

**Побочная подгруппа
VI группы
периодической
системы**

H	He								
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra								

Элементы VIB группы

	r, M^0 (Å)	r, M^{6+} (Å)		χ_{II}	Степени окисления
Cr	1,26	0,26		1,56	0, +2, +3, (+4), (+5), +6
Mo	1,40	0,41		1,30	0, (+2), (+3), (+4), (+5), +6
W	1,41	0,42		1,40	0, (+2), (+3), (+4), (+5), +6

- ✓ $r_{Mo} \approx r_W$ как следствие лантаноидного сжатия
- ✓ Свойства Mo и W очень похожи и сильно отличаются от свойств Cr
- ✓ Склонность к проявлению высшей СО растет
- ✓ Убывание кислотных свойств (H_2CrO_4 и H_2MoO_4)

Содержание в земной коре и минералы

- **Cr** – 20 место. Хромит или хромистый железняк ($\text{FeCr}_2\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), крокоит (PbCrO_4).
- **Mo** – 37 место. Молибденит (MoS_2), вольфенит (PbMoO_4), повеллит (CaMoO_4), молибдит ($\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).
- **W** – 39 место. Шеелит (CaWO_4), вольфрамит ($(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$).



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jackel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. molybdaent.jpg

Открытие элементов

- **Cr** – в 1797 г. француз Воклен. От греческого «хрома» – «цвет» (из-за разнообразие окрасок в соединениях).
- **Mo** – в 1817 г. швед Берцелиус. От греческого «молюбдос» – «свинец» (из-за внешнего сходства молибденита (MoS_2) со свинцовым блеском (PbS)).
- **W** – в 1781 г. швед Шееле. От немецкого «Wolf Rahm» – «волчья пена» (вольфрам, сопровождая оловянные руды, мешал выплавке олова, переводя его в пену шлаков – «пожирает олово как волк овцу»).

Cr Mo W

Уменьшение активности металла: 



Mo и W не реагируют с «H⁺»

Cr Mo W

Увеличение устойчивости степени окисления 6+: 



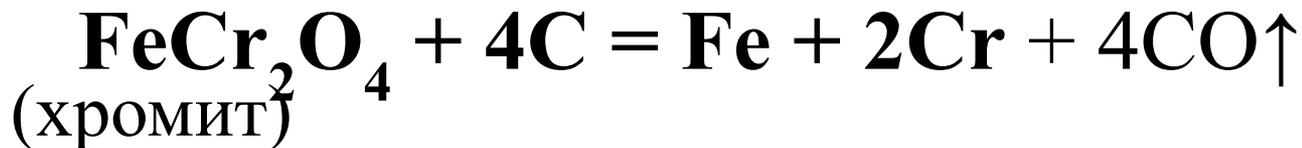
Разлагается
при 200 °С



Устойчивы
до 1000 °С

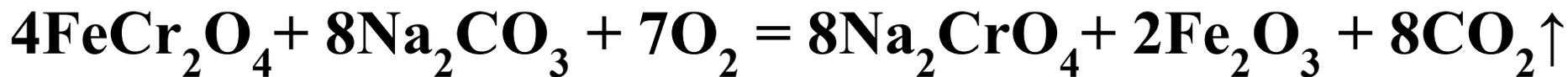
Получение Cr

Выплавка феррохрома:



Получение чистого хрома:

1 стадия – окислительное плавление хромита в щелочной среде:



2 стадия – растворение полученного спека в кислой среде:

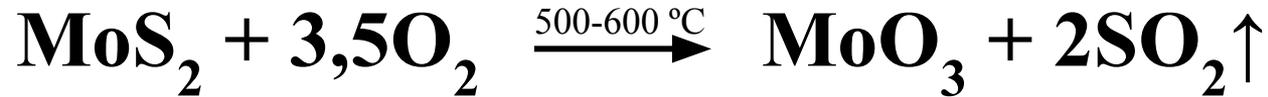


3 стадия – восстановление хрома (VI) до хрома (III):



Получение Мо

1 стадия – окислительный обжиг молибденита:



2 стадия – выщелачивание раствором аммиака:



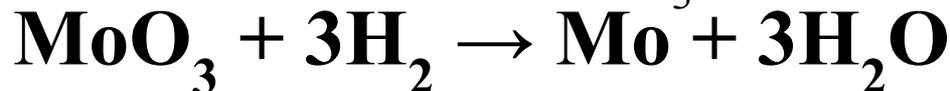
3 стадия – нейтрализация раствора до pH = 2–3:



4 стадия – термолиз молибденовой кислоты при 450-500 °С:



5 стадия – восстановление оксида MoO₃ водородом:



Получение W

1 стадия – окислительное плавление шеелита в щелочной среде:



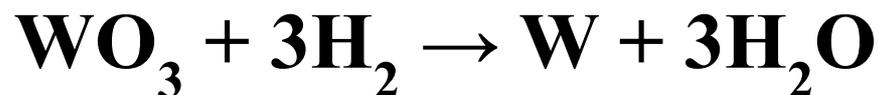
2 стадия – нейтрализация раствора:



3 стадия – термолиз вольфрамовой кислоты:



4 стадия – восстановление оксида WO_3 водородом:



Простые вещества

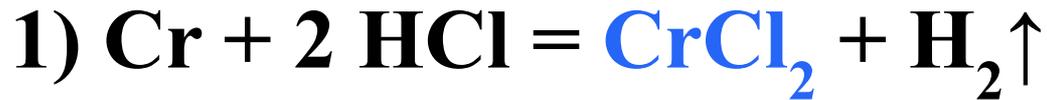
Э	ЭО	Плотность, г/см ³	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$E^\circ (\text{Э}^{3+}/\text{Э}^0), \text{В}$
Cr	1,56	7,19	1895	2430	-0,74
Mo	1,30	10,2	2620	4830	-0,20
W	1,40	19,3	3395	5900	-0,11

Твердые, тяжелые, тугоплавкие металлы

W – самый тугоплавкий металл

Cr – самый твердый металл

Свойства простых веществ: Cr



Реакция в атмосфере Ar, голубой $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



Реакция на воздухе, зеленый $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

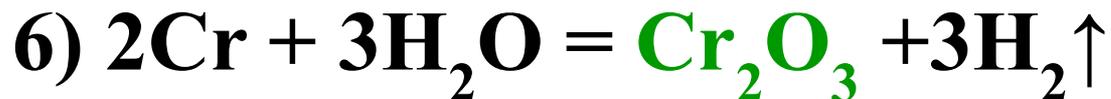


Концентрированная H_2SO_4 – окислитель. Растворим и в разбавленной серной кислоте.

4) Конц. HNO_3 пассивирует поверхность

5) Щелочи пассивируют поверхность

Свойства простых веществ: Cr



Чистый безводный CrCl_2 бесцветный.



Безводный CrCl_3 фиолетовый, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – темно-зеленый.

Реакции 6–9 идут при нагревании!

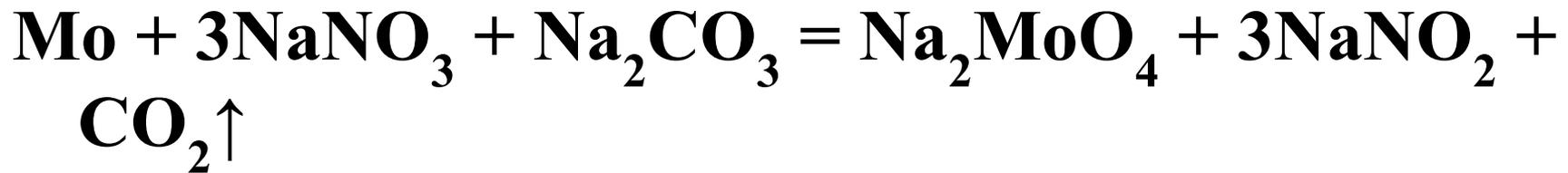
Свойства простых веществ: Mo, W

1) Растворение металлов:



HNO₃ – окислитель, HF – источник лигандов

б) Окислительная щелочная плавка:



2) Реакции при нагревании:



Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов

Низшие
СО

кислотные свойства

Высшие
СО

+ II



основные

+ III

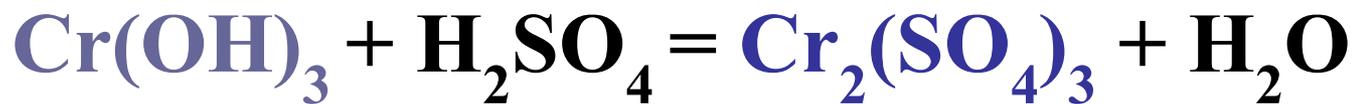


амфотерные

+ VI



кислотные



тетрагидроксохромит натрия



CrO_3 – КИСЛОТНЫЙ ОКСИД



Кислородные соединения Cr^{6+}

CrO_3 – темно-красный, разлагается выше $200\text{ }^\circ\text{C}$, растворим в воде:

- термическое разложение: $4\text{CrO}_3 = 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2$

- взаимодействие с водой: $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4$

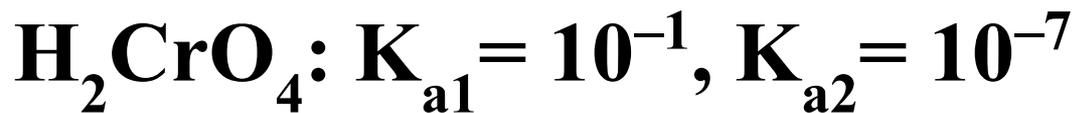
MoO_3 (бесцветный), WO_3 (желтый) – устойчивы до $800\text{ }^\circ\text{C}$, не растворимы в воде.

Кислородные соединения Cr^{6+}

Способы получения оксидов M^{6+} :



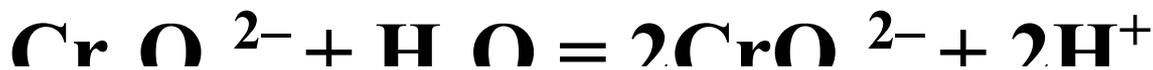
Кислородные соединения Cr^{6+}



Гидролиз солей:

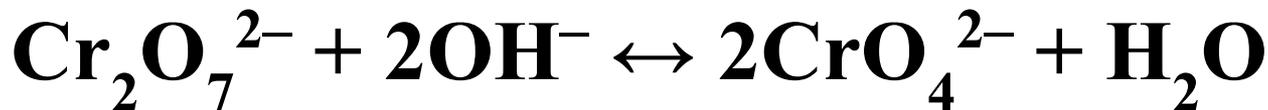
CrO_4^{2-} – хромат ион, устойчив в щелочной среде (желтый)

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – дихромат ион, устойчив в кислой среде (оранжевый)



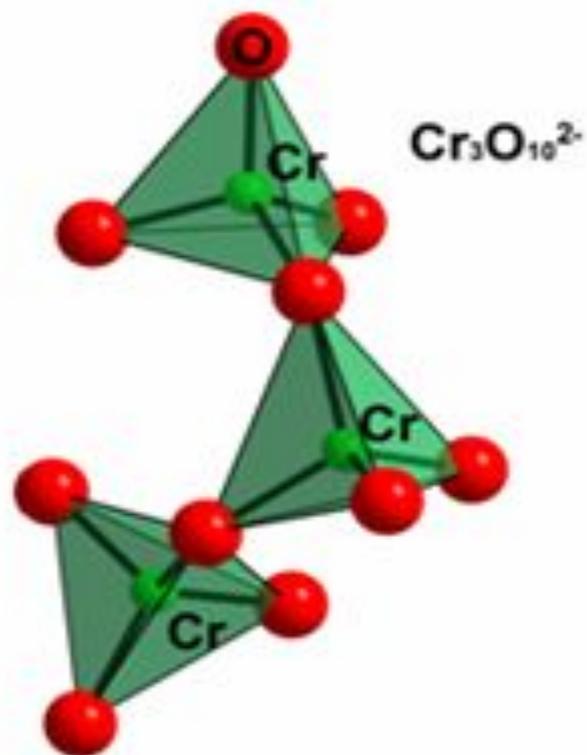
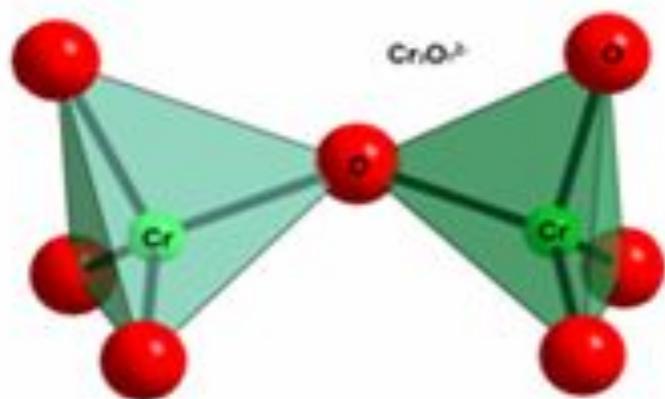
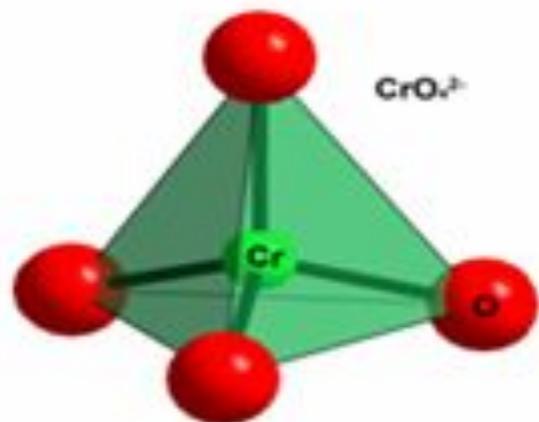
изополисоединения

