химия d-Элементов

Лекция Общая характеристика элементов VIB группы. Хром.

Из общего числа известных в настоящее время элементов в периодической таблице Менделеева 3<u>2 являются d-элементами.</u> d-элементы появляются в 4-ом периоде периодической системы. Эти элементы имеют на внешней энергетическом уровне 2 или 1 – s ē и различаются числом электронов на соседнем с внешним уровне. По мере увеличения порядкового номера у d-элементов происходит достройка предпоследнего энергетического уровня d-электронами.

Все d-элементы являются металлами, степени окисления которых в соединениях различны. Их наибольшая степень окисления отвечает номеру группы, в которой расположен элемент (кроме Си, у которого высшая степень окисления +2, Au, у которого высшая степень окисления +3)

Валентность d-элементов определяется как s-электронами внешнего уровня, так и d- электронами энергетического уровня предшествующего внешнему.

Высшие оксиды d-элементов с V по VIII группы обладают кислотными свойствами, низшие — основными, промежуточные - амфотерными. Так, MnO — основной, MnO₂ — амфотерный, а MnO₃ и Mn₂O₇ - кислотные оксиды.



Способность к кислотообразованию и степень диссоциации кислородных кислот у d-элементов увеличивается также как у s- и p-элементов — слева направо и снизу вверх в периодической системе.

У d-элементов имеются свободные d, s или р – орбитали. Число их может увеличиваться за счет спаривания одиночных электронов dорбиталей. Катионы и атомы этих элементов могут являться акцепторами неподеленных электронных пар, чем и объясняется склонность d-элементов к комплексообразованию.

Для большинства d-элементов характерной особенностью является то, что их соединения окрашены. Эта особенность связана с тем, что возбуждение d-элементов при образовании соединений происходит благодаря поглощению квантов света видимой области спектра.

Элементы VIB группы

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

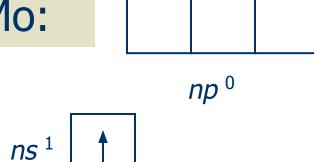
ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА www.calc.ru Пери-

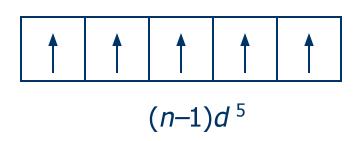


Надо отметить, что энергия ионизации увеличивается сверху вниз. Вольфрам вследствие лантаноидного сжатия имеет атомный и ионный радиус близкий к молибдену. Поэтому Мо и W по своим свойствам ближе друг к другу, чем к Ст. Активность в подгруппе уменьшается от Cr к W в отличие от главных подгрупп. В соединениях Cr, Мо, W проявляют все степени окисления от 0 до +6.

- Cr: $[...] 4s^1 3d^5 4p^0$
- Mo: $[...] 5s^1 4d^55p^0$
- W: [...] $6s^2 4f^{14}5d^46p^0$

эктронное строение



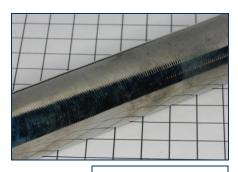


- Валентность (КЧ): Cr 6; Mo 6, 8; W 6, 8, 9;
- Ст. окисления: 0, +II, +III, +IV, +VI (Cr);
 0, +IV, +VI (Мо, W)

Cr, Mo, W – белые блестящие металлы.Они очень тверды и тугоплавки.

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





Молибден

Вольфрам



Хром

Хром электролитический

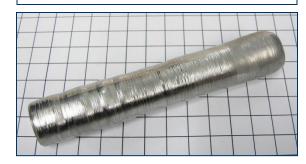
Металлы



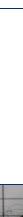
Вольфрам проволока



Вольфрам монокристалл



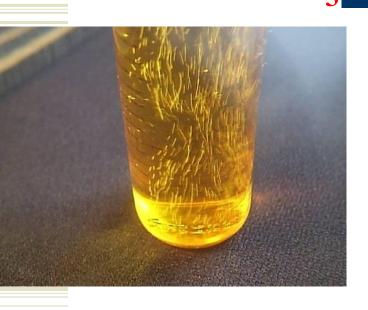
Молибден прессованный и молибденовая проволока



Химически при комнатной температуре эти элементы мало реакционноспособны. В реакцию с О₂, галогенами, S, N, P, Si вступают только при нагревании.

