

Химия d-элементов V - VI групп

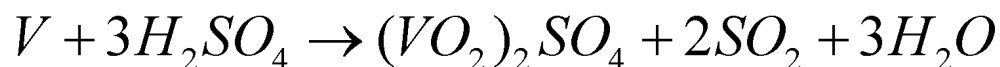
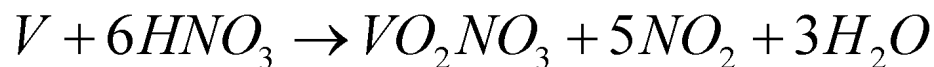
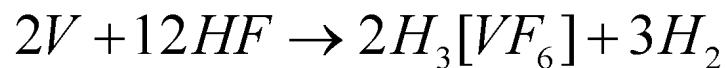
d-элементы V группы

	${}_{23}\text{V}$	${}_{41}\text{Nb}$	${}_{73}\text{Ta}$
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 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 HNO_3 , H_2SO_4 , царской водке при высоких температурах
взаимодействие с O_2 , N_2 , S, Si – раскислитель
- Nb и Ta – высокая коррозионная стойкость, только HF или HF + HNO_3 , инертность к щелочам, металлотермия в Ta тиглях,

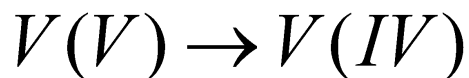


d-элементы V группы

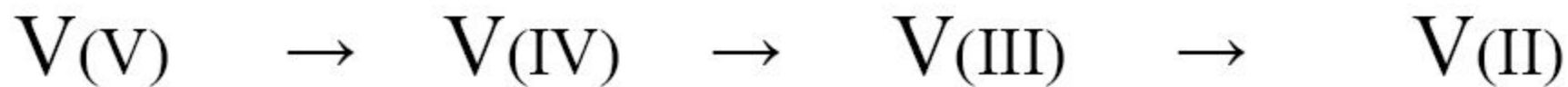
СИЛЬНЫЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ



ОКИСЛИТЕЛЬ



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

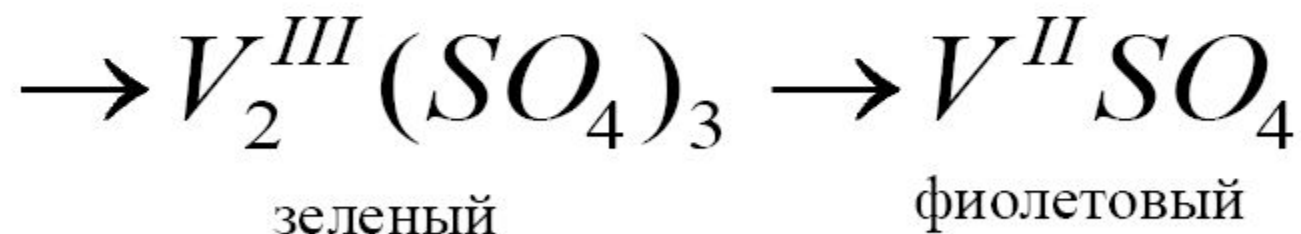
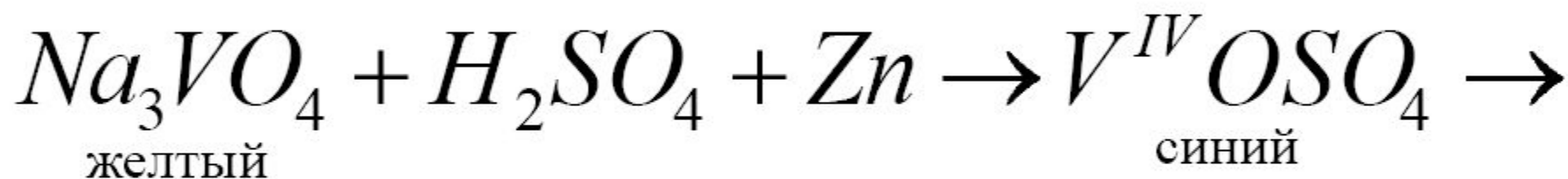


