

# Химия элементов. Лекция 11

Общая характеристика элементов  
VIB-группы. Хром

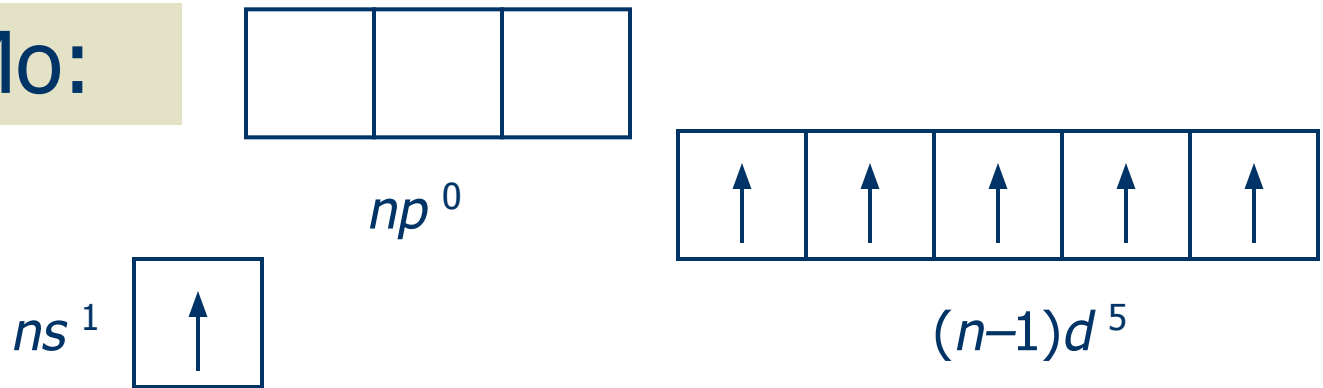
# Элементы VIB-группы

Элемент	Cr	Mo	W
$z$	24	42	74
$A_r$	52,0	95,9	183,8
$\chi$	1,56	1,30	1,40

## Электронное строение

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

Cr, Mo:



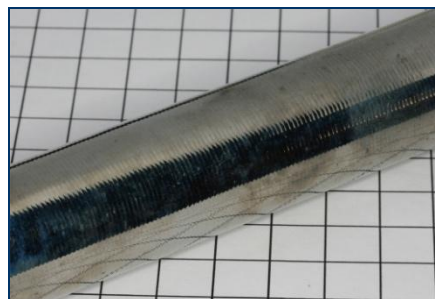
- Валентность (КЧ): Cr 6; Mo 6, 8; W 6, 8, 9;
- Ст. окисления: 0, +II, +III, +IV, +VI (Cr);  
0, +IV, +VI (Mo, W)

# Простые вещества

	Cr	Mo	W
т. пл., °С	1890	2620	3387
т. кип., °С	2680	4630	5680
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	7,1	10,2	19,4



Хром



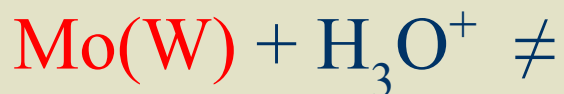
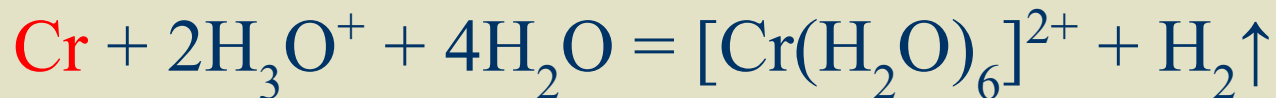
Молибден



Вольфрам

# Простые вещества

	Cr	Mo	W
$\phi^\circ, \text{В}$	$-0,70$ для ( $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$ ) $-0,85$ для ( $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}$ )	$\pm 0,00$ для ( $\text{MoO}_3/\text{Mo}$ )	$-0,09$ для ( $\text{WO}_3/\text{W}$ )