Конц. HNO₃ быстро окисляет их поверхность и образовавшаяся пленка оксида защищает металл от дальнейшего её воздействия, т.е. происходит (пассивация) Ме.

Надо отметить, что Cr растворяется в разбавленных растворах HCl, H₂SO₄, а Мо и W – в горячей HNO₃ и «царской водке».





Простые вещества

	Cr	Mo	W
E°, B		±0,00 для (MoO ₃ /Mo)	-0,09 для (WO ₃ /W)

$$Cr + 2H_3O^+ + 4H_2O \rightarrow [Cr(H_2O)_6]^{2+} + H_2\uparrow$$
 $Mo(W) + H_3O^+ \neq$

Простые вещества

Жислоты-окислители (пассивация на холоду):

$$\mathbf{9}^{\mathrm{VIB}} + \mathrm{HNO}_{3}(\mathrm{конц}), \mathrm{H}_{2}\mathrm{SO}_{4}(\mathrm{конц}) \neq$$
 $\mathbf{9}^{\mathrm{VIB}} + \mathrm{2NO}_{3} + \mathrm{8HF} \rightarrow \mathrm{H}_{2}[\mathbf{9}^{\mathrm{VI}}\mathrm{F}_{8}] + \mathrm{2NO}\uparrow + \mathrm{4H}_{2}\mathrm{O}$
 $\mathbf{9}^{\mathrm{VI}} + \mathrm{8HF} - 6e^{-} = [\mathbf{9}\mathrm{F}_{8}]^{2-} + \mathrm{2H}^{+}$
 $\mathbf{NO}_{3}^{-} + \mathrm{4H}^{+} + 3e^{-} = \mathrm{NO} + \mathrm{2H}_{2}\mathrm{O}$
 $\mathbf{9}^{\mathrm{VI}} + \mathrm{3NaNO}_{3} + \mathrm{2NaOH} \rightarrow$
 $\mathbf{9}^{\mathrm{VI}} + \mathrm{3NaNO}_{3} + \mathrm{3NaNO}_{3} + \mathrm{3NaNO}_{3} + \mathrm{4H}_{2}\mathrm{O}$

 $rac{\mathbf{Cr} + \mathbf{NaOH}(\mathbf{p}) \neq \mathbf{r}}{\mathbf{NaOH}(\mathbf{p})}$

Кислородные соединения Mo, W

свойств



- + II: CrO черн., т. разл. 700°C (до Cr,O₃ и Cr); Cr(OH), желт. (основный)
- +III: <u>Cr₂O₃</u> зел. уст.; Cr(OH)₃ - cepo-гол.; CrO(OH) - зел. (амфотерн.)
- >+IV: CrO, черн., т .разл. 450°C (до Cr,O, и O,)
- **+VI**: CrO₃ красн., т. разл. 220 °C (до Cr₂O₃ и O₂); H₂CrO₄ и Н,Сг,О, (желт. и оранж. р-р, до 75% macc.)

- + II:
 - +111:
- +IV: MoO, кор.-фиол., Усиление кислотных т.разл. 1800 °C (до МоО₃ и Mo); MoO(OH),; WO,т.-кор.
 - +VI: МоО₃ − бесцв., уст.; **WO**₃ – желт., уст.; МоО, 2H,О – желт., тв.;

WO₃ · 2H₂O – желт., тв.



3+VI:

CrO₃

MoO₃

бесцв.

 WO_3

желт.

красный,

летуч., яд.

 $(\Theta_3)_3 (\Gamma)$

• т. пл., °C:

197

795

1473

Устойчивость растет



 $H_2 CrO_4$ — сильн. к-та ($K_{\kappa} \approx 10^{-1}$), окислитель ($Cr^{VI} \rightarrow Cr^{III}$)

ЭО₃:2H₂О (т) – сл. к-ты, слабые окисл.-восст. св-ва

Оксид хрома(VI)

Получение:

$$CrO_3 + H_2O \rightarrow ...$$

$$Na_2 \ni O_4 + HCl + H_2O \rightarrow ...$$

Изополисоединения (ст.ок. +VI)

I.
$$2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \square \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{O};$$