желто-
красный

синий

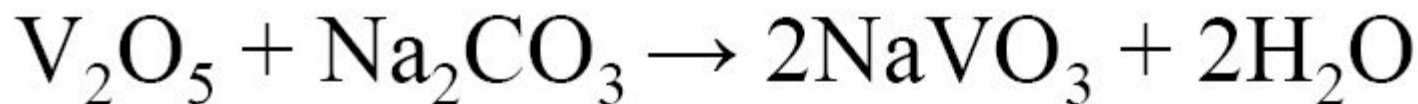
зеленый

фиолетовый



$VSO_4 \cdot 7H_2O$ – ванадиевый купорос

Оксиды V



метаванадат- ион



Оксид Nb (V)

- $\text{Э}_2\text{O}_5$ – химически инертны, не реагируют с H_2O , 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 Э^{2+} , пм	84	92	68 (W^{4+})
Радиус иона Э^{6+} , пм	56 (Cr^{4+})*	62	62



* Радиус $\text{Cr}^{3+} = 64$ пм



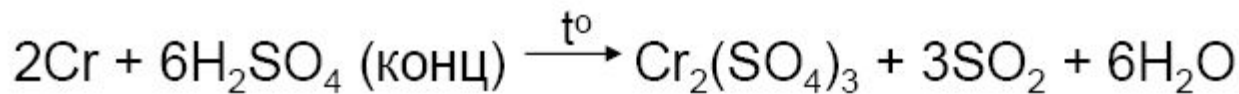
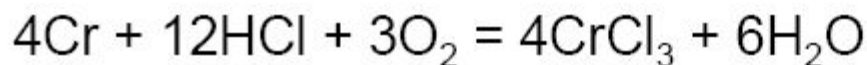
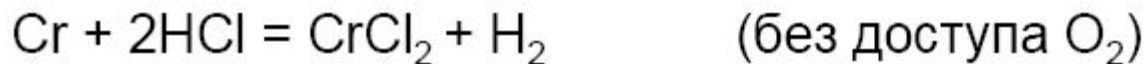
d-элементы VI группы

Степень окисления	Координационное число	Электронная конфигурация	Примеры соединений
0	6	d^6	$\text{Э}(\text{CO})_6$
+2	6 9	d^4	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 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	$[\text{ЭO}_4]^{2-}$ ЭHal_6 , MoO_3 , WO_3 $[\text{MoF}_8]^{2-}$, $[\text{WF}_8]^{2-}$

Химические свойства Cr

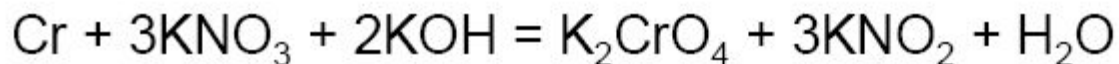
1. Пассивируется концентрированными H_2SO_4 , HNO_3 и царской водкой

2. Растворяется в кислотах-неокислителях и кислотах-окислителях



3. Не растворяется в щелочах

4. Окисляется в щелочном расплаве



400 °C

Химические свойства Cr

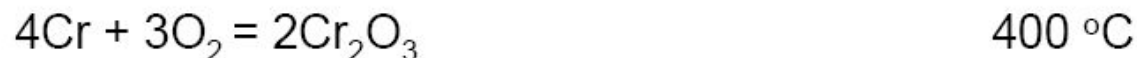
5. Окисляется парами воды



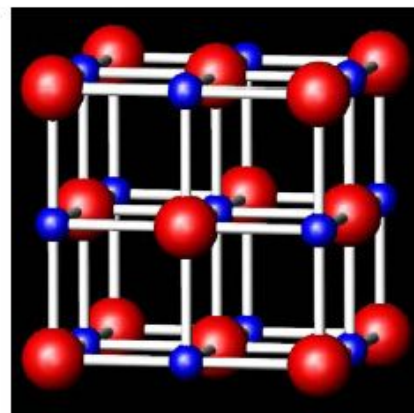
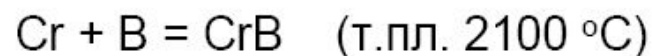
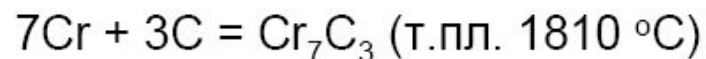
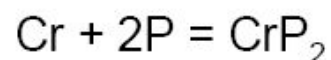
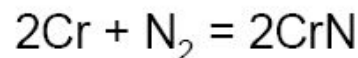
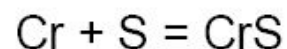
6. Реагирует с галогенами, образуя CrX_3 (всегда Cr^{3+})



