

Яковлев Иван, 11 «А», гимназия
№1
Для НОХ

ХРОМ МОЛИБДЕН
ВОЛЬФРАМ УРАН

Свойства элементов шестой группы

Свойство	Cr	Mo	W	U
Заряд ядра	24	42	74	92
Атомная масса	51,9961	95,94	183,84	238,0289
Число стабильных изотопов	4	7	5	Все радиоактивны
Электронная конфигурация	[Ar]3d ⁵ 4s ¹	[Kr]4d ⁵ 5s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 5f 46s ² 6p ⁶ 6d ⁰ 7s 2
Энергия ионизации, кДж/моль:				
первая	653,20	684,08	769,95	
вторая	1 592,0	1 563,1	1 707,8	
третья	2 991,0	2 614,7	2 316	
четвертая	4 737,4	4 476,9	3 377	
пятая	6 705,7	5 258,4	4 631	
шестая	8 741,5	6 638,2	5 886	
Металлический радиус* ¹ , нм	0,127	0,139	0,140	
Ионный радиус* ² , нм:				
M(VI)	0,044 ⁺³	0,064	0,072	
M(V)	0,049 ⁺³	0,077	—	
M(IV)	0,069	0,079	0,079	
M(III)	0,070	0,081	—	
M(II)	0,087/0,096 ⁺⁴	—	—	
Электроотрицательность:				
по Полингу	1,66	2,16	2,36	1,22
по Оллреду—Рохову	1,56	1,30	1,40	
Степень окисления* ⁵	(-4), (-2), (-1), (+2), +3, (+4), (+5), +6	(-2), (-1), (+2), +3, (+4), (+5), +6	(-2), (-1), (+2), (+3), (+4), +5, +6	+6, +4, (+3), (+2), 0

**Степени окисления, электронные конфигурации, координационные числа
и геометрия соединений элементов шестой группы**

Степень окисления	Электронная конфигурация	Координационное число	Геометрия	Примеры ионов и соединений	
				хрома	молибдена, вольфрама
-4	d^{10}	4	Тетраэдр	$\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{CO})_4]$	—
-2	d^8	5	Тригональная бипирамида	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$	$\text{Na}_2[\text{M}(\text{CO})_5]$
-1	d^7	6	Октаэдр	$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$	$\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$
0	d^6	6	Октаэдр	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{M}(\text{CO})_6$
+2	d^4	4	Плоский квадрат	$\text{Cr}(\text{acac})_2$	—
		5	Квадратная пирамида	—	$[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$
		6	Октаэдр	$\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6], \text{CrF}_2, \text{CrS}$	$(\text{CH}_3)_2\text{W}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_4$
+3	d^3	4	Тетраэдр	$[\text{CrCl}_4]^-$	$[\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4]^{2-}$
		6	Октаэдр	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{M}_2\text{Cl}_9]^{3-}$
+4	d^2	6	Октаэдр	$\text{K}_2[\text{CrF}_6]$	$[\text{MCl}_6]^{2-}$
		8	Додекаэдр	—	$[\text{M}(\text{CN})_8]^{4-}$
+5	d^1	6	Октаэдр	$\text{K}_2[\text{CrOCl}_5]$	$[\text{MF}_6]^-$
+6	d^0	4	Тетраэдр	CrO_4^{2-}	MO_4^{2-}
		6	Октаэдр	CrF_6	$[\text{MO}_6]^*$
		8	Додекаэдр (?)	—	$[\text{MF}_8]^{2-}$

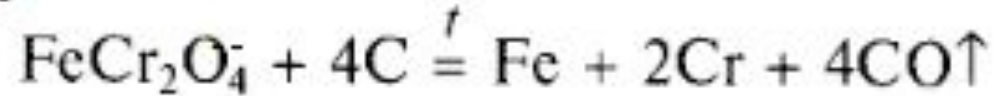
* В изополисоединениях.