II.
$$3Cr_2O_7^{2-} + 2H_3O^+ \square 2Cr_3O_{10}^{2-} + 3H_2O$$

•••••

III.
$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \square 2CrO_4^{2-} + H_2O;$$



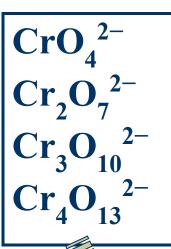


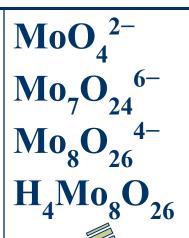


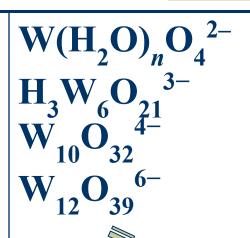


Изополисоединения

Рост рН







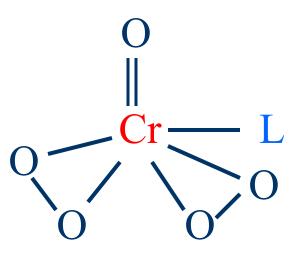
Пероксокомплексы

$$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H_3O^+ + L \rightarrow$$

 $\rightarrow 2[Cr^{VI}(L)O(O_2^{2-})_2] + 7H_2O$

голубого цвета

(экстракция органическим р-лем)



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

Распространение в природе и важнейшие минералы



Молибденит

- ◆ 21. Cr 0,019% macc.
- ◆ 39. Mo 1·10⁻³%
- ◆ 27. W 7·10⁻³%







Крокоит

- •хромит Fe(CrO₂)₂ хромистый железняк
- •крокоит PbCrO₄
- •молибденит MoS₂
- вольфрамит (Mn, Fe)WO₄
- шеелит CaWO₄





Вольфрамит

Шеелит

Хромит



Ферберит



Рубины



Уваровит

- гюбнерит MnWO₄
- повеллит СаМоО,
- молибдошеелит Ca(W,Mo)O₄
- ферберит FeWO₄



Повеллит



Гюбнерит

Хром входит в состав минералов: александрит, рубин, аквамарин, изумруд, уваровит Ca₃Cr₂^{III}(SiO₄)₃ из семейства гранатов

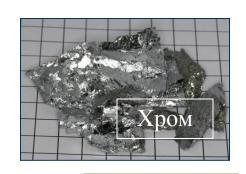


Аквамарин



Александрит

Получение



$$\bullet \mathbf{Cr}_2 \mathbf{O}_3 + 2\mathbf{Al} = 2\mathbf{Cr} + \mathbf{Al}_2 \mathbf{O}_3 (\mathbf{t}^{\circ})$$

•
$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$$
 (t°)

$$\bullet M_0O_3 + 3H_2 = M_0 + 3H_2O$$
 (t°)



Молибден листовой





Вольфрам (порошок и прессованный)

Для получения чистого хрома сначала получают Сr₂O₃ (III), а затем восстанавливают его алюмотермическим способом:

$$Cr_2O_3 + 2AI \rightarrow 2Cr + Al_2O_3$$

Xимия хрома. Cr(II)

Соединения **Cr(II)** можно получить:

$$Cr + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2$$

Ст⁺² неустойчивые в водной среде соединения и быстро окисляются кислородом воздуха в Ст⁺³:

$$4CrCl2 + 4HCl + O2 \rightarrow 4CrCl3 + 2H.O$$

Для Cr (II) характерен Cr(OH)₂, который образуется:

$$\operatorname{CrCl}_2 + 2\operatorname{NaOH} \rightarrow \operatorname{Cr(OH)}_2 + 2\operatorname{NaCl}$$
 желт. цв.

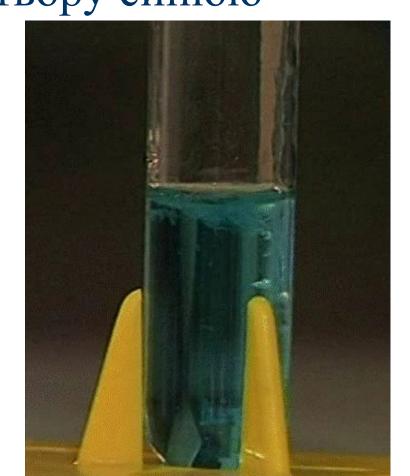
Cr(OH)₂ взаимодействует только с кислотами и кислотными оксидами:

$$Cr(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + 2H_2O$$

 $Cr(OH)_2 + SO_3 \rightarrow CrSO_4 + H_2O$

 Cr^{2+} образует аквакомплексные соединения $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, в состав которых входит ион гексааквахрома (II), придающий раствору синюю

окраску.