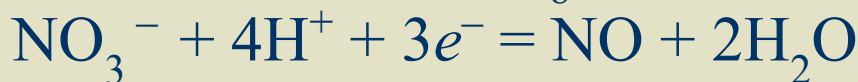
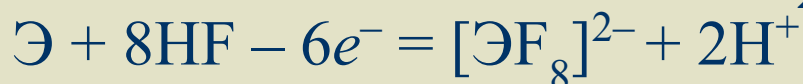
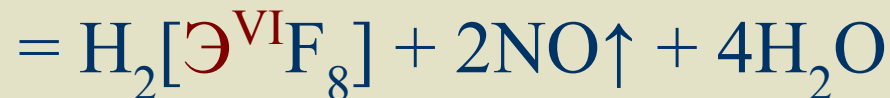


# Простые вещества

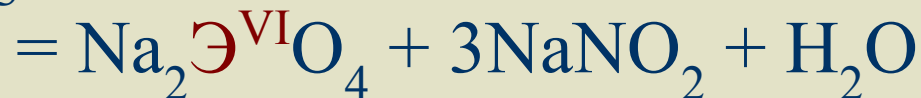
- ◆ Кислоты-окислители (пассивация на холоду):



- ◆  $\text{Э}(\text{Mo}, \text{W}) + 2\text{HNO}_3 + 8\text{HF} =$

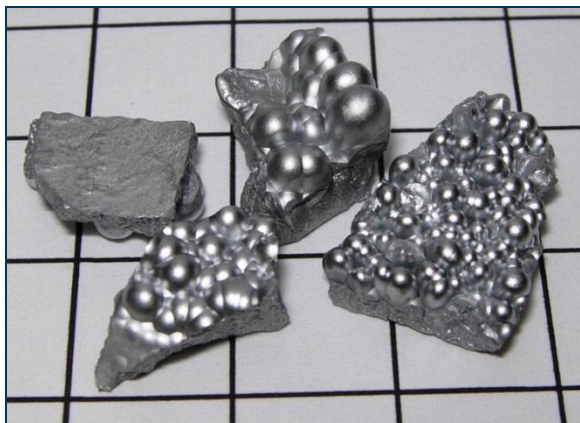


- ◆  $\text{Э}(\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}) + 3\text{NaNO}_3 + 2\text{NaOH} =$



- ◆  $\text{Cr} + \text{NaOH}(\text{p}) \neq$

# Металлы



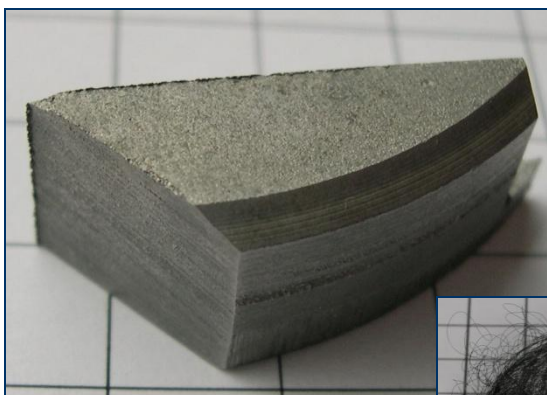
Хром электролитический



Вольфрам проволока



Вольфрам монокристалл



Молибден  
прессованный и  
молибденовая  
проволока



# Кислородные соединения

Cr



Mo, W



- ◆ **+ II:** CrO – черн., т.разл. 700 °С (до Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cr); Cr(OH)<sub>2</sub> – желт. (основный)
- ◆ **+III:** Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – зел. уст.; Cr(OH)<sub>3</sub> – серо-гол.; CrO(OH) – зел. (амфотерн.)
- ◆ **+IV:** CrO<sub>2</sub> черн., т.разл. 450 °С (до Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и O<sub>2</sub>)
- ◆ **+VI:** CrO<sub>3</sub> – красн., т.разл. 220 °С (до Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и O<sub>2</sub>); H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (желт. и оранжев. р-р, до 75% масс.)

Усиление кислотных свойств

- ◆ **+ II:** —
- ◆ **+III:** —
- ◆ **+IV:** MoO<sub>2</sub> – кор.-фиол., т.разл. 1800 °С (до MoO<sub>3</sub> и Mo); MoO(OH)<sub>2</sub>; WO<sub>2</sub> – т.-кор.
- ◆ **+VI:** MoO<sub>3</sub> – бесцв., уст.; WO<sub>3</sub> – желт., уст.; MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O – желт., тв.; WO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O – желт., тв.



Оксид вольфрама(VI)

$\text{Э}^{+VI}$ :



красный,  
летуч., яд.



бесцв.



