

ХИМИЯ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ. Хром, молибден, вольфрам

Лекция № 13

Особенности химии *d*-элементов:

- все *d*-элементы являются металлами, но менее активными, чем *s*-металлы, металлы часто склонны к пассивации;
- *d*-элементы (кроме 3 и 12 (Zn, Cd) групп) проявляют в соединениях несколько степеней окисления;
- для *d*-элементов особенно свойственно комплексообразование;
- соединения *d*-элементов часто бывают окрашенными (кроме d^0 и d^{10}).

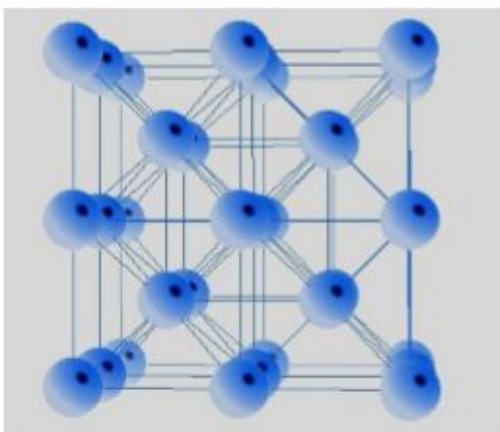
Элементы VI группы (хром, молибден, вольфрам)

	Cr	Mo	W	
Ат. №	24	42	74	1) В ряду Cr–Mo–W химическая активность металлов уменьшается. 2) В ряду Cr–Mo–W увеличивается устойчивость соединений в степени окисления +6.
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	
$\chi(A-R)$	1.56	1.30	1.40	
С.О.	2,3,(4),(5),6	2,3,4,5,6	(2),(3),(4),5,6	

Свойства металлов VI группы

	Cr	Mo	W
Т.пл., °С	1860	2620	3410
Т.кип., °С	2680	4630	5700
$\Delta_f H^0$, 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

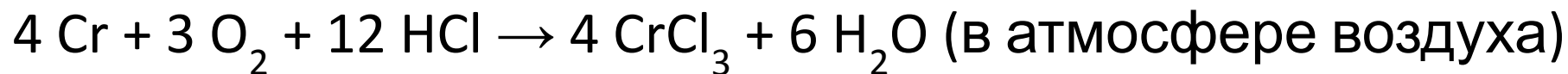
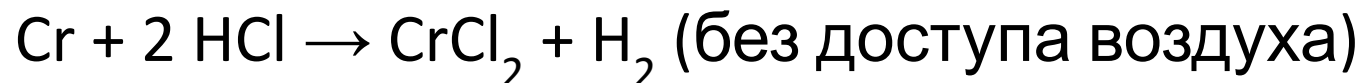
Металлы склонны
к пассивации.



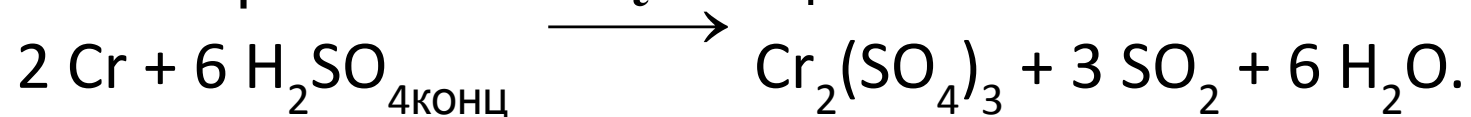
Структурный тип α -Fe
решетка кубическая
объемноцентрированная

Хром

- $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$. Характерные степени окисления +2, +3, +6.
- Наиболее характерна степень окисления +3.
- Хром – металл, склонный к пассивации (пассивируется $\text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц'}}$, $\text{HNO}_{3 \text{ конц}}$ и царской водкой при комнатной температуре).
- Растворяется в кислотах-неокислителях и разбавленных растворах кислот-окислителей. Неустойчив в присутствии хлорид-ионов:



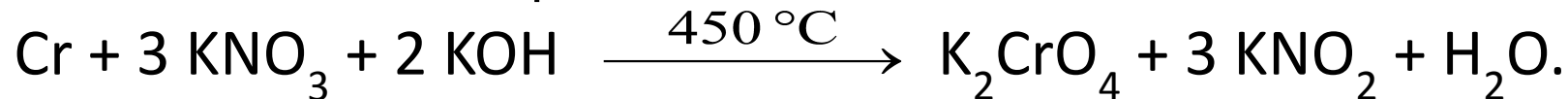
- При сильном нагревании пассивация может быть снята:



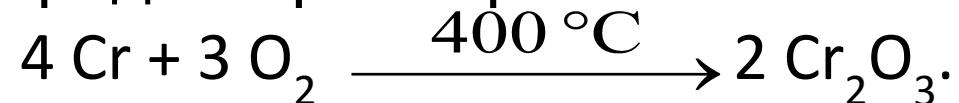
- Устойчив к действию растворов щелочей.

Химические свойства хрома (продолжение)

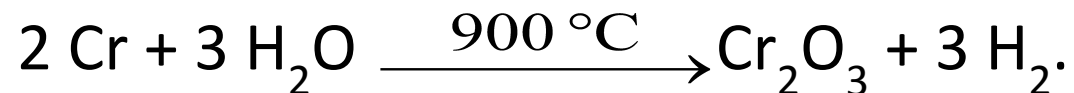
- Может быть окислен в щелочном плаве:



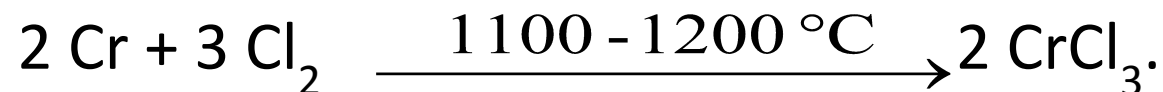
- Окисляется кислородом при нагревании:



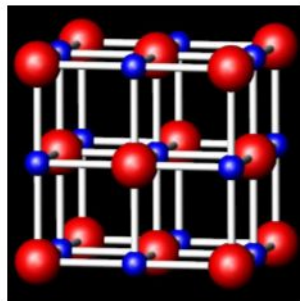
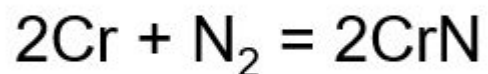
- Окисляется парами воды при сильном нагревании:



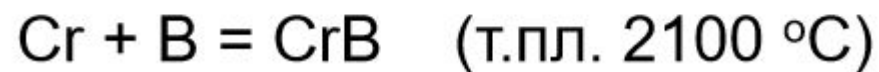
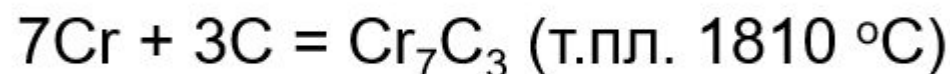
- Окисляется галогенами:



- При нагревании может реагировать со многими неметаллами:



CrN



Получение хрома

- Минералы хрома:

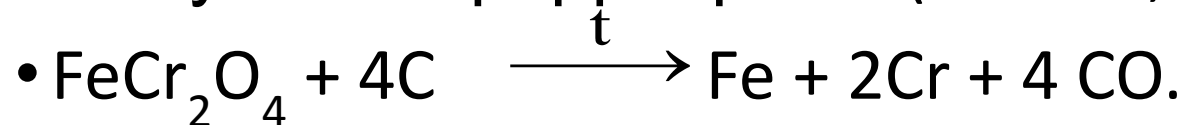


Хромит
(хромистый
железняк)



Крокоит
 PbCrO_4

- Получение феррохрома (60 % Cr, ~5 % C, ~8 % Si):



феррохром

Получение хрома

- $4 \text{FeCr}_2\text{O}_4 + 7 \text{O}_2 + 8 \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t} 8 \text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8 \text{CO}_2$
- $2 \text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{KCl} \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{NaHSO}_4 + 2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{C} \xrightarrow{t} \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO}$
- Алюмотермия $2 \text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \xrightarrow{t} 2 \text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (в шихту добавляют бихромат для инициирования реакции, известняк для связывания кремнезема).

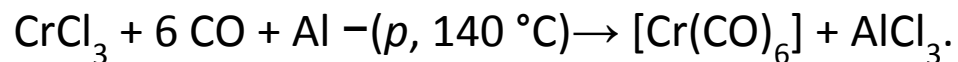
Чистый хром получают гидрометаллургическим методом:



Соединения Cr(0). Карбонильные комплексы хрома

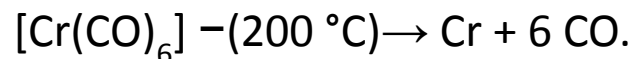
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ – бесцветное летучее соединение молекулярного строения. Получение прямым синтезом из хрома и CO невозможно, т.к. хром покрыт плотной оксидной пленкой.

