

VI группа
Побочная подгруппа

- ХРОМ
- МОЛИБДЕН
- ВОЛЬФРАМ

Элементы VI Б группы

Свойства простых веществ			
	Cr	Mo	W
Температура плавления, °С	1860	2617	3410
Температура кипения, °С	2672	4612	5657
Радиус атома, пм (10^{-12} м)	125	136	137
Радиус иона Э^{2+} , пм	84	92	68 (W^{4+})
Радиус иона Э^{6+} , пм	56 (Cr^{4+})*	62	62

* Радиус $\text{Cr}^{3+} = 64$ пм



- Общая электронная формула элементов $\dots(n-1)s^2p^6d^5ns^1$, наиболее характерная степень окисления +6 (для хрома более разнообразные). В природе наиболее распространен хром, встречаются в полиметаллических рудах вместе с вольфрамом, марганцем, железом, например $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ или $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ - хромистый железняк.

ХРОМ

- В 1766 году в окрестностях Екатеринбурга был обнаружен минерал, который получил название «сибирский красный свинец», $PbCrO_4$. Современное название — крокоит. В 1797 французский химик Л. Н. Воклен выделил из него новый тугоплавкий металл).
- Название элемент получил от греч. χρῶμα — цвет, краска — из-за разнообразия окраски своих соединений.

Крокоит (69,06 % PbO, 30,94 % CrO₃)



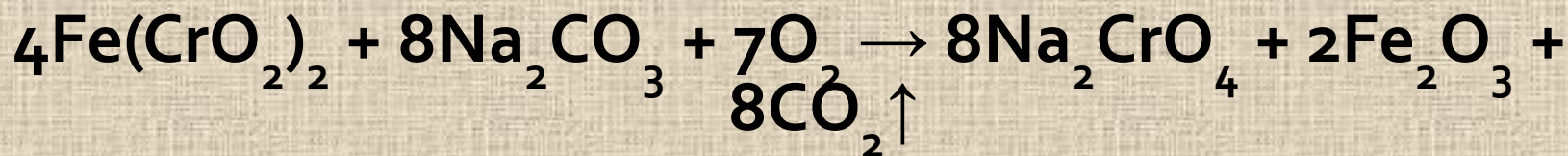
Получение

- Хром встречается в природе в основном в виде хромистого железняка $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ (хромит железа). Из него получают феррохром восстановлением в электропечах коксом (углеродом):

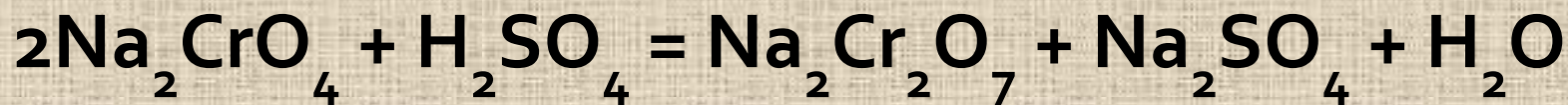


Феррохром применяют для производства легированных сталей.

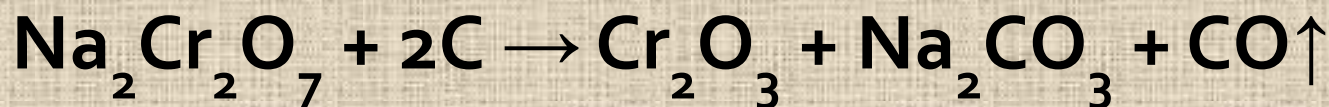
- Чтобы получить чистый хром, реакцию ведут следующим образом:
- а) сплавляют хромит железа с карбонатом натрия (кальцинированная сода) на воздухе:



- б) растворяют хромат натрия и отделяют его от оксида железа;
- в) переводят хромат в дихромат, подкисляя раствор и выкристаллизовывая дихромат



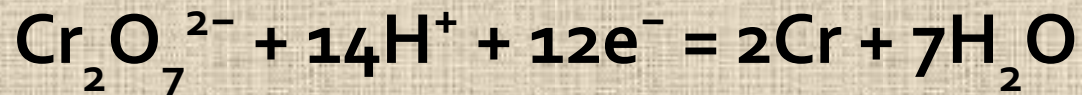
- г) получают чистый оксид хрома восстановлением дихромата углём:



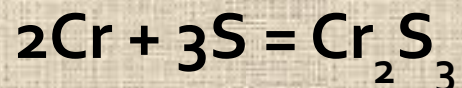
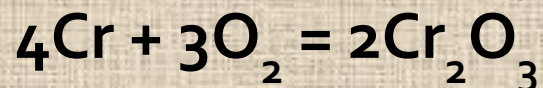
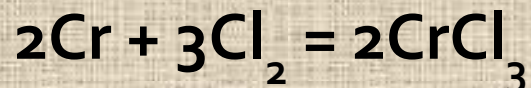
- д) с помощью алюминиотермии получают металлический хром:



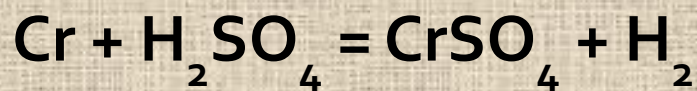
- Электролиз - получают электролитический хром из раствора хромового ангидрида в воде, содержащего добавку серной кислоты. При этом на катодах совершаются в основном 3 процесса:
 - восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного с переходом его в раствор;
 - разряд ионов водорода с выделением газообразного водорода;
 - разряд ионов, содержащих шестивалентный хром с осаждением металлического хрома;



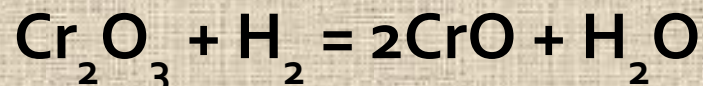
- Характерные степени окисления +2, +3, +6. Химические реакции идут при нагревании, со всеми неметаллами, кроме азота и водорода:



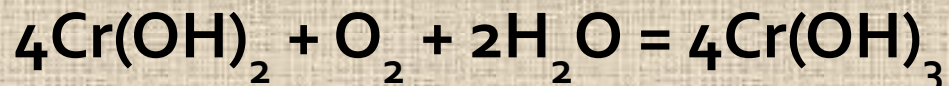
- Растворяется в разбавленных кислотах, в концентрированных - пассивируется:



- С кислородом хром образует оксиды различного состава: CrO - оксид II хрома, твердое аморфное вещество красного цвета, получается восстановлением водородом при нагревании из оксида III хрома:



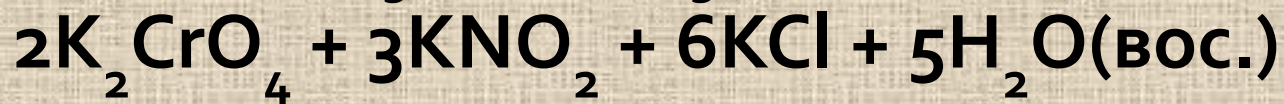
- Соединения Cr⁺² неустойчивы и окисляются на воздухе:



- Cr_2O_3 - аморфный порошок зеленого цвета, получается сжиганием хрома в кислороде, используется как катализатор, краска, входит в состав полировочных паст. Cr_2O_3 - амфотерный оксид, которому соответствует амфотерный гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$, слабое, нерастворимое в воде основание, легко растворимо в кислотах и щелочах:



- Соединения хрома в степени окисления +3 самые устойчивые, обладают окислительными и восстановительными свойствами:

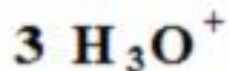
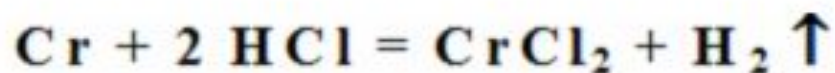


- CrO_3 - хромовый ангидрид, твердое вещество красно-бурого цвета, хорошо растворимое в воде. Получается при взаимодействии хромата калия с концентрированной серной кислотой:



- Этому ангидриду соответствуют две кислоты, H_2CrO_4 - хромовая, соли носят название хроматы - желтого цвета и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - двуххромовая, соли бихроматы - оранжевого цвета. Хроматы и бихроматы сильнейшие окислители.
- Хром используется как легирующая добавка к сталям (нержавеющие), в качестве защитных покрытий на менее благородных металлах. Соединения хрома используются в качестве красок, катализаторов.

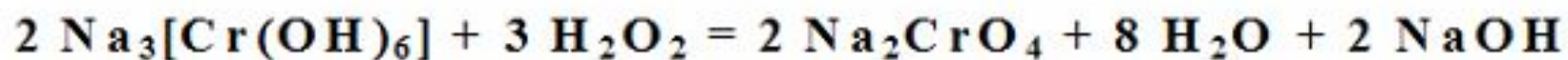
Химия хрома (1)



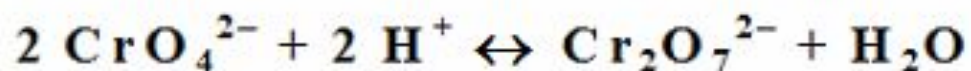
рН осаждения гидроксида хрома из водного раствора

4,0	Начало осаждения из 1 М раствора
4,7	Начало осаждения из 0,01 М раствора
6,8	Практически полное осаждение (концентрация $< 10^{-5}$ М)
9,4	Начало растворения осадка
12-13	Полное растворение осадка

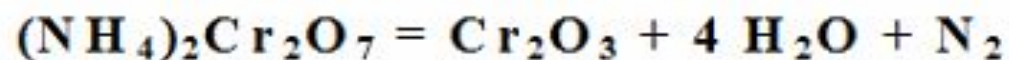
Химия хрома (2)



Равновесие хромат – бихромат зависит от кислотности среды:

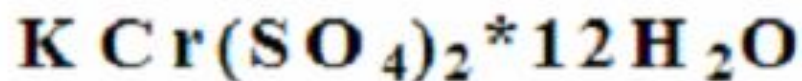
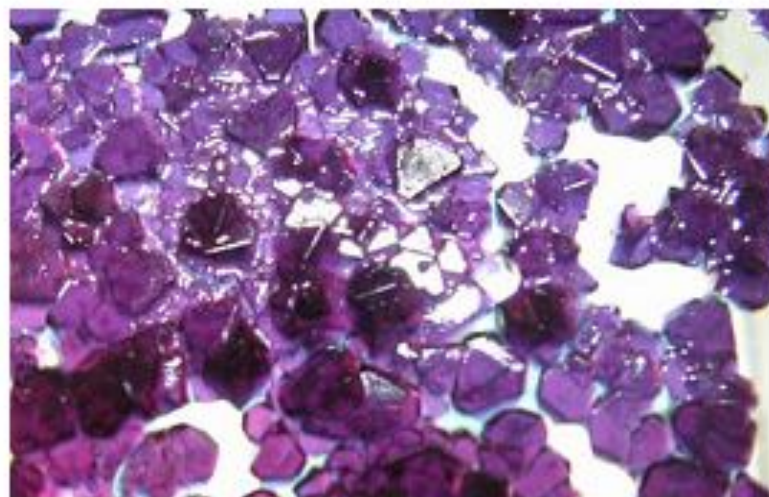


Хром (VI) окислитель:



Применение соединений хрома

	СЕВЕР Сапоги хромовые, МБС, регулируемое голеньше, высота 41 см
	ОМОН Барракуда Ботинки специальные хромовые, ускоренная шнуровка
	НИКА Полуботинки женские хромовые на шнуровке



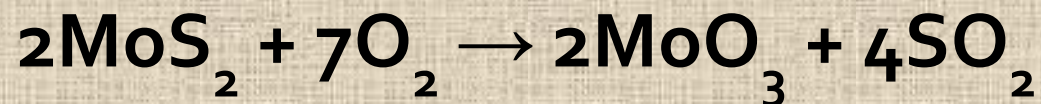
МОЛИБДЕН,

- Открыт в 1778 году шведским химиком Карлом Шееле, который прокаливая молибденовую кислоту, получил оксид MoO_3 . В металлическом состоянии впервые получен П. Гьельмом в 1782 г. восстановлением оксида углём: он получил молибден, загрязненный углеродом и карбидом молибдена. Чистый молибден в 1817 году получил Й. Берцелиус.
- Название происходит от греч. $\mu\omicron\lambda\upsilon\beta\delta\omicron\varsigma$, означающего «свинец». Оно дано из-за внешнего сходства молибденита (MoS_2), минерала из которого впервые удалось выделить оксид молибдена, со свинцовым блеском (PbS). Вплоть до XVIII в. молибдент не отличали от графита и свинцового блеска, эти минералы носили общее название «молибден».

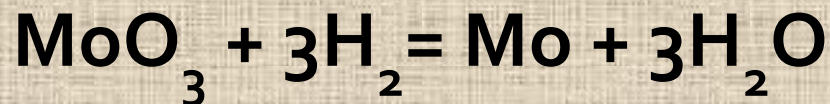
Молибденит - MoS_2



- Промышленное получение молибдена начинается с обогащения руд флотационным методом. Полученный концентрат обжигают до образования оксида MoO_3 :



который подвергают дополнительной очистке. Далее MoO_3 восстанавливают водородом:



- Полученные заготовки обрабатывают давлением (ковка, прокатка, протяжка).

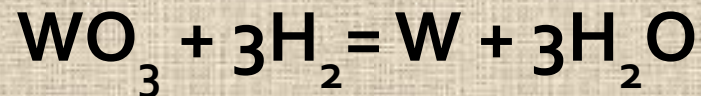
ВОЛЬФРАМ

- Название Wolframium перешло на элемент с минерала вольфрамит, известного ещё в XVI в. под названием «волчья пена» — «Spuma lupi» на латыни, или «Wolf Rahm» по-немецки. Название было связано с тем, что вольфрам, сопровождая оловянные руды, мешал выплавке олова, переводя его в пену шлаков («пожирает олово как волк овцу»).
- В настоящее время в США, Великобритании и Франции для вольфрама используют название «tungsten» (швед. *tung sten* — «тяжелый камень»).

Шеелит - CaWO_4



- Процесс получения вольфрама проходит через стадию выделения триоксида WO_3 из рудных концентратов и последующем восстановлении до металлического порошка водородом при температуре ок. $700\text{ }^\circ\text{C}$.



- Из-за высокой температуры плавления вольфрама для получения компактной формы используются методы порошковой металлургии: полученный порошок прессуют, спекают в атмосфере водорода при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$, затем пропускают через него электрический ток. Металл нагревается до $3000\text{ }^\circ\text{C}$, при этом происходит спекание в монолитный материал. Для последующей очистки и получения монокристаллической формы используется зонная плавка.

- Белые блестящие металлы, на воздухе не окисляются, более пластичны, чем хром. Характеризуются высокими температурами плавления (Mo - 2400°C , W - 3400°C).
- Вольфрам является одним из наиболее тяжелых и самым тугоплавким металлом. При температуре около 1600°C хорошо поддается ковке и может быть вытянут в тонкую нить.
- Содержание молибдена в земной коре $3 \cdot 10^{-4}\%$ по массе. В свободном виде молибден не встречается. Известно около 20 минералов молибдена.
- Вольфрам встречается в природе главным образом в виде окисленных сложных соединений, образованных трехокисью вольфрама WO_3 с оксидами железа и марганца или кальция, а иногда свинца, меди, тория и редкоземельных элементов.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

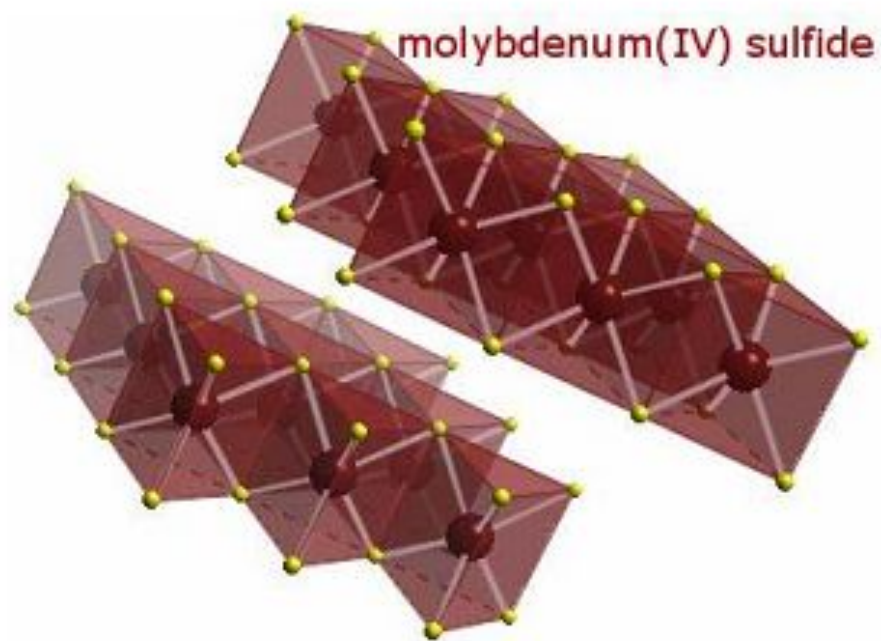
- Наиболее характерная степень окисления +6. Менее активны чем хром, все реакции идут медленно, легко образуются при нагревании только карбиды (WC_2 , MoC).
- В кислотах вольфрам почти нерастворим, кроме смеси азотной и плавиковой кислот. Молибден взаимодействует с концентрированной серной кислотой при нагревании:



- При прокаливании в кислороде металлов или их соединений образуются оксиды MoO_3 и WO_3 , твердые вещества, плохо растворимые в воде, но легко растворимы в щелочах с образованием солей молибденовой и вольфрамовой кислот (H_2MoO_4 - белого цвета, H_2WO_4 - желтого цвета), твердые вещества, при нагревании отщепляющие воду и переходящие в соответствующие оксиды.
- При взаимодействии со фтором образуются гексафториды молибдена и вольфрама (MoF_6 , WF_6), легко летучие жидкости, при взаимодействии с водой образуют оксосоединения типа MeOF_4 , MeO_2F_2 . Гексахлорид известен только для вольфрама - темно-фиолетовое твердое вещество.

- С серой образуются сульфиды состава MeS_3 в виде порошков коричневого или черного цвета. При нагревании на воздухе они окисляются до MeO_3 , при прокаливании без кислорода отщепляют серу и переходят в сульфиды состава MeS_2 .
- В металлическом виде молибден и вольфрам применяются в металлургической промышленности при выплавке высококачественных специальных сортов стали (ружейные и орудийные стволы, броня). Вольфрам используется для производства нитей электроламп, нагревательных обмоток электропечей, антикатодов в электронных лампах, изготовления сверхтвердых сплавов.

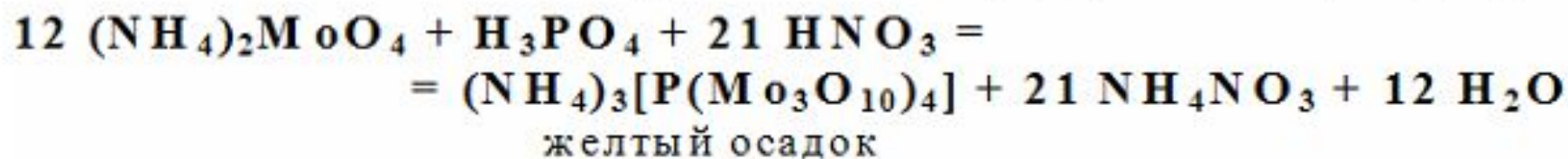
Молибден



Дисульфид молибдена MoS₂

www.webelements.com

Молибдат аммония – реактив на фосфорную кислоту и фосфаты:



Высшие кислородные кислоты хрома, молибдена, вольфрама

	H_2CrO_4 ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	H_2MoO_4	H_2WO_4
K_1	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$
K_2	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
$E^0 \quad \text{Me}^{+6} + 3 e^- = \text{Me}^{+3} \quad (\text{H}^+)$	+1,33 В	0,0 (до Mo^0)	+0,05 (до W^0)

Вольфрам. Лампы накаливания (1)



Вольфрам. Лампы накаливания галогенные (2)



(3000⁰C)



(400-1000⁰C)