желт.



♦ т. пл., °С:

197

795

1473



Устойчивость растёт



Оксид хрома(VI)

$\text{H}_2\text{CrO}_4$  – сильн.  
к-та ( $K_{\text{к}} \approx 10^{-1}$ ),  
окислитель  
( $\text{Cr}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{III}}$ )

$\text{ЭO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (т) – сл.  
к-ты, слабые  
ОКИСЛ.-ВОССТ. СВ-ВА

Получение:

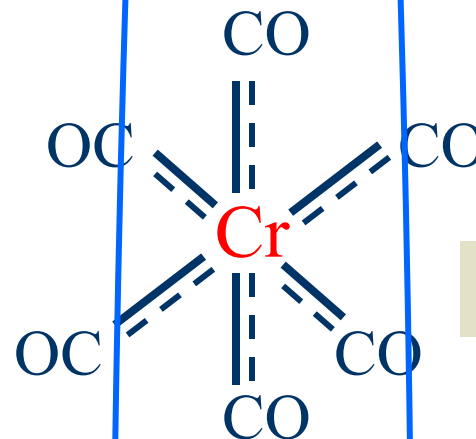


# Комплексные соединения

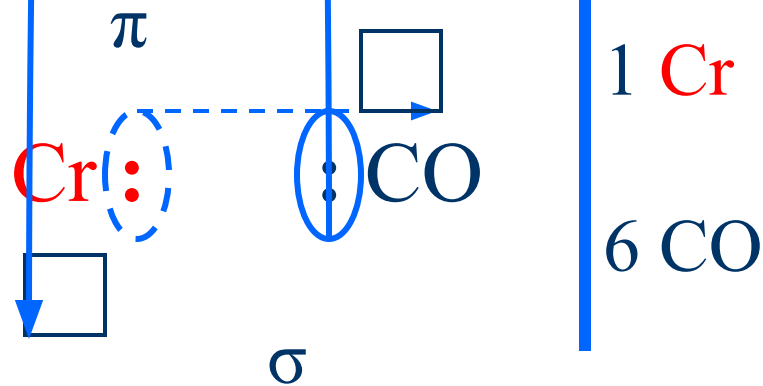
- ◆ Ст. ок. 0:  $[\text{Cr}^0(\text{CO})_6]$
- ◆  $[\text{Cr}^0(\text{CO})_6]$  – гексакарбонилхром: диамагнитный



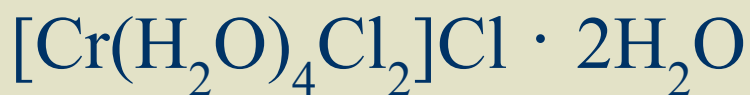
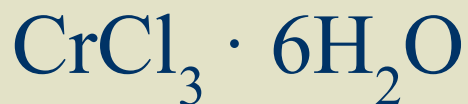
$$|\delta| = 0,4 e^-$$



$d^2sp^3$ , октаэдр



# Комплексные соединения Cr<sup>III</sup>



зеленый



фиолетовый



+ H<sub>2</sub>O, -t° (охлаждение)

-H<sub>2</sub>O, + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, +t° (нагревание)



# Изополисоединения (ст.ок. +VI)

- I.  $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}; K_c^{\text{I}} \approx 10^{14}$
- II.  $3\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$
- .....
- III.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}; K_c^{\text{III}} \approx 10^{14}$



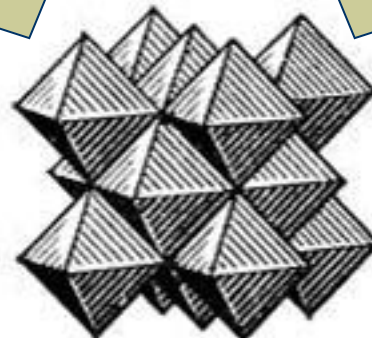
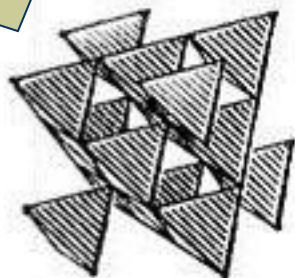
Равновесие хромат-ион – дихромат-ион в растворе (видеофрагмент)