Получение:

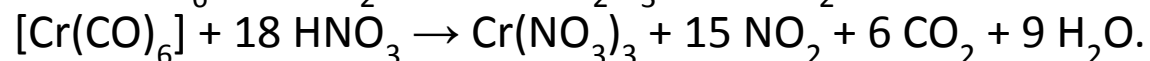
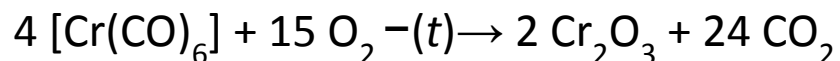


Свойства:

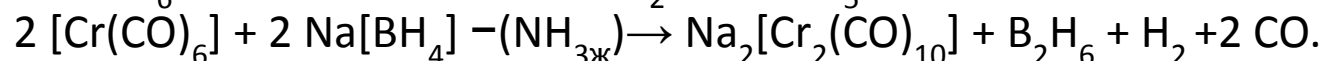
1. Разложение при нагревании:



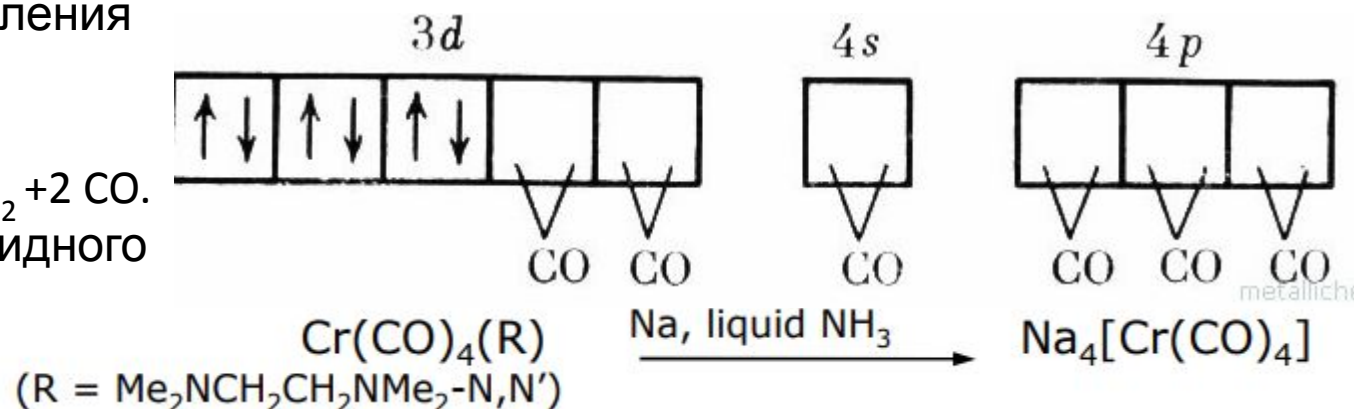
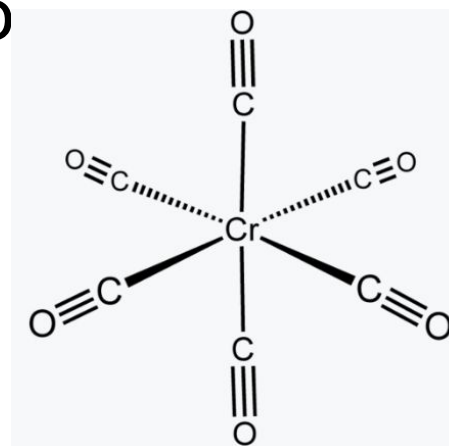
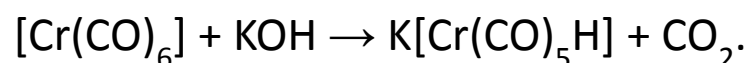
2. Окисление:



3. Восстановление до отрицательных степеней окисления хрома:



4. Реакция с раствором щелочей. Образование гидридного комплекса:



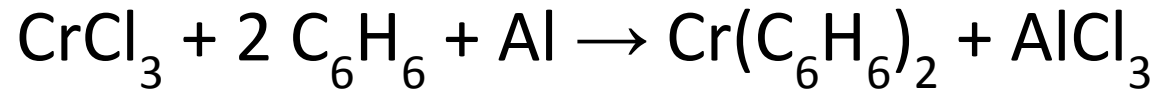
Нитрозил хрома.

Металлорганические комплексы хрома



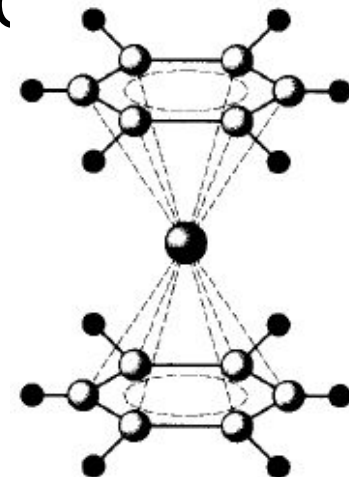
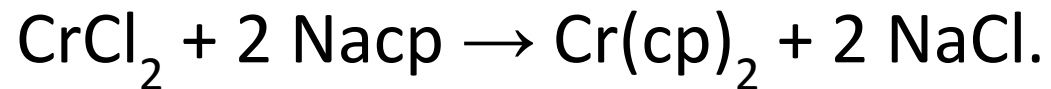
NO – трехэлектронный донор (NO^+). Фрагмент $\text{M}-\text{N}\equiv\text{O}$ линейный.

Дибензолхром:



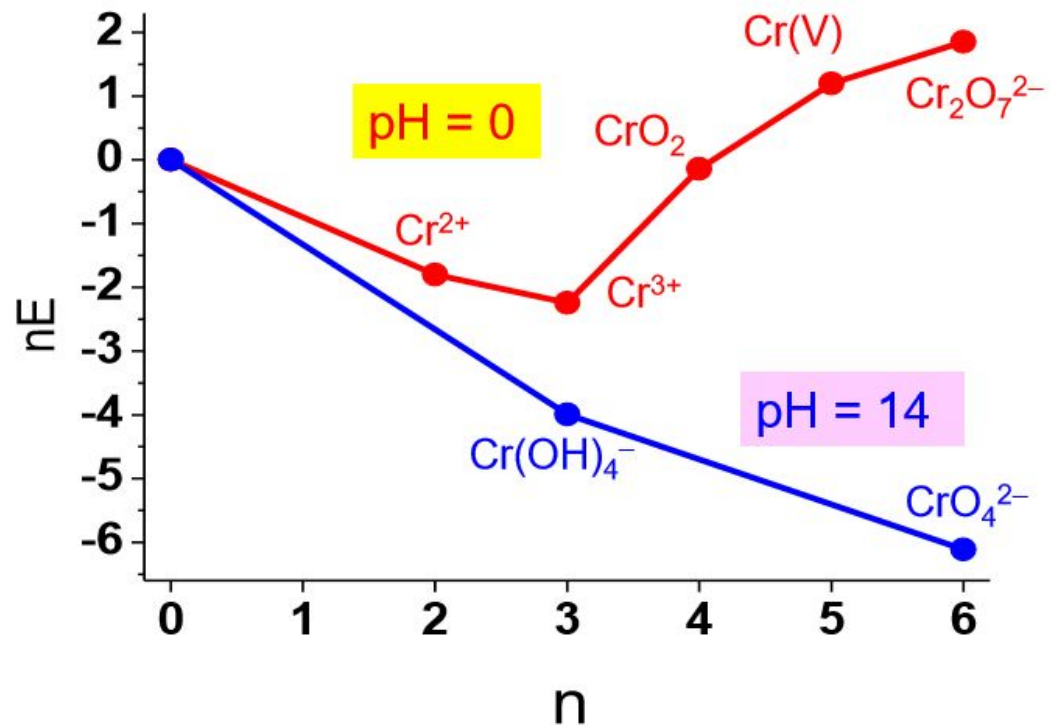
(везде – CrCl_3 безводный! $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{ C} + 3 \text{ Cl}_2 \xrightarrow{t} 2 \text{ CrCl}_3$)

Хромоцен:



Соединения хрома

Диаграмма Фроста для хрома



+3 – наиболее устойчивая степень окисления хрома.

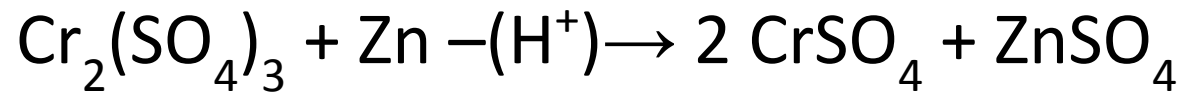
Соединения Cr^{+2} – сильные восстановители.

Соединения $Cr(VI)$ – окислители. В кислой среде они являются сильными окислителями, в щелочной их окисляющая способность значительно меньше.

Соединения Cr(II)

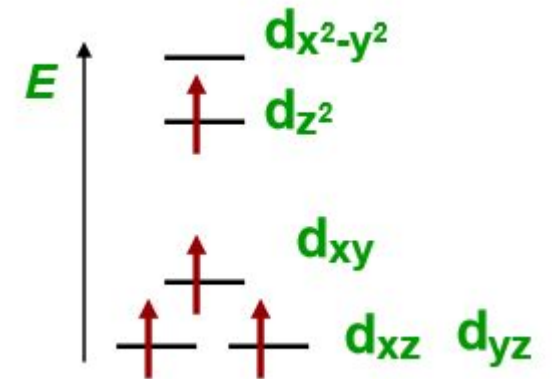
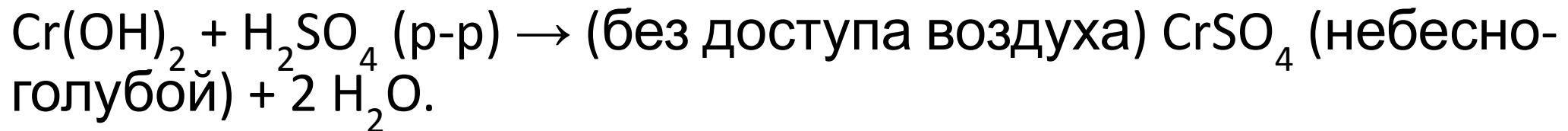
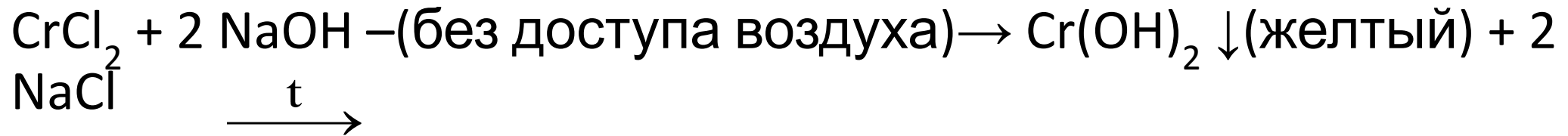
- Сильные восстановители

Получение в растворе:

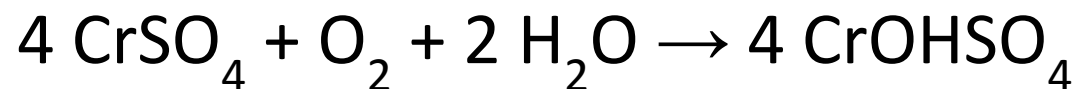
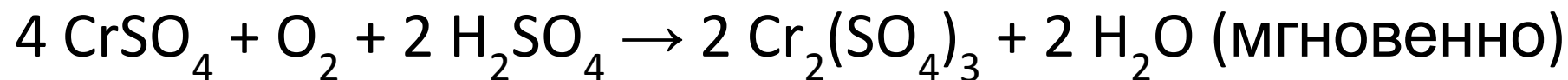


Неполное восстановление Cr^{3+} можно провести и электрохимически.

