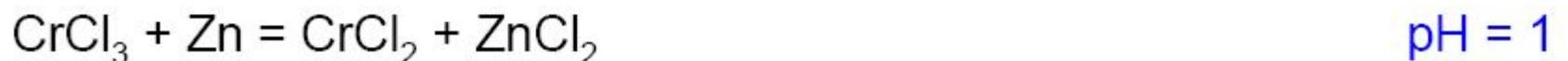
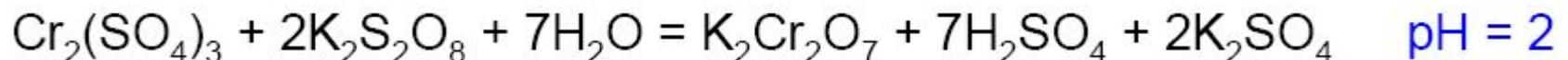
# Кислородные соединения Cr

---

## 3. Гидролиз



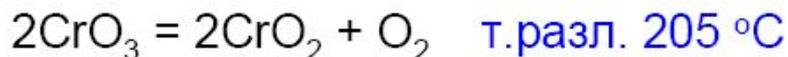
## 4. Окисление и восстановление



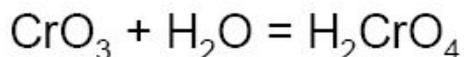
# Кислородные соединения Cr

## 1. Триоксид хрома и хромовые кислоты

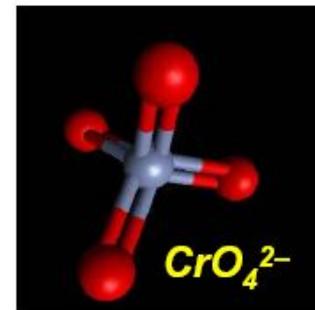
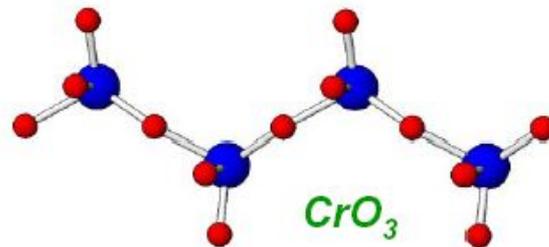
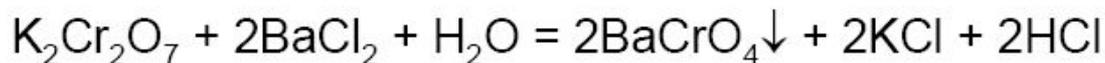
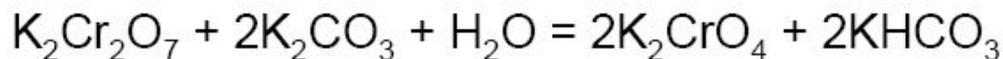
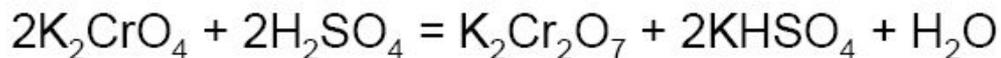
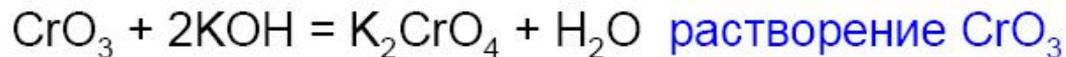
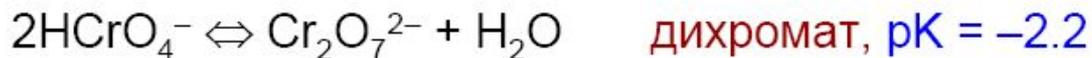
$\text{CrO}_3$  красные кристаллы, т.пл.  $197\text{ }^\circ\text{C}$



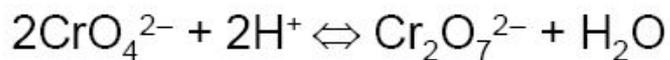
ангидрид хромовой кислоты



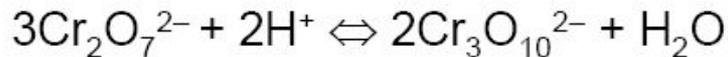
сильная кислота  $\text{pK}_{a1} = -0.61$ ,  $\text{pK}_{a2} = 6.49$