Соединения Cr (III).

Одним из соединений хрома (III) является Cr_2O_3 – оксид хрома (III) - тугоплавкое вещество зеленого цвета, применяется для приготовления клеевой и масляной красок служит для окраски стекла и фарфора. Cr_2O_3 – амфотерный оксид. Получают:

$$(NH_4)Cr_2O_7 \xrightarrow{t} Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

$$2Cr(OH)_{3} \xrightarrow{t} Cr_2O_3 + 3H_2O$$

Следующее соединение, характерное для Сr(III) это Сr(ОН)₃ Получают:

$$CrCl_3 + 3NaOH \rightarrow Cr(OH)_3 + 3NaCl$$

Cr(OH)₃ – амфотерное основание, выпадает в виде осадка синевато-серого цвета.

 $Cr(OH)_3$ растворяется в кислотах с образованием аквакатионных комплексов $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ фиолетового цвета:

$$Cr(OH)_3 + 3HCl + 3H_2O$$
 [$Cr(H_2O)_6$]
 Cl_3

и в щелочах с образованием гидроксохроматов зеленого цвета:

$$Cr(OH)_3 + 3NaOH$$
 $Na_3[Cr(OH)_6]$

Из этих реакций видно, что хром в комплексных соединениях имеет к.ч. = 6

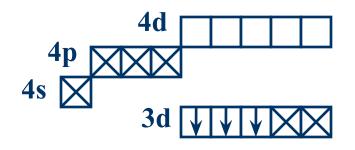
Хромиты, полученные при сплавлении **Сг₂О₃** (III) с оксидами щелочных металлов, щелочами представляют собой **соли метахромистой кислоты**:

$$HCrO_{2} \rightarrow NaCrO_{2}$$

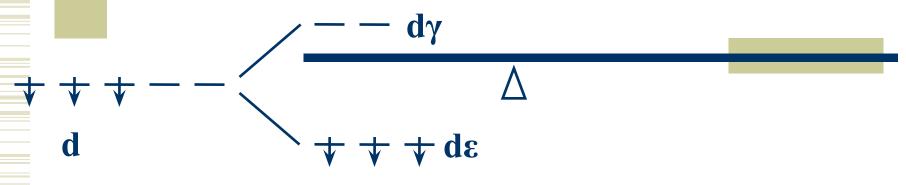
$$Cr(OH)_{3} \rightarrow H_{3}CrO_{3} \rightarrow HCrO_{2}$$
орто мета форма

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$$

 $Cr^{3+} - 4s^0 3d^3$



Теперь посмотрим, а окрашены ли эти комлексы?



гибридизация d²sp³ внутриорбитальный комплекс, возможен переход d — электронов, комплекс окрашен.

Окраска комплексов связана с изомерией – гидратная изомерия **хрома**:

 \square [Cr(H_2O)₆]Cl₃ — сине-фиолетовая

 \square [Cr(H_2O)₅Cl] H_2OCl_2 — светло-зеленая

 \square [Cr(H₂O)₄Cl₂]Cl(H₂O)₂ – темно-зеленая

Дигидрат хлорид дихлоротетрааква хрома (III)





Для Cr(III) характерно образование солей с сильными кислотами $CrCl_3$; $Cr_2(SO_4)_3$. Из солей Cr(III) самой распространенной солью является хромокалиевые квасцы – $KCr_2(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — синефиолетовые кристаллы, используемые в кожевенной и текстильной промышленности.

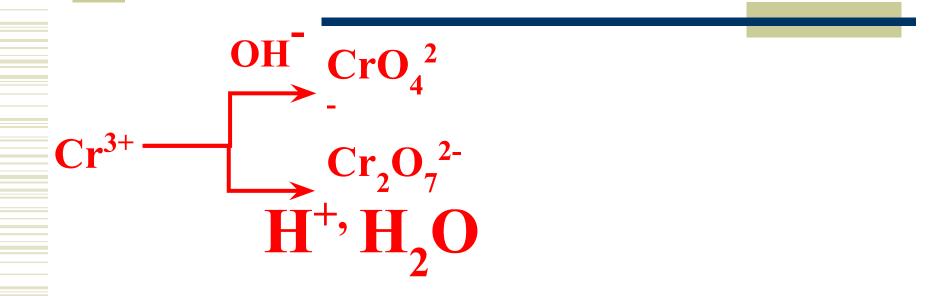
Соли Cr(III) подвергаются гидролизу по катиону $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$:

$$CrCl_{3}$$
 $Cr^{3+} + 3Cl^{-}$
 $[Cr(H_{2}O)_{6}]^{3+} + H_{2}O \leftrightarrow [Cr(H_{2}O)_{5}OH]^{2+} + H_{3}O^{+}$

