

ХИМИЯ d-ЭЛЕМЕНТОВ

Лекция **Общая характеристика** **элементов VIB группы. Хром.**

Из общего числа известных в настоящее время элементов в периодической таблице Менделеева 32 являются d-элементами.

d-элементы появляются в 4-ом периоде периодической системы. Эти элементы имеют на внешней энергетическом уровне 2 или 1 – s $\bar{e}$ и различаются числом электронов на соседнем с внешним уровне. По мере увеличения порядкового номера у d-элементов происходит достройка предпоследнего энергетического уровня d-электронами.

Все d-элементы являются металлами, степени окисления которых в соединениях различны. Их наибольшая степень окисления отвечает номеру группы, в которой расположен элемент (кроме **Cu, у которого высшая степень окисления +2, **Au**, у которого высшая степень окисления +3)**

Валентность d-элементов определяется как s-электронами внешнего уровня, так и d-электронами энергетического уровня предшествующего внешнему.

Высшие оксиды d-элементов с V по VIII группы обладают кислотными свойствами, низшие – основными, промежуточные - амфотерными. Так, MnO – основной, MnO_2 – амфотерный, а MnO_3 и Mn_2O_7 - кислотные оксиды.



Способность к кислотообразованию и степень диссоциации кислородных кислот у d-элементов увеличивается также как у s- и p-элементов – слева направо и снизу вверх в периодической системе.

У d-элементов имеются свободные d, s или p – орбитали. Число их может увеличиваться за счет спаривания одиночных электронов d-орбиталей. Катионы и атомы этих элементов могут являться акцепторами неподеленных электронных пар, чем и объясняется склонность d-элементов к комплексообразованию.

**Для большинства d-элементов
характерной особенностью
является то, что их соединения
окрашены. Эта особенность
связана с тем, что возбуждение
d-элементов при образовании
соединений происходит
благодаря поглощению квантов
света видимой области спектра.**

Элементы VIB группы

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

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.calc.ru

Периоды	Ряды	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																Энергетический уровень	
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII			
		а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	б			а
1	1	H водород 1,008																He гелий 4,003	
2	2	Li литий 6,941	Be бериллий 9,0122	B бор 10,811	C углерод 12,011	N азот 14,007	O кислород 15,999	F фтор 18,998										Ne неон 20,179	
3	3	Na натрий 22,99	Mg магний 24,312	Al алюминий 26,992	Si кремний 28,086	P фосфор 30,974	S сера 32,064	Cl хлор 35,453										Ar аргон 39,948	
4	4	K калий 39,102	Ca кальций 40,08	Sc скандий 44,956	Ti титан 47,956	V ванадий 50,941	Cr хром 51,996	Mn марганец 54,938	Fe железо 55,849	Co кобальт 58,933	Ni никель 58,7								
	5	Cu медь 63,546	Zn цинк 65,37	Ga галлий 69,72	Ge германий 72,59	As мышьяк 74,922	Se селен 78,96	Br бром 79,904									Kr криптон 83,8		
5	6	Rb рубидий 85,468	Sr стронций 87,62	Y иттрий 88,906	Zr цирконий 91,22	Nb ниобий 92,906	Mo молибден 95,94	Tc технеций [98]	Ru рутений 101,07	Rh родий 102,906	Pd палладий 106,4								
	7	Ag серебро 107,868	Cd кадмий 112,41	In индий 114,82	Sn олово 118,69	Sb сурьма 121,75	Te теллур 127,6	I йод 126,905									Xe ксенон 131,3		
6	8	Cs цезий 132,905	Ba барий 137,34	57–71 лантаноиды		Hf гафний 178,49	Ta тантал 180,940	W вольфрам 183,85	Re рений 186,207	Os осмий 190,2	Ir иридий 192,22	Pt платина 195,09							
	9	Au золото 196,967	Hg ртуть 200,59	Tl таллий 204,37	Pb свинец 207,19	Bi висмут 208,98	Po полоний [209]	At астат [210]									Rn радон [222]		
7	10	Fr франций [223]	Ra радий [226]	89–103 актиноиды		Rf резерфордий [261]	Db дубний [262]	Sg сигборгий [263]	Bh борий [264]	Hn ханейум [265]	Mt мейтнерий [266]	110							
ВЫШНИЕ ОКСИДЫ		R ₂ O RO		R ₂ O ₃		RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄									
ЛЕГУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ						RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR										



Д.И. Менделеев
1834-1907



- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

ЛАНТАНОИДЫ

57 La лантан 138,906	58 Ce церий 140,12	59 Pr празеодим 140,908	60 Nd неодим 144,24	61 Pm прометий [145]	62 Sm самарий 150,4	63 Eu европий 151,96	64 Gd гадолиний 157,25	65 Tb тербий 158,928	66 Dy диспрозий 162,5	67 Ho гольмий 164,93	68 Er эрбий 167,26	69 Tm тулий 168,934	70 Yb иттербий 173,04	71 Lu лютеций 174,97
-----------------------------------	---------------------------------	--------------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------