## 2. Полимеризация хроматов



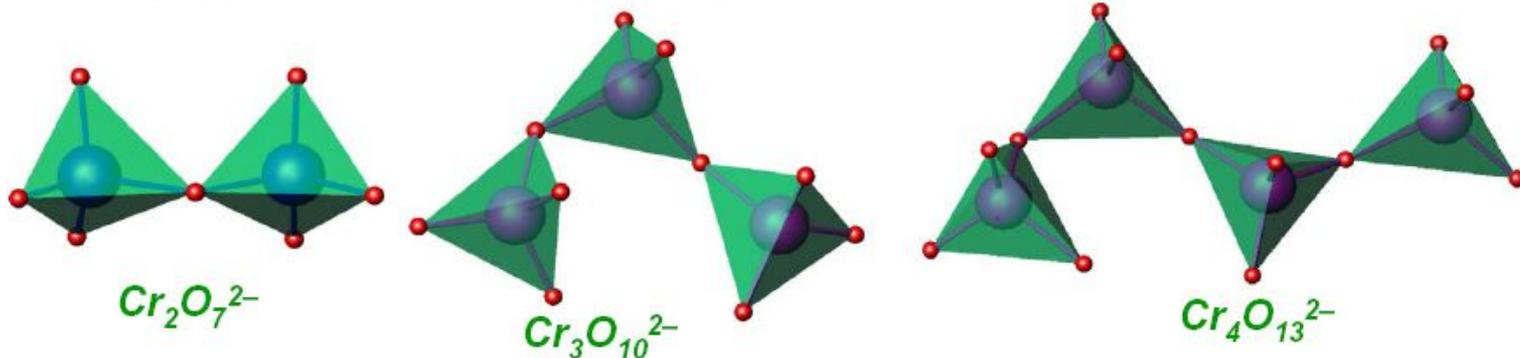
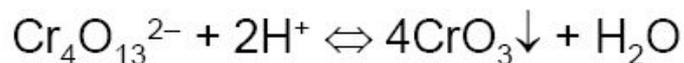
оранжевый



красный



красно-коричневый



Дихромовая кислота



Трихромовая кислота

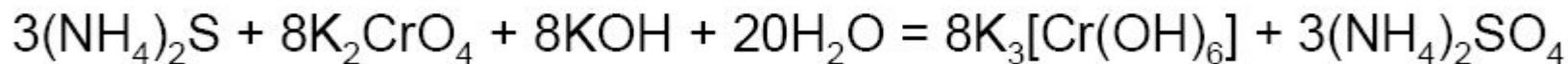
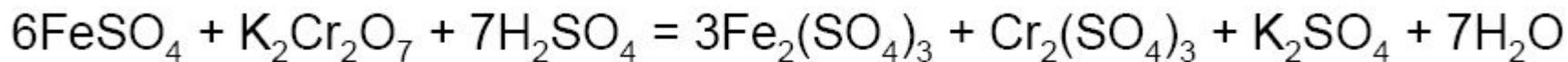
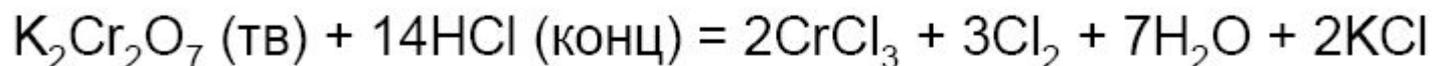


Тетрахромовая кислота

# Кислородные соединения Cr

---

## 3. Окислительные свойства хроматов



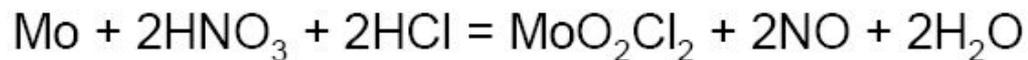
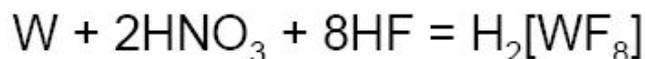
сильные окислители в кислой среде, слабые – в щелочной