процесс полимеризации



процесс деполимеризации

СТРОЕНИЕ ИЗОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ



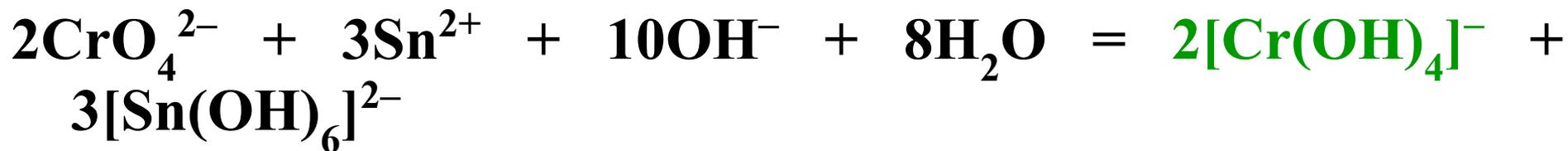
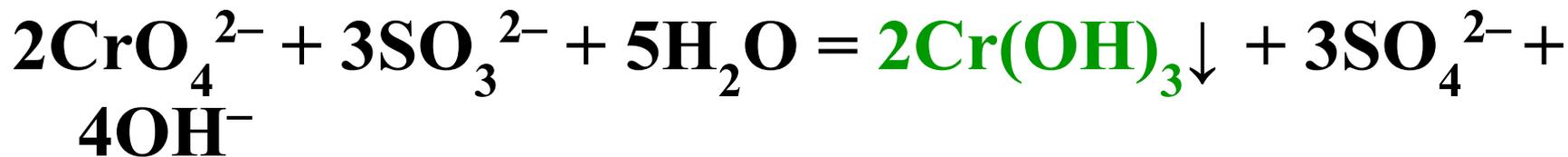
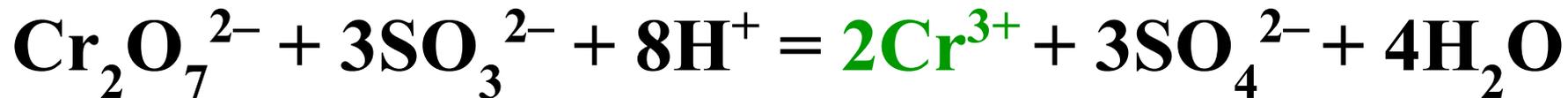
Кислородные соединения Cr^{6+}

Соединения Cr^{6+} гораздо более сильные окислители, чем соединения Mo^{6+} и W^{6+}



Кислородные соединения Cr^{6+}

В зависимости от pH раствора:

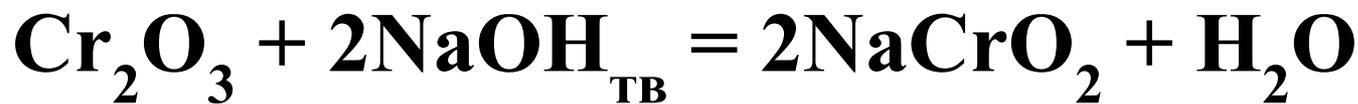


Кислородные соединения Cr^{3+}

Cr_2O_3 – очень стабилен, зеленый пигмент в красках.