# Изополисоединения

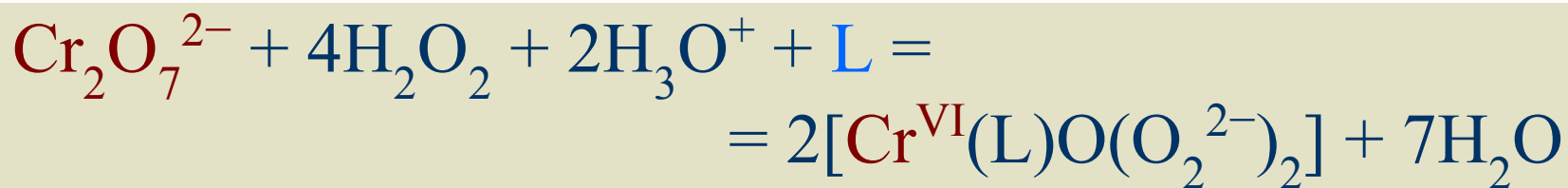
Рост pH



$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{MoO}_4^{2-}$	$\text{W}(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_4^{2-}$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	$\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}^{3-}$
$\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	$\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$
$\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$	$\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$	$\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$

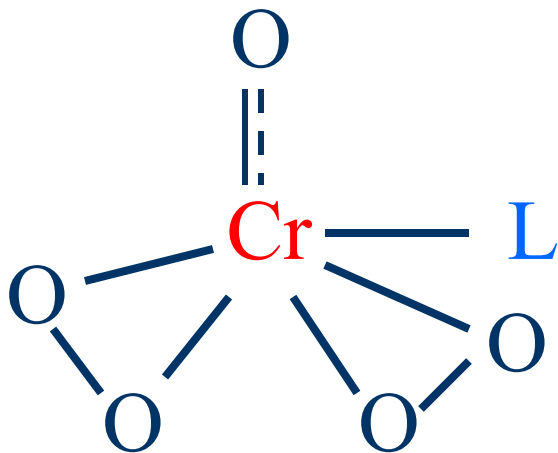


# Пероксокомплексы



*голубого цвета*

(экстракция органическим р-рителем)



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

# Распространение в природе и важнейшие минералы



Молибденит

- ◆ 21. Cr 0,019% масс.
- ◆ 39. Mo  $1 \cdot 10^{-3}\%$
- ◆ 27. W  $7 \cdot 10^{-3}\%$

Редкие  
ЭЛ-ТЫ

- *хромит*  $(\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}})\text{O}_4$
- *крокоит*  $\text{PbCrO}_4$
- *молибденит*  $\text{MoS}_2$
- *вольфрамит*  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$
- *шеелит*  $\text{CaWO}_4$



Вольфрамит



Крокоит



Шеелит



Хромит





Ферберит



Рубины



Уваровит

- ◆ *гюбнерит*  $\text{MnWO}_4$
- ◆ *повеллит*  $\text{CaMoO}_4$
- ◆ *молибдошеелит*  $\text{Ca(W,Mo)O}_4$
- ◆ *ферберит*  $\text{FeWO}_4$

**Хром** ВХОДИТ В СОСТАВ минералов: *александрит, рубин, аквамарин, изумруд, уваровит*  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2^{\text{III}}(\text{SiO}_4)_3$  из семейства *гранатов*



Повеллит



Гюбнерит



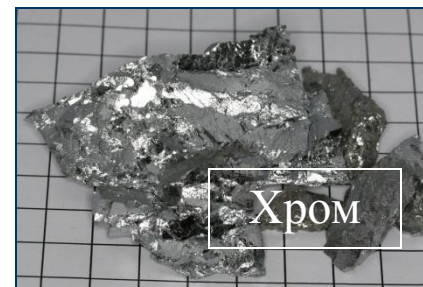
Аквамарин



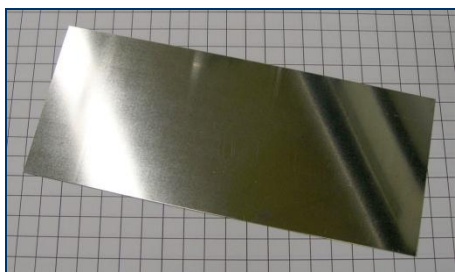
Александрит



# Получение



- ◆  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (t}^\circ\text{)}$
- ◆  $(\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}})\text{O}_4 + 4\text{C} = \text{Fe} + 2\text{Cr} + 4\text{CO}$   
*феррохром*
- ◆  $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O (t}^\circ\text{)}$
- ◆  $\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O (t}^\circ\text{)}$