# Химические свойства Mo, W

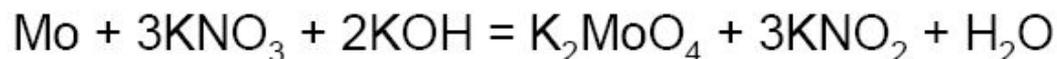
---

1. Не растворяются в кислотах-неокислителях

2. Окисляются в кислой среде:



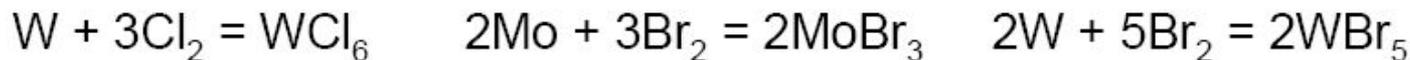
3. Окисляются в щелочных расплавах



4. Окисляются кислородом при нагревании



5. Реагируют с галогенами



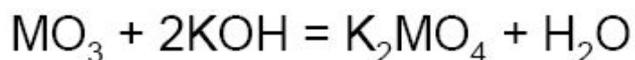
6. При высокой  $t^\circ$  реагируют со многими неметаллами

# Кислородные соединения Mo, W

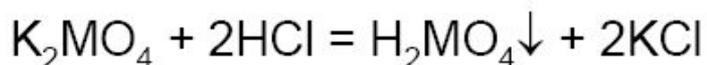
1. Наиболее устойчивая с.о. для W

2. Триоксиды  $\text{MoO}_3$  т.пл.  $796^\circ\text{C}$ ,  $\text{WO}_3$  т.пл.  $1472^\circ\text{C}$

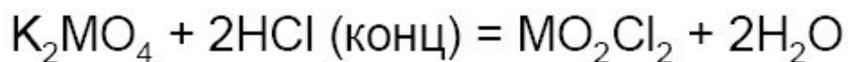
светло-желтые, слоистая структура – октаэдры  $\text{MO}_3$   
нерастворимы в воде



M = Mo, W



очень слабые кислоты



pH < 0



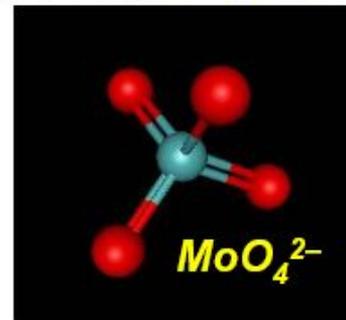
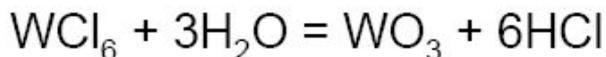
( $400^\circ\text{C}$ )

3. Галогениды  $\text{MX}_6$  – молекулярная структура, гигроскопичны

$\text{MoF}_6$  – бесцветная жидкость

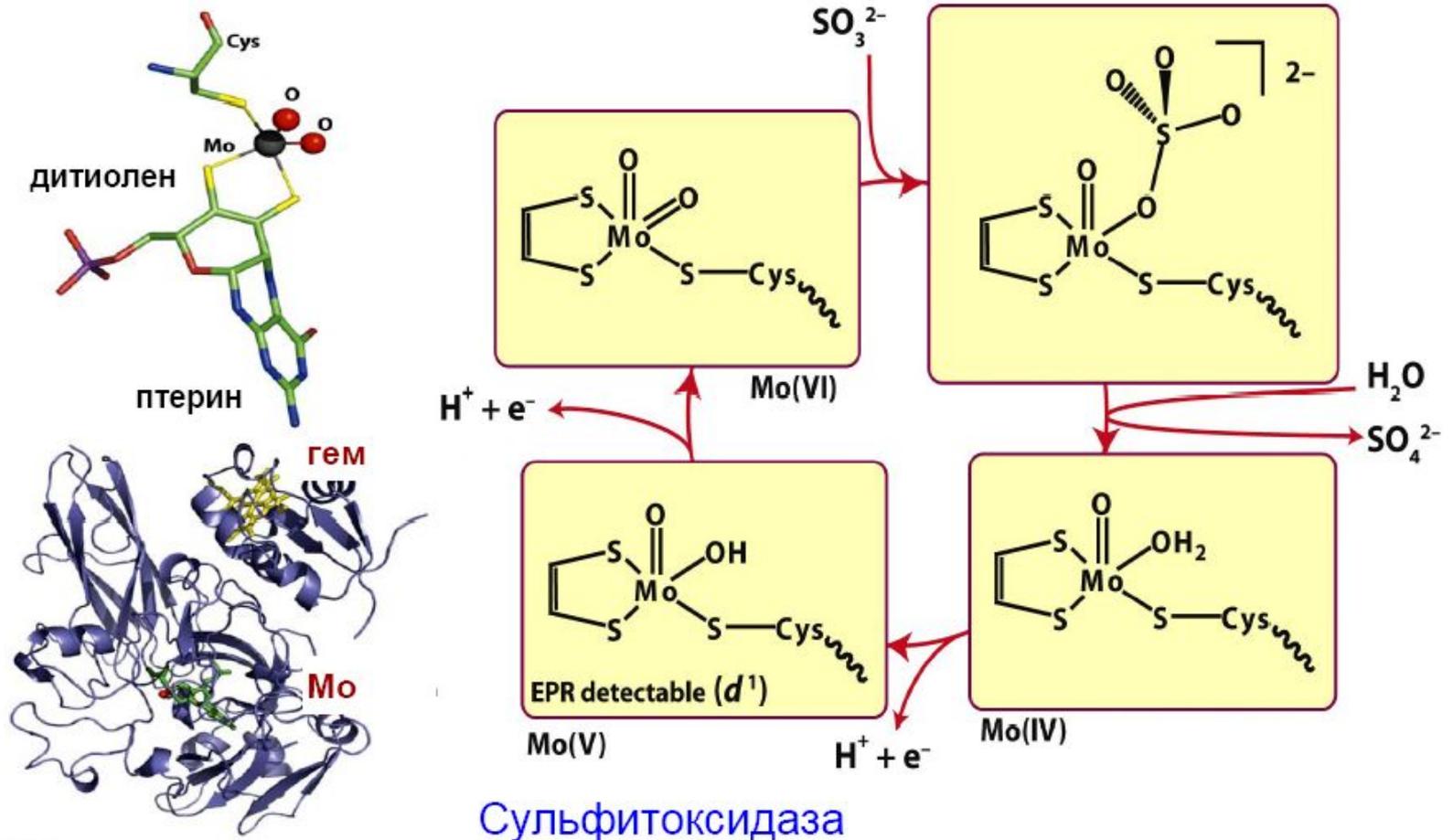
$\text{WF}_6$  – светло-желтая жидкость

$\text{WCl}_6$  – темно-синие кристаллы



# Биологическая роль Mo, W

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



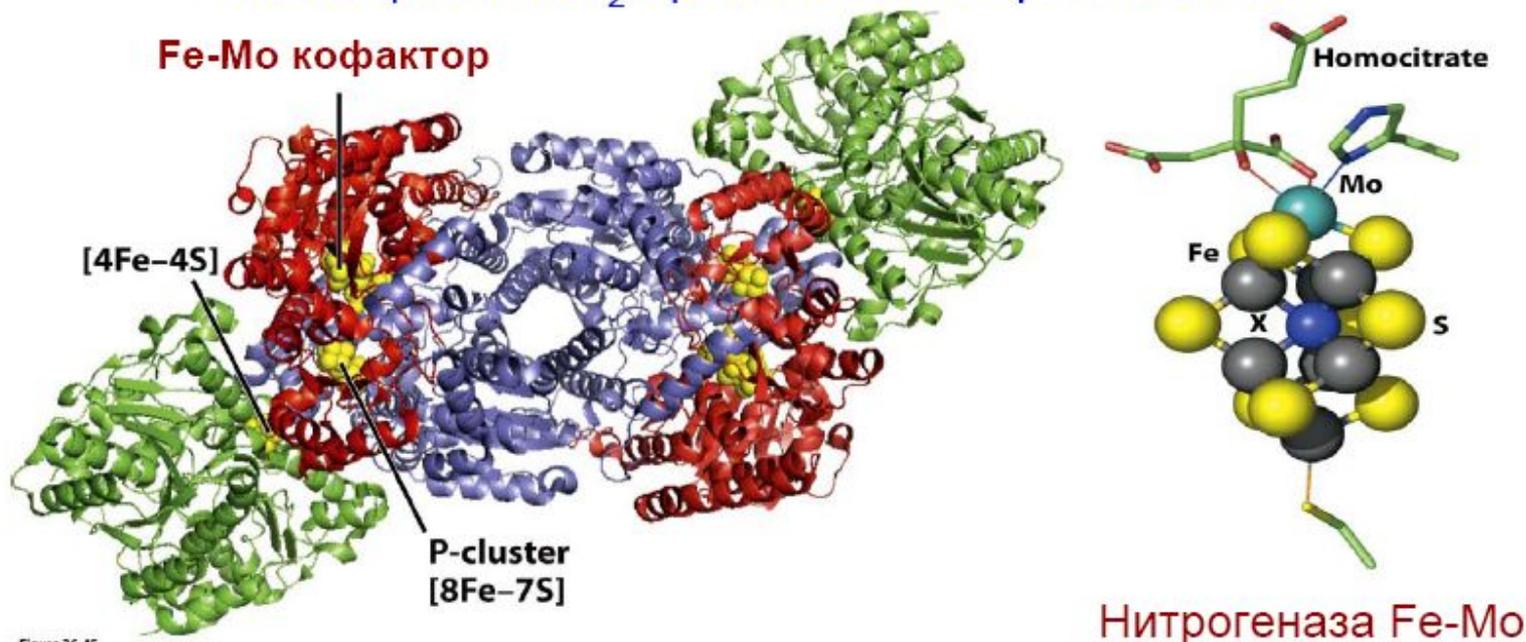
# Биологическая роль Mo, W

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–N при нефотосинтезном поглощении CO<sub>2</sub> простейшими организмами

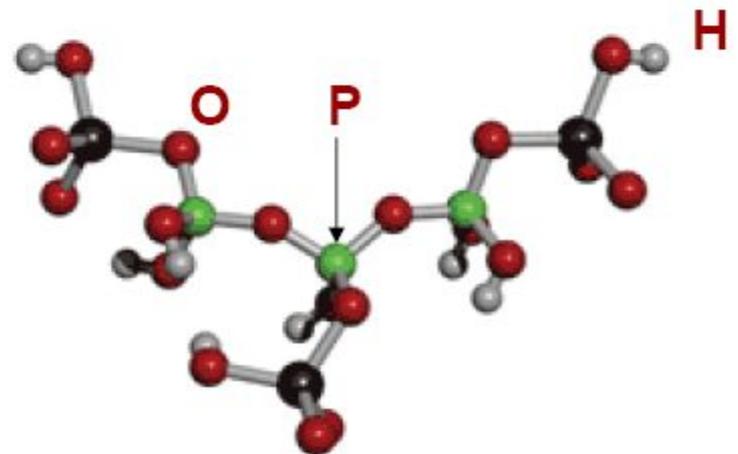
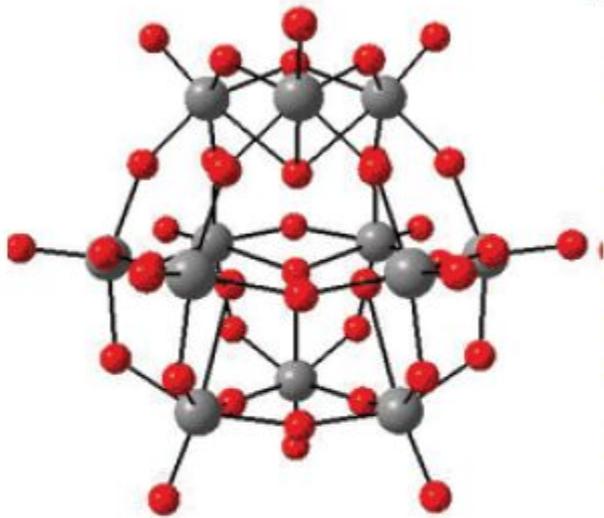


# Токсичность W

Метавольфрамат (додаквольфрамат)



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



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 увеличивается окислительная способность элементов в с.о. +6 и 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.