7. Реагирует с кислородом при нагревании



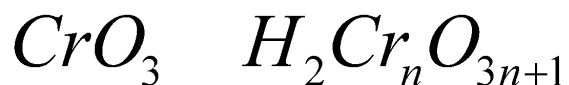
8. Реагирует со многими неметаллами при нагревании



CrN

Кислородные соединения Cr

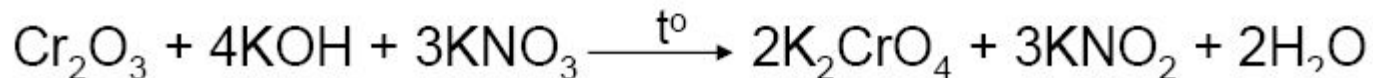
*Усиливаются
кислотные
свойства*



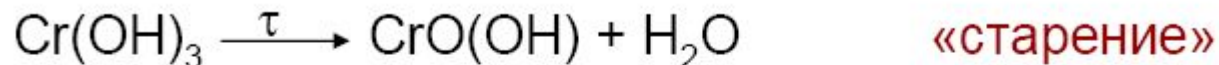
Кислородные соединения Cr

1. Оксид

Cr_2O_3 зеленый, т.пл. 2275 °С, структура корунда
очень твердый, химически инертный



2. Гидрооксиды

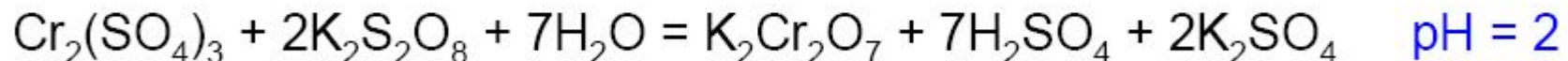
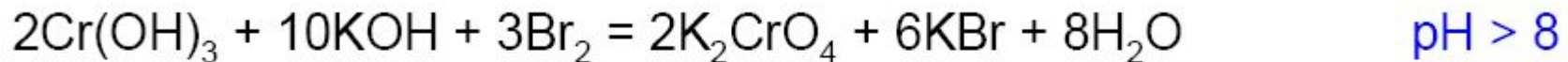


Кислородные соединения Cr

3. Гидролиз



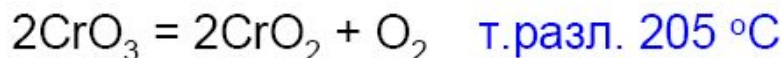
4. Окисление и восстановление



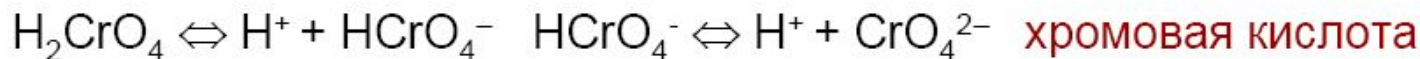
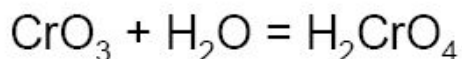
Кислородные соединения Cr

1. Триоксид хрома и хромовые кислоты

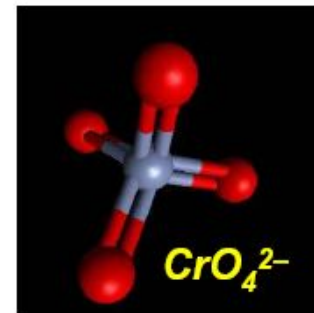
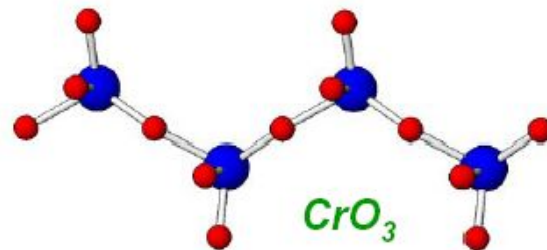
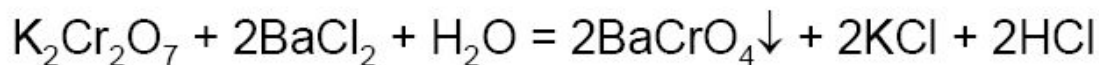
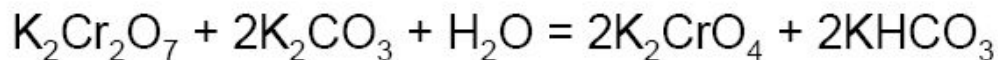
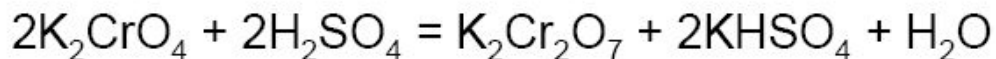
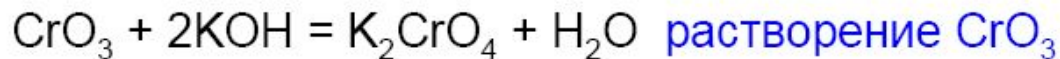
CrO_3 красные кристаллы, т.пл. $197\text{ }^\circ\text{C}$