Молибден листовой



Вольфрам (порошок и прессованный)

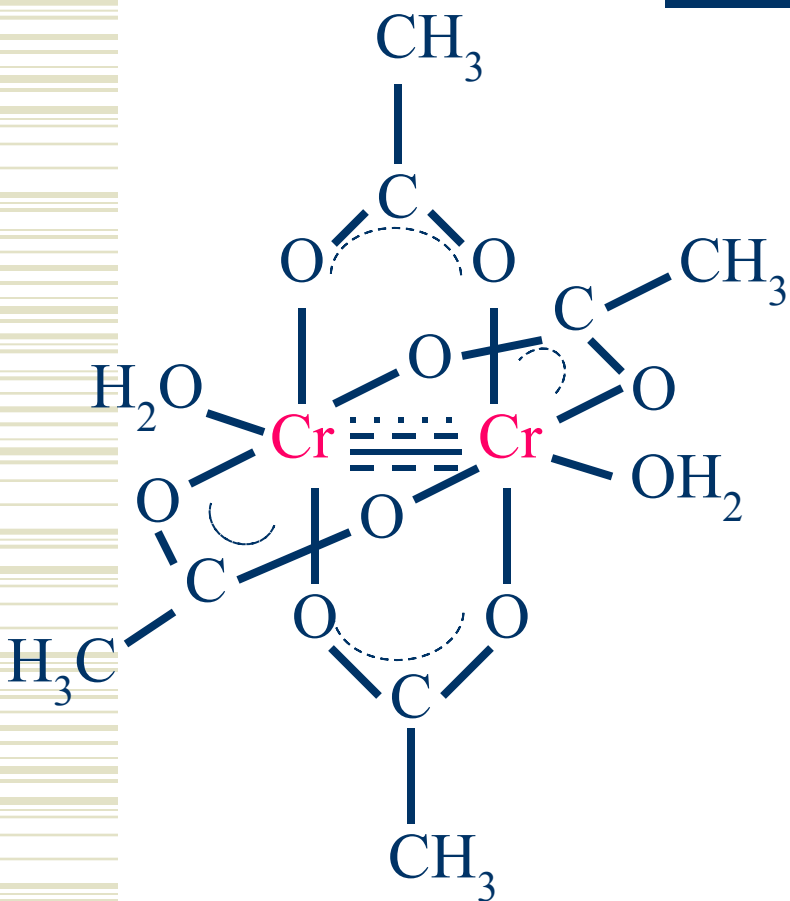
## Химия хрома. Cr(II)

- ◆  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  – основной гидроксид, восстановитель
- ◆  $\text{Cr}^{\text{II}}(\text{OH})_2(\text{т}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cr}_2^{\text{III}}\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{т})$
- ◆  $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{т}) + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$   
желтый ( $\text{HClO}_4$ ) голубой
- ◆  $\text{Cr}^{\text{II}}(\text{OH})_2(\text{т}) + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O} =$   
 $= [\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2](\text{р})$

## Аквакатион хрома(II)

- ◆ Сильнейший восст-ль:  $\phi^\circ (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41 \text{ В}$
- ◆  $4[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ =$   
 $= 4[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$
- ◆  $2[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] + [\text{Sn}^{\text{II}}\text{Cl}_3]^- =$   
 $= 2[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+ + \text{Sn}^0 \downarrow + 3\text{Cl}^-$
- ◆ **Стабилизация** степени окисления +II:
- ◆  $2[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] + 4\text{CH}_3\text{COO}^- =$   
 $= [\text{Cr}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4] + 4\text{Cl}^- + 6\text{H}_2\text{O}$   
красного цвета, устойч.