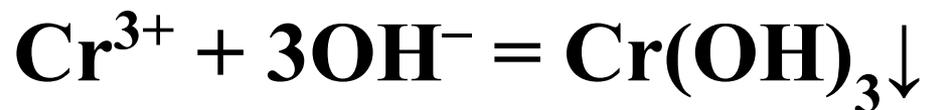
Не реагирует с водой, кислотами и р-рами щелочей.

Щелочной плавкой получают хромиты:

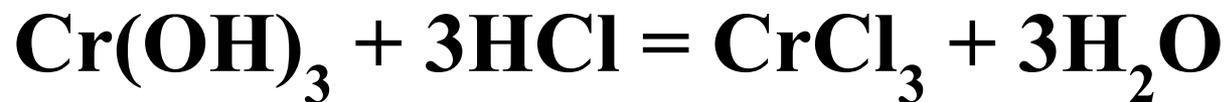


Гидроксид Cr^{3+}

Получают добавлением щелочей или аммиака:



Стареет, свежееосажденный амфотерен:



Соли Cr³⁺

Хромовые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

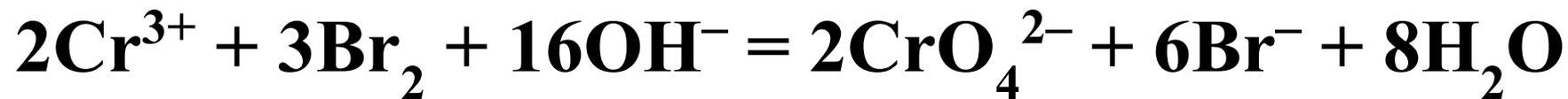
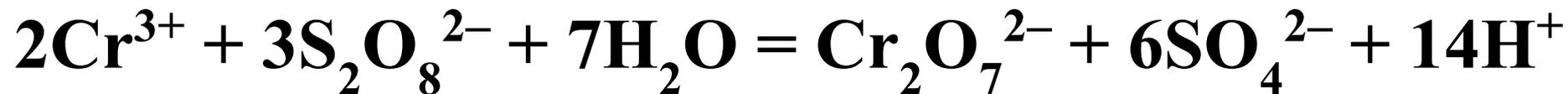
Многочисленные комплексы:

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – гидратная изомерия

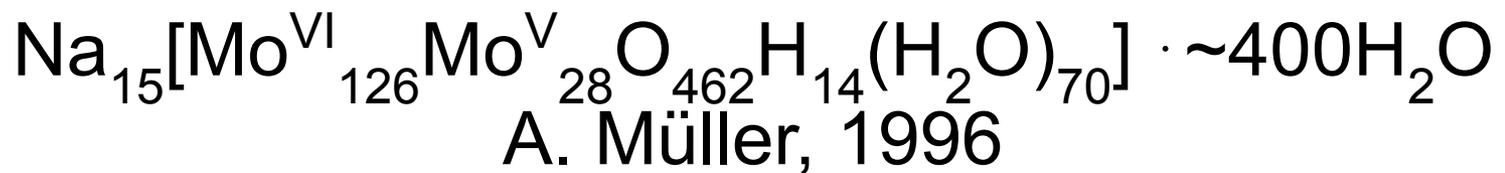
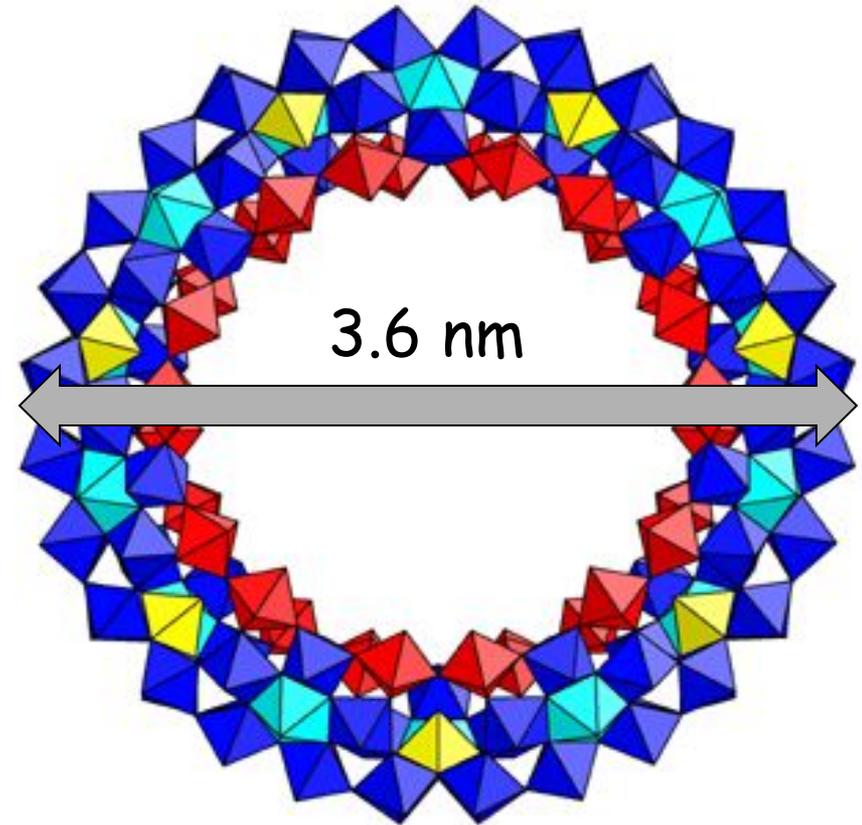
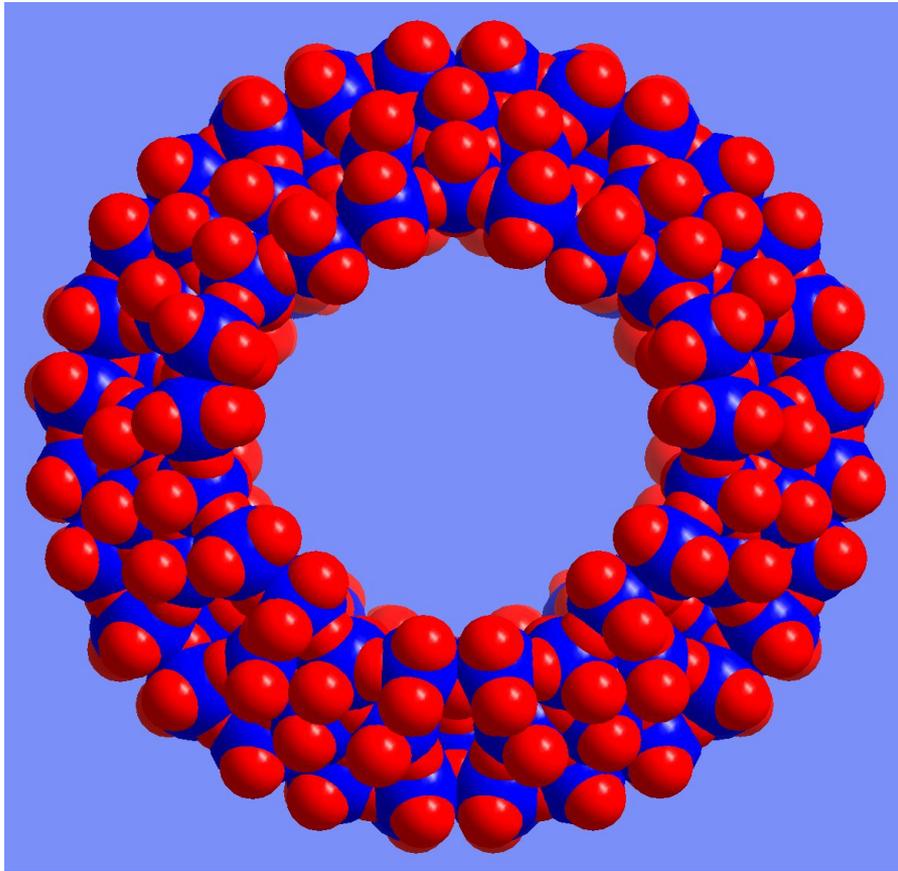
Соединение	Цвет
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	Фиолетовый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Темно-зеленый



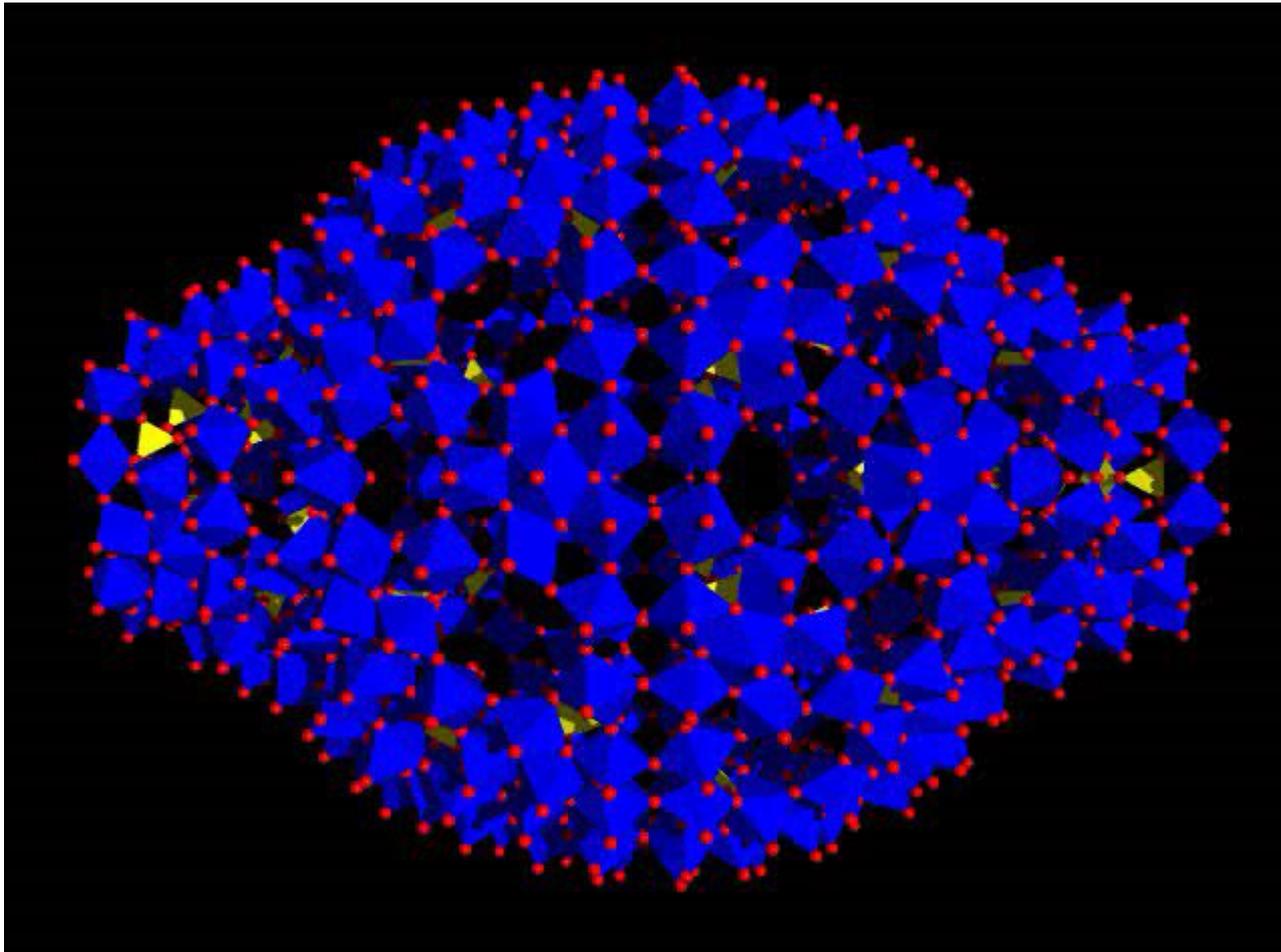
Сильные окислители:



Гигантское колесо- Mo_{154}



Наноежик или голубой лимон



Применение

- **Cr** – коррозионностойкие стали, покрытия, инструменты
- **Mo** – жаропрочные стали, нагреватели
- **W** – нити накаливания, радиодетали



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jackel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. chrom.jpg



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jackel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. wolfran2.jpg