Важнейшие минералы

- Cr – хромистый железняк(FeCr_2O_4), крокоит(PbCrO_4), хромовая охра(Cr_2O_3).
- Mo – молибденит(MoS_2), вольфенит (PbMoO_4), повеллит(CaMnO_4).
- W – шеелит(CaWO_4), вольфрамит($(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$).
- U – урановая смоляная руда(U_3O_8).

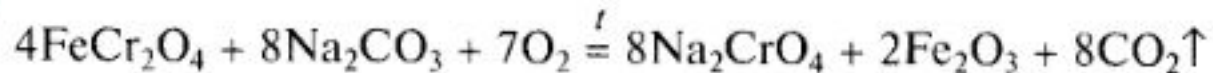
Получение

- Хром встречается в природе в основном в виде хромистого железняка $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ из него получают хром восстановлением в электропечах углеродом:

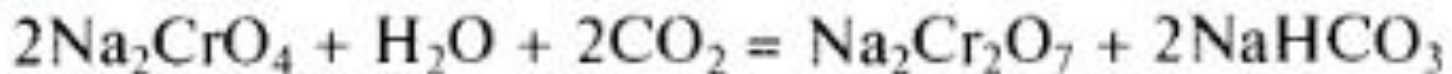
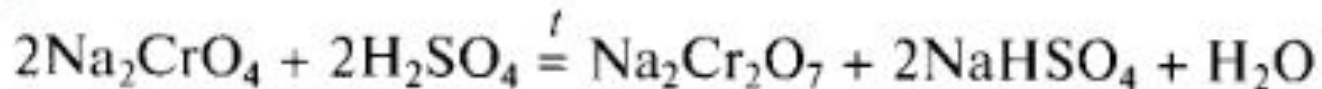


- Металлический хром получают восстановлением Cr_2O_3 алюминием или кремнием. Наиболее чистый Cr (99%) получают электролизом $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ на алюминиевом катоде:

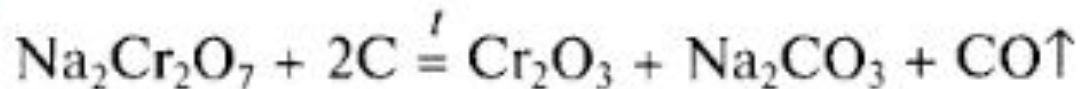
- Для получения Cr_2O_3 железняк подвергают окислительному плавлению в щелочной среде:



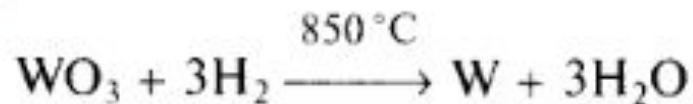
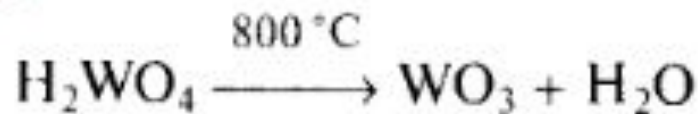
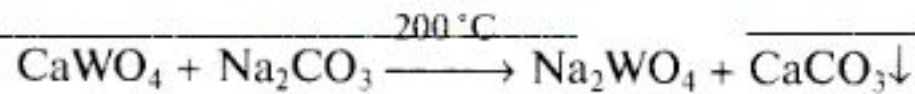
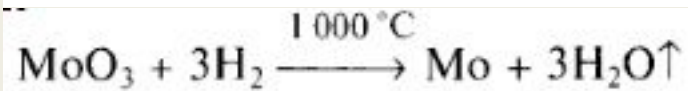
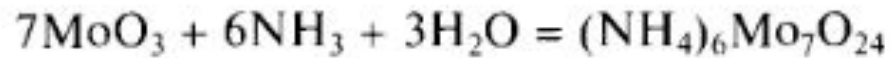
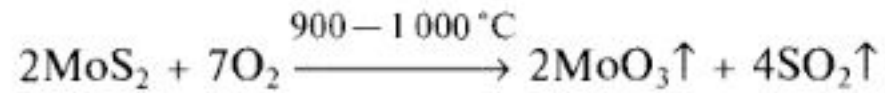
- Затем образовавшийся Na_2CrO_4 обрабатывают серной кислотой или проводят реакцию в автоклавах под давлением 7-15 атмосфер:



- Затем выкристаллизовавшийся бихромат натрия обезвоживают и восстанавливают серой или углем:



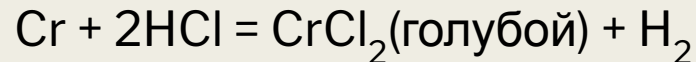
- Молибден получают обжигая MnS_2 , затем получившийся оксид растворяют в растворе аммиака для дополнительной очистки и вновь разлагают на воздухе до оксида. Порошок металла получают восстановлением оксида водородом.



■ Получение вольфрама:

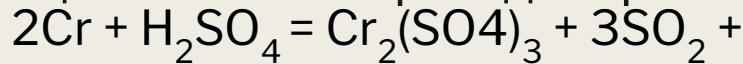
Химические свойства Cr

- На воздухе пассивируется(!антикоррозийные свойства), не реагирует с аммиаком, водой, щелочами, $\text{HNO}_3_{(к)}$.
- !Реагирует с неокисляющими кислотами с переходом в Cr^{+2}



- Однако на воздухе быстро окисляется(! Намек на хром на олимпиаде) $4\text{CrCl}_2 + \text{O}_2 + 4\text{HCl} = 4\text{CrCl}_3(\text{зеленый}) +$

- Окисляющие кислоты переводят хром в Cr^{+3}



- При нагревании хром реагирует как с простыми так и со сложными веществами.

1) При температуре 600°C реагирует с водой с образованием Cr_2O_3

2) При 400°C окисляется кислородом с образованием Cr_2O_3

3) В парах серы горит, превращаясь в Cr_2S_3

4) В токе хлора образует CrCl_3

5) Нитриды и карбиды Cr относятся к так называемым фазам внедрения – это соединения с нетривиальным валентным отношением, которые можно представить как нестехиометрический продукт проникновения атомов одного элемента в пустоты кристаллической решетки другого. (Cr_7C_3)

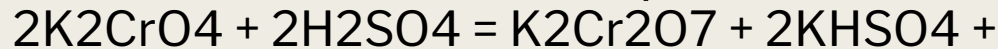
Химические свойства W и Mo

- W и Mo химически очень инертны. Это связано с меньшим ОВП чем у хрома, что делает переход $W - W^{+3}$ термодинамически менее выгодным. Так же это связано с образованием сверхпрочной оксидной пленки.
- H_2SO_4 и HCl практически не реагируют, HNO_3 пассивирует металлы. Только смесь концентрированных $HNO_3 + HCl$ быстро переводит их в раствор.
$$W + 8HF + 2HNO_3 = H_2WF_8 + 2NO + 4H_2O$$
- С водными растворами щелочей не реагируют, но под действием расплава $NaOH + KNO_3$ переходят соответственно в молибдат и вольфрамат.
$$9 + 2KNO_3 + 2NaOH = Na_2WO_4 + 3KNO_2 + H_2O$$
- С кислородом реагируют при $600^\circ C$ образуя $ЭO_3$. С серой образуют $ЭС_2$, с углеродом карбиды $ЭС$ (очень прочные).
С различными металлами образуют интерметаллиды, которые обуславливают уникальные свойства сплавов.