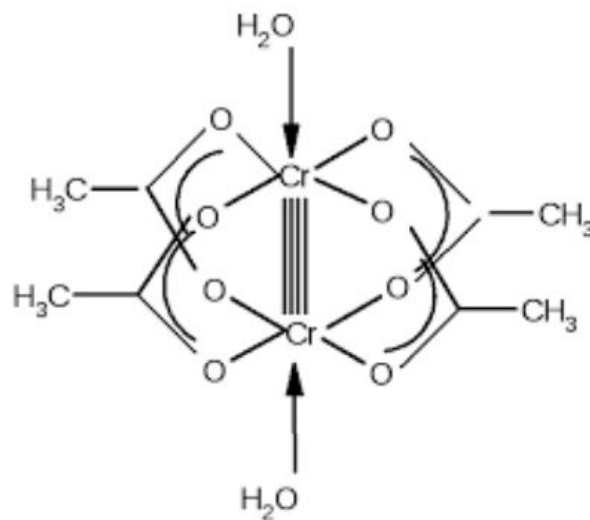
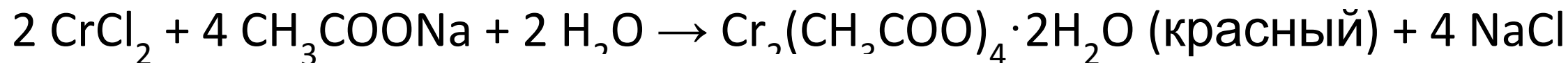
Соединения Cr(II) имеют только **основный** характер.



Соединения Cr(II) – сильные восстановители

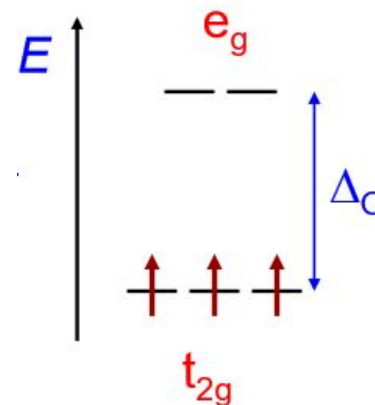
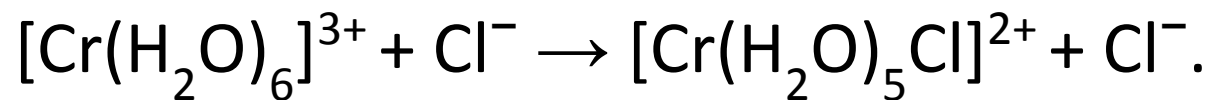


- Ацетат хрома(II) – **относительно!** устойчивое к окислению кластерное соединение хрома:



Соединения Cr(III)

- В октаэдрическом кристаллическом поле электронная конфигурация $(t_{2g})^3(e_g)^0$. Устойчивые, кинетически инертные комплексы.
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - фиолетовый (как $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$).
- В результате анации (*anion penetration*) происходит внедрение ряда анионов во внутреннюю координационную сферу хрома, и окраска меняется на зеленую. Поэтому сульфат и хлорид Cr(III) зеленые:

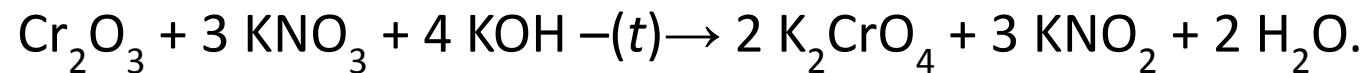


Оксид хрома (III)

- Твердый, химически инертный, структура корунда $t_{пл} = 2275\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Практически не реагирует с водными растворами кислот и щелочей:



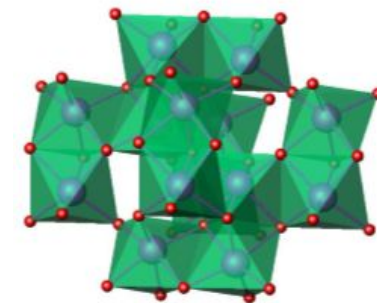
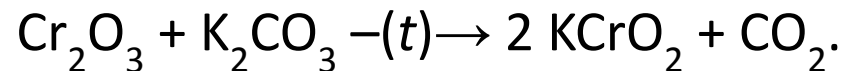
Обычный способ перевода в раствор – окисление до Cr(VI) (щелочной плав):



Получение солей Cr(III):

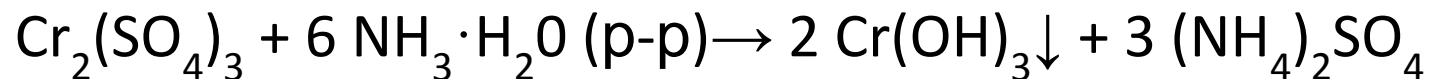
- сплавление с пиросульфатами $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \xrightarrow{(t)} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{K}_2\text{SO}_4$;
- восстановительное хлорирование $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} + 3 \text{Cl}_2 \xrightarrow{(t)} 2 \text{CrCl}_3 + 3 \text{CO}$;
- $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{CCl}_4 \xrightarrow{(t)} 2 \text{CrCl}_3 + 3 \text{COCl}_2$.

Амфотерный характер оксида хрома (III):

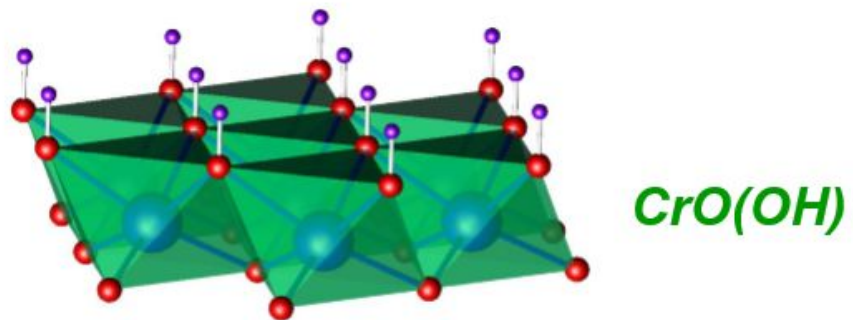


Гидроксид хрома (III) $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

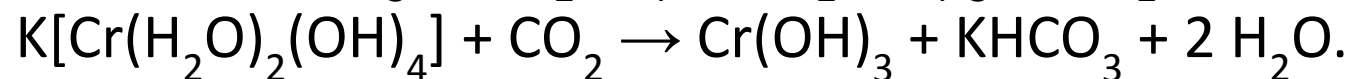
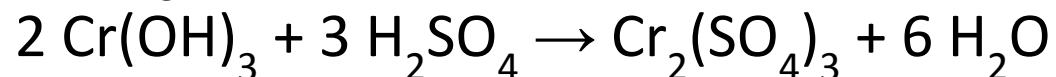
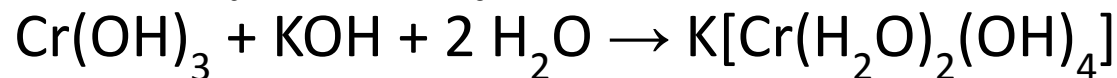
• Получение



Осадок Cr(OH)_3 подвержен «старению» $\text{Cr(OH)}_3 \rightarrow \text{CrO(OH)} + \text{H}_2\text{O}$

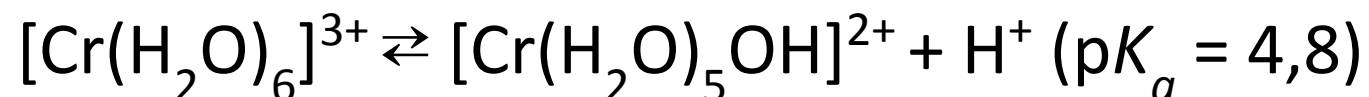


Амфотерность CrO(OH) ($\text{p}K_a = 16$, $\text{p}K_b = 10$):

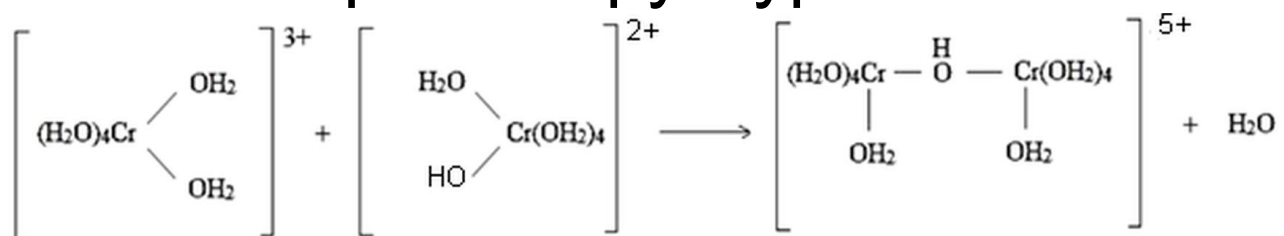


Гидролиз соединений Cr(III)

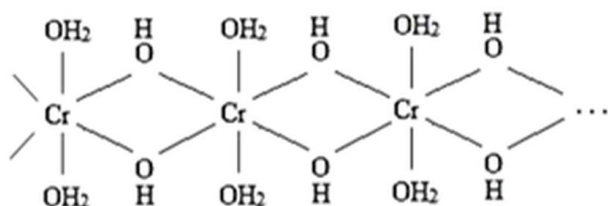
- Первая ступень гидролиза



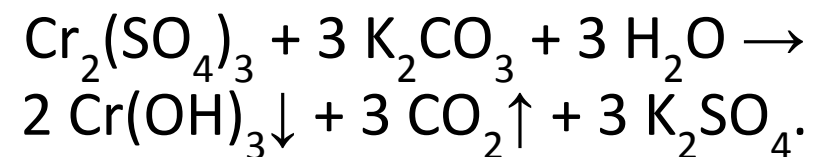
Гидролиз соединений Cr(III) сопровождается образованием полимерных структур:



и далее



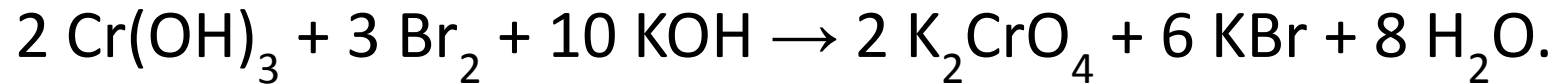
Взаимное усиление гидролиза
(необратимый гидролиз Cr(III)):



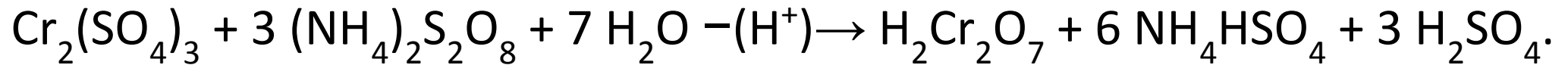
Окислительно-восстановительные реакции соединений Cr(III) в растворах

- Cr(III) – самое устойчивое в окислительно-восстановительном отношении состояние хрома.