ангидрид хромовой кислоты



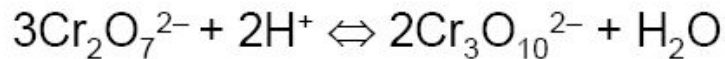
сильная кислота $\text{pK}_{a1} = -0.61$, $\text{pK}_{a2} = 6.49$



2. Полимеризация хроматов



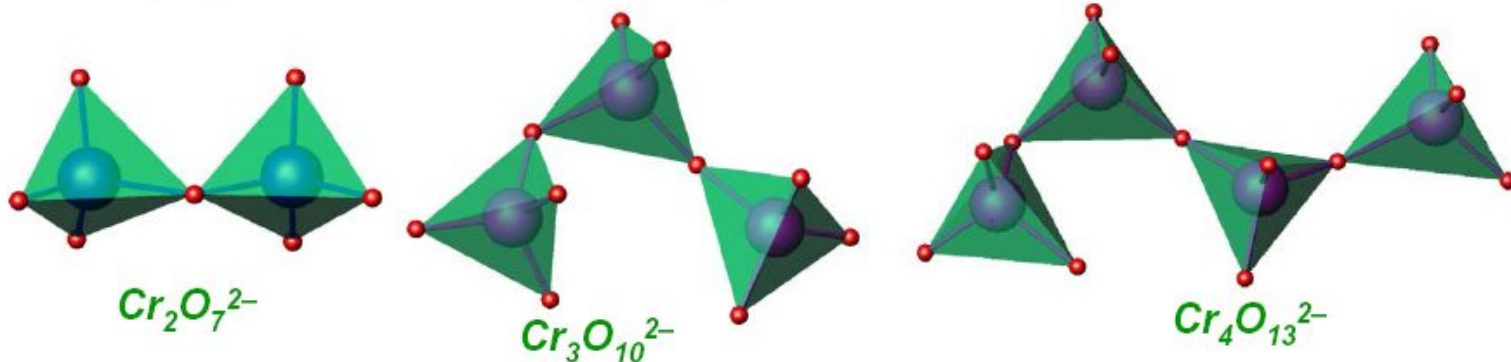
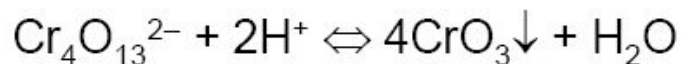
оранжевый



красный



красно-коричневый



Дихромовая кислота



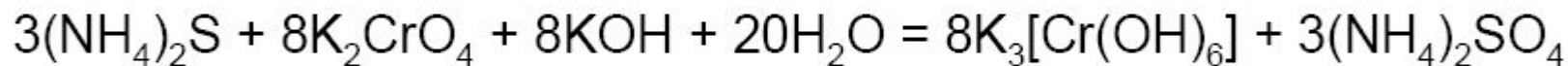
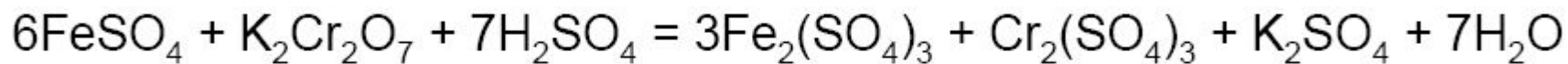
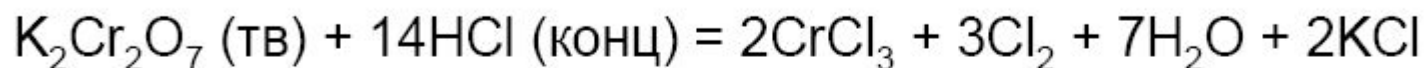
Трихромовая кислота