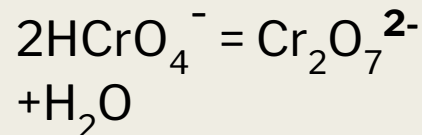
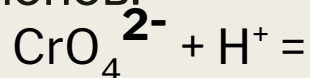
Химические свойства CrO₃ (хромовый ангидрид)



- Разлагается при 450°C $4\text{CrO}_3 = 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2$
- Синтез: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CrO}_3 + 2\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- В водном растворе образует хромовую кислоту средней силы ($K_a = 10^{-1}$): $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4$
- В водных растворах идет образование изополисоединений при уменьшении pH с увеличением интенсивности окраски.



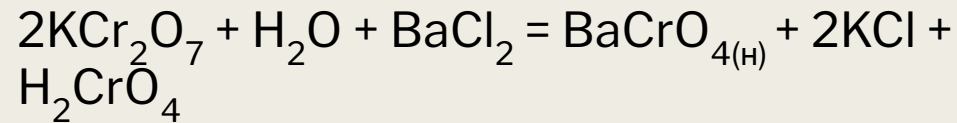
Процесс идет через стадию протонизации хромат-ионов:



- В щелочной среде происходит обратный процесс:

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$$

- Равновесие $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ смещается влево не только в результате изменения pH, но и при добавлении растворимых солей Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+



- Возможна дальнейшая полимеризация при подкислении до $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$, а затем образуется кристаллический CrO_3 .

Окислительная способность Cr^{6+}

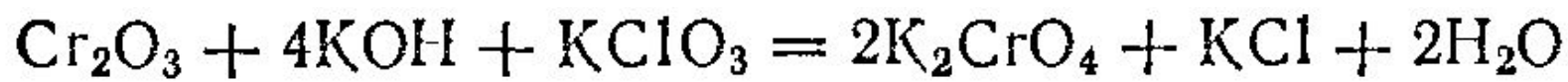
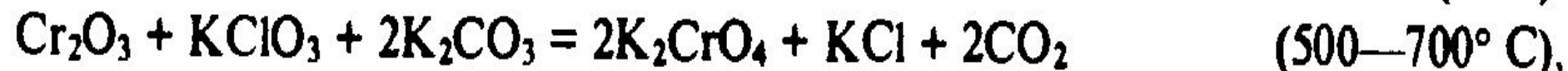
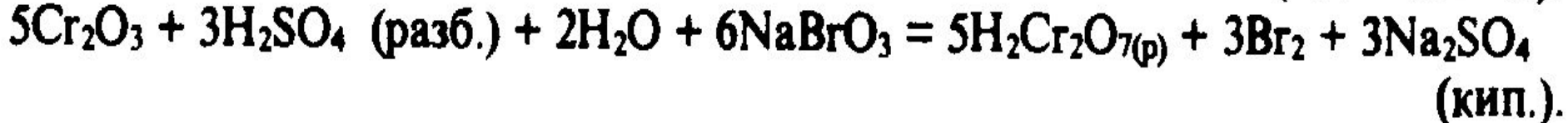
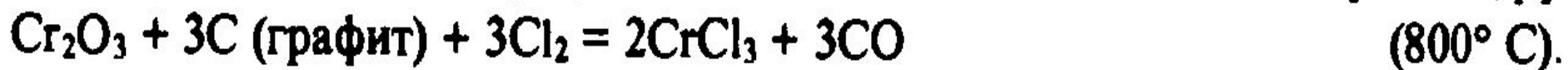
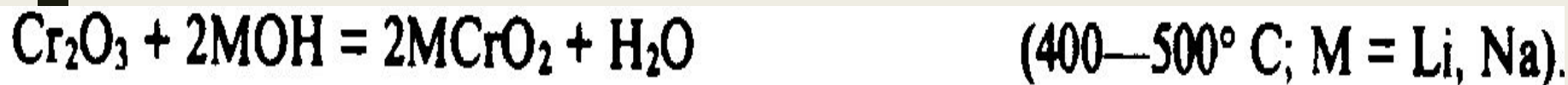
- CrO_3 поджигает спирт.
- Смесь 2 объемов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (нас.) и одного объема H_2SO_4 – хромпик, хромовая смесь. Применяется для очистки хим. посуды от органики. !очень опасна, работать в перчатках с осторожностью.
- Ваш любимый вулкан – внутримолекулярное окисление-восстановление: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$
- ! $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HCl} = 3\text{Cl}_2 + 2\text{CrCl}_3 + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$ нужен нагрев и сильноокислая среда
- При действии на соли хромовой и дихромовой кислот восстановителями (H_2S , Me_2S ($\text{Me} = \text{ЩЭ}, \text{NH}_4^+$), SO_2 , NaSO_3 , FeSO_4 , KI) то реакция идет и кислой и в щелочной среде. Продукты реакции зависят от среды и природы восстановителя, однако хром всегда переходит в Cr^{3+} .
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ используется в аналитической химии для определения концентрации раствора восстановителя (дихроматометрия).