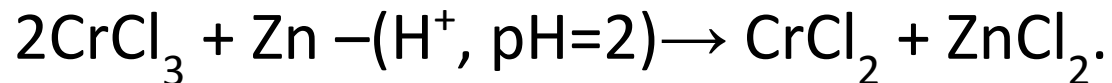
Окисление легче провести в щелочном растворе (окислителями щелочной среды Br_2 , Cl_2 , H_2O_2), образуются хроматы:



Но окисление возможно в нейтральной и даже в кислой среде, нужно лишь найти подходящий окислитель. В кислой среде образуются бихромат-ионы:

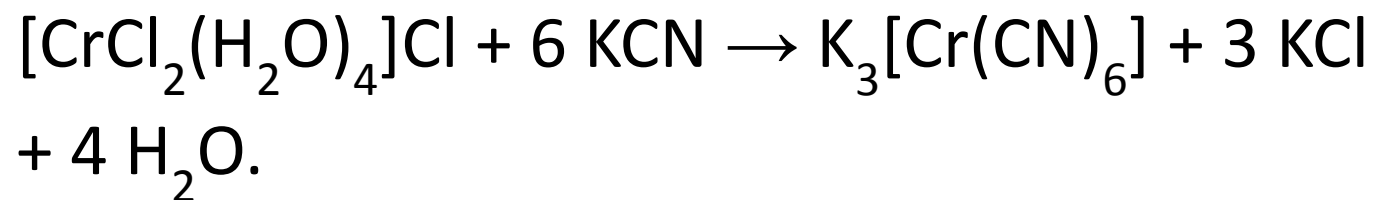


Восстановление до Cr(II) возможно при действии сильных восстановителей

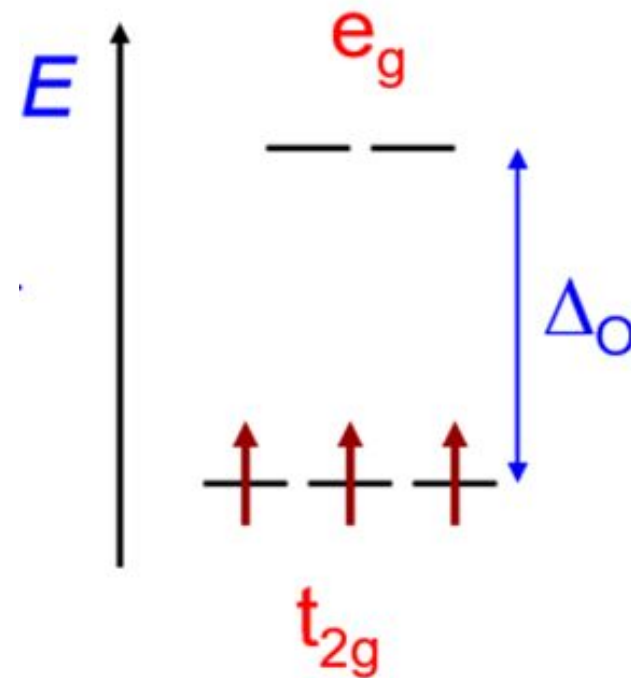


Координационные соединения Cr(III)

- Устойчивы, кинетически инертны.
- Чем больше Δ_o ($10 Dq$), тем устойчивее комплекс:



(цианид-ион – лиганд сильного поля,
Образует более устойчивые комплексы)

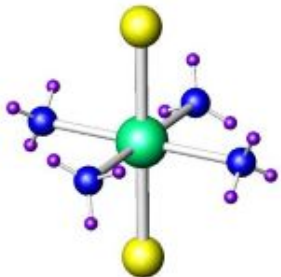
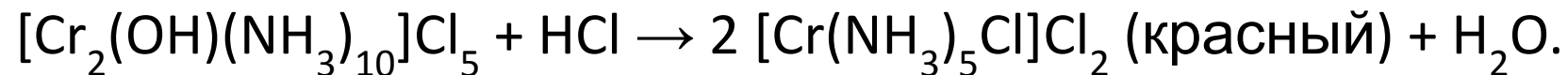
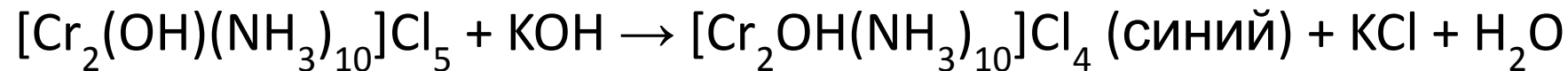
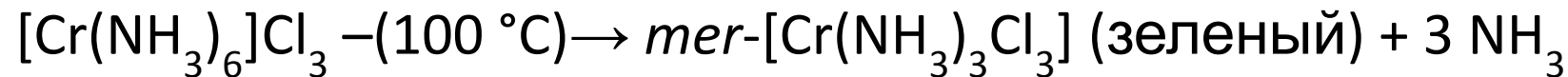
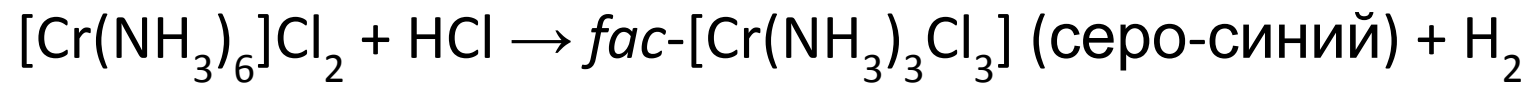
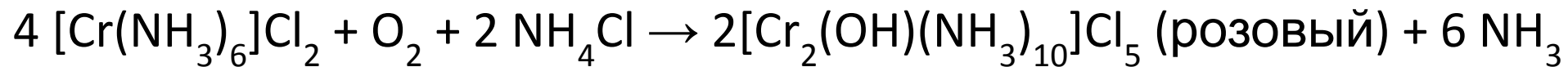
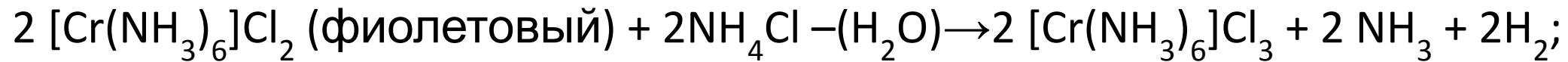


Аммиакатные комплексы Cr(III)

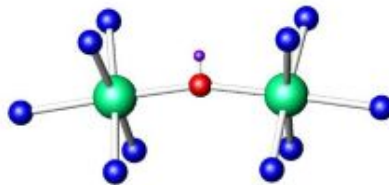
- Получение:

- - в жидком аммиаке: $\text{CrCl}_3 + 6 \text{NH}_3(\text{ж}) \rightarrow [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (желтый)

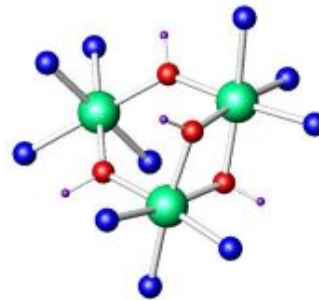
- - окисление лабильных комплексов Cr(II):



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

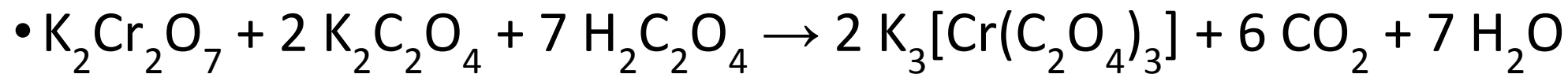


$[\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_{10}]^{5+}$

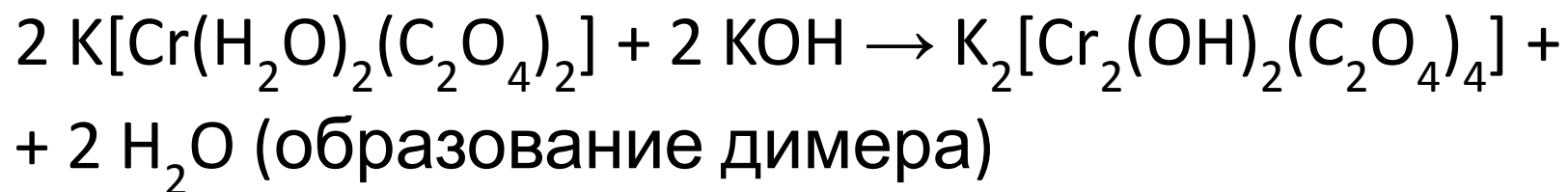
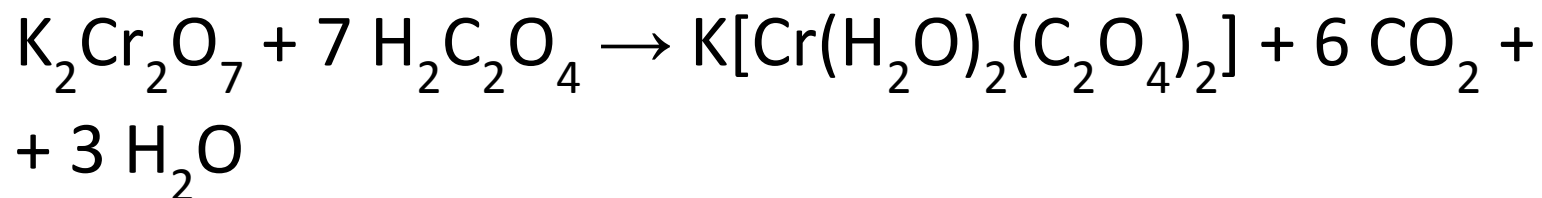