Со слабыми кислотами Cr(III) солей не образует. При попытке получить в водном растворе обменной реакцией Cr₂(CO₃), в следствие гидролиза выделяется Cr(OH)₃ в осадок:

$$2CrCl3 + 3Na2CO3 + 3H2O \rightarrow 2Cr(OH)3 + 6NaCl + 3CO2$$

Соединения Cr³⁺ - восстановители:



2NaCrO₂ + 3Br₂ + 8NaOH →

$$^{3e_{J}}$$
 2Na₂CrO₄ + 6NaBr + 4H₂O

желт

$$\begin{array}{c|c}
CrO_2^- + 4OH^- - 3e \longrightarrow CrO_4^{2-} + 2H_2O \\
Br_2 + 2e \longrightarrow 2Br^-
\end{array}$$

$$Cr_{2}(SO_{4})_{3} + 3(NH_{4})_{2}S_{2}O_{8} + 7H_{2}O \longrightarrow H_{2}Cr_{2}O_{7} + 3(NH_{4})_{2}SO_{4} + 6H_{2}SO_{4}$$

$$2Cr^{3+} + 7H_{2}O - 6e$$

$$S_{2}O_{8}^{2-} + 2e$$

$$Cr_{2}O_{7}^{2-} + 14H^{+}$$

$$2SO_{4}^{2-}$$

Соединения Cr (VI)

Важнейшими соединениями Cr(VI) являются CrO₃ – оксид хрома (VI) – хромовый ангидрид – кристаллическое вещество темно-красного цвета и соли отвечающих ему

кислот:

 $\square H_2$ CrO $_4$ – хромовая кислота

□ H₂Cr₂O₇ – двухромовая кислота

Обе кислоты существуют только в водном растворе, но соли их достаточно стойки.

Соли хромовой кислоты – хроматы, двухромовой – дихроматы. Хроматы – желтого цвета, дихроматы – оранжевого. При подкислении раствора соли K, CrO чисто желтая окраска раствора сменяется на оранжевую, вследствие перехода ионов CrO₄2в ионы Cr₂O₇²⁻. Из полученного раствора можно выделить соль K₂Cr₂O₇ в виде оранжево-красных кристаллов.



Переход выражается уравнением:

$$2CrO_4^{2-} + 2H_{\leftarrow}^+ Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Реакция обратима. Это значит, что при растворении дихроматов образуется хотя и незначительное кол-во H⁺ и CrO₄²⁻.

Если к раствору дихромата прибавить гидроксид, то ОН⁻ - ионы будут связывать находящиеся в растворе Н⁺, равновесие смещается и в результате дихромат превращается в хромат

 $Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + H_2O$ Cледовательно, хроматы устойчивы в щелочной среде, дихроматы — в кислой.

Хроматы щелочных металлов получаются путем окисления соединений Ст(III) в присутствии щелочи. Например, при действии брома на раствор хромита натрия (реакция выше) или сплавлением соединений Ст(III) с окислительными щелочными смесями:

$$Cr_{2}(SO_{4})_{3} + 3KNO_{3} + 5K_{2}CO_{3}$$

3ел

 $2K_{2}CrO_{4} + 3K_{2}SO_{4} + 3KNO_{2} + CO_{2}$

Хроматы щелочных металлов хорошо растворимые в воде соединения. Растворимость хроматов щелочно-земельных металлов уменьшается.

Хроматы и дихроматы — сильные окислители

 $K_2Cr_2O_7(30\Gamma) + H_2SO_4(1\pi) - хромпик$

Разложение дихромата аммония

• $(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O_3$





«Дихроматный вулкан» (видеофрагмент)

В кислых и щелочных растворах соединения хрома (III) и Cr(VI) существуют в разных формах:

- кислая среда Cr^{3+} или $Cr_2O_7^{2-}$
- щелочная среда CrO_2^- , $[Cr(OH)_6^-]^{3-}$ или CrO_4^{2-}

Поэтому взаимопревращение соединений **Cr(III)** и **Cr(VI)** протекает по-разному в зависимости от реакции раствора.