Cr₂O₃



- !Наиболее устойчивая степень окисления.
- Амфотерный оксид. Может быть переведён окислителями в Cr⁺⁶, а восстановителями в Cr²⁺:
$$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Zn} = 2\text{CrSO}_4 + \text{ZnSO}_4$$
- T_{пл} – 2275°C, структура корунда(α-Al₂O₃)
- В воде и кислотах не растворим, для перевода в растворимые соединения обычно используют окислительное сплавление:
$$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{NaNO}_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{NaNO}_2 + 2\text{CO}_2$$
- Сплавление с карбонатами или гидроксидами ЩЭ приводит к образованию хроматов(3) (ЩЭ)CrO₂:
$$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCrO}_2 + \text{CO}_2$$
- При растворении в воде они образуют гидроксокомплексы (ЩЭ)_n[Cr(OH)_{3+n}] (обычно n=3). Но если при сплавлении нет избытка щелочного реагента – гидролиз до Cr(OH)₃.

Темно-зеленый, тугоплавкий, термически устойчивый.

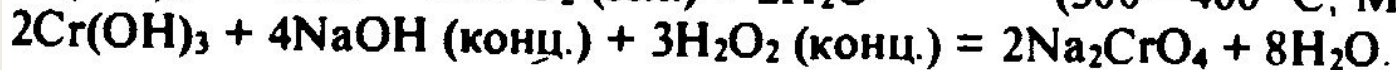
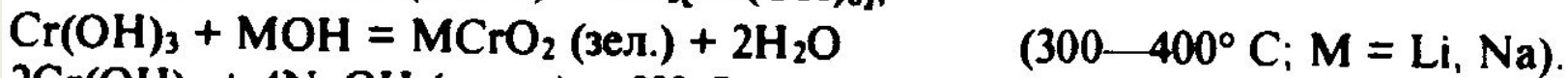
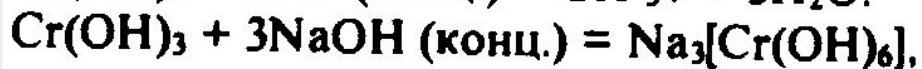
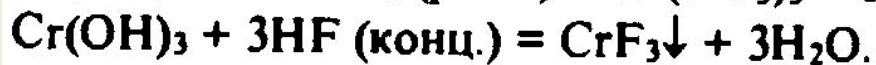
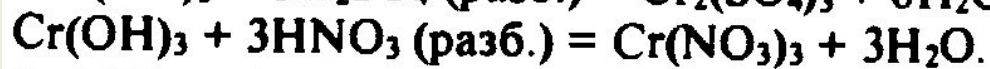
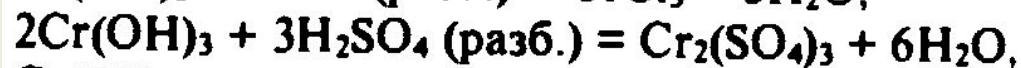