$[\text{Cr}_3(\text{OH})_4(\text{NH}_3)_{10}]^{5+}$

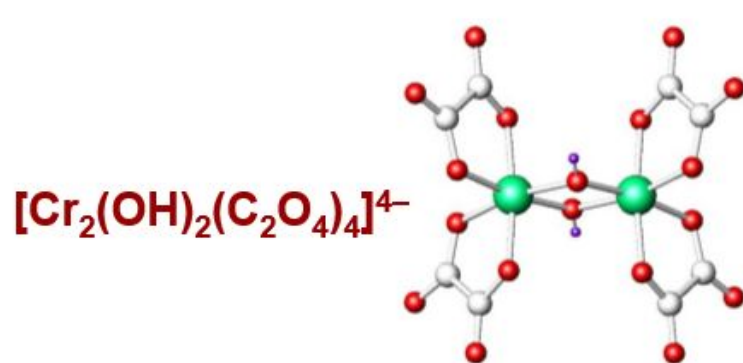
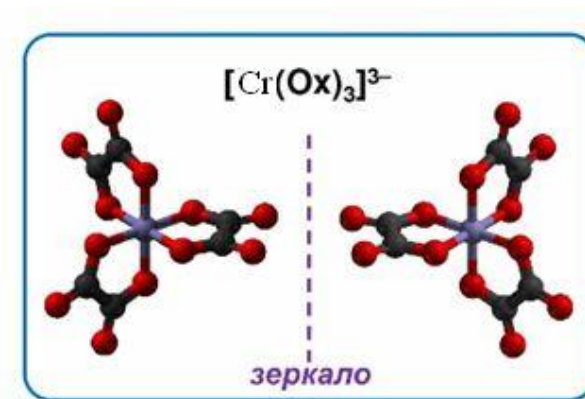
Хелатные комплексы Cr(III)



$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ образует оптические изомеры

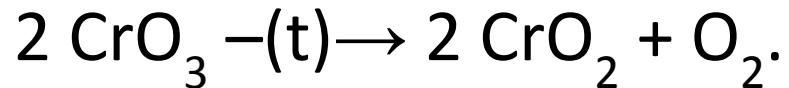


Наибольшую устойчивость имеют 5- и 6-членные циклы.

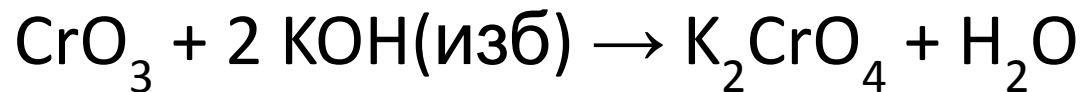


Соединения Cr(VI). Оксид хрома (VI)

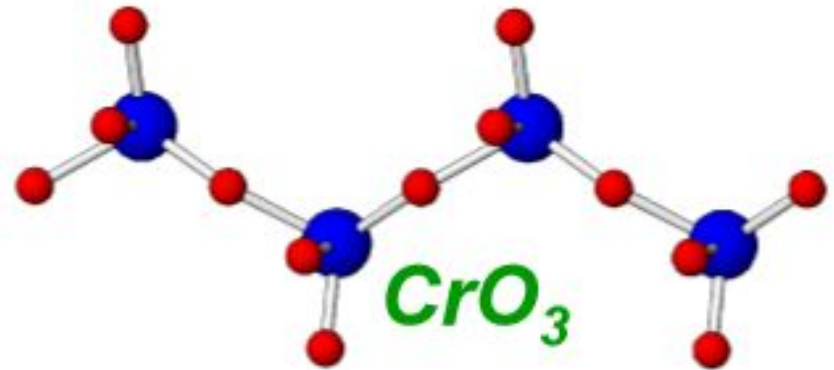
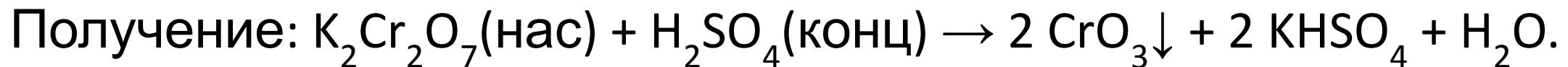
- Фиолетово-красные кристаллы, $t_{\text{пл}} = 197\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{разл}} = 205\text{ }^{\circ}\text{C}$



Ангидрид хромовых кислот:



Сильный окислитель:

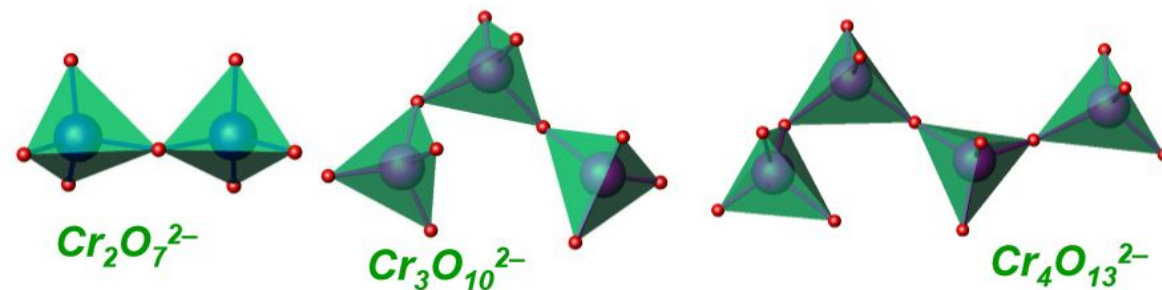
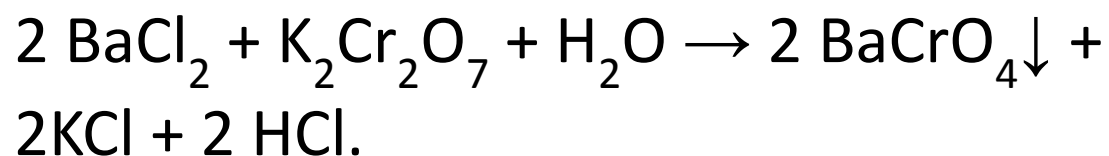
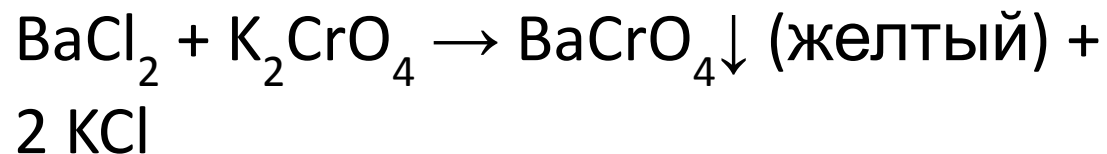
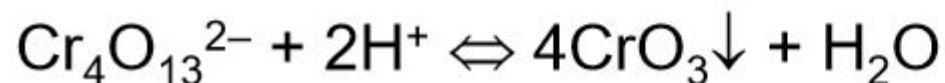
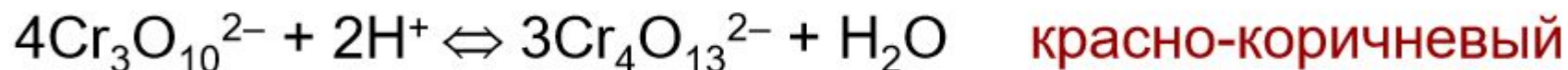
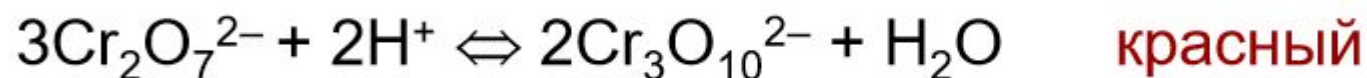
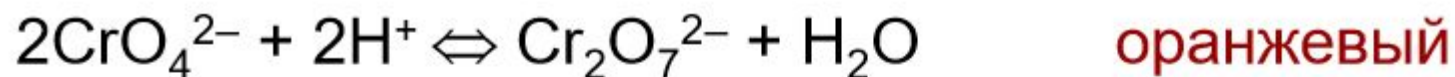


Хромовые кислоты. Хроматы

- Хромовая кислота H_2CrO_4 – сильная кислота ($\text{p}K_{a1} = -0,61$; $\text{p}K_{a2} = 6,49$)

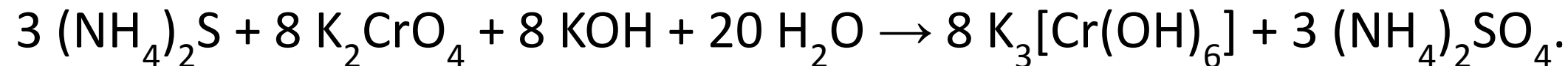
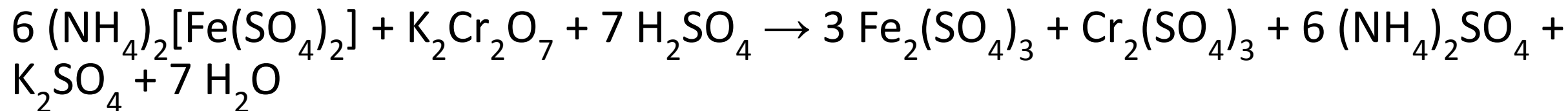
Поликонденсация хромовой кислоты $\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