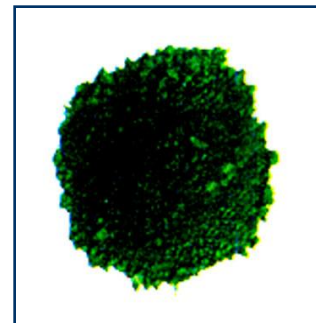
# Устойчивый кластерный комплекс хрома (II)



- ◆  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\pi$ ,  $\delta$  -связи
- ◆ диамагнитный комплекс  
**тетраацетатодиаквадихром**



# Оксид хрома(III) $\text{Cr}_2\text{O}_3$



- ◆  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - пигмент (зелен.), амфотерн., уст. в ОВР

## Получение:

- ◆  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- ◆  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^- \neq$

## Сплавление:

- ◆  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ◆  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$



...

серо-зеленый гель

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CrO}(\text{OH})$  –  
зелен. крист.

$\text{H}_3\text{O}^+$

$\text{OH}^-$

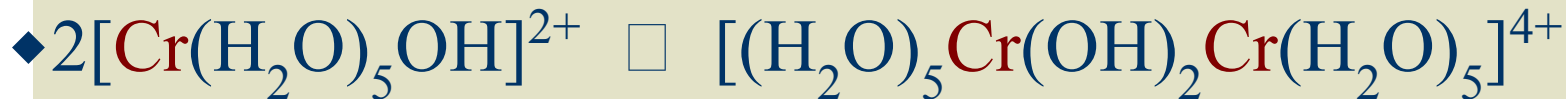
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$   
фиолет. (pH < 5)

$d^2sp^3$  – октаэдр.,  
парамагн.

$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$   
зелен. (pH > 11)



$$K_K = 1,12 \cdot 10^{-4}$$

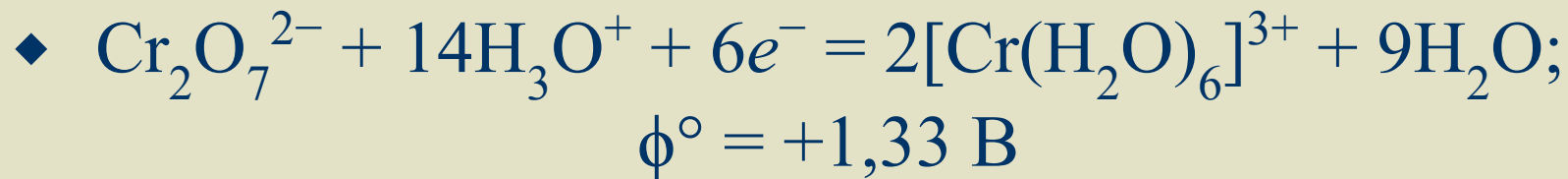


# Cr(VI)

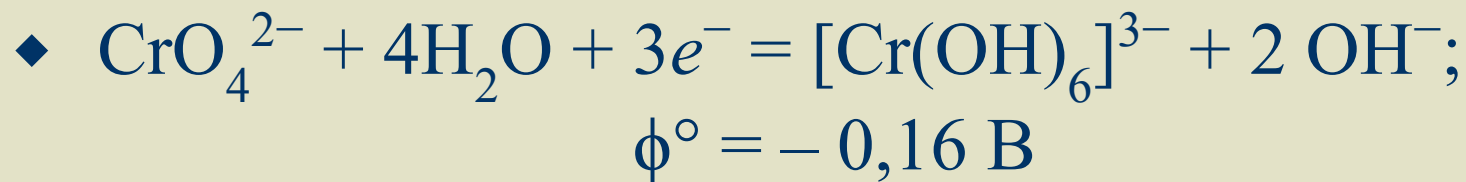
- ◆  $\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCrO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$   
( $\text{H}_2\text{CrO}_4$  – сильная к-та)
- ◆  $\text{HCrO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+; \text{pH} > 6$   
 $K_K = 3,2 \cdot 10^{-7}$
- ◆  $2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}; \text{pH } 2 \div 6; K_c \approx 1,6 \cdot 10^2$
- ◆  $\underbrace{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}_{\text{pH} < 7} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \underbrace{2\text{CrO}_4^{2-}}_{\text{pH} > 7} + \text{H}_2\text{O}; K_c^{\text{III}} \approx 10^{14}$

# Окислительно-восстановительные свойства

pH < 7:



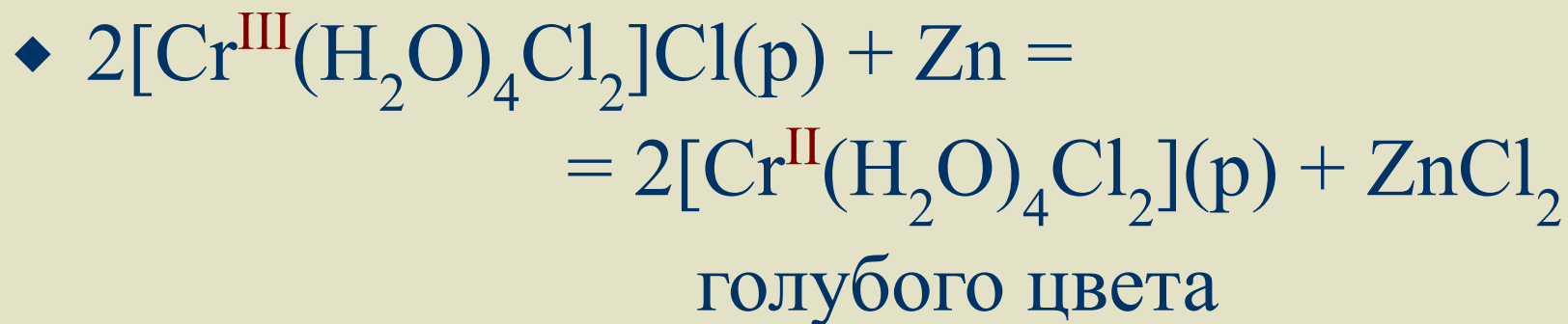
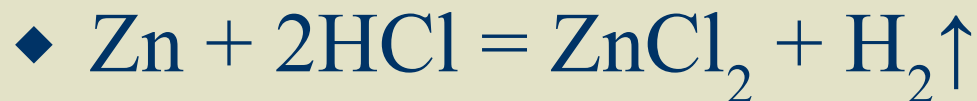
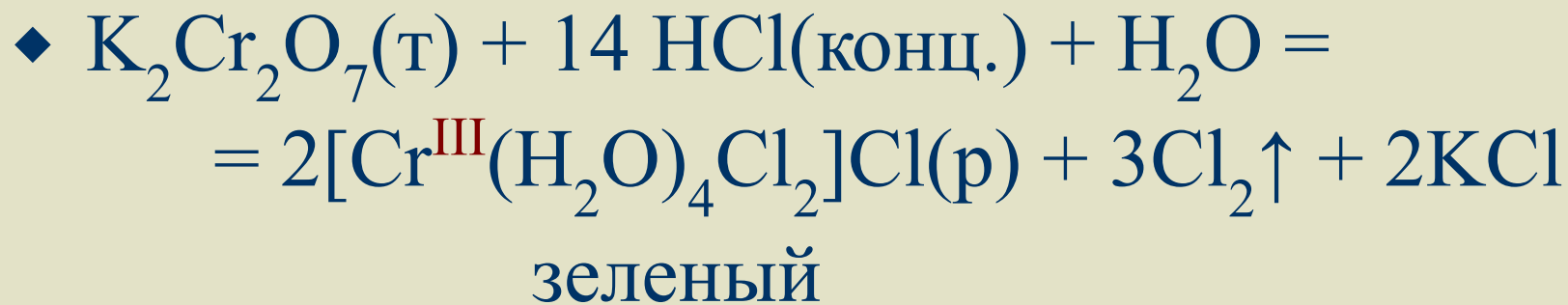
pH > 7:



Окислительные свойства сильнее выражены в кислой среде







# Разложение дихромата аммония



«Дихроматный вулкан» ([видеофрагмент](#))



## Cr(VI)

Оксид хрома(VI)

- ◆  $\text{CrO}_3(\text{т}) + 2\text{HCl}(\text{г}) = \text{CrCl}_2\text{O}_2(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}); +t^\circ$   
*диоксид-дихлорид хрома (бинарное соединение)*

### Получение:

- ◆  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow \text{CrCl}_2\text{O}_2 + \dots$

- ◆ **Гидролиз:**  $\text{CrCl}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4 + 2\text{HCl}$

недост.  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{H}_2\text{CrO}_4$

изб.  $\text{H}_2\text{O}$ , pH 2÷6:  $2\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

- ◆  $[\text{CrO}_3(\text{OH})]^- + \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons [\text{CrO}_3\text{Cl}]^- + 2\text{H}_2\text{O}$