Тетрахромовая кислота

Кислородные соединения Cr

3. Окислительные свойства хроматов

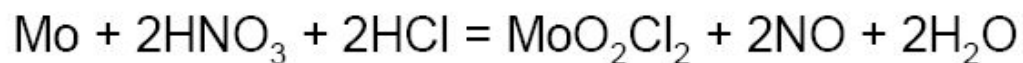
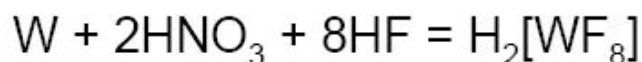


сильные окислители в кислой среде, слабые – в щелочной

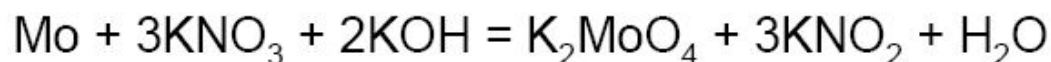
Химические свойства Mo, W

1. Не растворяются в кислотах-неокислителях

2. Окисляются в кислой среде:



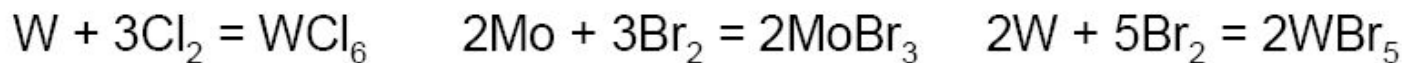
3. Окисляются в щелочных расплавах



4. Окисляются кислородом при нагревании



5. Реагируют с галогенами



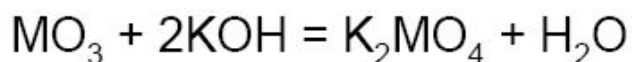
6. При высокой t° реагируют со многими неметаллами

Кислородные соединения Mo, W

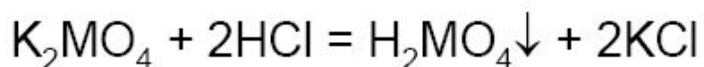
1. Наиболее устойчивая с.о. для W

2. Триоксиды MoO_3 т.пл. 796°C , WO_3 т.пл. 1472°C

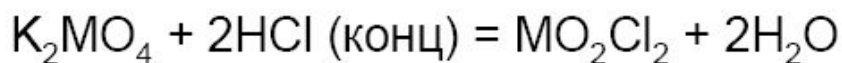
светло-желтые, слоистая структура – октаэдры MO_3
нерастворимы в воде



M = Mo, W



очень слабые кислоты



pH < 0



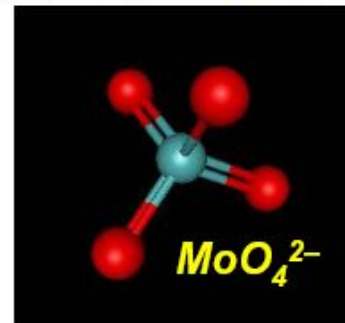
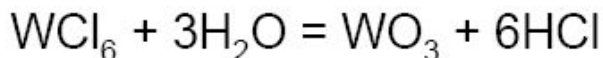
(400°C)