Поликонденсация хроматов (всегда к.ч. $\text{Cr(VI)} = 4!$):

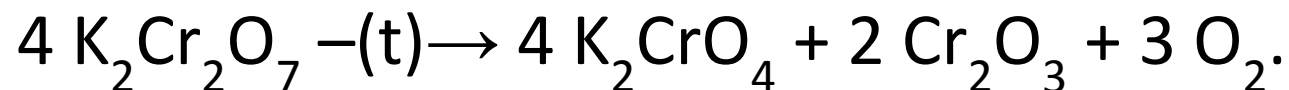
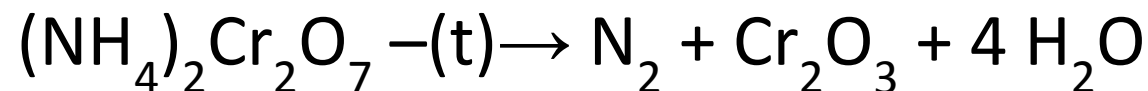


Окислительное действие соединений Cr(VI)

- Сильные окислители в кислой среде, крайне слабые – в щелочной:

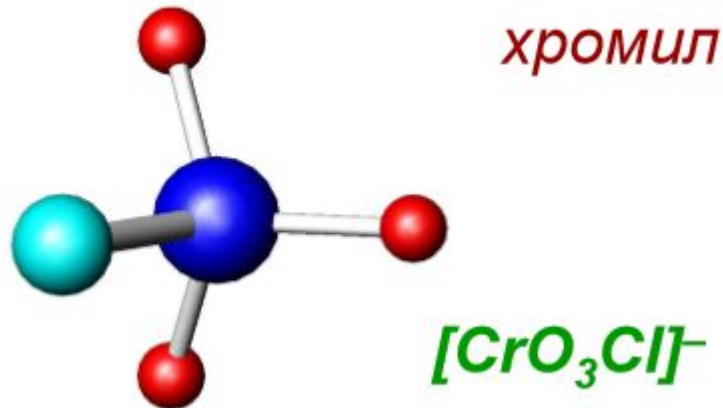


При нагревании разлагаются по типу внутримолекулярного окисления-восстановления:



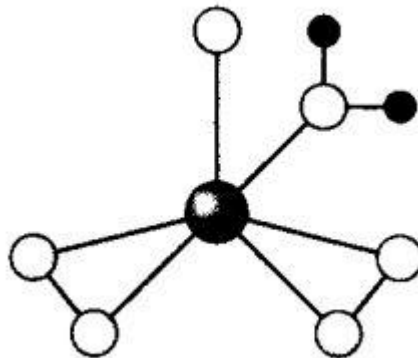
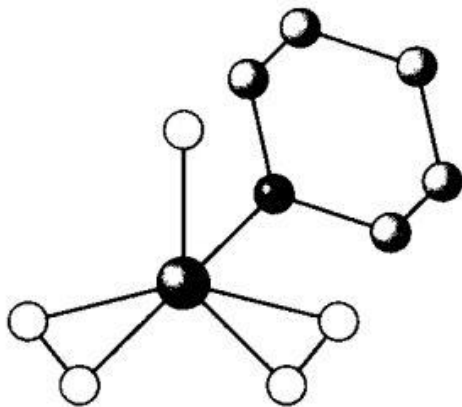
Хлорпроизводные Cr(VI)

- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{HCl} \text{ —(холодный раствор)—} 2 \text{KCrO}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
(хлорхромат калия)
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ (кр)} + 6 \text{HCl (г)} \text{ —(t)—} 2 \text{CrO}_2\text{Cl}_2\uparrow + 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{KCl}$ (хлористый хромил)
- $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{HCl}.$

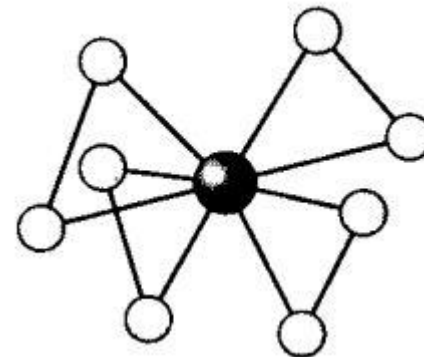


Пероксидные соединения хрома

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4 \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ -(экстракция амиловым спиртом, пиридином) $\rightarrow 2 \text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{L} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$.

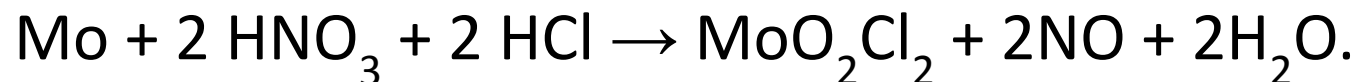


В сильнощелочной среде образуются коричнево-красные растворы, содержащие ионы $[\text{Cr}^{+5}(\text{O}_2)_4]^{3-}$

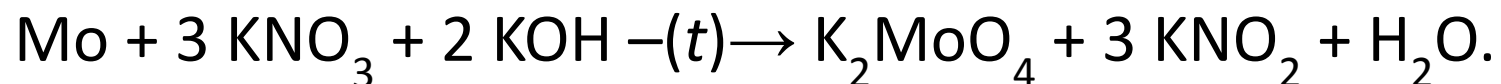


Молибден и вольфрам

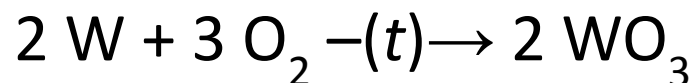
- Химически менее активны, чем хром.
- Степень окисления +6 становится устойчивой и преобладает в соединениях.
- Не растворяются в растворах кислот-неокислителей
- Могут быть растворены в окислительной среде (окисляются до +6):



Окисляются в щелочных расплавах:



Окисляются кислородом при нагревании, высшие оксиды летучи:



Получение молибдена и вольфрама

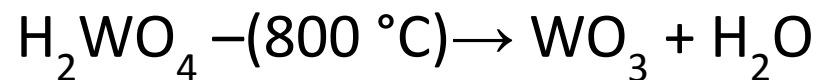
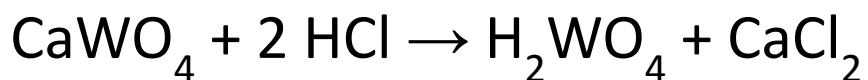
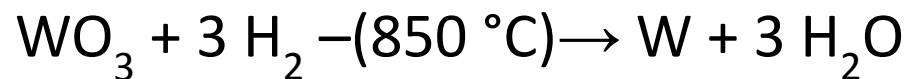
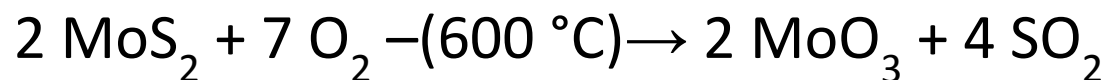
- Минералы: молибденит MoS_2 , шеелит CaWO_4 , вольфрамит



молибденит



шеели
т



Соединения молибдена и вольфрама

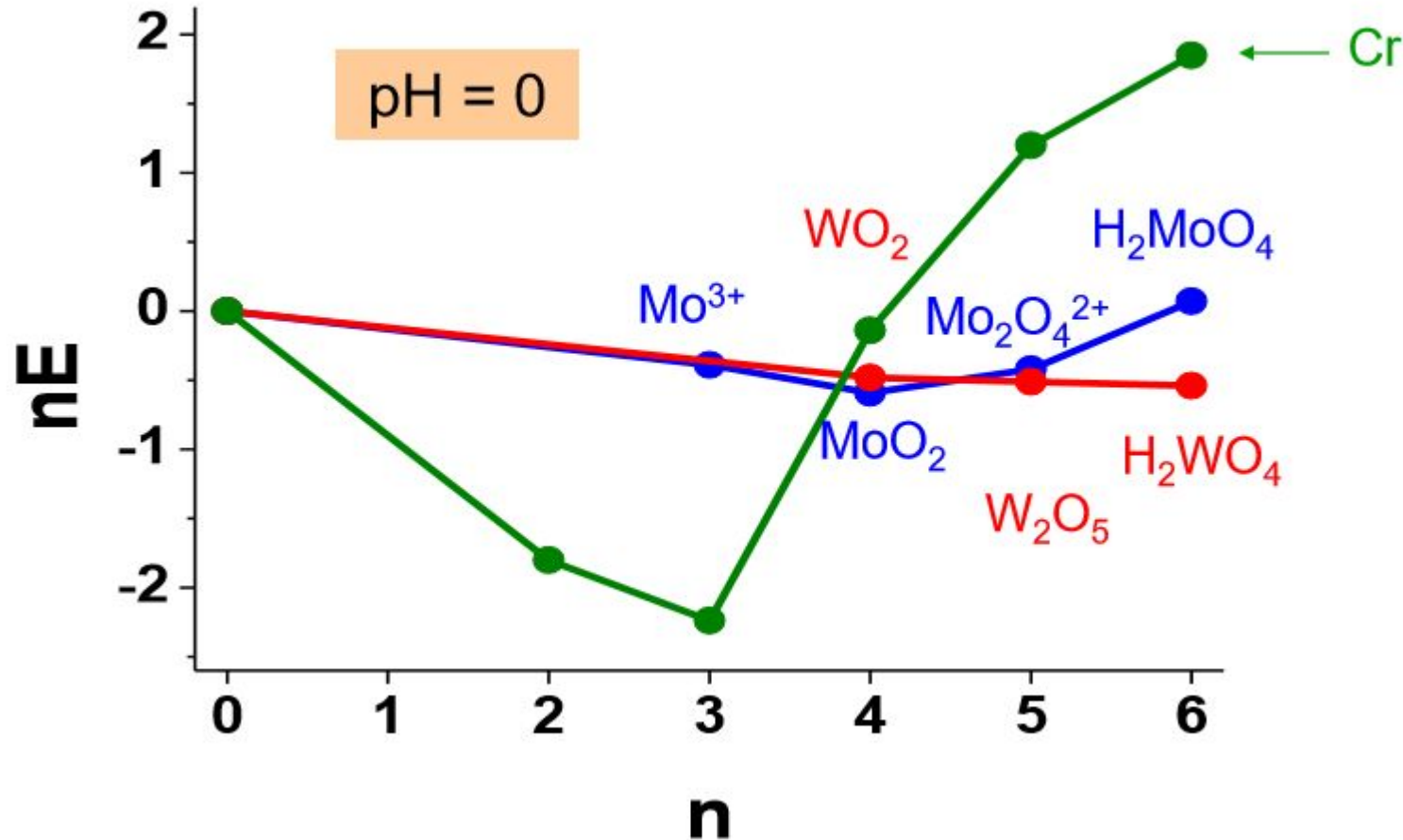
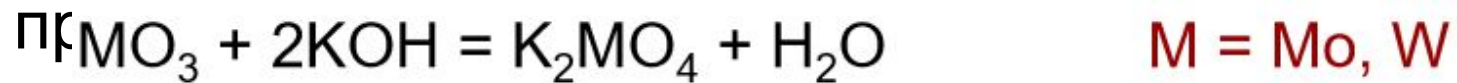


