

Воронежский государственный университет инженерных технологий

Металлы побочной подгруппы 6 группы



Выполнила студентка группы х-112

Эйвазова Юлия

Руководитель: к.х.н., доц. НХ и ХТ Перегудов Ю.С.

Кафедра неорганической химии и химической технологии

Общая характеристика.

- Побочную подгруппу VI группы составляют следующие элементы — хром Cr, молибден Mo и вольфрам W.
- Cr $1s^2 | 2s^2 2p^6 | 3s^2 3p^6 3d^5 | 4s^1$ Mo... $4d^5 5s^1$ W ... $4f^{14} 5d^4 6s^2$
- Проявляют максимальную степень окисления +6 и образуют оксиды типа RO₃, кислоты - H₂RO₄. Сила кислот закономерно снижается от хрома к вольфраму. Большинство солей этих кислот в воде малорастворимы, хорошо растворяются только соли щелочных металлов и аммония.
- По физическим и химическим свойствам молибден и вольфрам сходны между собой и несколько отличаются от хрома. Химическая активность металлов в ряду хром — молибден — вольфрам заметно понижается.

- Элементы подгруппы хрома проявляют также степени окисления +5, +4, +3, +2. Но наиболее типичны соединения высшей степени окисления, которые во многом весьма похожи на соответствующие соединения серы. С водородом элементы подгруппы хрома соединений не образуют.
- В обычных условиях весьма устойчивы к воздействию воздуха и воды. При нагревании взаимодействуют с кислородом, галогенами, азотом, фосфором, углем, кремнием и др. Известны их многочисленные сплавы с другими металлами. Сплавы и сами металлы — весьма ценные материалы современной техники.

24

Хром

Cr

51,996

 $3d^54s^1$

Хром.

- В 1766 году петербургский профессор химии И. Г. Леман описал новый минерал, найденный на Урале. Обработывая камень соляной кислотой, Леман получил изумрудно-зеленый раствор, а в образовавшемся белом осадке обнаружил свинец.
- Образец этого минерала был в конце XVIII века привезен Палласом в Париж. Им заинтересовался известный французский химик Л. Н. Воклен. В 1796 году он подверг минерал химическому анализу.
- Один из друзей Воклена предложил ему назвать элемент хромом. Свое название хром получил от греческого слова «хрома» — краска за то, что все соединения хрома имеют яркие окраски.

Физические свойства.

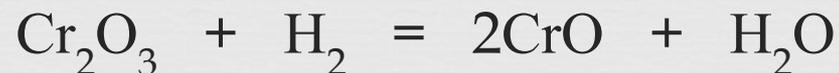
- Хром — серовато-белый блестящий металл по внешнему виду похож на сталь. Из металлов он самый твердый, его плотность 7,19 г/см³, т. пл. 1855 °С. Природный хром состоит из смеси пяти изотопов с массовыми числами 50, 52, 53, 54 и 56. Радиоактивные изотопы получены искусственно.
- Хром обладает всеми характерными свойствами металлов — хорошо проводит тепло, почти не оказывает сопротивления электрическому току, имеет присущий большинству металлов блеск. При температуре около 37° С многие его физические свойства резко, скачкообразно меняются.

Химические свойства.

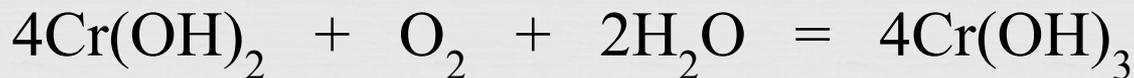
- Как и у алюминия, на поверхности хрома образуется оксидная пленка Cr_2O_3 . Поэтому хром в разбавленных серной и соляной кислотах начинает растворяться не сразу, а после растворения оксидной пленки. Хром растворяется в разбавленных кислотах, в концентрированных – пассивируется:



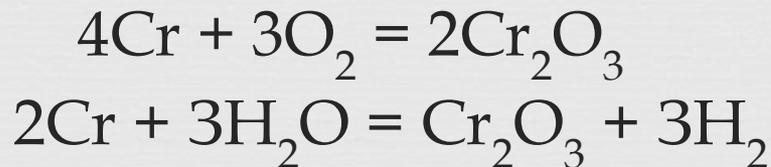
- С кислородом хром образует оксиды различного состава: CrO – оксид II хрома, твердое аморфное вещество красного цвета, получается восстановлением водородом при нагревании из оксида III хрома:



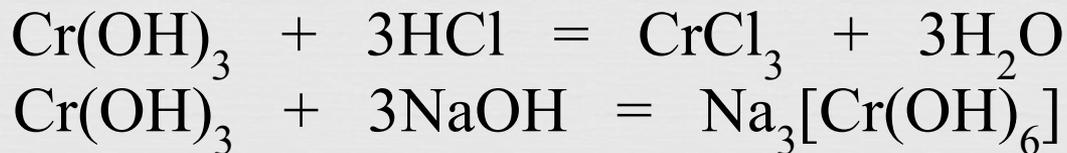
- ❖ Соединения Cr^{+2} неустойчивы и окисляются на воздухе:



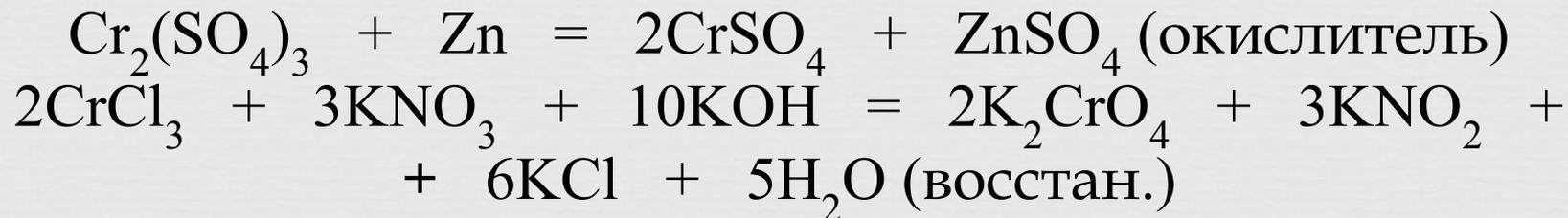
- ❖ При высокой температуре хром горит в кислороде, образуя оксид Cr_2O_3 . Раскаленный хром реагирует с парами воды:



- ❖ Cr_2O_3 - аморфный порошок зеленого цвета, получается сжиганием хрома в кислороде, 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:

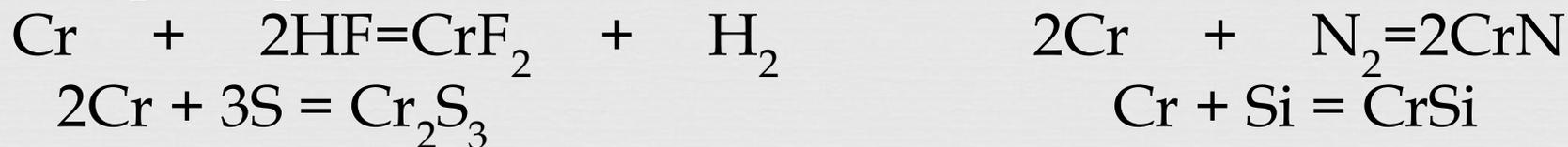


Этому ангидриду соответствуют две кислоты, H_2CrO_4 – хромовая, соли носят название хроматы – желтого цвета и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – двуххромовая, соли бихроматы – оранжевого цвета. Хроматы и бихроматы сильнейшие окислители.

- ❖ С возрастанием степени окисления основные свойства гидроксидов ослабляются, а кислотные усиливаются.

- ❖ Металлический хром при нагревании реагирует также с галогенами, галогеноводородами, серой, азотом, фосфором, углем, кремнием и бором.

Например:

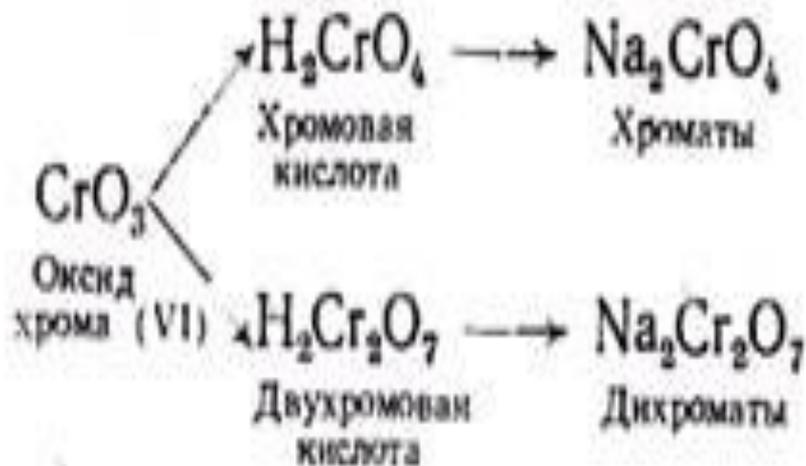
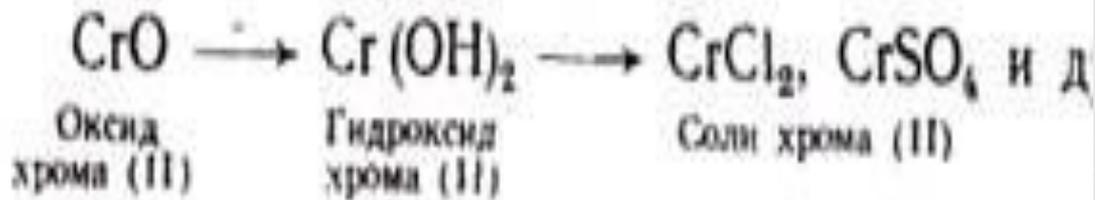


- ❖ При одинаковых значениях степени окисления и близких значениях ионного радиуса химические свойства гидроксидов элементов оказываются сходными.

Это мы и наблюдаем на гидроксидах хрома, учитывая близость ионного радиуса ионов Cr^{2+} и

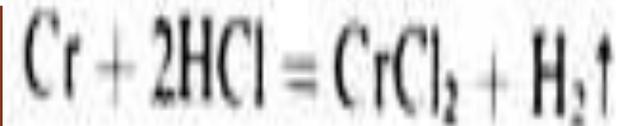
| | | |
|---------------------------------------|--|-------------------------------------|
| $\text{Cr}(\text{OH})_2$ Основание | $\text{Cr}(\text{OH})_3$ Амфотерный гидроксид | H_2CrO_4 Кислота |
| $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Основание | $\text{Al}(\text{OH})_3$ Амфотерный гидроксид | H_2SO_4 Кислота |

Гидроксиды хрома
Гидроксиды
элементов III
периода



Познакомимся с важнейшими из этих соединений.

При растворении хрома в кислотах получаются соли, в которых хром двухвалентен,



Соединения двухвалентного хрома сходны по составу и свойствам с соединениями магния; гидроксид хрома (II) является основанием.

Применение.

- Хром широко используется, как добавочный материал к металлам, для получения высококачественной стали, подшипников и др. данный процесс называется хромированием.
- Хромиты широко используют в огнеупорной промышленности.
- Химики используют хромиты для получения бихроматов калия и натрия, а также хромовых квасцов, которые применяются для дубления кожи, придающего ей красивый блеск и прочность. Такую кожу называют «хромом», а сапоги из нее «хромовыми».
- Хром принимает деятельное участие в производстве красителей для стекольной, керамической,

❖ Недавно оксид хрома приобрел еще одну интересную «специальность»: в США изготовлена экспериментальная магнитофонная пленка, рабочий слой которой содержит не частицы оксида железа, как обычно, а частицы оксида хрома. Замена оказалась удачной — качество звучания резко улучшилось, пленка стала надежнее в работе. Новинкой в первую очередь предполагается обеспечить блоки магнитной памяти электронно-вычислительных машин.

❖ Научились наносить хромовую «броню» на изделия из пластмасс. Подвергнутый испытаниям широко известный полимер — полистирол, «одетый» в хром, стал прочнее, для него оказались менее страшными такие известные «враги» конструкционных материалов, как истирание, изгиб, удар. Само собой разумеется, возрос срок службы деталей.



Вольфрам

и

Молибден.

Вольфрам.

4

Вольфрам

W

183,84

$4f^{14}5d^46s^2$

- ❖ Вольфра́м — твёрдый серый переходный металл. Главное применение — как основа тугоплавких материалов в металлургии. Самый тугоплавкий, при стандартных условиях химически стоек.
- ❖ Название Wolframium перешло на элемент с минерала вольфрамит, известного ещё в XVI в. под названием «волчья пена». Название было связано с тем, что вольфрам, сопровождая оловянные руды, мешал выплавке олова, переводя его в пену шлаков («пожирает олово как волк овцу»).
- ❖ В 1781 знаменитый шведский химик Шееле, обрабатывая азотной кислотой минерал шеелит, получил желтый «тяжелый камень».

Физические свойства.

□ Вольфрам — светло-серый металл, имеющий самые высокие доказанные температуры плавления и кипения.

Атомная масса 183,84 а. е. м.
(молярная масса) (г/моль)

Электронная конфигурация [Xe] 4f¹⁴ 5d⁴ 6s²

Электроотрицательность 2.3 (шкала Полинга)

Электродный потенциал W ← W³⁺ 0,11 В
W ← W⁶⁺ 0,68 В

Степени окисления 6, 5, 4, 3, 2, 0

Энергия ионизации 769,7 (7,98)

Теплопроводность (300 К)
173 Вт/(м·К)



Плотность (при н. у.) 19300 кг/м³ 19,3 г/см³

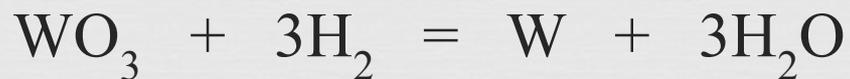
Температура плавления 3422 °С, 3695 К

Температура кипения 5555 °С, 5828 К

Структура решётки кубическая
объёмноцентрирована
я

Получение.

- Процесс получения вольфрама проходит через подстадию выделения триоксида WO_3 из рудных концентратов и последующем восстановлении до металлического порошка водородом при температуре около $700\text{ }^\circ\text{C}$. Из-за высокой температуры плавления вольфрама для получения компактной формы используются методы порошковой металлургии: полученный порошок прессуют, спекают в атмосфере водорода при температуре $1200\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$, затем пропускают через него электрический ток.



Нахождение в природе.

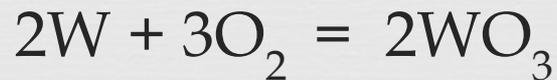
- Кларк вольфрама земной коры составляет (по Виноградову) 1,3 г/т. Его среднее содержание в горных породах, г/т: ультраосновных — 0,1, основных — 0,7, средних — 1,2, кислых — 1,9.
- Вольфрам встречается в природе главным образом в виде окисленных сложных соединений, образованных триоксидом вольфрама WO_3 с оксидами железа и марганца или кальция, а иногда свинца, меди, тория и редкоземельных элементов. Промышленное значение имеют вольфрамит (вольфрамат железа и марганца $nFeWO_4 * mMnWO_4$ — соответственно, ферберит и гюбнерит) и шеелит (вольфрамат кальция $CaWO_4$).

Химические свойства.

- Наиболее характерная степень окисления +6. Менее активен чем хром, все реакции идут медленно, легко образуется при нагревании только карбид (WC_2).
- В кислотах вольфрам почти нерастворим, кроме смеси азотной и плавиковой кислот.



- При прокаливании в кислороде W или его соединений образуется WO_3 . Это 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). Данные кислоты - твердые вещества, при нагревании отщепляют воду и переходят в соответствующие оксиды.



❖ При взаимодействии оксида вольфрама с металлическим натрием образуется нестехиометрический вольфрамат натрия, носящий название «вольфрамовая бронза»:

$$\text{WO}_3 + x\text{Na} = \text{Na}_x\text{WO}_3$$

❖ Высший хлорид вольфрама WCl_6 образуется при взаимодействии оксида вольфрама с хлором или тетрахлоридом углерода. Он отличается от других соединений вольфрама низкой температурой кипения (347°C). По своей химической природе хлорид является хлорангидридом вольфрамовой кислоты, поэтому при взаимодействии с водой образуются неполные хлорангидриды, при взаимодействии со щелочами – соли. В результате восстановления хлорида вольфрама алюминием в присутствии монооксида углерода образуется карбонил вольфрама:



Применение.

□ **Металлический вольфрам:**

1. Тугоплавкость и пластичность вольфрама делают его незаменимым для нитей накаливания в осветительных приборах, в кинескопах и других вакуумных трубках.
2. Благодаря высокой плотности вольфрам используется для противовесов, бронебойных сердечников подкалиберных и стреловидных оперенных снарядов артиллерийских орудий, сердечников бронебойных пуль и сверхскоростных роторов гироскопов для стабилизации полёта баллистических ракет.
3. Сплавы вольфрама, отличаются жаропрочностью, кислотостойкостью, твердостью и устойчивостью к истиранию. Из них изготавливают хирургические инструменты, танковую броню, оболочки торпед и снарядов, наиболее важные детали самолетов и двигателей, контейнеры для хранения радиоактивных веществ. Вольфрам — важный компонент лучших марок инструментальных сталей.

4. Вольфрам используют в качестве электродов для аргонодуговой сварки.

5. Вольфрам применяется в высокотемпературных вакуумных печах сопротивления в качестве нагревательных элементов. Сплав вольфрама и рения применяется в таких печах в качестве термопары.

Соединения вольфрама:

1. Для механической обработки металлов и неметаллических конструкционных материалов в машиностроении (точение, фрезерование, строгание, долбление), бурения скважин, в горнодобывающей промышленности широко используются твёрдые сплавы и композитные материалы на основе карбида вольфрама. Широко используется в качестве легирующего элемента в сталях и сплавах на основе железа.

2. Сульфид вольфрама WS_2 применяется как высокотемпературная (до $500\text{ }^\circ\text{C}$) смазка.

3. Трехокись вольфрама применяется для производства твердого электролита высокотемпературных топливных элементов.

4. Соединения вольфрама применяются как катализаторы и пигменты.

5. Монокристаллы вольфраматов используются как сцинтилляционные детекторы рентгеновского излучения и других ионизирующих излучений в ядерной физике и ядерной медицине.

6. Дителлурид вольфрама WTe_2 применяется для преобразования тепловой энергии в электрическую (термо-ЭДС около 57 мкВ/К).

7. Оксид вольфрама(VI) — промежуточный продукт в производстве

Молибден.

42 Молибден

Mo

95,94

$4d^5 5s^1$

- ❖ Молибден — (лат. *Molybdenum*), ковкий переходный металл серебристо-белого цвета. Главное применение находит в металлургии.
- ❖ 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, загрязнённый углеродом и карбидом молибдена. Чистый молибден в 1817 году получил Й. Берцелиус.
- ❖ Название происходит от греч. $\mu\omicron\lambda\nu\beta\delta\omicron\varsigma$, 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. молибденит не отличали от графита и свинцового

Физические свойства.

Термодинамические свойства простого вещества

| | |
|------------------------------|---------------------------------|
| <u>Плотность</u> (при н. у.) | 10,22 г/см ³ |
| <u>Температура плавления</u> | 2890 К |
| <u>Температура кипения</u> | 4885 К |
| <u>Теплота плавления</u> | 28 кДж/моль |
| <u>Молярная теплоёмкость</u> | 23,93 ^{Дж} Дж/(К·моль) |
| <u>Молярный объём</u> | 9,4 см ³ /моль |
| <u>Теплопроводность</u> | (300 К) 138 Вт/(м·К) |

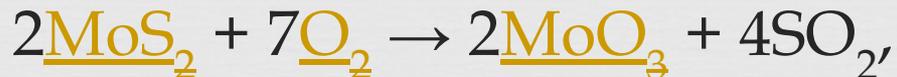
| | |
|---|----------------------------|
| <u>Электроотрицательность</u> | 2,16 (шкала Полинга) |
| <u>Электродный потенциал</u> | -0,2 |
| <u>Степени окисления</u> | 6, 5, 4, 3, 2 |
| <u>Энергия ионизации</u> (первый электрон) | 684,8 (7,10) кДж/моль (эВ) |

Кристаллическая решётка простого вещества

| | |
|--------------------------|-------------------------------------|
| <u>Структура решётки</u> | кубическая объёмноцентрированная |
| <u>Параметры решётки</u> | 3,147 Å |
| <u>Температура Дебая</u> | 450 К |

Получение.

- 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).

Нахождение в природе.

- Содержание в земной коре $3 \cdot 10^{-4}\%$ по массе. В свободном виде молибден не встречается. Концентрация молибдена в породах повышается по мере увеличения SiO_2 . Молибден находится также в морской и речной воде, в золе растений, в углях и нефти. Содержание молибдена в морской воде колеблется от 8,9 до 12,2 мкг/л. Основная масса Мо заключена в полевых шпатах и меньше в кварце. Молибден в породах находится в следующих формах: молибдатной и сульфидной в виде микроскопических и субмикроскопических выделений, изоморфной и рассеянной. Молибден обладает большим сродством с серой, чем с кислородом, и в рудных телах образуется сульфид четырёхвалентного молибдена — молибденит. В поверхностных условиях образуются преимущественно кислородные соединения Mo^{6+} .
- Известно около 20 минералов молибдена. Важнейшие из них: молибденит MoS_2 (60 % Мо), повеллит CaMoO_4 (48 % Мо), молибдит $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (60 % Мо) и вульфенит PbMoO_4 .

Химические свойства.

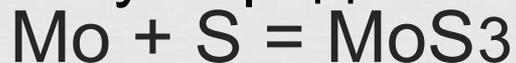
□ Наиболее характерная степень окисления +6. Менее активен чем хром, все реакции идут медленно, легко образуется при нагревании только карбид (MoC).



□ Молибден взаимодействует с концентрированной серной кислотой при нагревании:



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 .



❖ При прокаливании в кислороде металл или его соединения образуется оксид MoO_3 , это твердое вещество, плохо растворимое в воде, но легко растворимое в щелочах с образованием солей молибденовой кислоты (H_2MoO_4 – белого цвета). Данная кислота – твердое вещество, при нагревании отщепляет воду и переходит в соответствующие оксиды.



❖ При взаимодействии с фтором образуется гексафторид молибдена (MoF_6), легко летучая жидкость, при взаимодействии с водой образующее оксосоединение типа MeOF_4 , MeO_2F_2 .

Применение.

- Молибден используется для легирования сталей, как компонент жаропрочных и коррозионностойких сплавов. Молибденовая проволока (лента) служит для изготовления высокотемпературных печей, вводов электрического тока в лампочках. Соединения молибдена — сульфид, оксиды, молибдаты — являются катализаторами, пигментами красителей, компонентами глазурей. Гексафторид молибдена применяется при нанесении металлического Мо на различные материалы, MoS₂ используется как твердая высокотемпературная смазка. Мо входит в состав микроудобрений.
- Молибден-99 используется для получения [технеция-99](#), который используется в медицине при диагностике онкологических и некоторых других заболеваний.

□ Чистый монокристаллический молибден используется для производства зеркал для мощных газодинамических лазеров. Теллурид Мо является хорошим термоэлектрическим материалом для производства термоэлектродгенераторов. Молибденовый ангидрид широко применяется в качестве положительного электрода в литиевых источниках тока.

□ Дисилицид молибдена применяется в качестве нагревателей в печах с окислительной атмосферой, работающих до 1800 °С.

Биологическая роль.

- Физиологическое значение молибдена для организма животных и человека было впервые показано в 1953 г, с открытием влияния этого элемента на активность фермента ксантиноксидазы. Молибден делает более эффективной работу антиокислителей, в том числе витамина С. Важный компонент системы тканевого дыхания. Усиливает синтез аминокислот, улучшает накопление азота. Молибден входит в состав ряда ферментов, выполняющих важные физиологические функции. Молибденоэнзимы катализируют гидроксилирование различных субстратов. Альдегидоксидаза окисляет и нейтрализует различные пиримидины, пурины, птеридины.
- При недостатке молибдена страдают анаболические процессы, наблюдается ослабление иммунной системы. Тиомолибдат аммония (растворимая соль молибдена),

Конец!!!