3. Галогениды MX_6 – молекулярная структура, гигроскопичны

MoF_6 – бесцветная жидкость

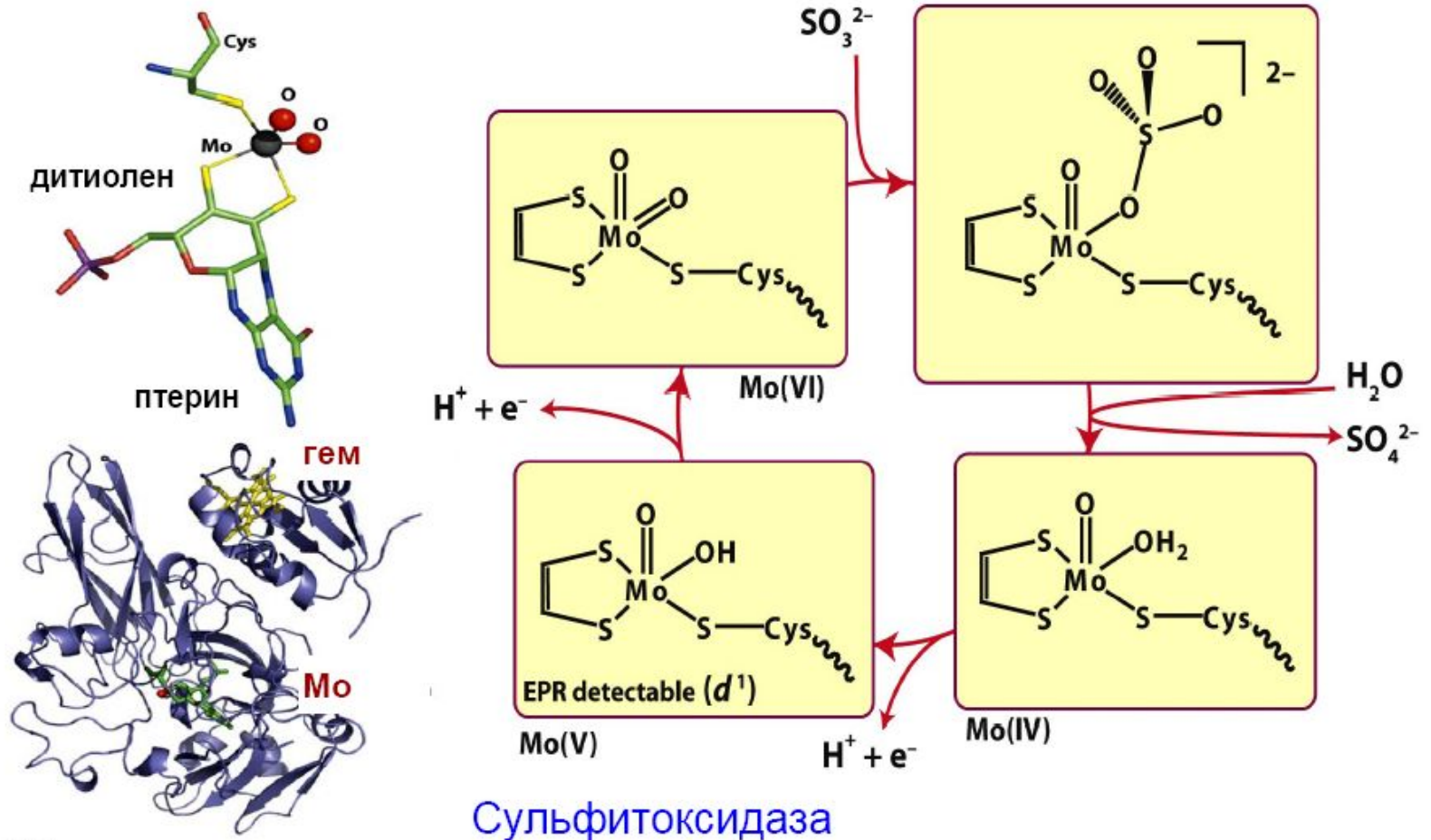
WF_6 – светло-желтая жидкость

WCl_6 – темно-синие кристаллы



Биологическая роль Mo, W

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