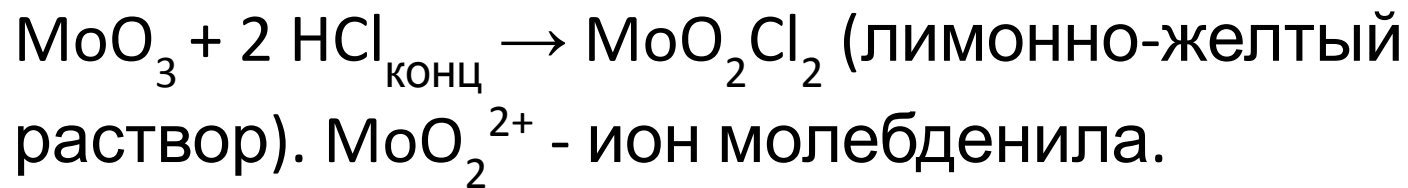
Диаграмма Фроста для молибдена и вольфрама. Наиболее устойчивой (в отличие от хрома) является степень окисления +6.

Оксиды молибдена и вольфрама +6

- Светло-желтые, слоистая структура. Слои составлены из октаэдров MO_6
- Нерастворимы в воде, кислотный характер

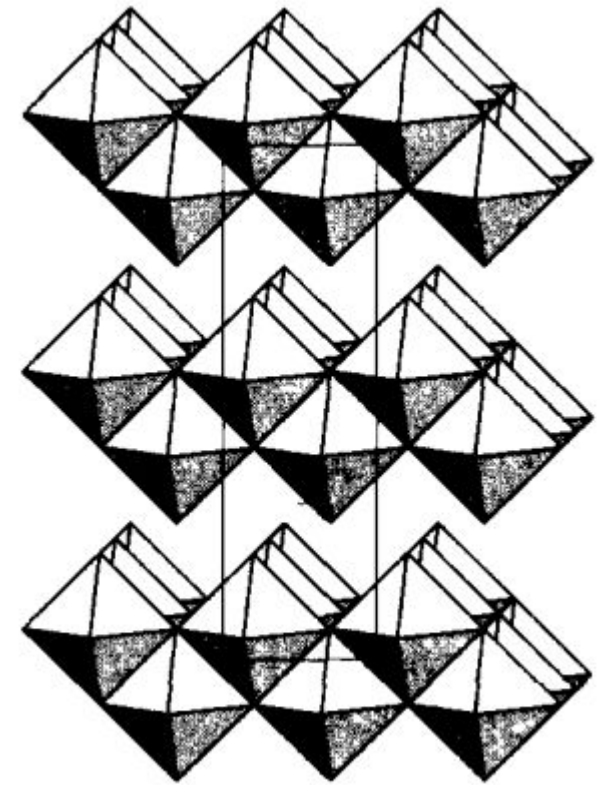


MoO_3 может быть растворен в концентрированной HCl с образованием соединений молибденила:



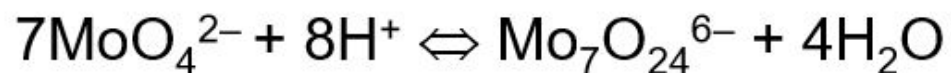
WO_3 не проявляет окислительных свойств.

MoO_3 – слабый окислитель в кислой среде.

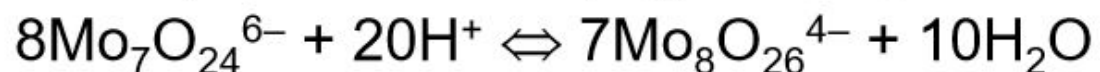


Молибдаты, вольфраматы (VI)

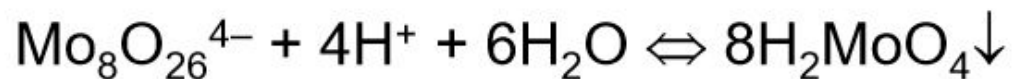
- Поликонденсация молибдатов и вольфраматов:



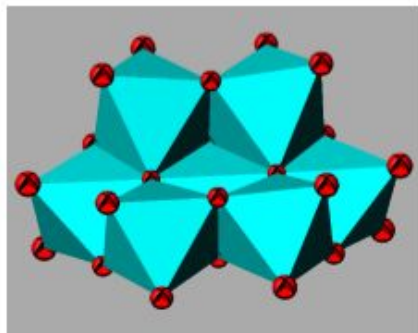
pH ≈ 7



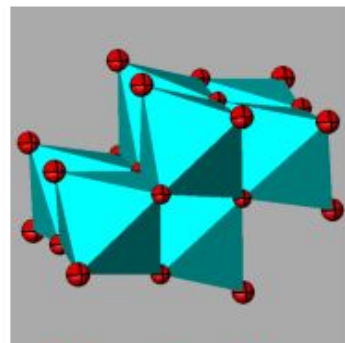
pH ≈ 4



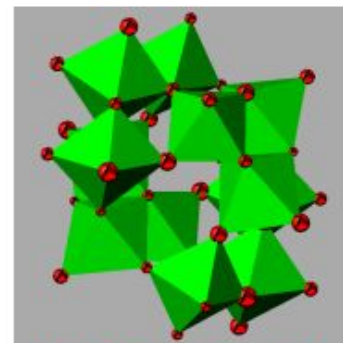
pH ≈ 1



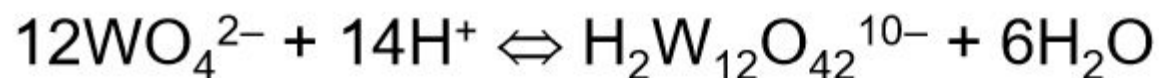
$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$



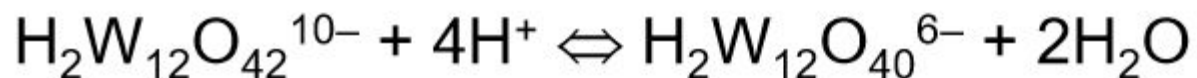
$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$



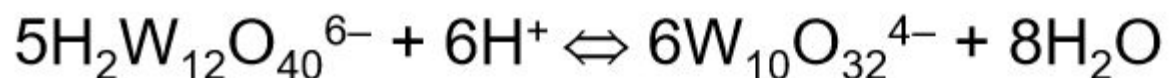
$\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$



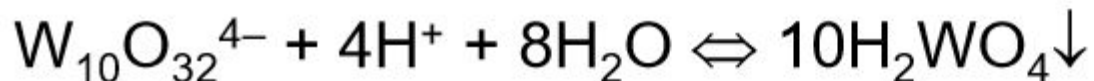
pH ≈ 6



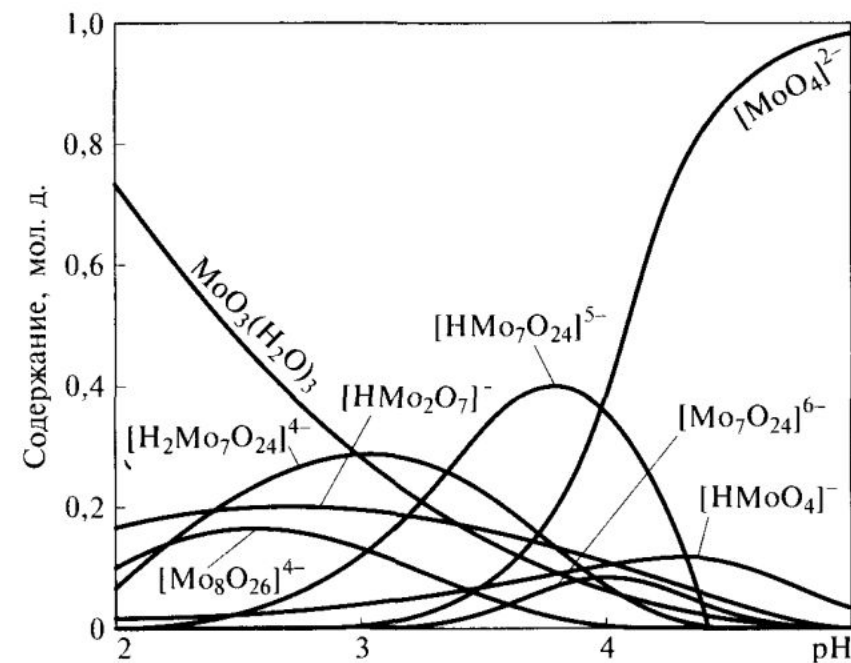
pH ≈ 3



pH ≈ 2

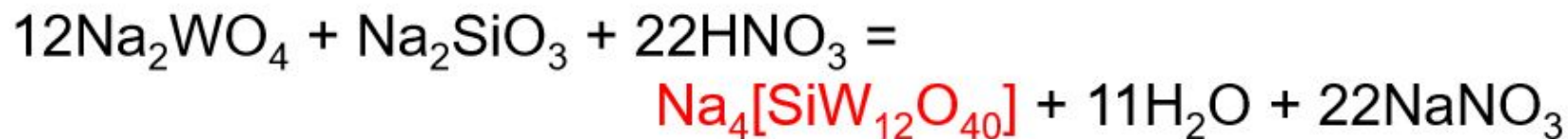
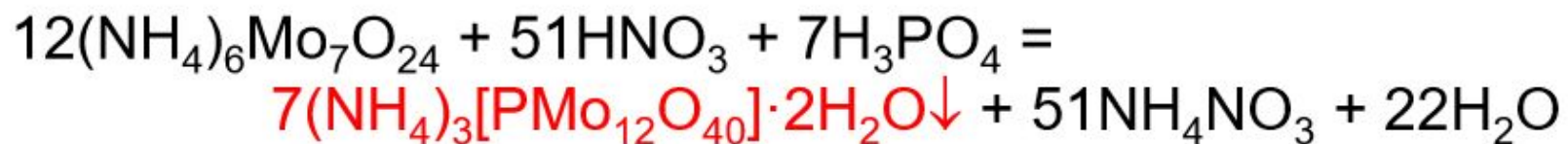