Cr(OH)₃

- Получение – действие на соли растворы солей Cr³⁺ раствором аммиака или щелочи.
- $\text{Cr(OH)}_3 + n\text{KOH} = \text{K}_n[\text{Cr(OH)}_{3+n}]$ – гидроксокомплекс, n до 3.
- Правильно– КЧ Cr⁺³ – 6, поэтому правильнее изображать растворимые гидроксокомплексы - $[\text{Cr(OH)}_4(\text{H}_2\text{O})_m]^{n-}$ (олигомер). При подщелачивании вода заменяется на OH⁻ вплоть до $[\text{Cr(OH)}_6]^{3-}$.
- Гидроксокомплексы окрашены в зеленый цвет, слабо устойчивы и при нагревании разлагаются с выделением гидроксида хрома.
- Тут мне стало лень, есть еще смешанные оксиды хрома и его соли(несколько интересных моментов), но если интересно почитайте сами.



(430—1000° C)

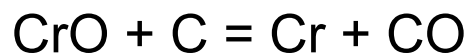
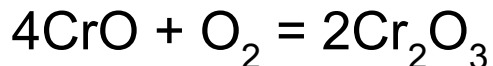
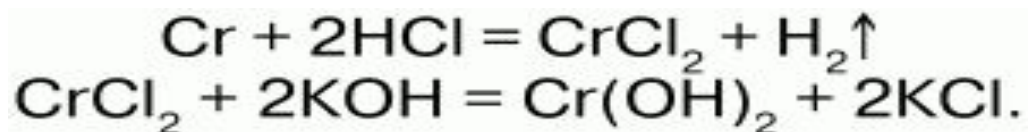


Оксид хрома (II) CrO

Твёрдое вещество черного или красного цвета

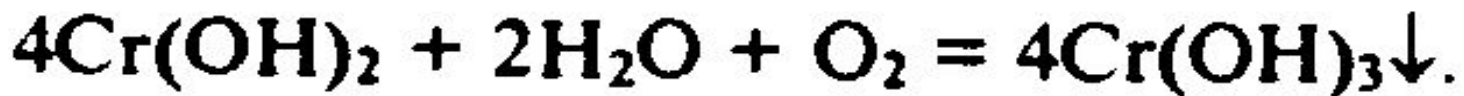
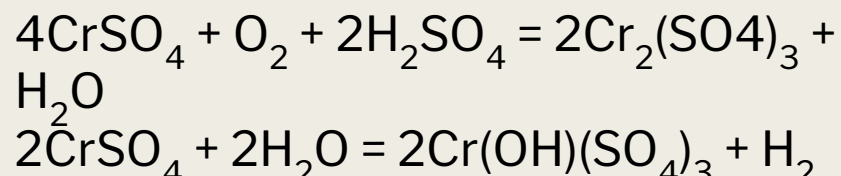
Проявляет свойства характерные основным оксидам

- Сложно получить индивидуально – $2\text{Cr} + \text{O}_2 = 2\text{CrO}$ (в Нг)
- При 700°C диспропорционирует: $3\text{CrO} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}$
- Растворяется только в кислотах = основные свойства.



Cr(OH)₂

- Желтый, сильный восстановитель в щелочной среде.
- Очень сложно получить чистым из-за примеси хрома в высших степенях окисления.
- Обладает основными свойствами, растворяется только в кислотах, образует один ряд солей с катионом Cr²⁺.
- Можно получить обрабатывая металлический хром неокисляющей кислотой (HCl и др.).
- Другой путь состоит в восстановлении соединений хрома, например: Cr₂(SO₄)₃ + Zn = 2CrSO₄ + ZnSO₄.
- !Проблема – соли окисляются кислородом воздуха или водой.



Применение

- Хром — важный компонент во многих легированных сталях (в частности, нержавеющей), а также и в ряде других сплавов. Добавка хрома существенно повышает твердость и коррозионную стойкость сплавов.
- Используется в качестве износостойчивых и красивых гальванических покрытий (хромирование).



Спасибо за внимание
\\0|0/