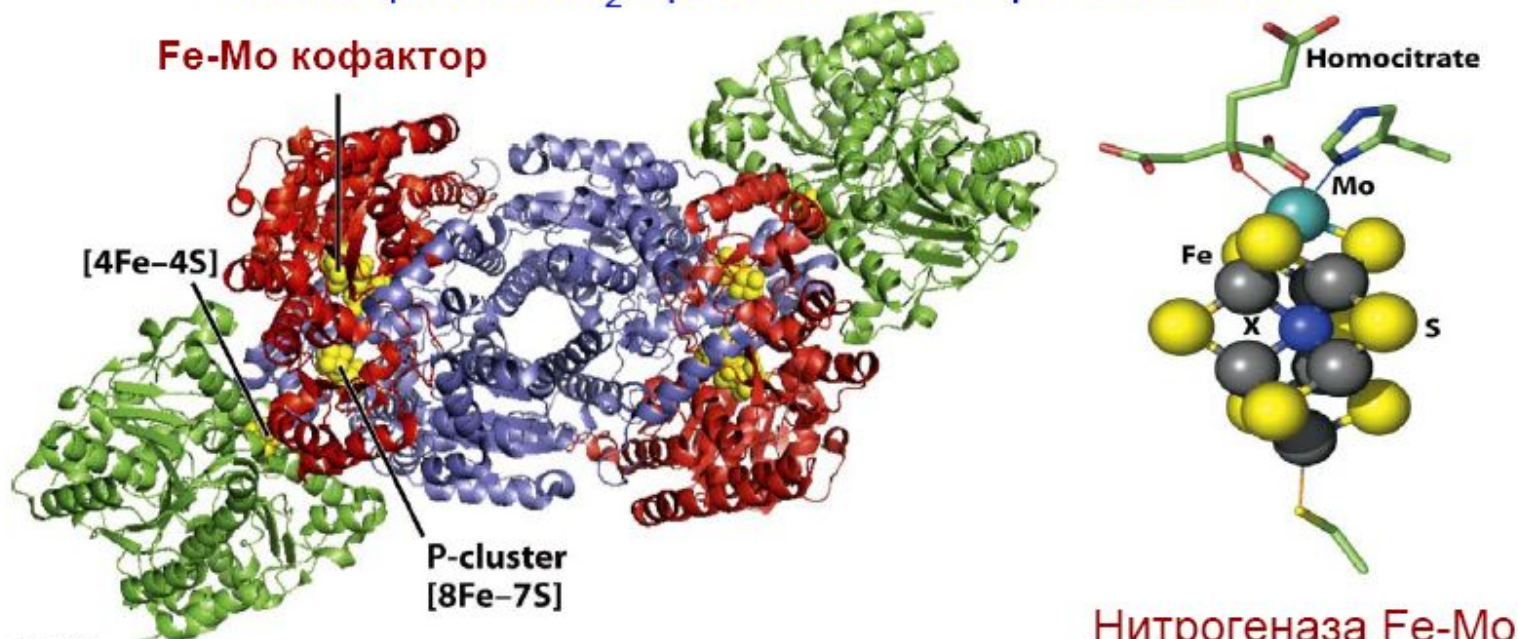
Биологическая роль Mo, W

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_2 простейшими организмами

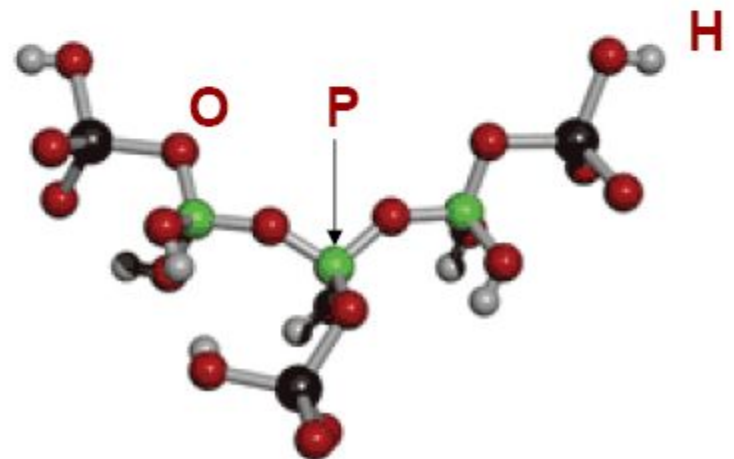
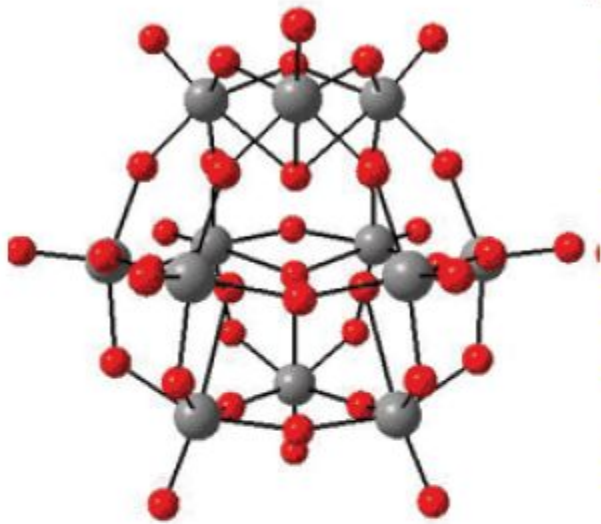


Токсичность W

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.