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3S \downarrow + K_2SO_4 + 7H_2O_3$$
 зеленый

1
$$\operatorname{Cr_2O_7}^{2-} + 14\operatorname{H}^+ + 6\operatorname{e} \to 2\operatorname{Cr}^{3+} + 7\operatorname{H_2O}$$

3 $\operatorname{H_2S} + 2\operatorname{e} \to \operatorname{S}^0 + 2\operatorname{H}^+$

$$Cr_{2}O_{7}^{2-} + 14H^{+} + 3H_{2}S \longrightarrow$$

$$2Cr^{3+} + 7H_2O + 3S^0 + 6H^+$$

Часто взаимодействие ионов Cl^- и $Cr_2O_7^{2-}$ принимают за окислительно-восстановительную реакцию.

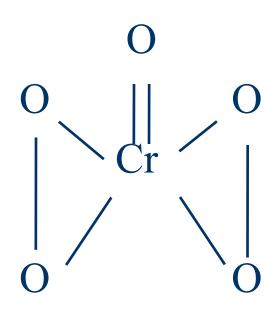
$$K_2Cr_2O_7 + 2HCl \longrightarrow 2KCrO_3Cl + H_2O$$
 оран. крист.

хлорхромата калия

$$K_2Cr_2O_7 + 6HCl \xrightarrow{\longrightarrow} 2KCl + 2CrO_2Cl_2 + 3H_2O$$
 хлористый хромил

неполный хлорангидрид

Для хрома известны пероксосоединения: CrO_5 — пероксид хрома - неустойчивое соединение, хранят в эфире, яд.



H_{2} С T_{2} О H_{3} С T_{2} И H_{3} С T_{2} О T_{2} И T_{3} С T_{3} С T_{2} О T_{3} И T_{3} С T_{3} С T_{3} О T_{3} И T_{3} С T_{3} И T_{3} И T_{3} С T_{3} И $T_{$

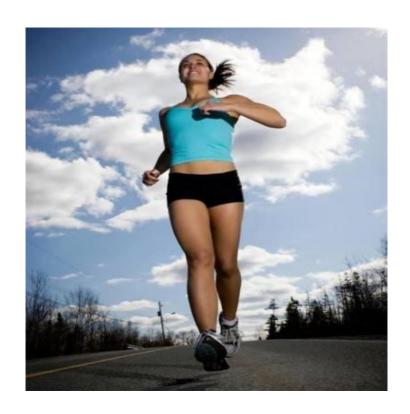
$$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H^+$$
 $2CrO(O_2)_2 + 5H_2O$

СгО₅ — неустойчивое соединение в воде, поэтому в реакционную смесь добавляют диэтиловый эфир или амиловый спирт. СгО₅ переходит в слой растворителя, что сильно повышает его устойчивость. Образование надхромовой кислоты

Образование надхромовой кислоты является качественной реакцией на фармакопейный лекарственный препарат раствора перекиси водорода.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ХРОМА И МОЛИБДЕНА.

Хром входит в состав крови, головного мозга, молока, фермента пепсина. При его недостатке замедляется рост животных, начинается заболевание глаз, нарушается углеводный обмен.



При недостаточном поступлении его с пищей, уменьшается чувствительность тканей к действию гормона

поджелудочной железы-инсулину, ухудшаеся усвоение глюкозы, увеличивается концентрация липидов и атеросклеротических бляшек в аорте, уменьшается оплодотворяющая

способность.



Хром применяется в сплавах для изготовления медицинских инструментов – хирургических ножей, скальпелей, для изготовления зубных коронок, игл, стерилизаторов. Дихроматы используются для получения некоторых лекарственных препаратов, например, бензойной кислоты, камфары. Дихроматометрия применяется для количественного определения лекарственных веществ, обладающих свойствами восстановителей.

Фототурбидиметрия (использование реакции взаимодействия фосфорновольфрамовой кислоты с аминосоединениями с образованием дисперсной системы).

Молибден жизненно необходимый элемент, входит в состав 7 ферментов (ксантиндегидрогеназа, ксантиноксидаза, альдогидроксидаза и др.)

При дефиците молибдена возникает ксантинурия, при этом уменьшается содержание мочевой кислоты в сыворотке крови и моче. При избытке молибденоз, характеризующийся анемией, гипотонией, лейкопенией.