pH ≈ 1

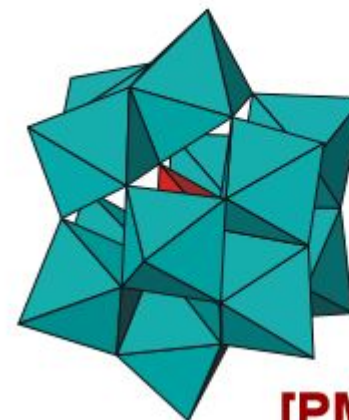


Гетерополисоединения молибдена и вольфрама

- Структура Кеггина – тетраэдрическое окружение

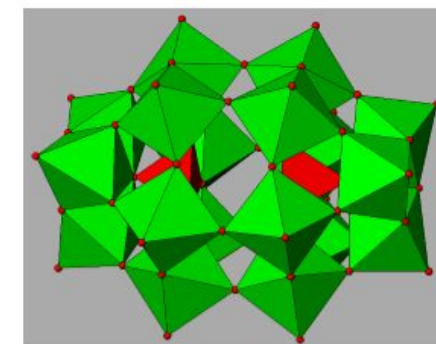


Анионы Кеггина:



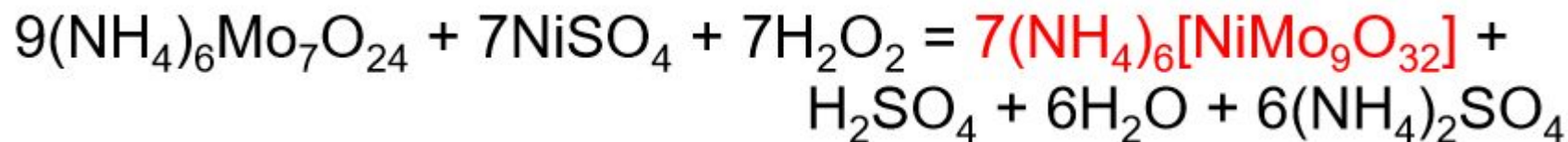
$[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

- Структура Доусона, производная от структуры



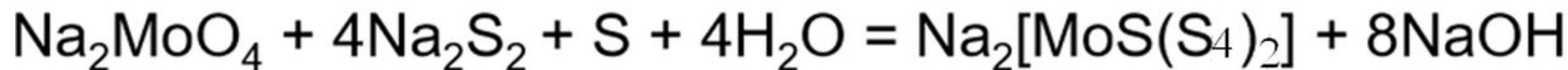
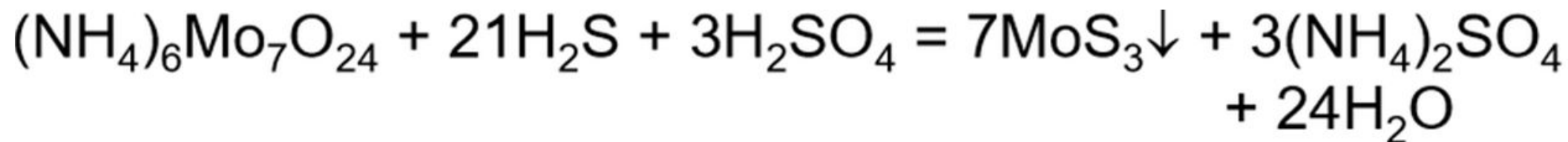
$[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$

Структура Андерсона – октаэдрическое окружение



Соединения Mo(VI), W(VI)

- Сульфиды, тиосоли:



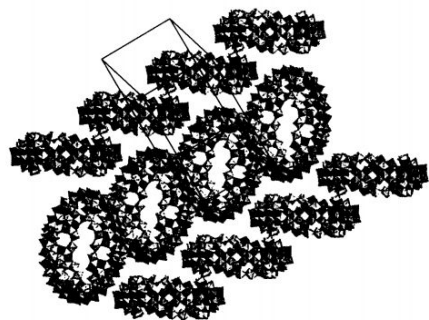
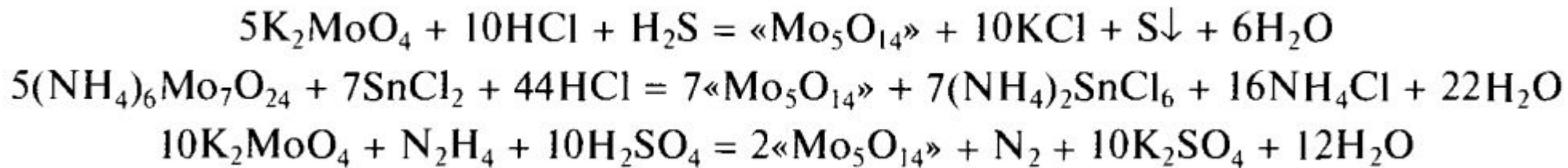
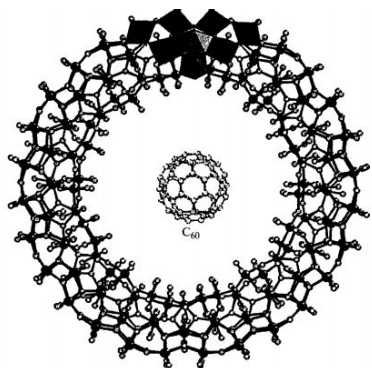
- Пероксидные соединения: $\text{MoO}_3 + 2\text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{K}_2\text{Mo}(\text{O}_2)_4 + 5\text{H}_2\text{O}$

$\text{K}_2\text{Mo}(\text{O}_2)_4$ красный

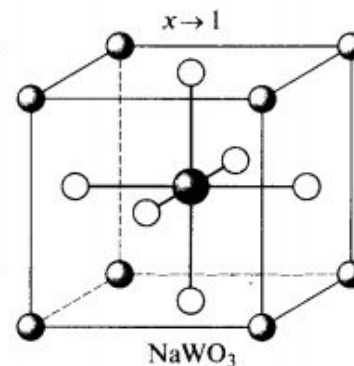
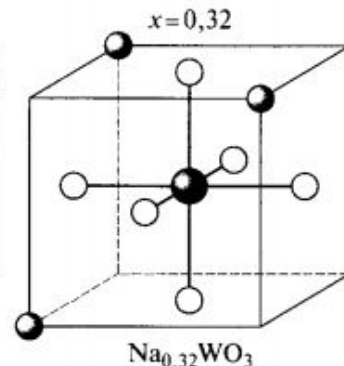
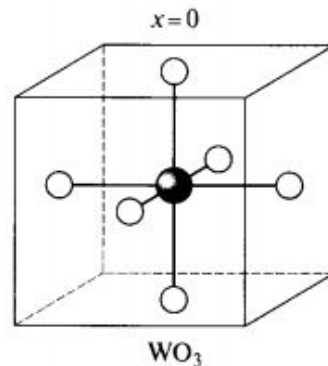
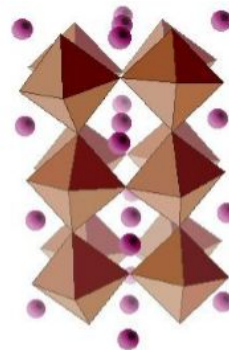
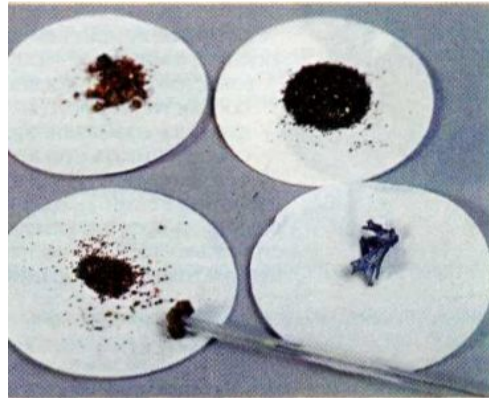
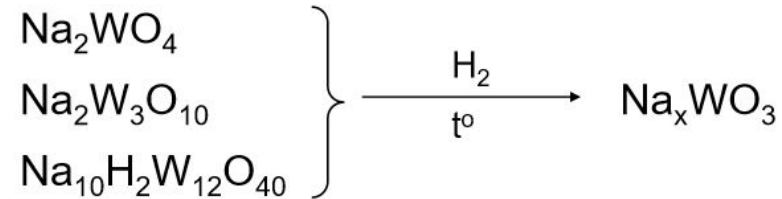
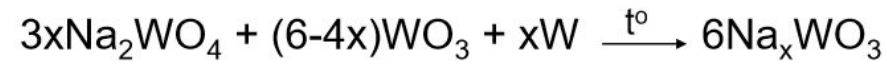
$\text{K}_2\text{W}(\text{O}_2)_4$ желтый

Восстановление соединений Mo(VI) и W(VI)

- Возможно лишь в кислой среде.
- Образование «синей» – разновалентных координационных соединений:



Молибденовые и вольфрамовые бронзы



Низшие степени окисления молибдена и вольфрама

- Оксиды и гидроксиды неизвестны.
- Образуют многочисленные кластерные соединения:

