

Элементы 6й группы

# Подгруппа хрома

3    4    5    6    7    8    9    10    11    12

Sc	Ti	V	<b>Cr</b>	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	<b>Mo</b>	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	<b>W</b>	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Cr – хром, Mo – молибден, W – вольфрам

# Свойства элементов

	Cr	Mo	W
Ат. №	24	42	74
Эл. Конф.	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$4f^{14} 5d^4 6s^2$
R(ат.), пм	127	139	140
$I_1$ , эВ	6.77	7.10	7.98
$I_2$ , эВ	15.50	16.15	17.70
$I_6$ , эВ	90.6	68.0	60.9
$\chi$ (A-R)	1.56	1.30	1.40
C.O.	2,3,(4),(5),6	2,3,4,5,6	(2),(3),(4),5,6

# Свойства элементов

Cr

Mo

W

Ат. №

Эл. Конф.

R(ат.), г

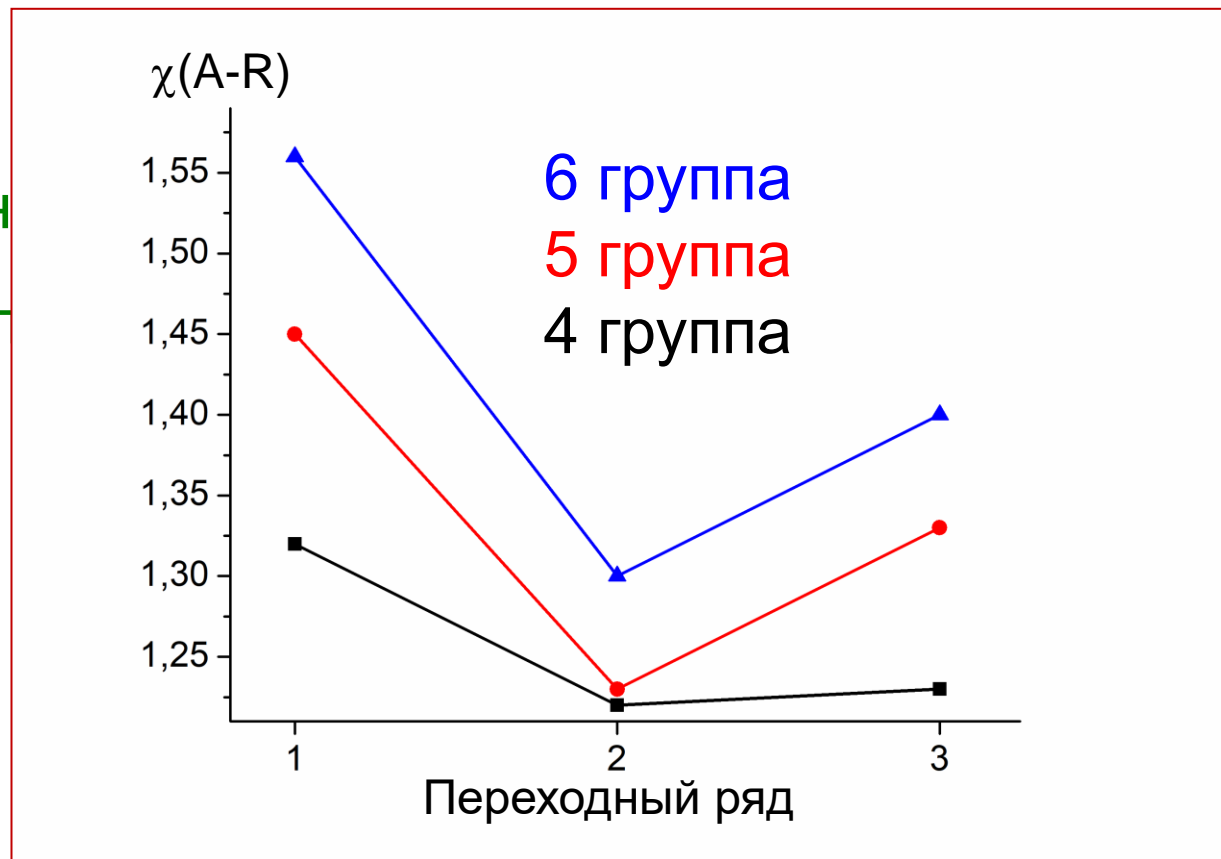
$I_1$ , эВ

$I_2$ , эВ

$I_6$ , эВ

$\chi(A-R)$

С.О.



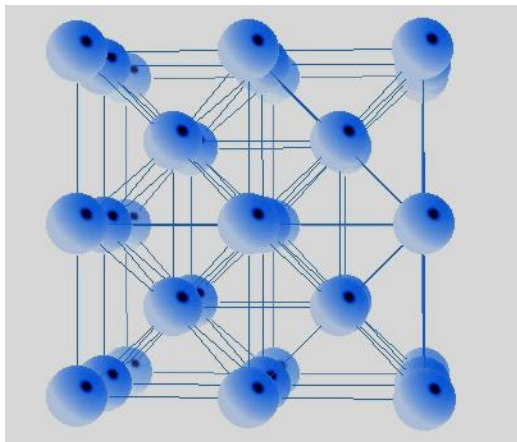
2,3,(4),(5),6

2,3,4,5,6

(2),(3),(4),5,6

# Свойства металлов

	Cr	Mo	W
Т.пл., °С	1860	2620	3410
Т.кип., °С	2680	4630	5700
$\Delta_v H^0$ , кДж/моль	348.8	594.1	799.1
$d$ , г/см <sup>3</sup>	7.23	10.22	19.30
$E^0(M^{3+}/M^0)$ , В	-0.74	-0.20	-0.11

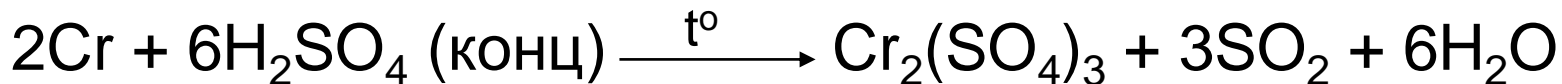
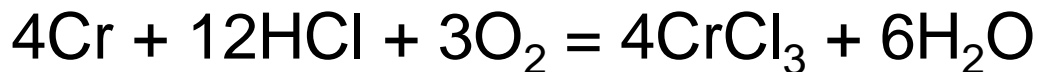
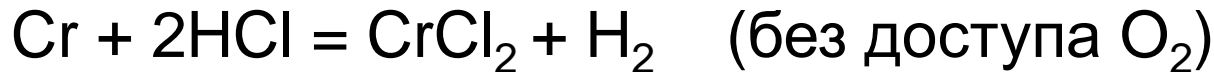


Структурный тип  $\alpha$ -Fe  
решетка кубическая  
объемоцентрированная

# Химические свойства Cr

1. Пассивируется концентрированными  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и царской водкой при н.у.

2. Растворяется в кислотах-неокислителях и кислотах-окислителях



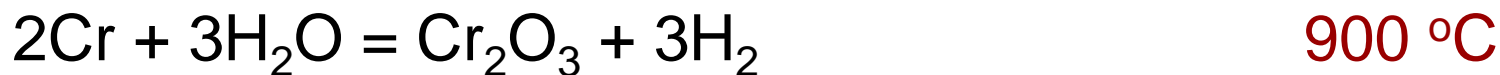
3. Не растворяется в щелочах

# Химические свойства Cr

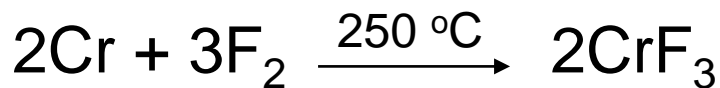
4. Окисляется в щелочном расплаве



5. Окисляется парами воды



6. Реагирует с галогенами, образуя  $\text{CrX}_3$  (всегда  $\text{Cr}^{3+}$ )

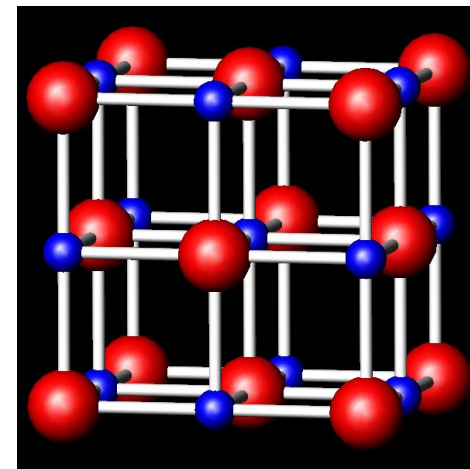
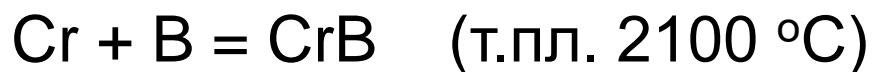
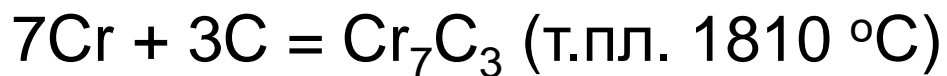
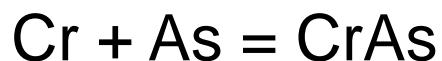
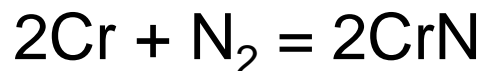
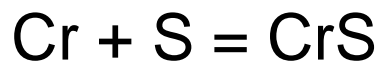


7. Реагирует с кислородом при нагревании



# Химические свойства Cr

8. Реагирует со многими неметаллами при нагревании



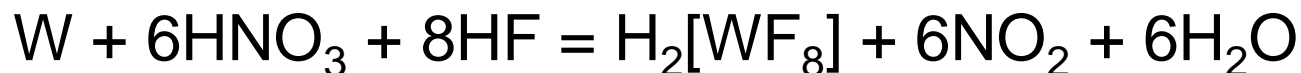
CrN



# Химические свойства Mo, W

1. Не растворяются в кислотах-неокислителях

2. Окисляются в кислой среде:



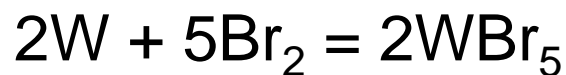
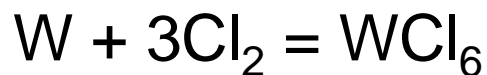
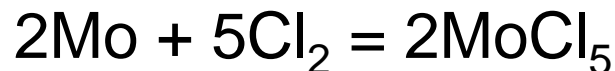
3. Окисляются в щелочных расплавах



4. Окисляются кислородом при нагревании



5. Реагируют с галогенами



# Получение Cr

Хром –

средний по распространенности элемент (0.012 мас.%)

основные минералы:  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  хромистый железняк ( $\text{Cr}^{3+}$ )

$\text{PbCrO}_4$  крокоит ( $\text{Cr}^{6+}$ )



*хромит*



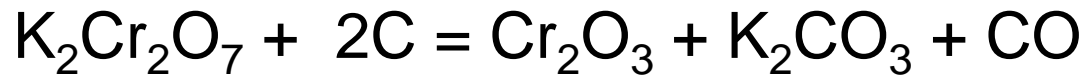
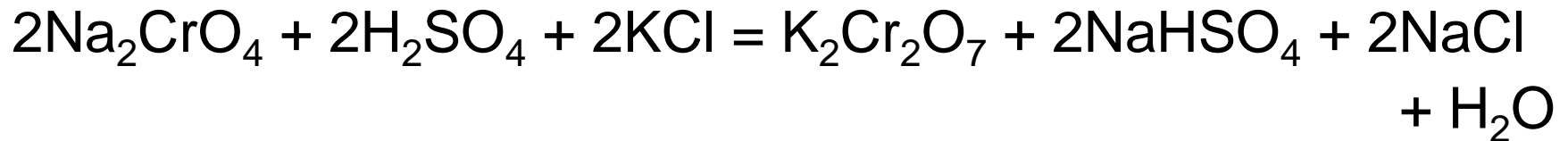
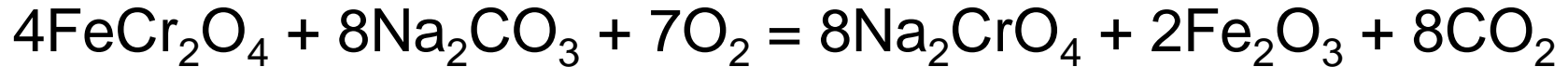
*крокоит*

Получение феррохрома

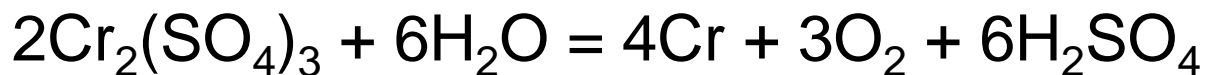
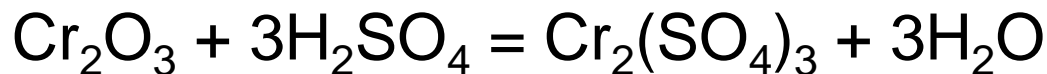


# Получение Cr

## Получение технического хрома



## Получение чистого хрома

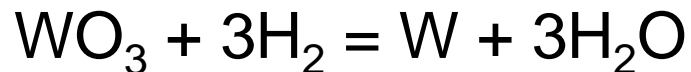
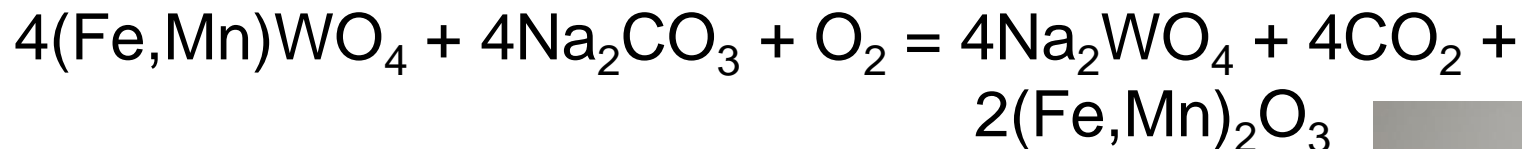


электролиз раствора

# Получение Mo, W

Редкие элементы: по  $\sim 10^{-3}$  мас. % в земной коре

**Минералы:**  $\text{MoS}_2$  молибденит *сульфид*  
 $\text{CaWO}_4$  шеелит *оксиды*  
 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$  вольфрамит *оксиды*



# Применение Cr

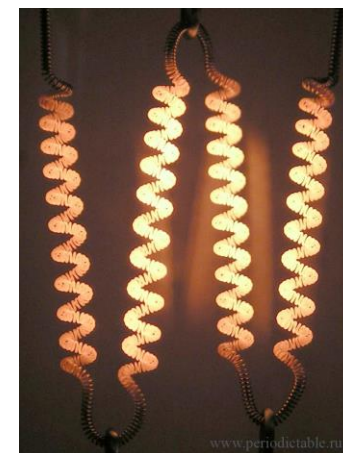
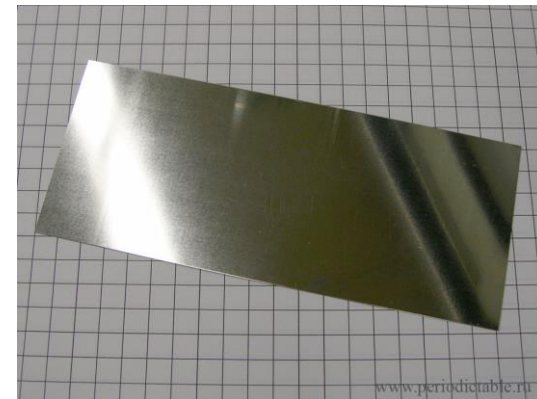
Ежегодное производство хрома в мире ~ 7.5 млн. тонн

1. Нержавеющие стали
2. Декоративные покрытия
3. Зеркала, прожекторы
4. Нагреватели (нихром)
5. Абразивы ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )
6. Пигменты (зеленый  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , желтый  $\text{PbCrO}_4$ )
7. Ингибиторы коррозии ( $\text{MgCrO}_4$ ,  $\text{CaCr}_2\text{O}_7$ )
8. Катализаторы (на основе  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

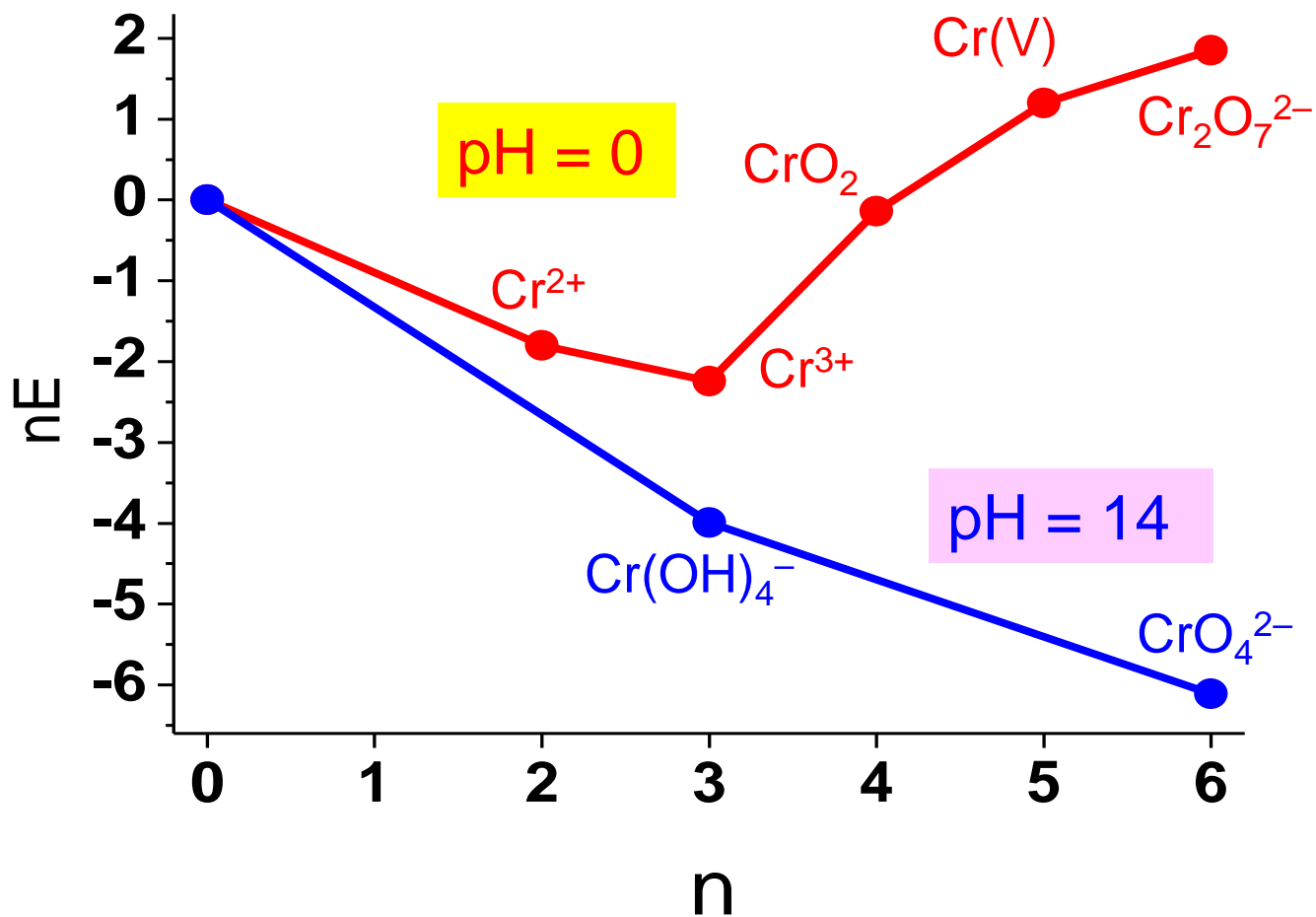


# Применение Mo, W

- для производства жаропрочных сплавов
- в радиотехнике и электронике
- в авиапромышленности
- для производства сверхтвердых сплавов
- в химической промышленности
- для измерения высоких (>2500 K) температур
- MoO<sub>3</sub> в качестве катализатора
- MoS<sub>2</sub> в качестве твердой смазки



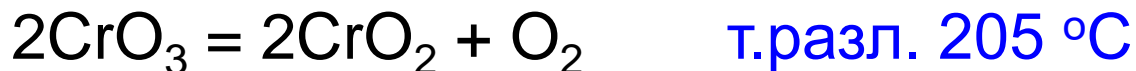
# Диаграмма Фроста для Cr



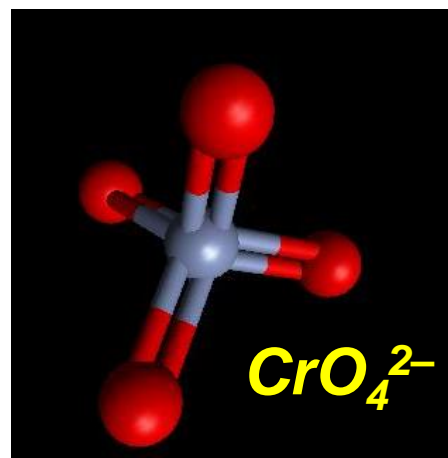
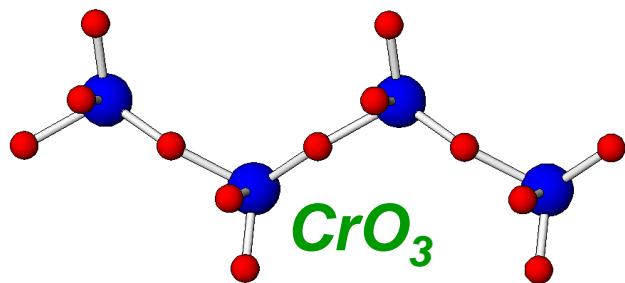
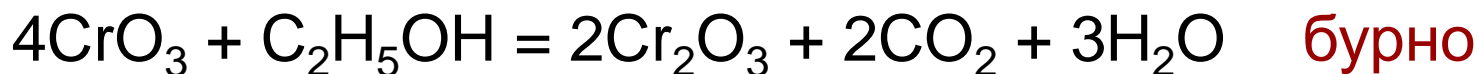
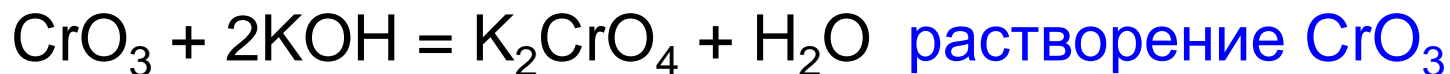
# Соединения Cr(VI)

## 1. Триоксид хрома $\text{CrO}_3$

красные кристаллы, т.пл.  $197\text{ }^\circ\text{C}$



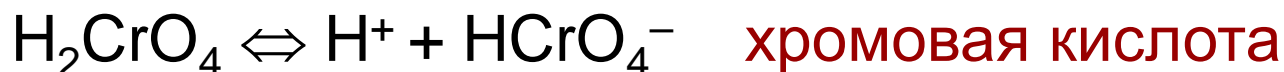
ангидрид хромовой кислоты



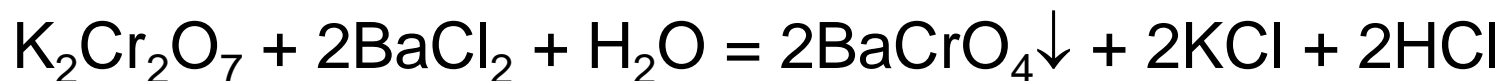
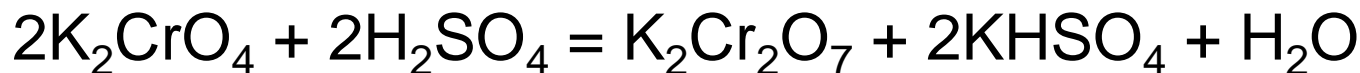


# Соединения Cr(VI)

## 2. Хромовые кислоты



сильная кислота  $\text{pK}_{a1} = -0.61$ ,  $\text{pK}_{a2} = 6.49$

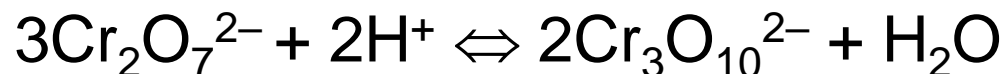


# Соединения Cr(VI)

## 3. Полимеризация хроматов



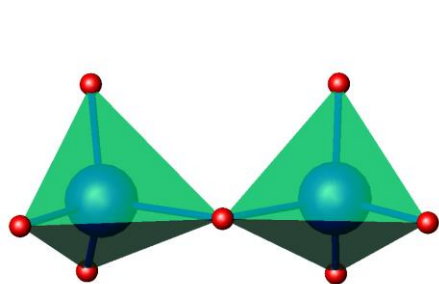
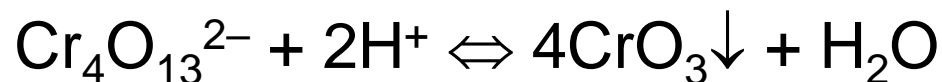
оранжевый



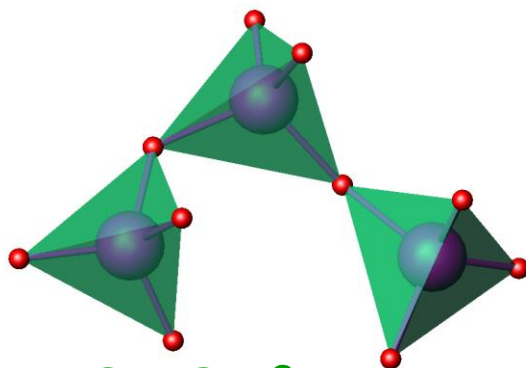
красный



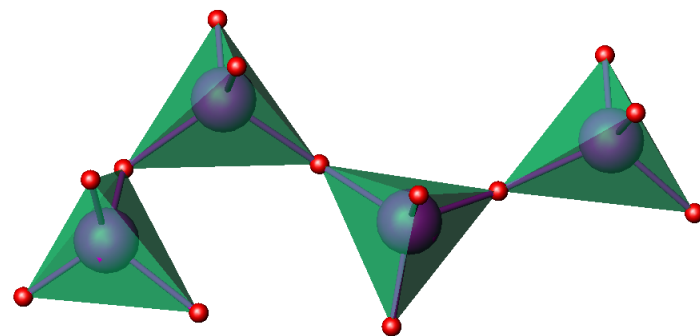
красно-коричневый



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



$\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$



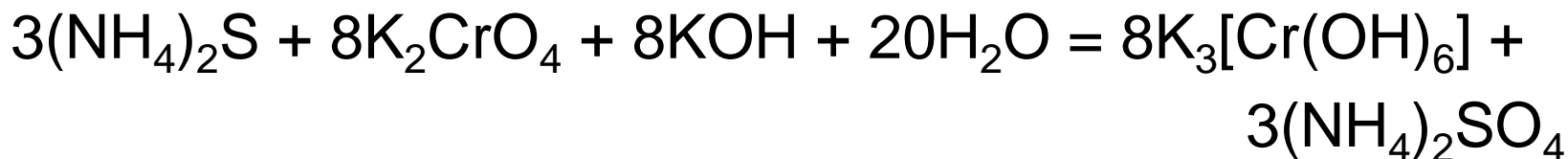
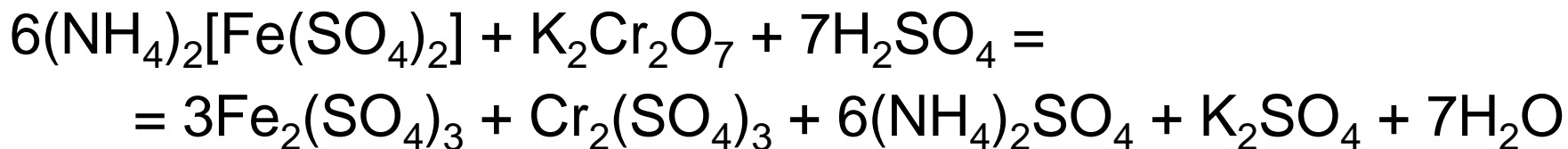
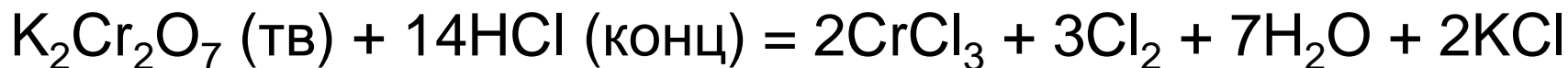
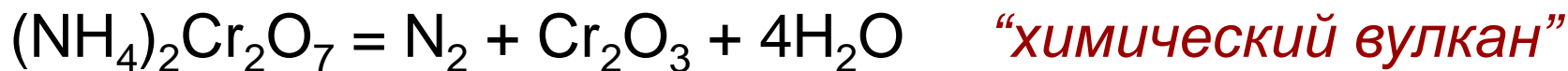
$\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$

всегда к.ч. ( $\text{Cr}^{6+}$ ) = 4

$r(\text{Cr}^{6+}) < r(\text{V}^{5+})$

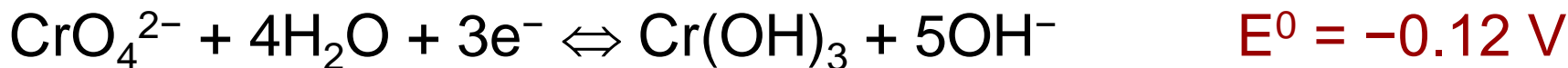
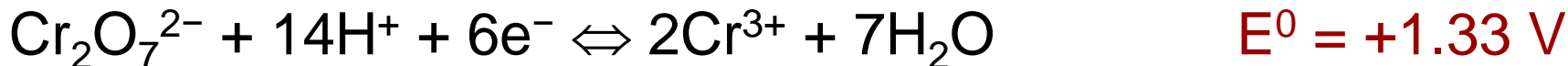
# Соединения Cr(VI)

## 4. Окислительные свойства хроматов



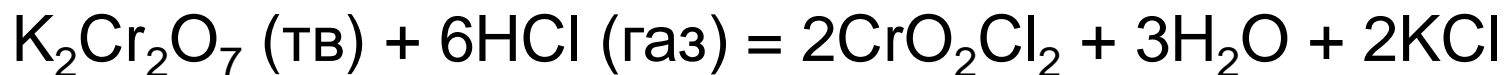
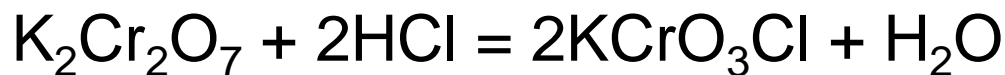
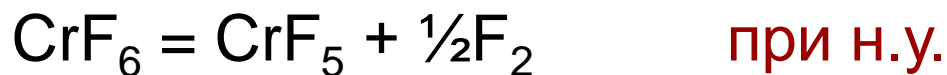
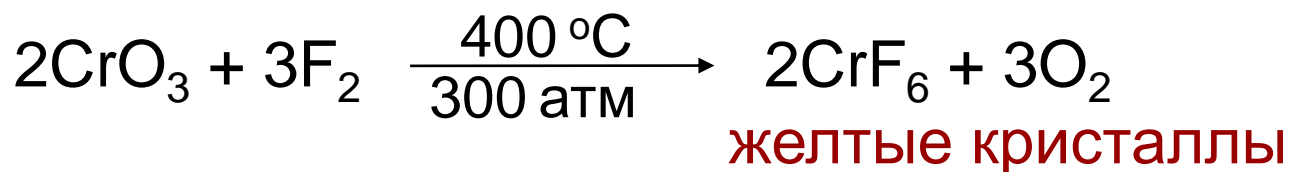
сильные окислители в кислой среде,

очень слабые – в щелочной

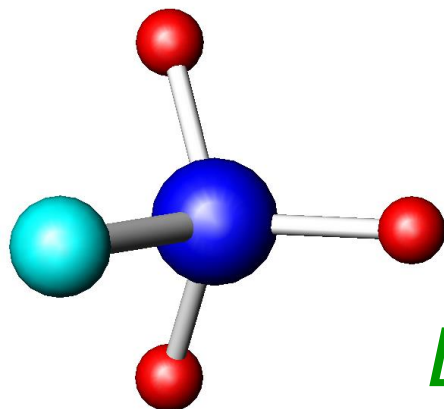


# Соединения Cr(VI)

## 5. Галоген-производные



*хромил хлорид*



# Соединения Cr(V,IV)

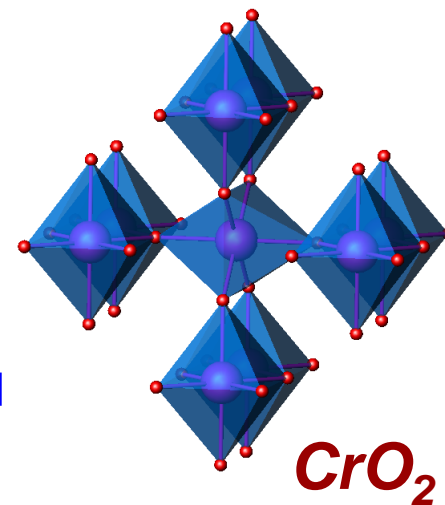
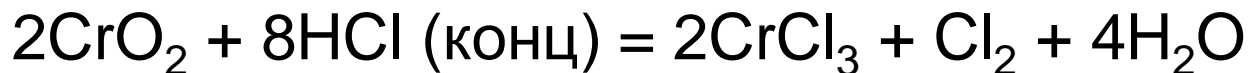
## 1. Галогениды

$\text{CrF}_5$ ,  $\text{CrF}_4$ ,  $\text{CrCl}_4$ ,  $\text{CrBr}_4$  только фториды устойчивы



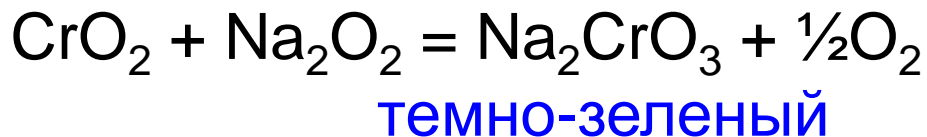
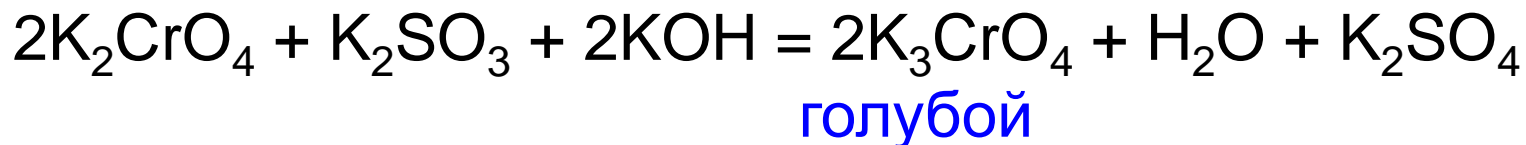
## 2. Оксид $\text{CrO}_2$

черный, т.разл.  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , нерастворим



# Соединения Cr(V,IV)

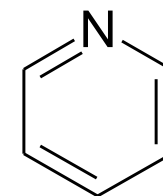
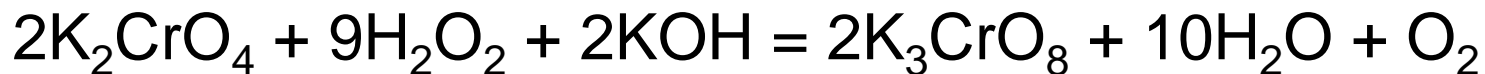
## 3. Хроматы (V) и (IV)



Хроматы (IV) и (V) очень сильные окислители!

# Соединения Cr(V,IV)

## 4. Пероксиды

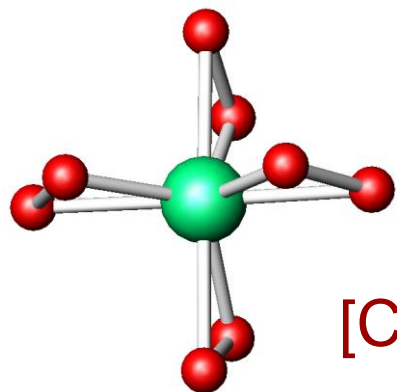


пиридин, *py*

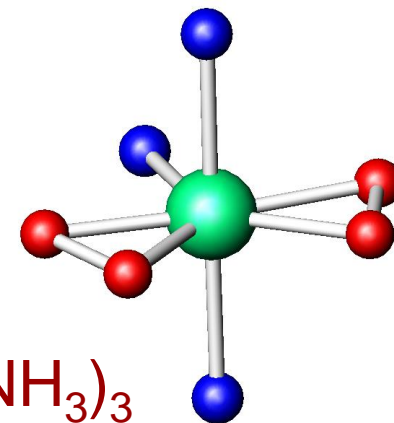
$\text{K}_3\text{CrO}_8$ :  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$  коричневый, Cr(V)

$\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3$  зеленый, Cr(IV)

$\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{py})$  синий, Cr(VI)



$[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$



$\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3$

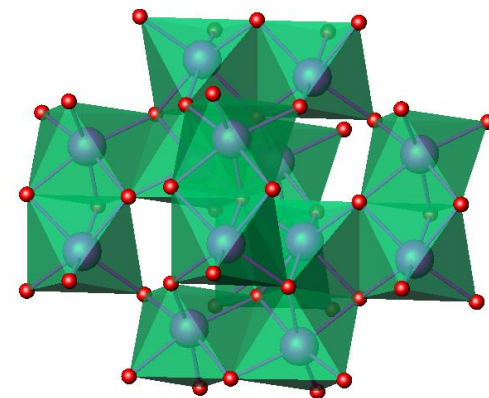
# Соединения Cr(III)

## 1. Оксид

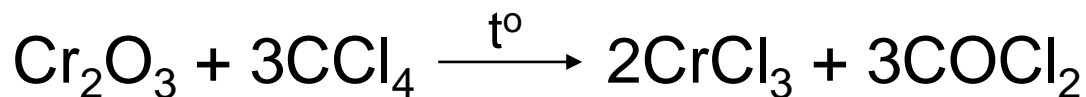
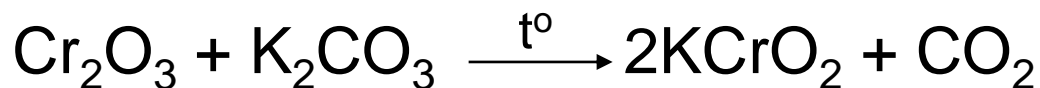
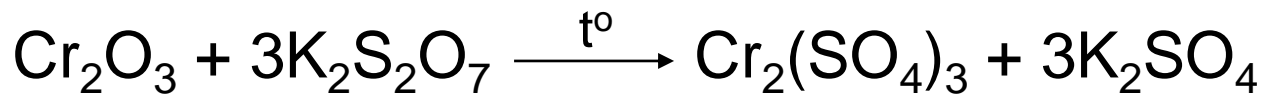
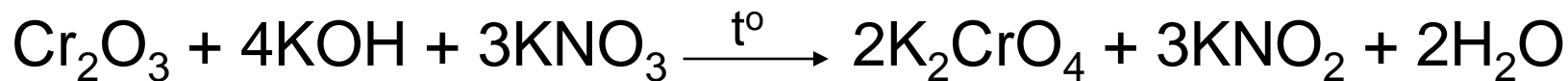
$\text{Cr}_2\text{O}_3$  зеленый

т.пл. 2275 °С, структура корунда

очень твердый, химически инертный



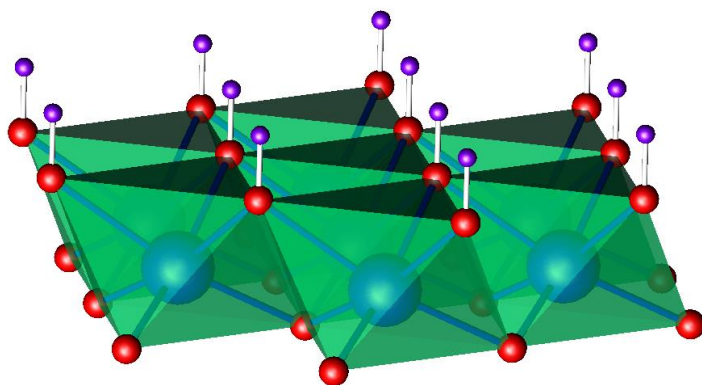
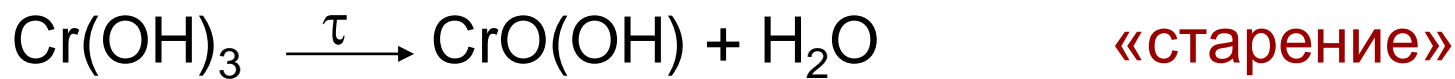
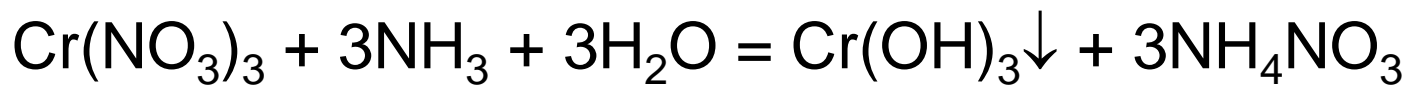
$\text{Cr}_2\text{O}_3$





# Соединения Cr(III)

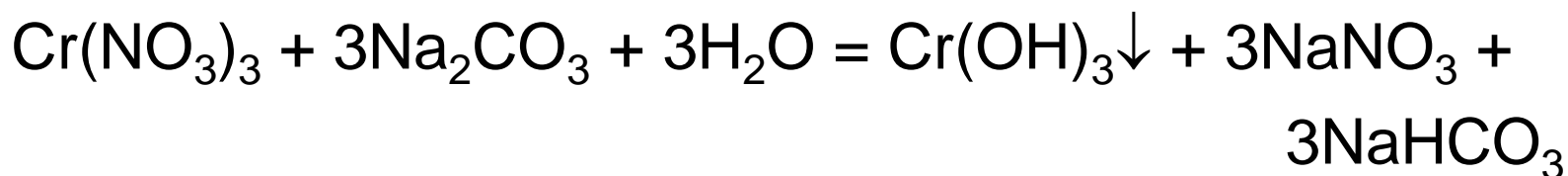
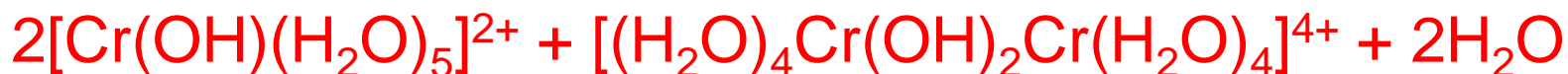
## 2. Гидроксиды



*CrO(OH)*

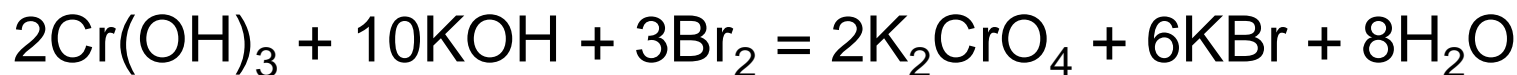
# Соединения Cr(III)

## 3. Гидролиз



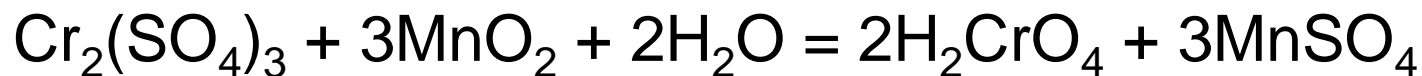
# Соединения Cr(III)

## 4. Окисление и восстановление



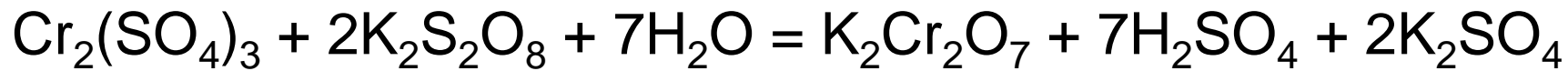
pH > 8

---



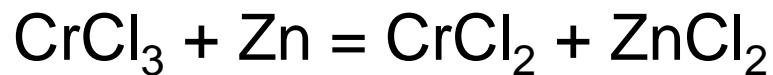
pH = 6

---



pH = 2

---



pH = 1

# Соединения Cr(III)

## 5. Галогениды



зеленый

возг. 1200 °C



фиолетовый

возг. 1115 °C



темно-зеленый

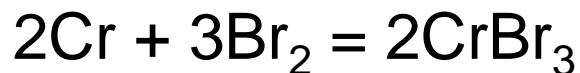
т.пл. 1130



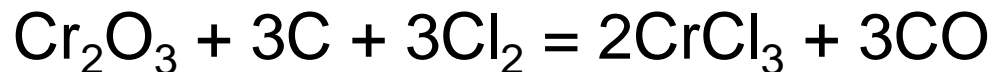
черный

разл. ~700 °C

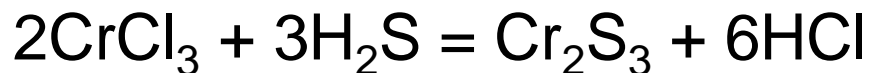
Нерастворимы в воде, растворимы в пиридине (кроме  $\text{CrF}_3$ )



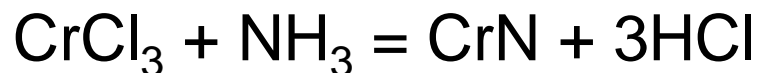
700 °C



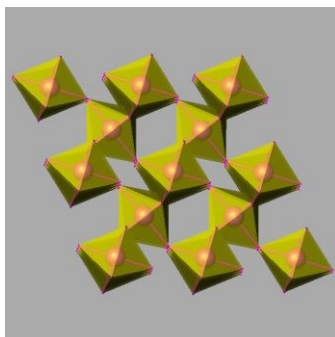
500 °C



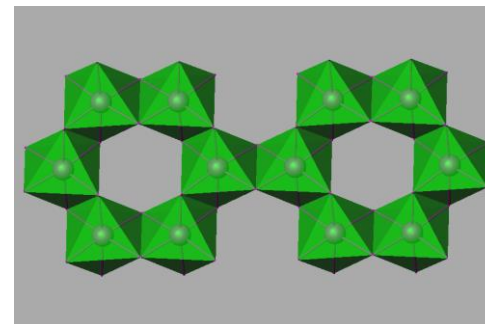
400 °C



500 °C



$\text{CrF}_3$

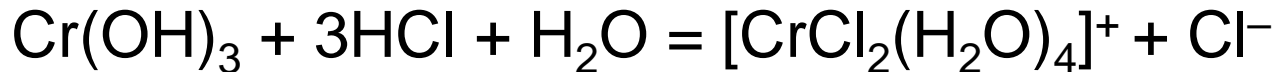


$\text{CrCl}_3$

# Комплексы Cr(III)

## 1. Гидраты

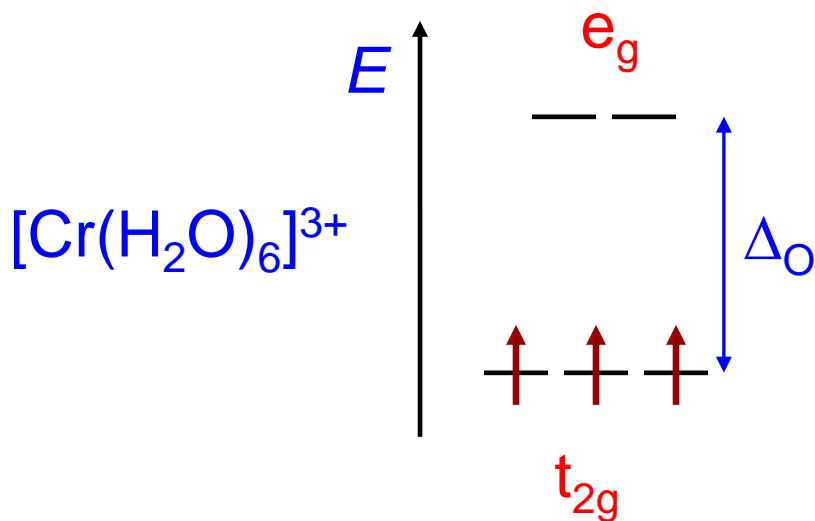
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	фиолетовый
$[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	светло-зеленый
$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	темно-зеленый
$[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$	красный



Хромокалиевые квасцы:



# Комплексы Cr(III)



Все комплексы устойчивы и инертны

Чем больше  $\Delta_o$ , тем выше устойчивость

Вытеснение гидратной воды:

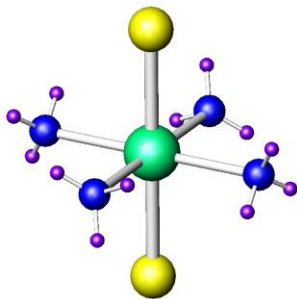
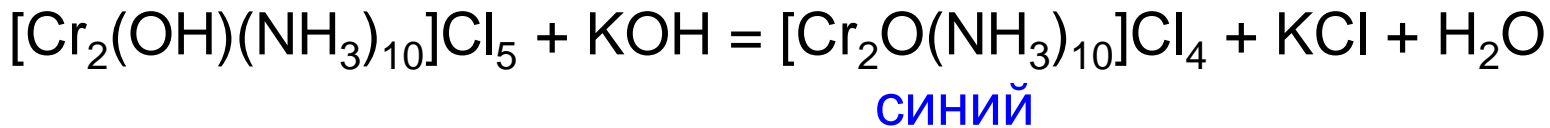
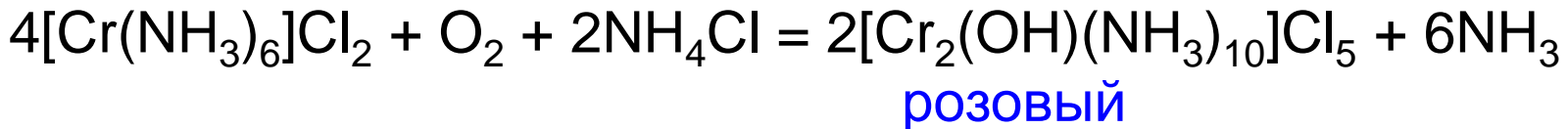
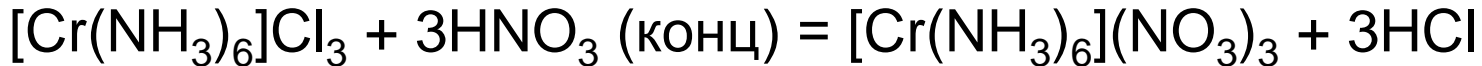


лиганд сильного поля!

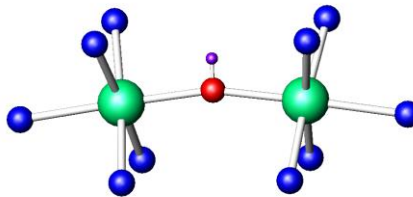


# Комплексы Cr(III)

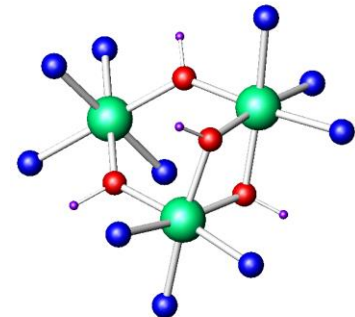
## 2. Аммиакаты



*транс*- $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$



$[\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_{10}]^{5+}$

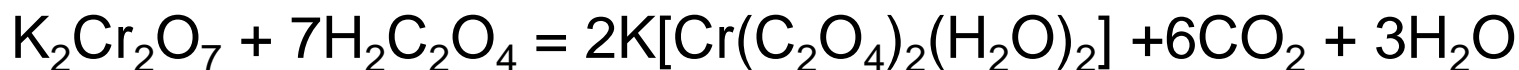
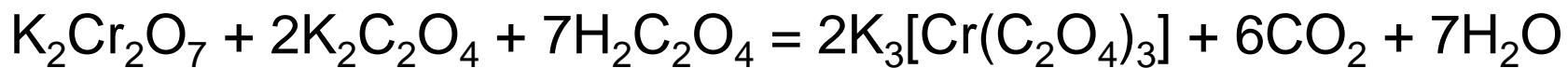


$[\text{Cr}_3(\text{OH})_4(\text{NH}_3)_{10}]^{5+}$

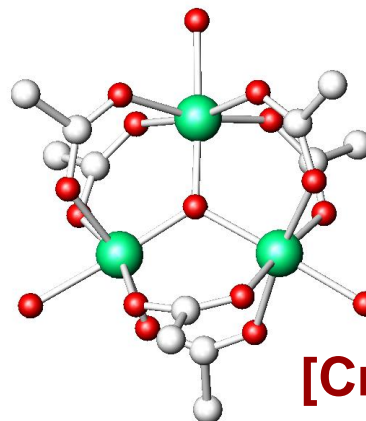
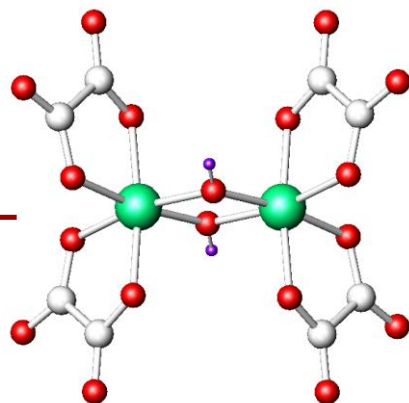
# Комплексы Cr(III)

## 3. Хелатные комплексы

Устойчивость комплексов увеличивается при включении би- и полидентатных лигандов



Наибольшую устойчивость имеют 5- и 6-членные циклы

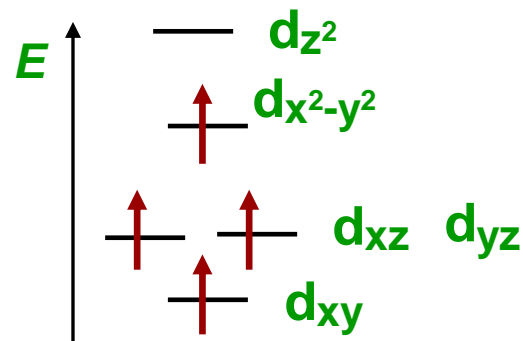
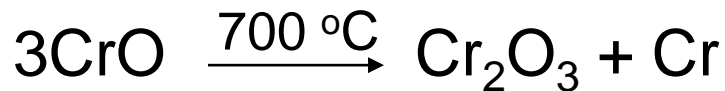




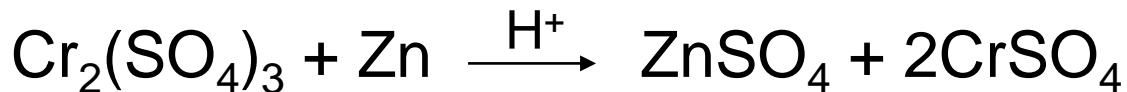
# Соединения Cr(II)

## 1. Оксид

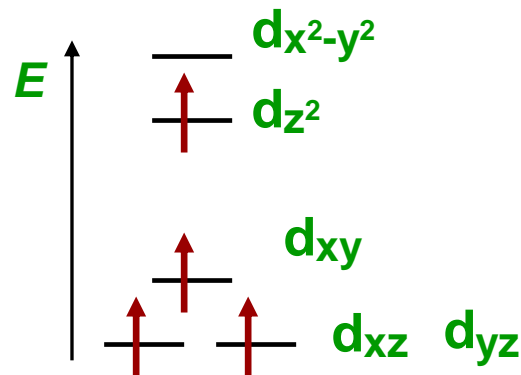
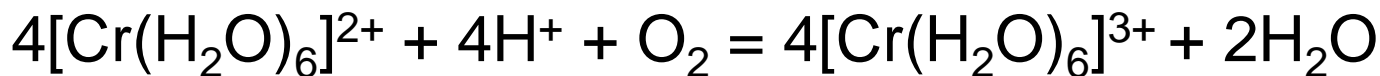
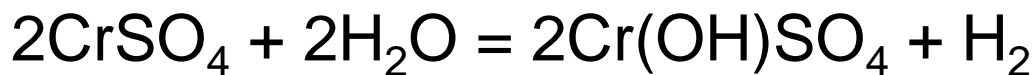
CrO черный, структура NaCl



## 2. Получение в растворе



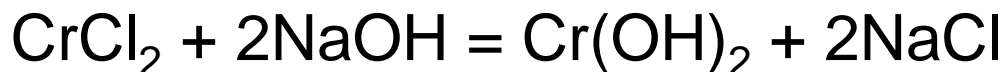
## 3. Окисление



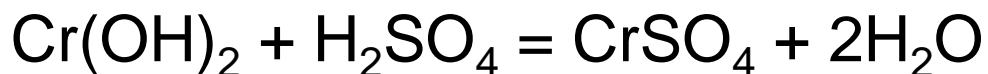
# Соединения Cr(II)

## 4. Гидроксид и соли

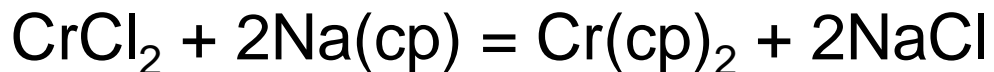
$\text{Cr}(\text{OH})_2$  желтый, только основные свойства



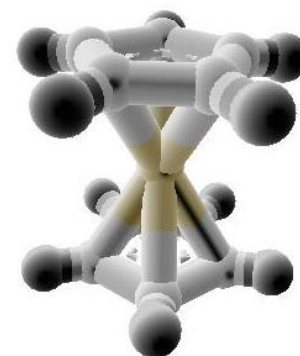
без доступа воздуха



голубой  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



коричневый

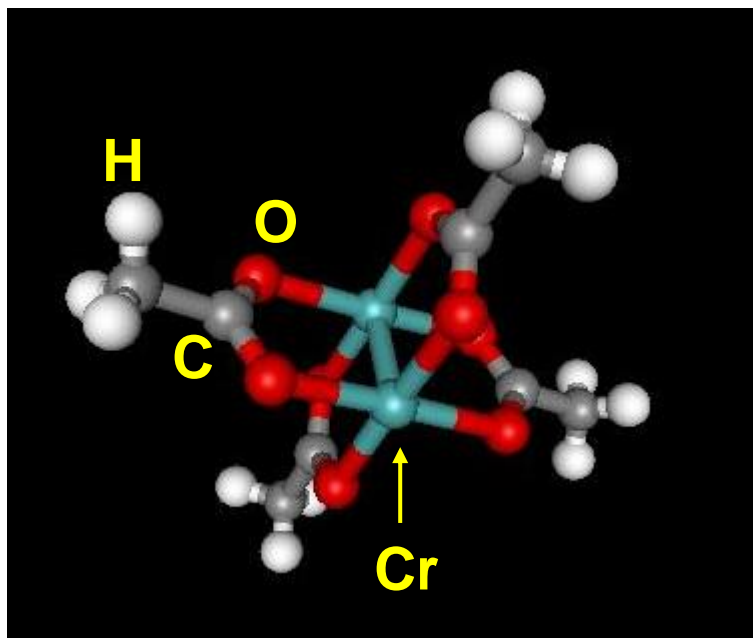
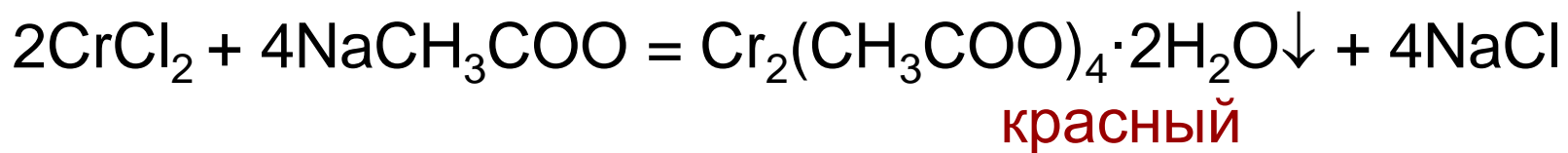


$\text{Cr}(\text{cp})_2$

$\text{cp} \equiv \text{C}_5\text{H}_5$

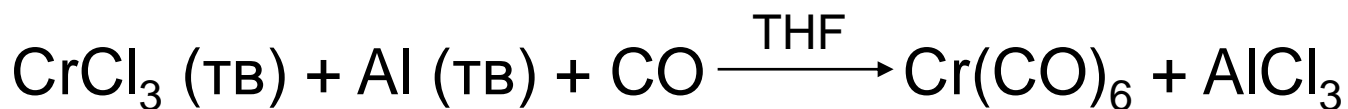
# Соединения Cr(II)

## 5. Ацетат хрома(II)

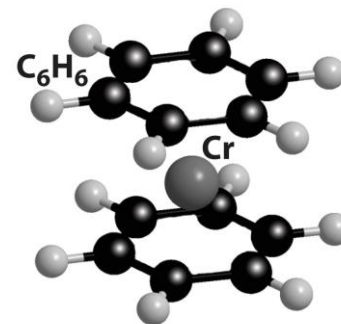


# Соединения Cr(0)

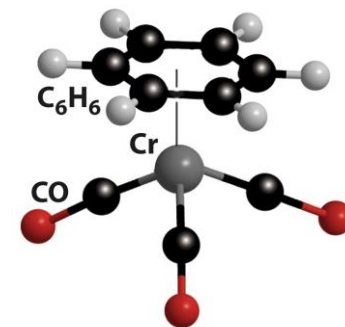
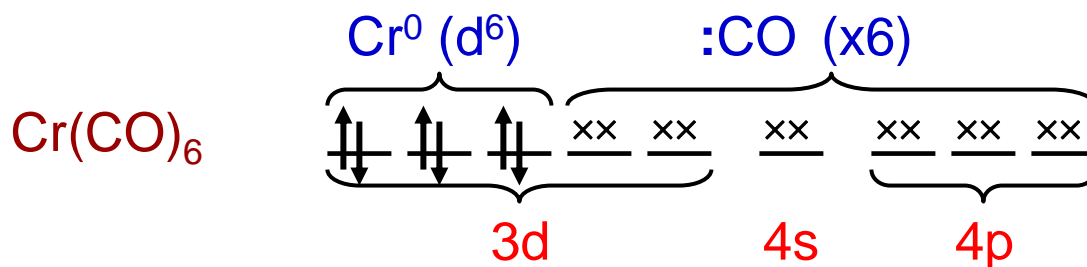
## 1. Карбонил



$\text{Cr(CO)}_6 = \text{Cr} + 6\text{CO}$  разложение (200 °C)  
молекулярное строение, бесцветный

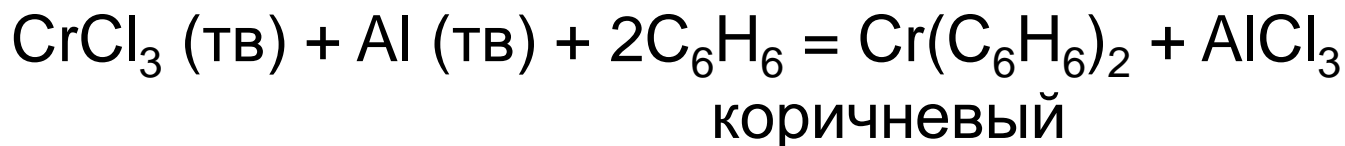


$\text{Cr(C}_6\text{H}_6)_2$

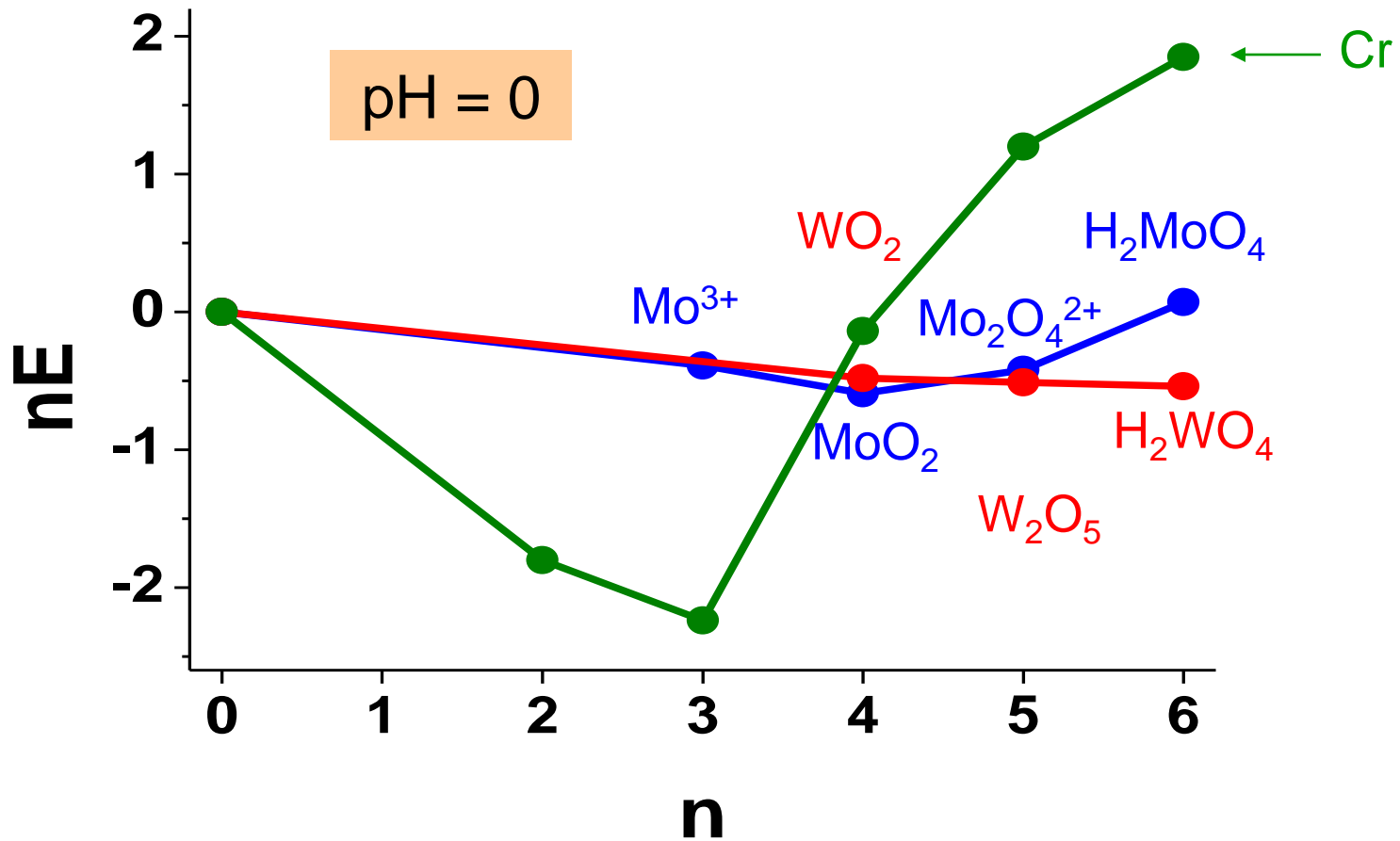


$\text{Cr(CO)}_3\text{(C}_6\text{H}_6)$

## 2. Дибензолхром



# Диаграмма Фроста для Мо, W

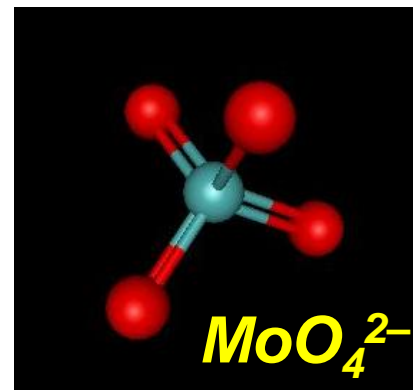
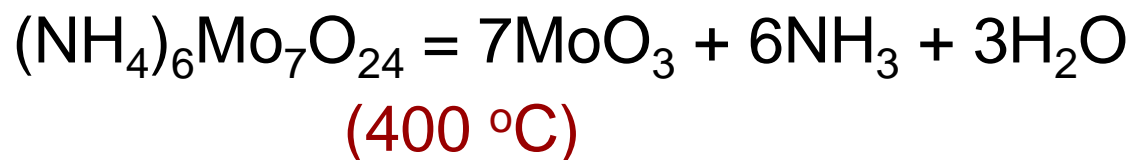
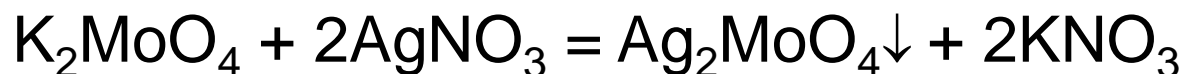
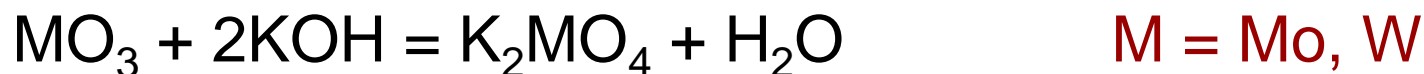


# Соединения Mo(VI), W(VI)

1. Наиболее устойчивая с.о. для W

2. Триоксиды MoO<sub>3</sub> т.пл. 796 °С, WO<sub>3</sub> т.пл. 1472 °С

светло-желтые, слоистая структура MoO<sub>3</sub>, каркасная структура WO<sub>3</sub> – октаэдры MO<sub>6</sub>; нерастворимы в воде



# Соединения Mo(VI), W(VI)

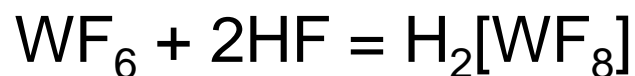
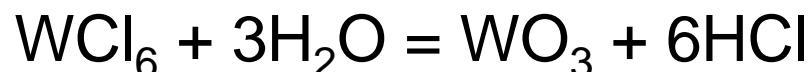
## 3. Галогениды $\text{MX}_6$

молекулярная структура, гигроскопичны

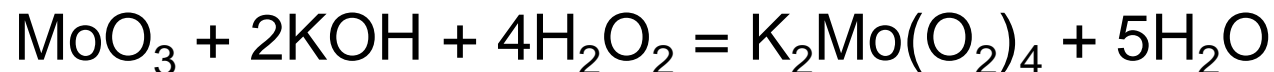
$\text{MoF}_6$  – бесцветная жидкость

$\text{WF}_6$  – светло-желтая жидкость

$\text{WCl}_6$  – темно-синие кристаллы



## 4. Пероксиды



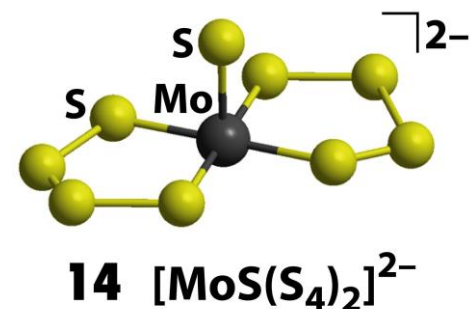
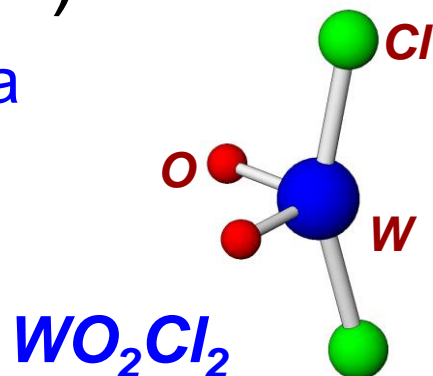
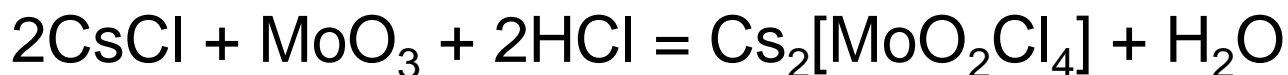
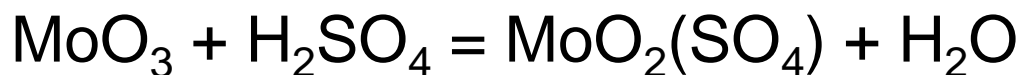
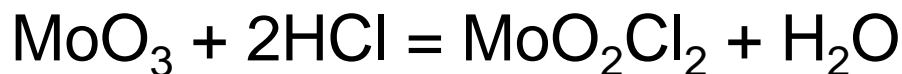
$\text{K}_2\text{Mo}(\text{O}_2)_4$  красный;

$\text{K}_2\text{W}(\text{O}_2)_4$  желтый

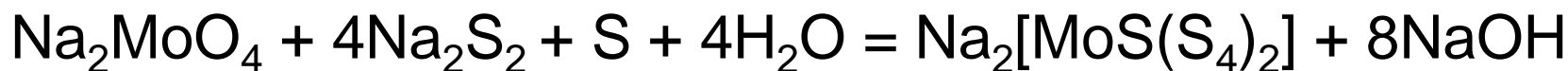
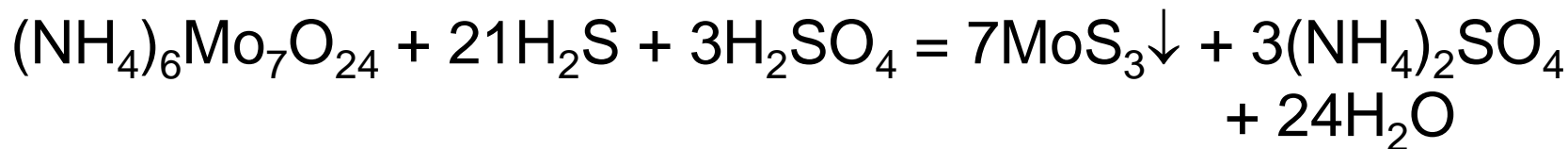
# Соединения Mo(VI), W(VI)

## 5. Производные молибдена, вольфрама

$\text{MoO}_2^{2+}$  молибденил,  $\text{WO}_2^{2+}$  вольфрамил



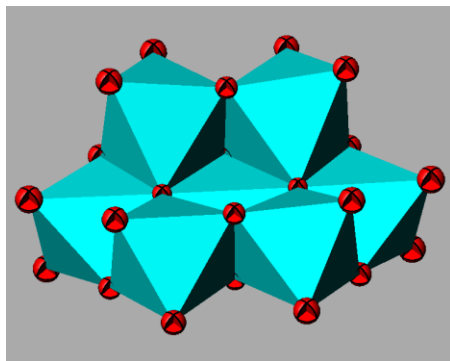
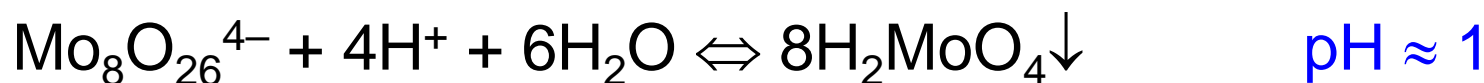
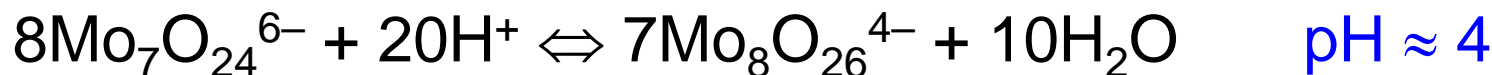
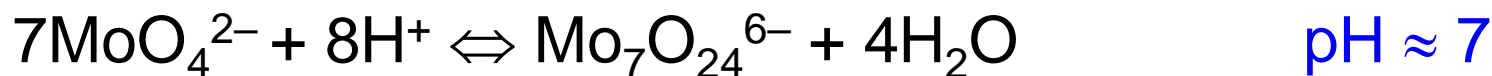
## 6. Тиосоли



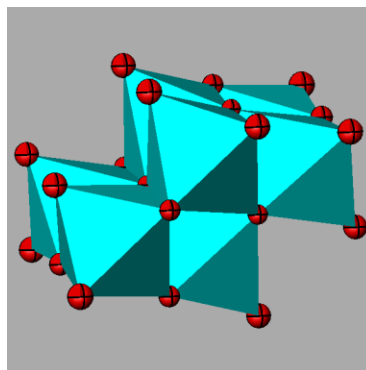


# Соединения Mo(VI), W(VI)

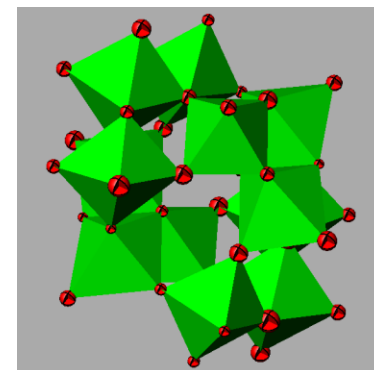
## 7. Полимеризация молибдатов, вольфраматов



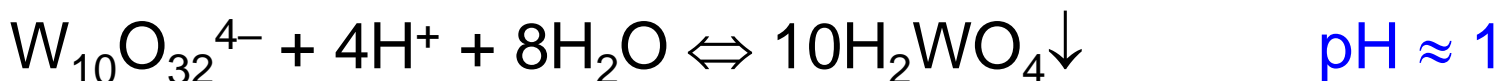
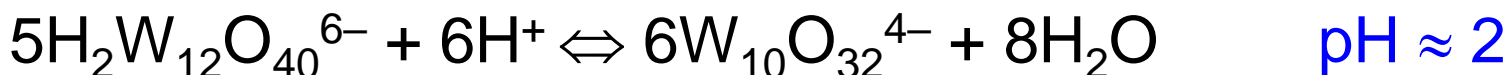
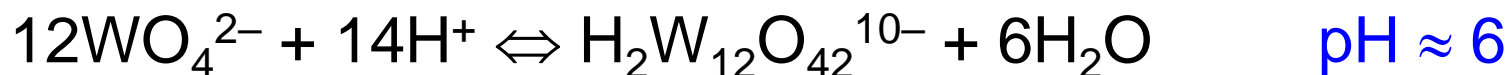
$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$



$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$

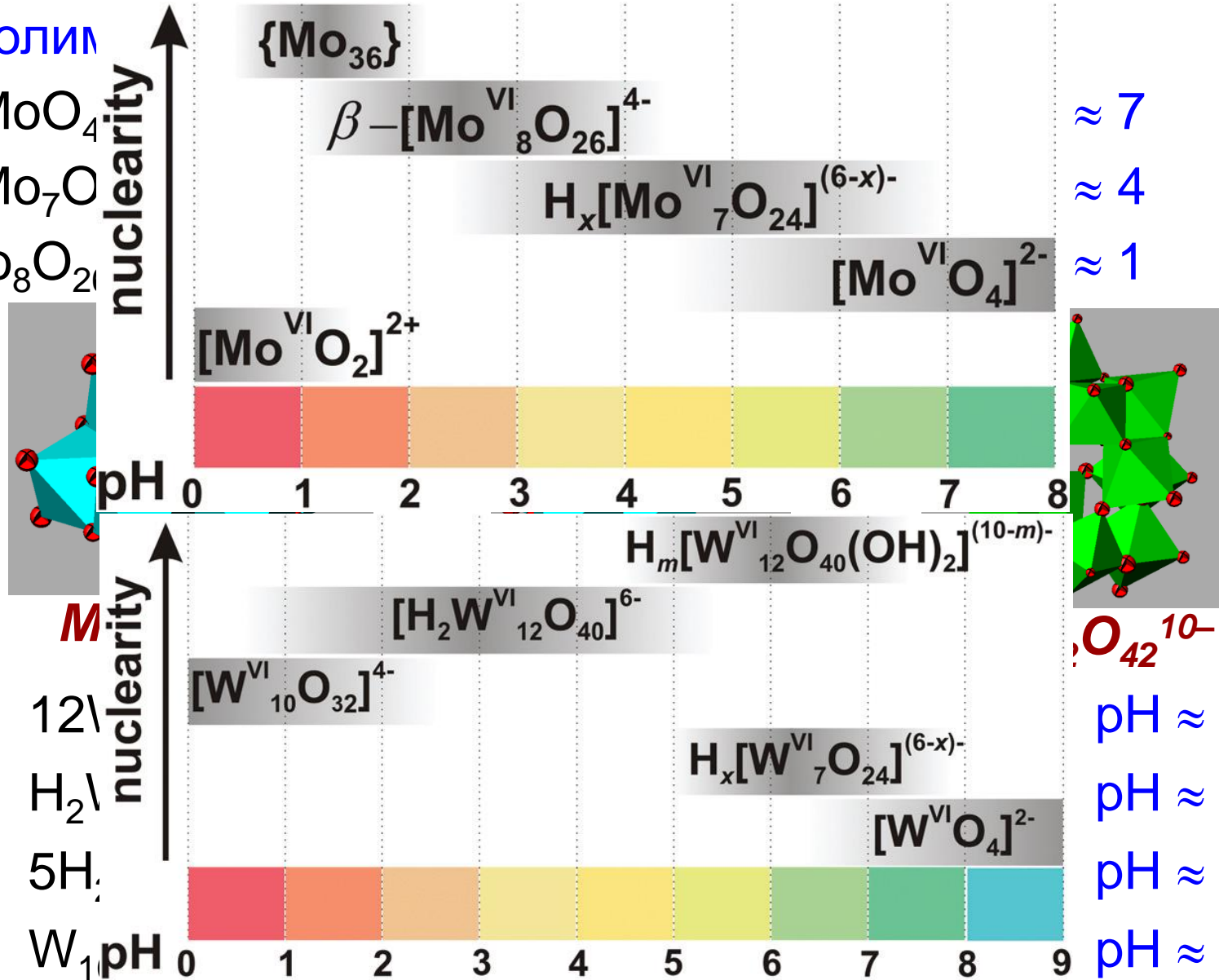
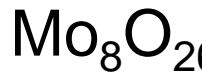


$\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$



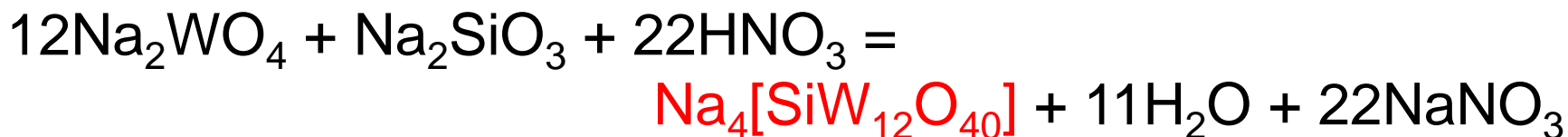
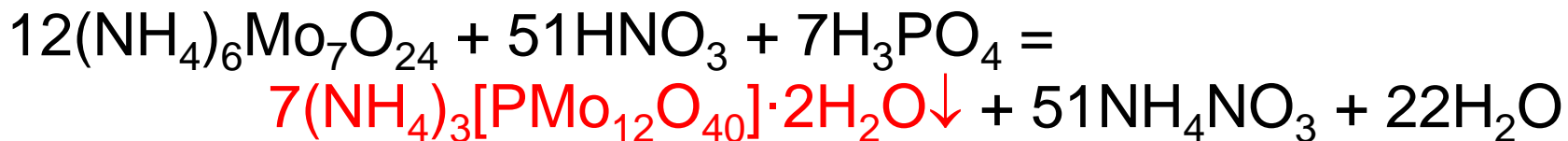
# Соединения Mo(VI), W(VI)

## 7. Поли

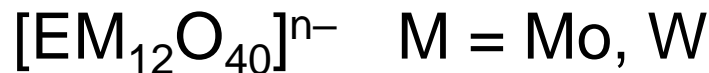


# Гетерополисоединения Mo(VI), W(VI)

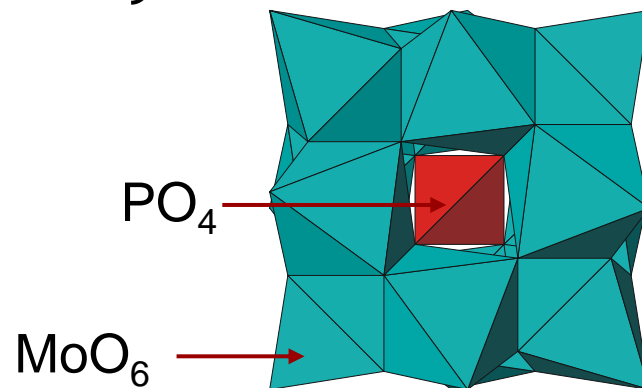
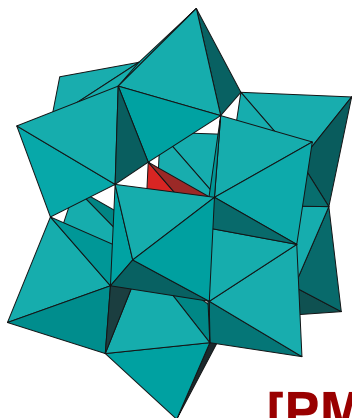
## 1. Анионы Кеггина



Анионы Кеггина:



к.ч. (E) = 4  
к.ч. (M) = 6



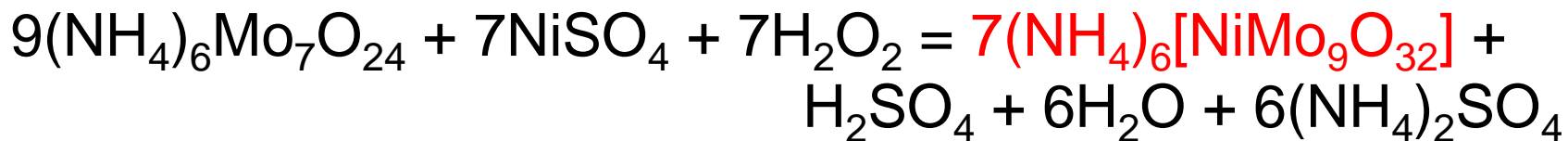
# Гетерополисоединения Mo(VI), W(VI)

## 2. Анионы Доусона

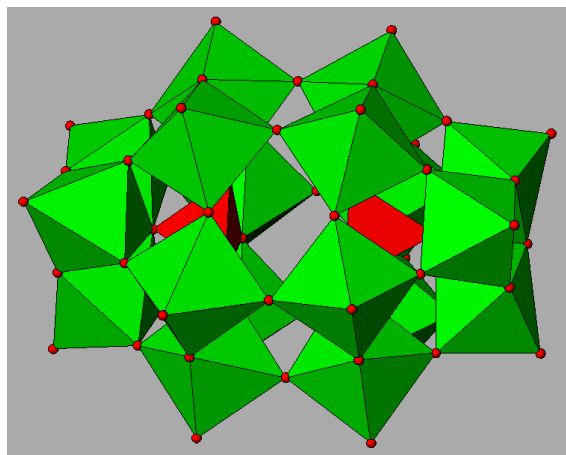


«удвоение» анионов Кеггина

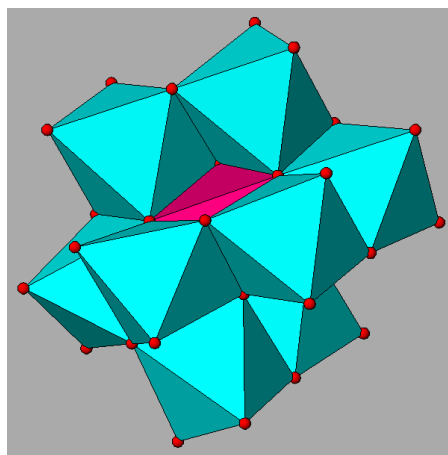
## 3. Анионы Андерсона



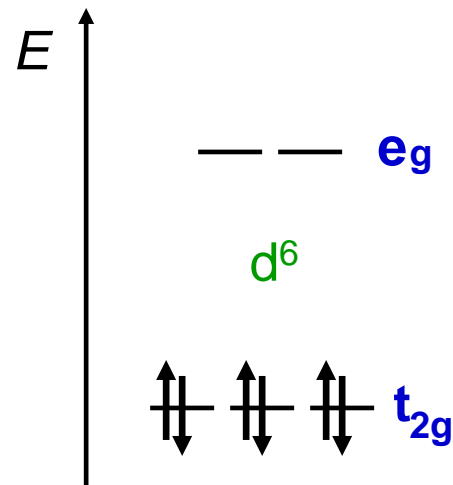
$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$  октаэдр  $d^6 (t_{2g}^6)$



$[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$

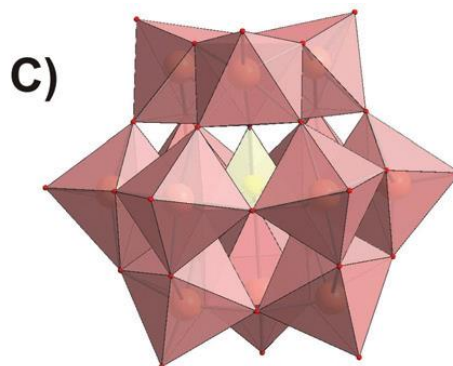
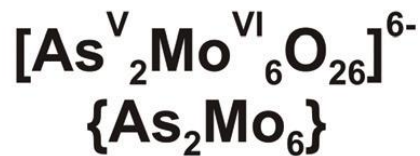
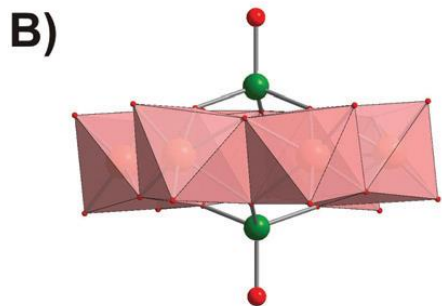
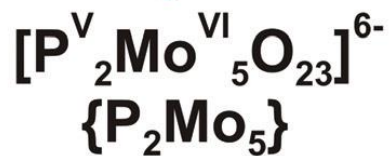
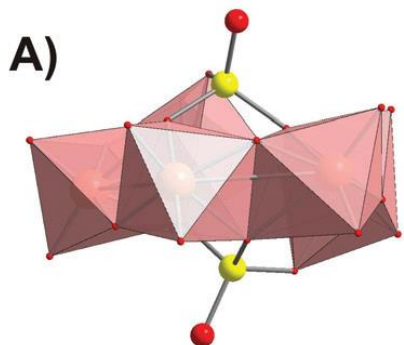


$[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$

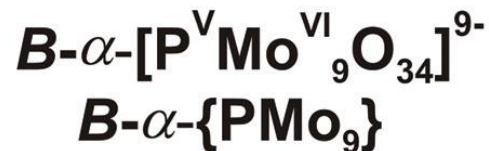
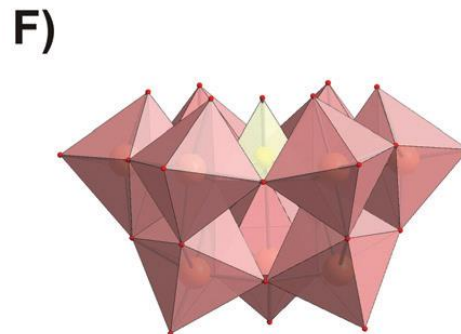
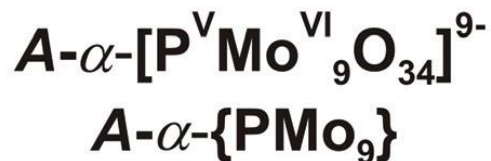
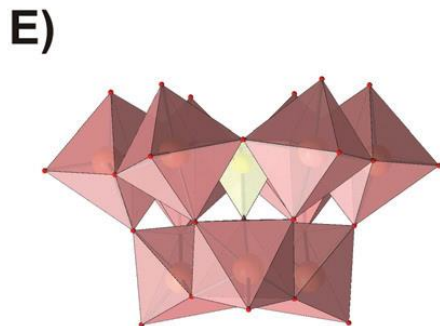
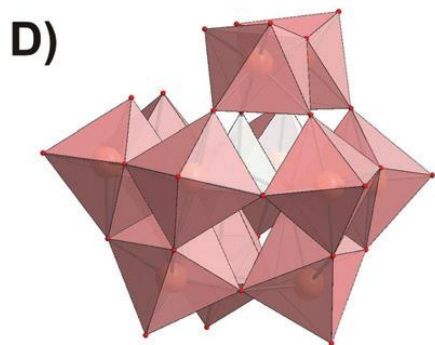
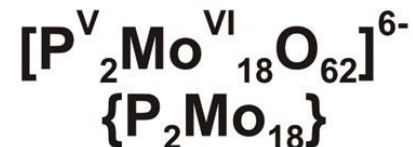
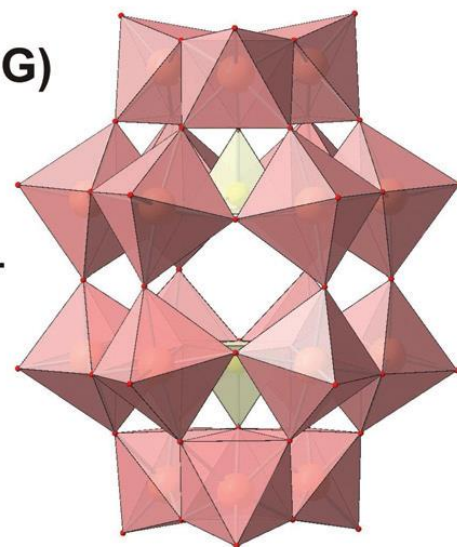


# Гетерополисоединения Mo(VI), W(VI)

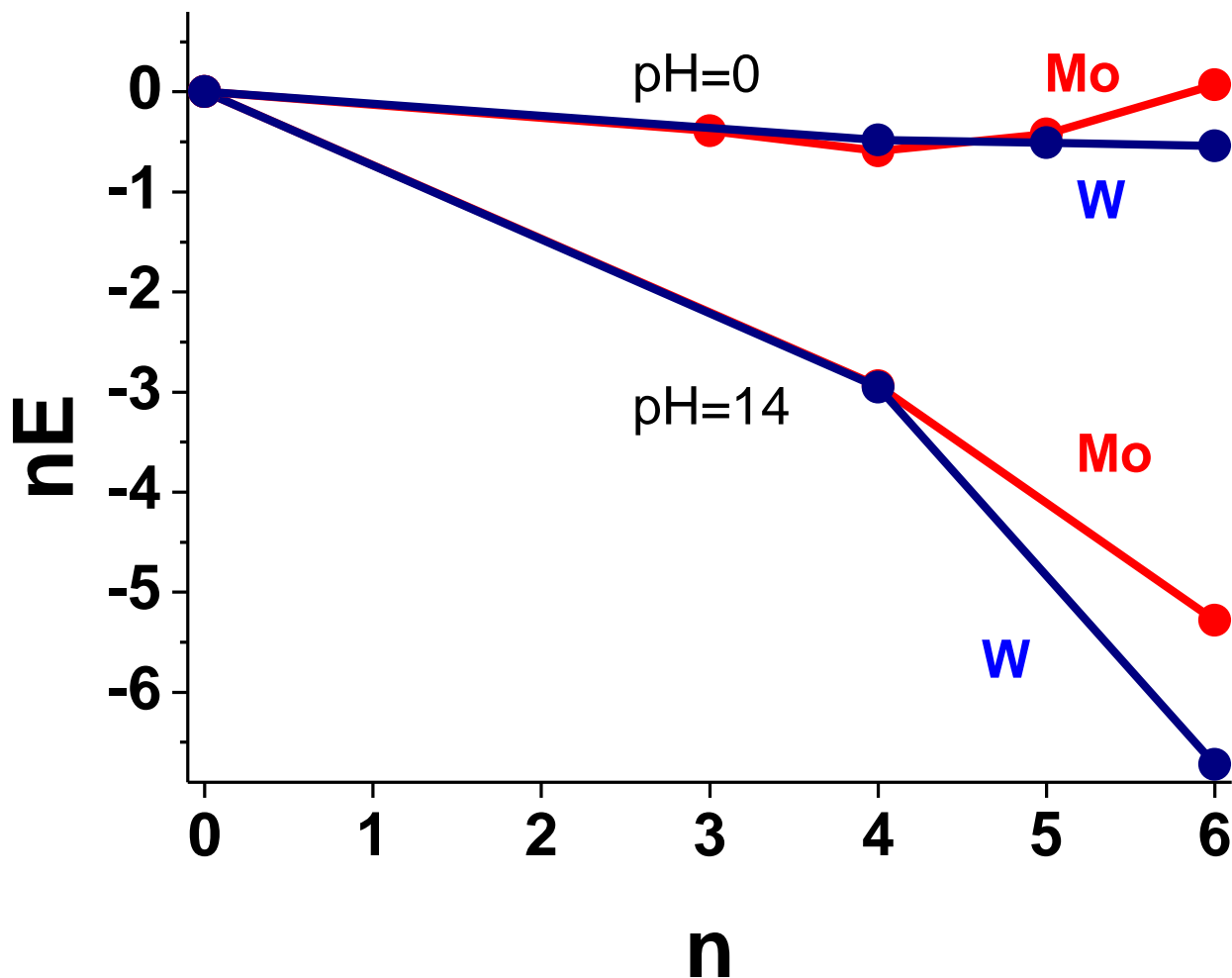
## 4. Разнообразие полиоксометаллатов (P,As)/Mo



G)

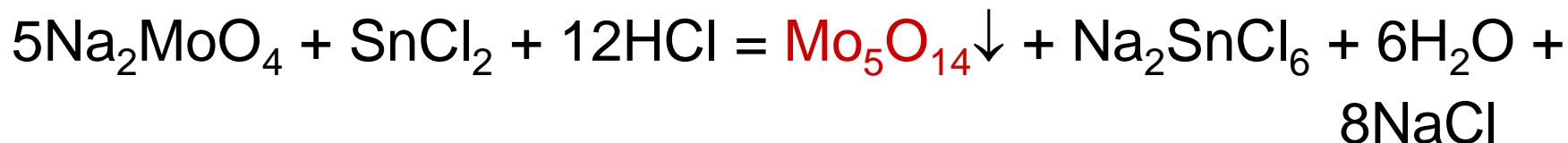


# Восстановление соединений Mo(VI), W(VI)



Восстановление возможно только в кислой среде

# Молибденовые сини

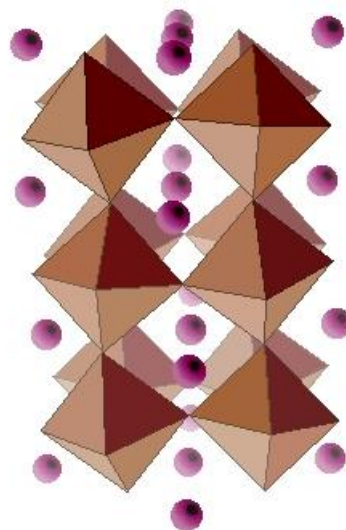
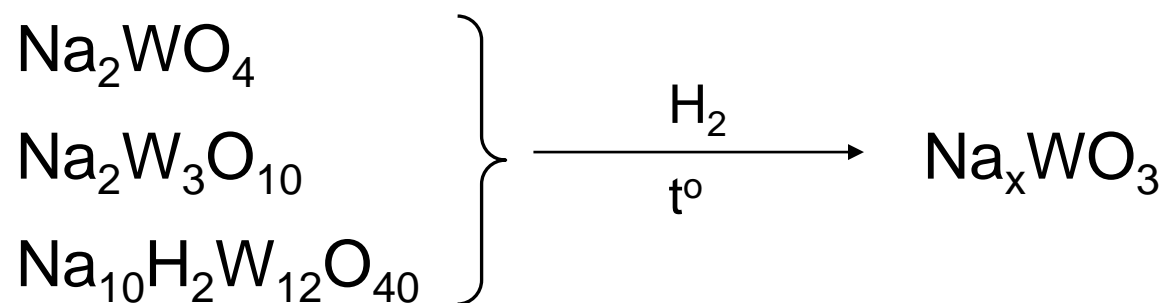
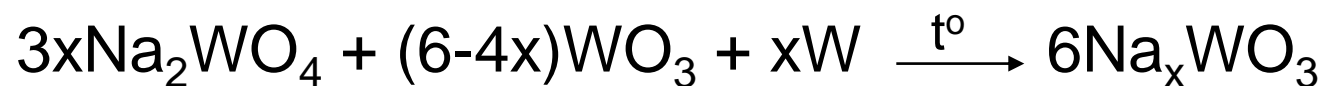


основные составы синей:  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ ,  
 $\text{Mo}_8\text{O}_{23}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mo}_5\text{O}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$



Аналогичные соединения **W** неизвестны!

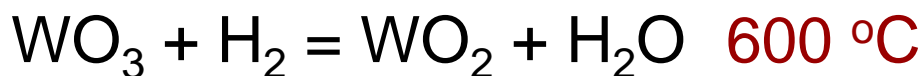
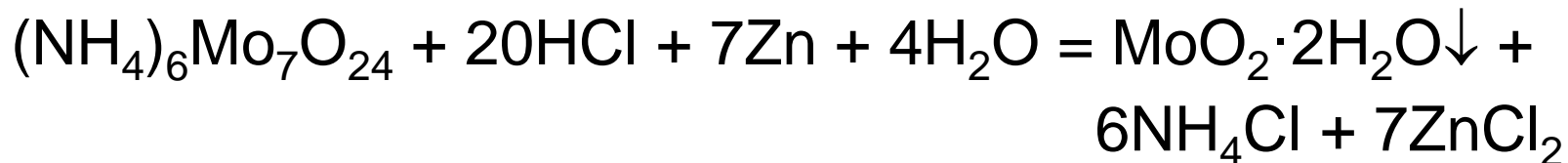
# Вольфрамовые бронзы



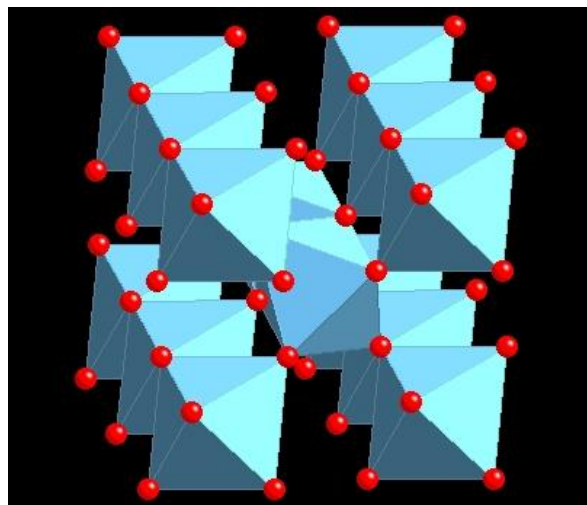


# Соединения Mo(V,IV) и W(V,IV)

## 1. Оксиды и гидроксиды



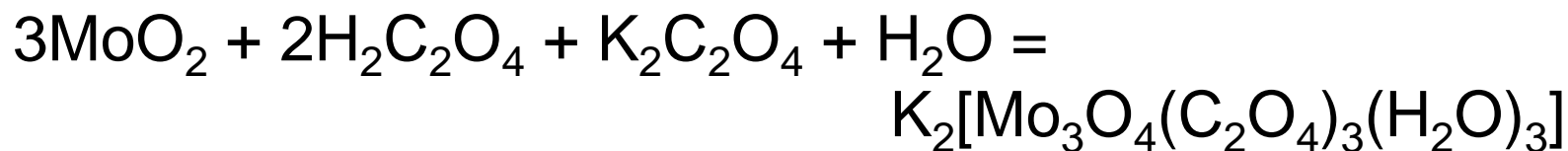
MoO<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub>      искаженная структура рутила  
ТОЛЬКО ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА



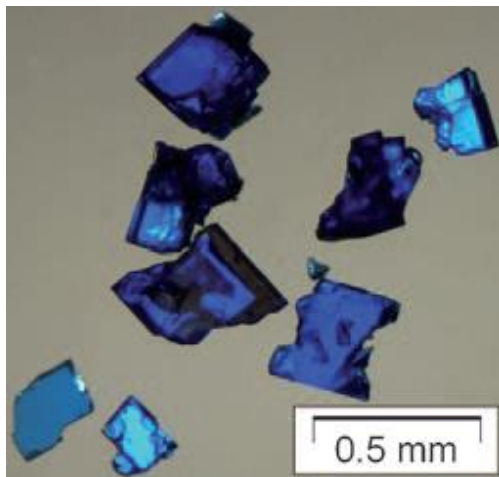
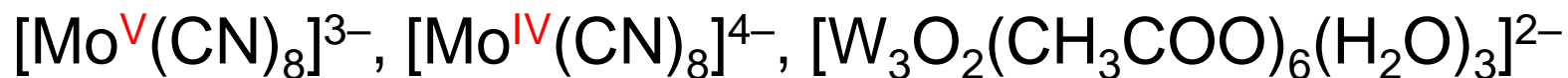
Кристаллическая  
структура рутила

# Соединения Mo(V,IV) и W(V,IV)

## 2. Комплексы

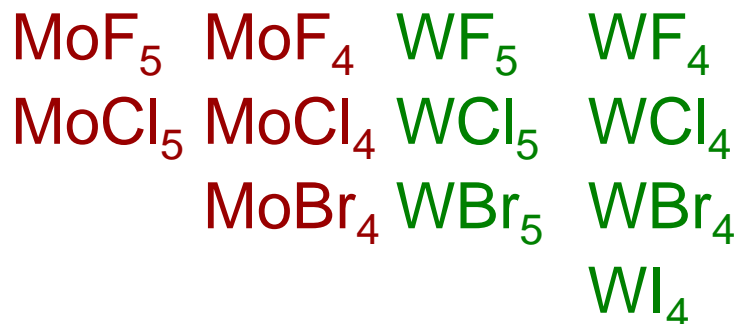


Наиболее устойчивы комплексы с лигандами сильного поля или хелатными

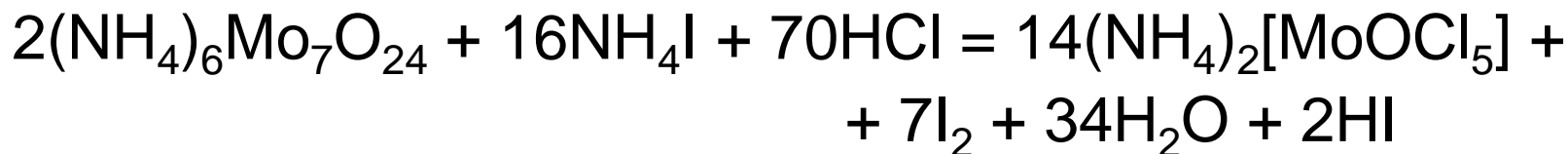
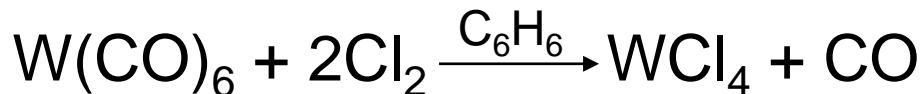
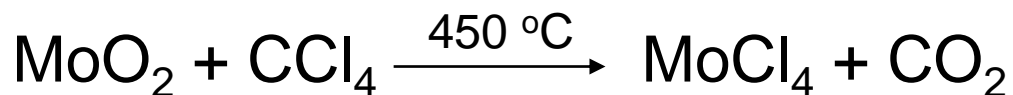
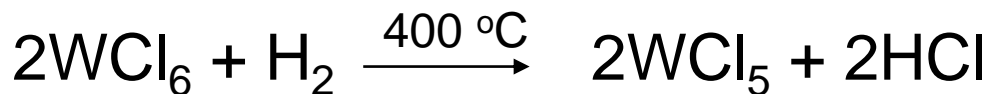
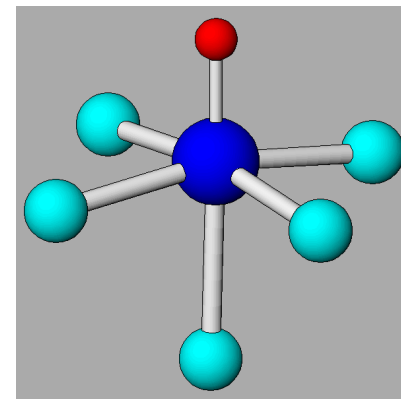


# Соединения Mo(V,IV) и W(V,IV)

## 3. Галогениды и оксогалогениды

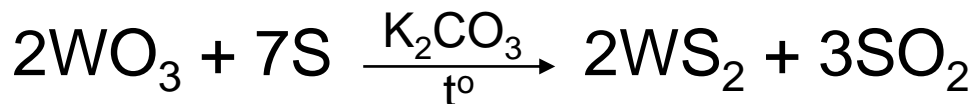
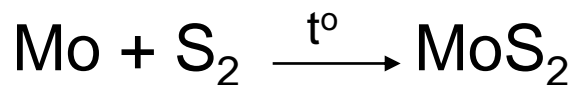
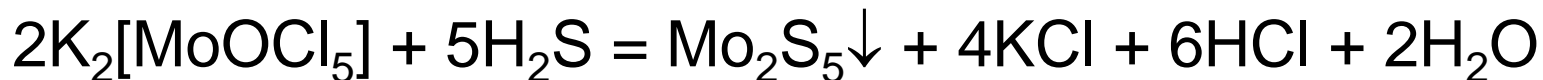


Все гигроскопичны,  
к.ч. = 6 (октаэдр)

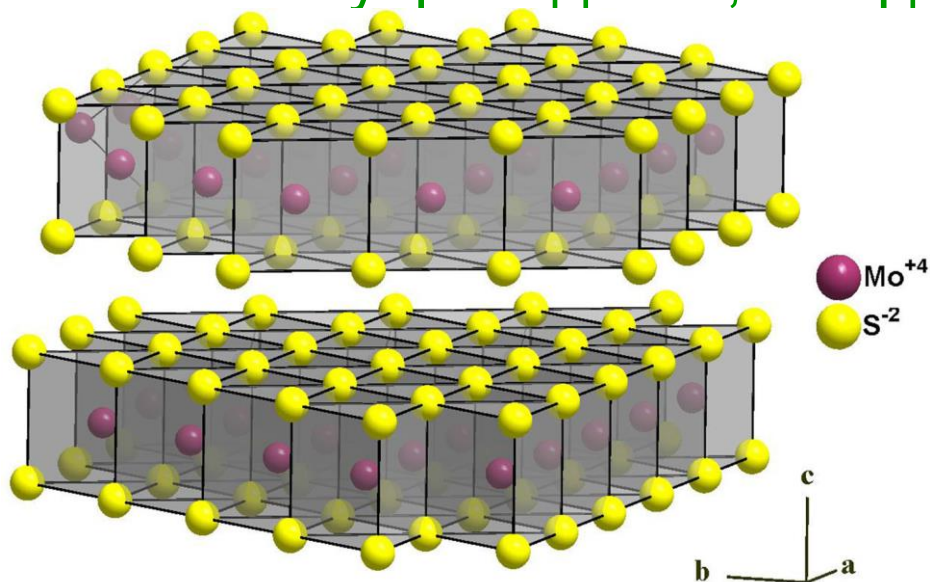


# Соединения Mo(V,IV) и W(V,IV)

## 4. Сульфиды



**MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>** слоистая структура,  
полупроводники, твердая смазка

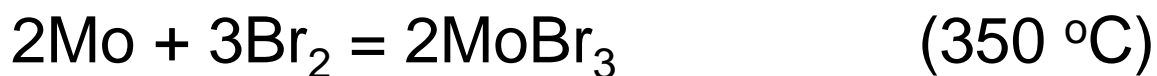
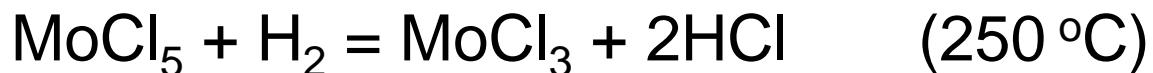


**MoS<sub>2</sub>**

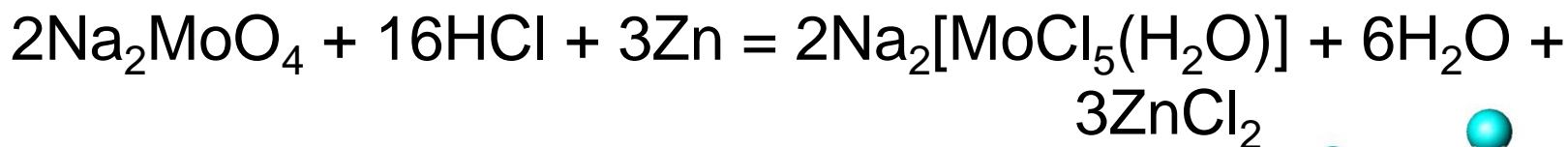
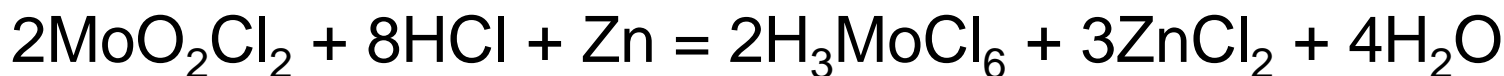
# Соединения Mo(III), W(III)

1. Более устойчивы соединения Mo(III), оксиды неизвестны

2. Известны все  $MX_3$ , кроме  $WF_3$



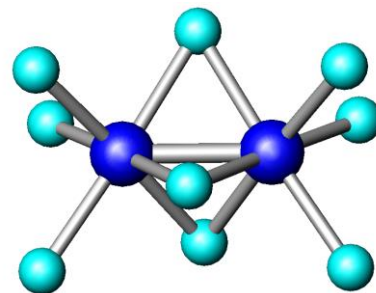
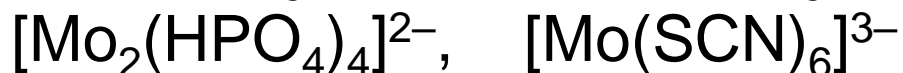
3. Галогенидные комплексы



4. Другие комплексы

$d^3$  октаэдр

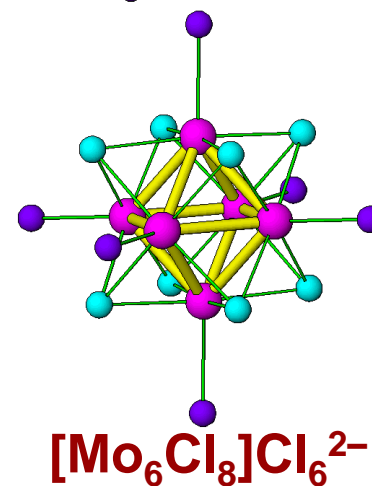
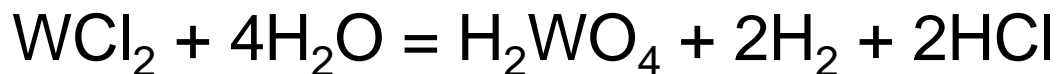
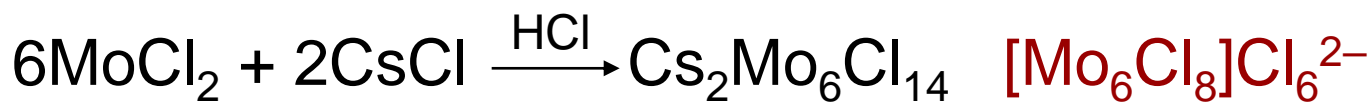
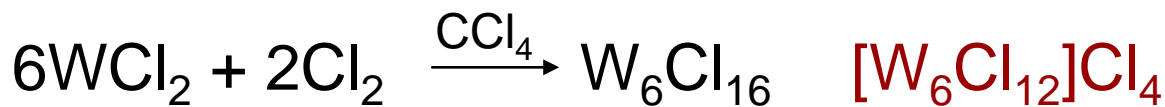
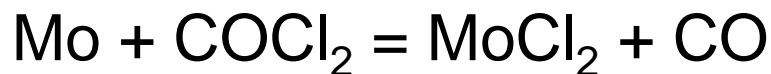
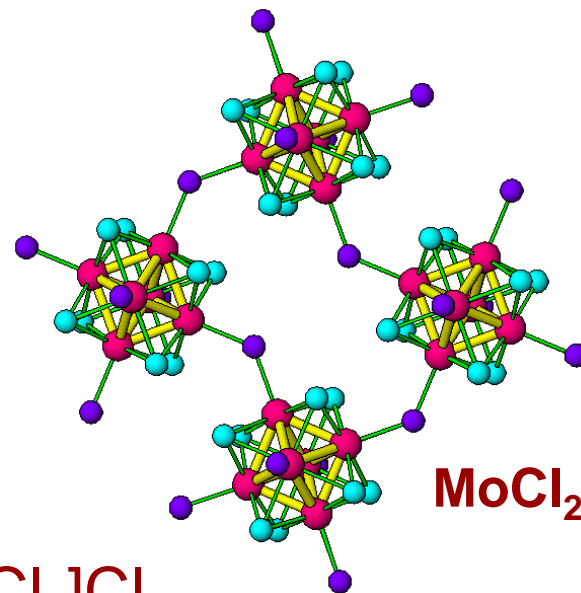
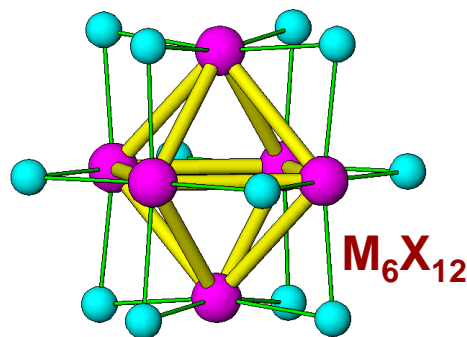
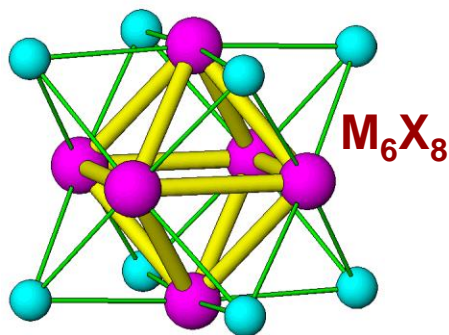
$t_{2g}^3$



$W_2Cl_9^{3-}$

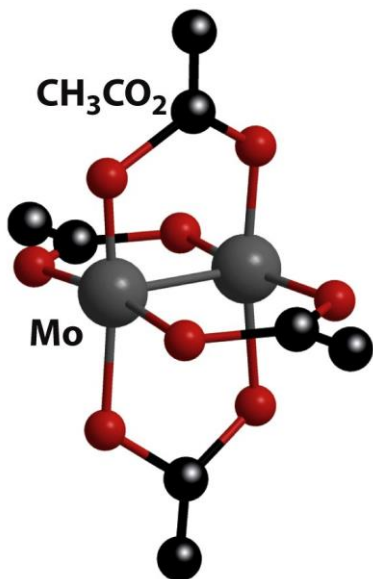
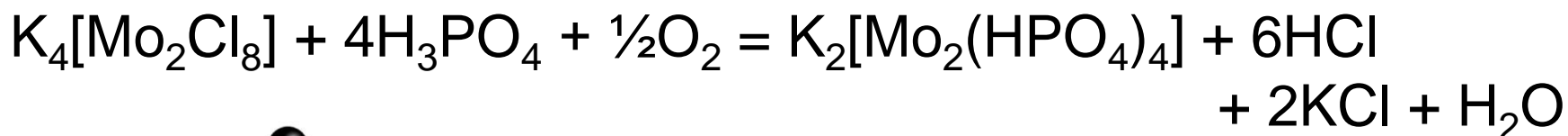
# Низшие с.о. Mo, W

1. Оксиды и оксокомплексы неизвестны
2. Кластерные галогениды Mo, W

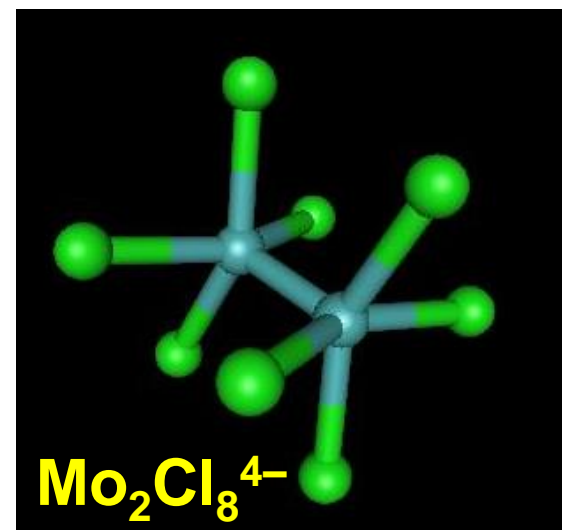
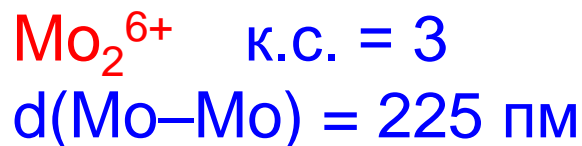
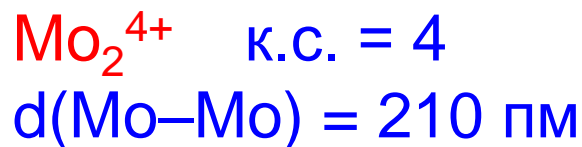


# Низшие с.о. Мо, W

## 3. Соединения с кратными связями



$\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$   
т.субл. = 320 °С



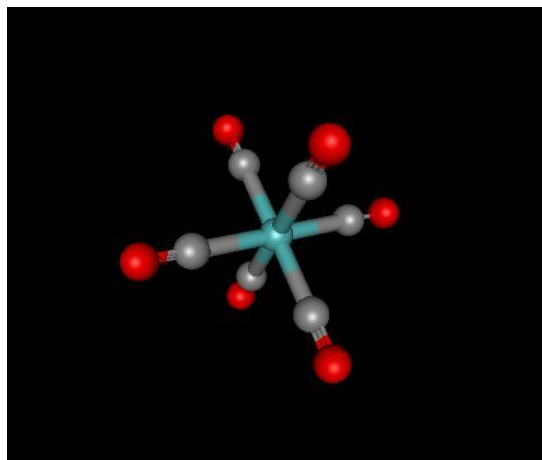
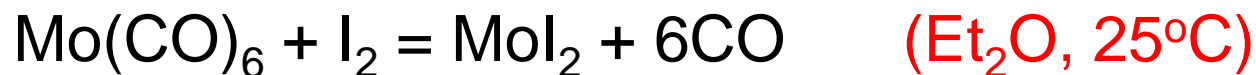
# Низшие с.о. Мо, W

## 4. Карбонил молибдена

$\text{Mo(CO)}_6$ : т.пл. 150 °С, т.кип. 156 °С



устойчив, плохо растворим

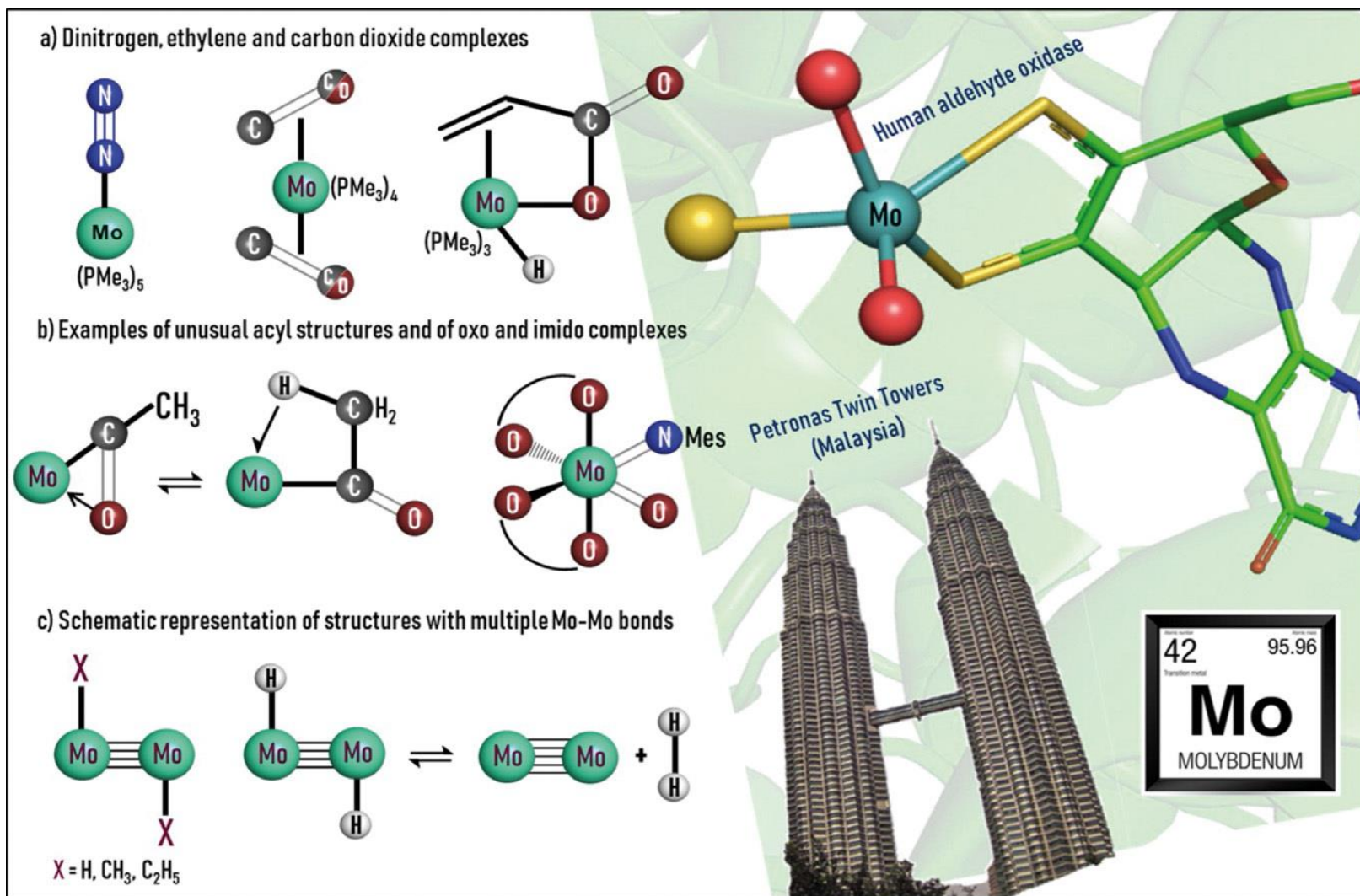


$\text{Mo(CO)}_6$



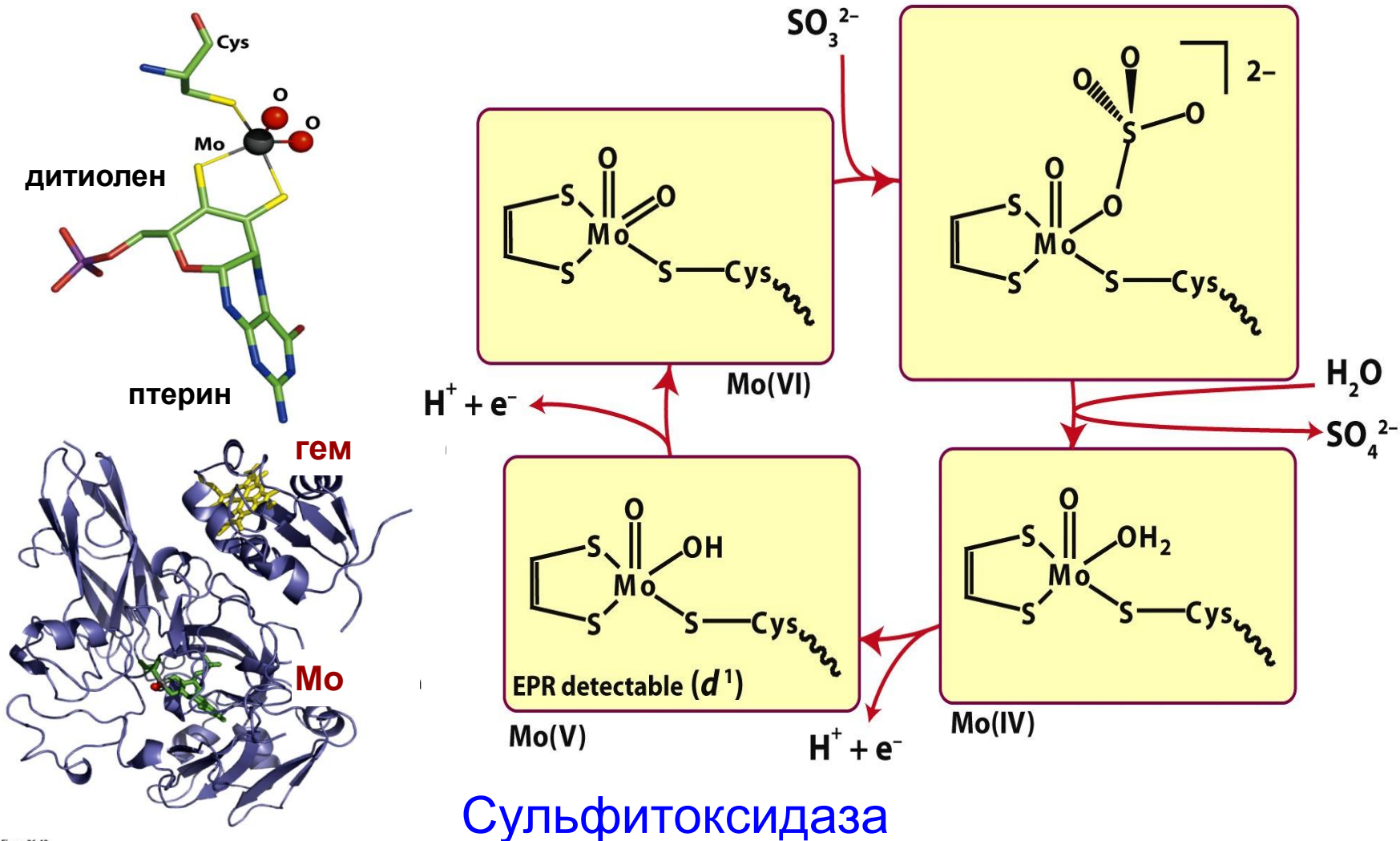


# Разнообразие химии Мо



# Биологическая роль Mo, W

1. **Mo**: катализ переноса кислорода воды для окисления сульфитов, арсенитов, альдегидов, CO



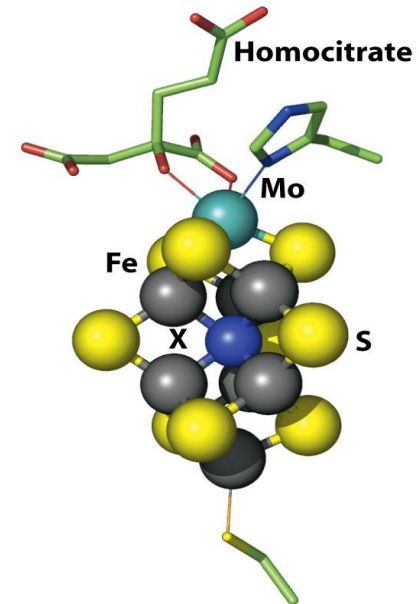
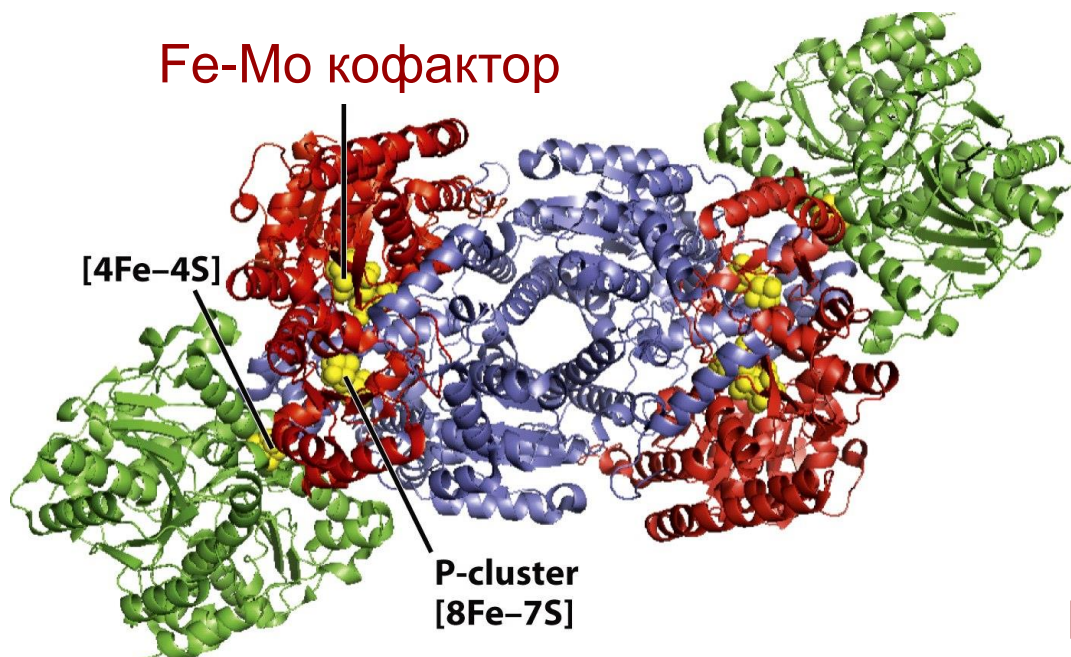
# Биологическая роль Mo, W

2. **Mo**: катализ переноса кислорода при восстановлении нитратов

$$E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = +0.40 \text{ В при pH} = 7$$

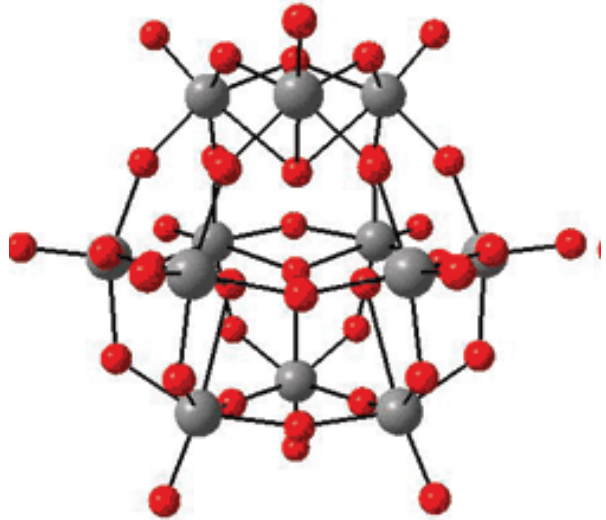
3. **Mo**: в составе нитрогеназы для фиксации азота

4. **W**: катализ образования связи C–H при нефотосинтезном поглощении  $\text{CO}_2$  простейшими организмами

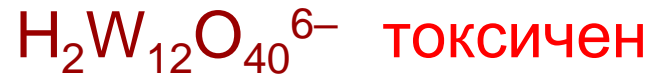


Нитрогеназа Fe-Mo

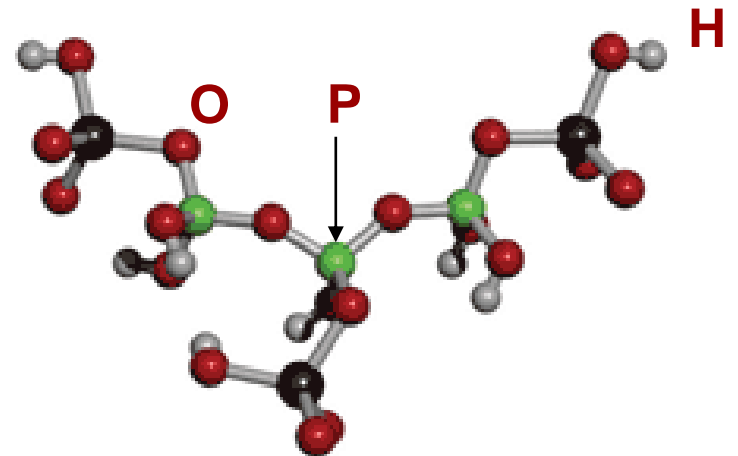
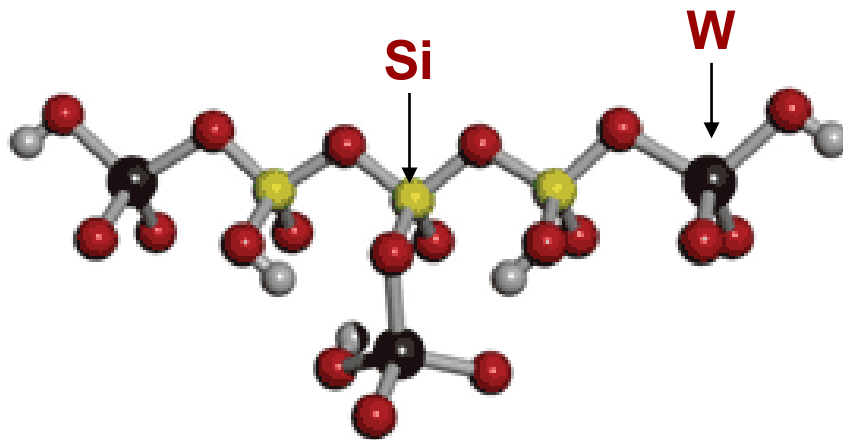
# Токсичность W



Метавольфрамат (додэкавольфрамат)



Проникает в воду через почву (натриевая соль), может замещать молибден в энзимах и захватывать фосфат или силикат, образуя цепочечные гетерополивольфраматы



# Тенденции в 6 группе

1. Свойства Cr отличаются от свойств Mo, W, которые менее схожи, чем Zr, Hf или Nb, Ta
2. Вниз по группе устойчивость с.о. 6 увеличивается, а низших с.о. уменьшается. Mo проявляет наибольшее разнообразие с.о.
3. С уменьшением с.о. усиливаются основные свойства, Cr(VI) проявляет только кислотные свойства, Mo, W (II, III, IV) – только основные.
4. Вниз по группе уменьшается окислительная способность элементов в с.о. +6 и увеличивается восстановительная способность в с.о. +2.
5. В высших с.о. наиболее устойчивы комплексы с донорными лигандами F, O, в низших – с C, N, Cl.
6. В высших с.о. соединения Mo, W стабилизируются образованием изо- и гетерополисоединений, в низших – образованием кластеров и кратных связей M–M.