АКТИНОИДЫ

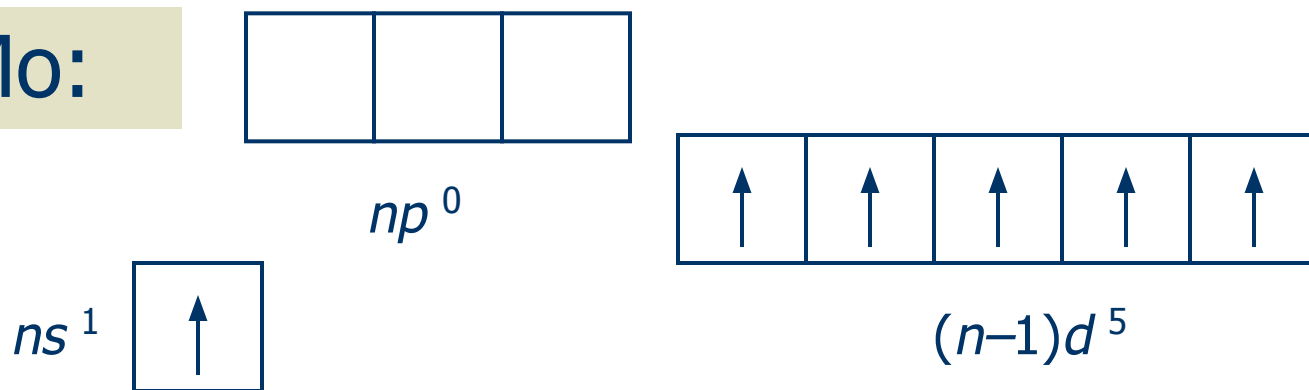
89 Ac актиний [227]	90 Th торий 232,038	91 Pa протактиний [231]	92 U уран 238,029	93 Np нептуний [237]	94 Pu плутоний [244]	95 Am амерций [243]	96 Cm куриум [247]	97 Bk берклий [247]	98 Cf кальфорний [251]	99 Es эйнштейний [252]	100 Fm фермий [257]	101 Md мendelevium [258]	102 No нобелий [259]	103 Lr лоуренсий [260]
----------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	---------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

Надо отметить, что энергия ионизации увеличивается сверху вниз. Вольфрам вследствие лантаноидного сжатия имеет атомный и ионный радиус близкий к молибдену. Поэтому **Mo** и **W** по своим свойствам ближе друг к другу, чем к **Cr**. Активность в подгруппе уменьшается от **Cr** к **W** в отличие от главных подгрупп. В соединениях **Cr**, **Mo**, **W** проявляют все степени окисления от 0 до +6.

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:



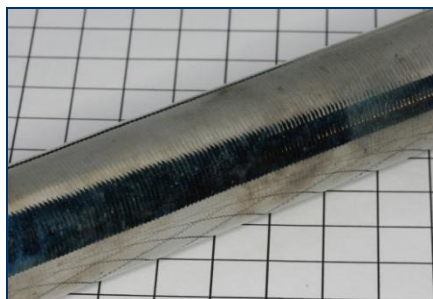
- Валентность (КЧ): Cr 6; Mo 6, 8; W 6, 8, 9;
- Ст. окисления: 0, +II, +III, +IV, +VI (Cr);
0, +IV, +VI (Mo, W)

Cr, Mo, W – белые блестящие металлы.
Они очень тверды и тугоплавки.

	Cr	Mo	W
т. пл., °C	1890	2620	3387
т. кип., °C	2680	4630	5680
ρ , г/см ³	7,1	10,2	19,4



Хром

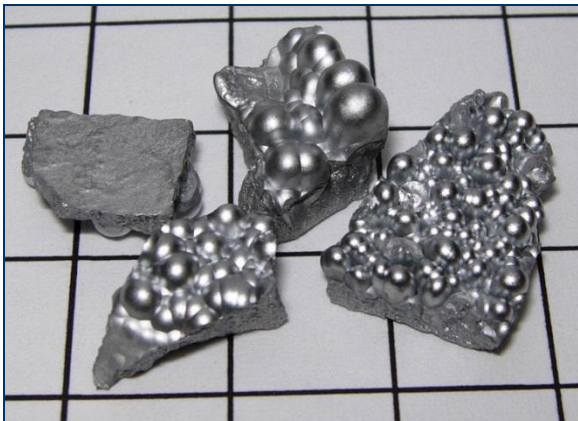


Молибден



Вольфрам

Металлы



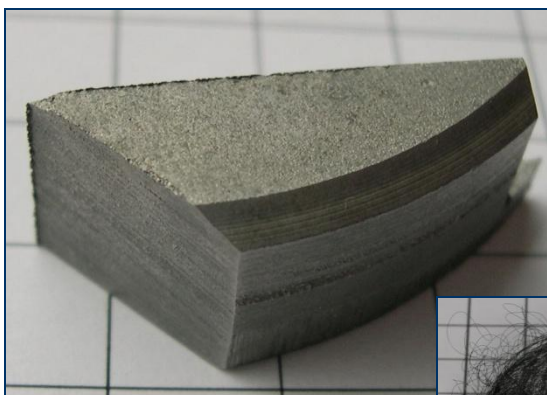
Хром электролитический



Вольфрам
проволока



Вольфрам монокристалл



Молибден
прессованный и
молибденовая
проволока



Химически при комнатной температуре эти элементы мало реакционноспособны. В реакцию с O_2 , галогенами, S, N, P, Si вступают только при нагревании.

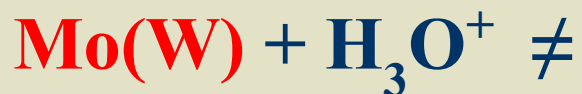
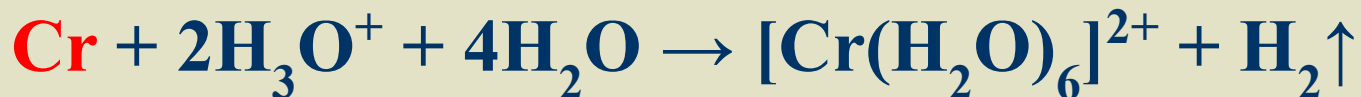
Конц. HNO_3 быстро окисляет их поверхность и образовавшаяся пленка оксида защищает металл от дальнейшего её воздействия, т.е. происходит (пассивация) Me.

Надо отметить, что **Cr** растворяется в разбавленных растворах **HCl**, **H₂SO₄**, а **Mo** и **W** — в горячей **HNO₃** и «царской водке».



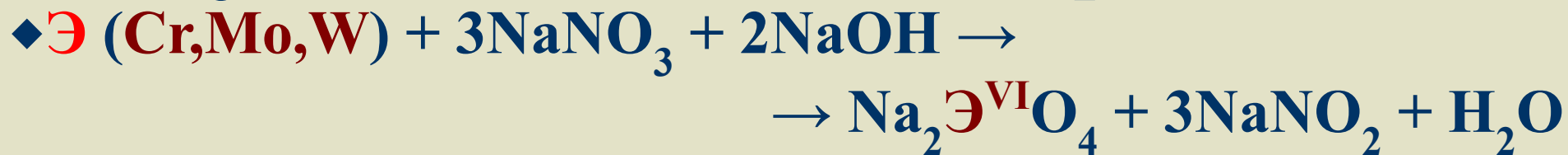
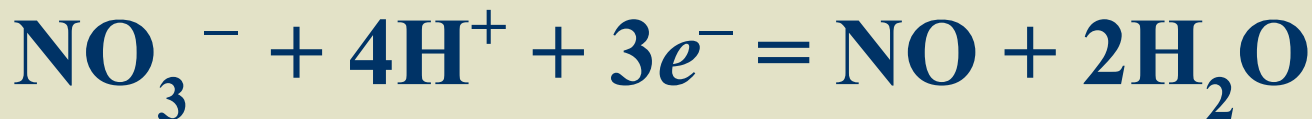
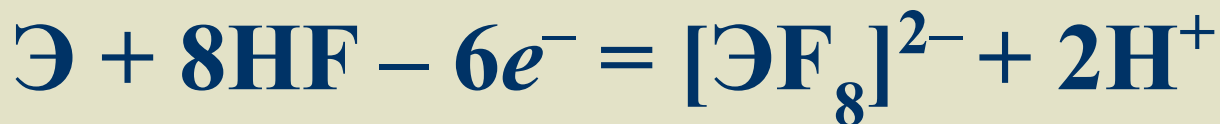
Простые вещества

	Cr	Mo	W
$E^\circ, \text{В}$	$-0,70$ для $(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr})$ $-0,85$ для $(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr})$	$\pm 0,00$ для (MoO_3/Mo)	$-0,09$ для (WO_3/W)



Простые вещества

◆ Кислоты-окислители (пассивация на холоду):



Кислородные соединения

Cr



Mo, W



- ♦ **+ II:** CrO – черн., т. разл. 700° С (до Cr₂O₃ и Cr); Cr(OH)₂ – желт. (основный)
- ♦ **+III:** Cr₂O₃ – зел. уст.; Cr(OH)₃ – серо-гол.; CrO(OH) – зел. (амфотерн.)
- ♦ **+IV:** CrO₂ черн., т. разл. 450° С (до Cr₂O₃ и O₂)
- ♦ **+VI:** CrO₃ – красн., т. разл. 220° С (до Cr₂O₃ и O₂); H₂CrO₄ и H₂Cr₂O₇ (желт. и оранжев. р-р, до 75% масс.)

Усиление кислотных свойств

- ♦ **+ II:** —
- ♦ **+III:** —
- ♦ **+IV:** MoO₂ – кор.-фиол., т.разл. 1800 °С (до MoO₃ и Mo); MoO(OH)₂; WO₂ – т.-кор.
- ♦ **+VI:** MoO₃ – бесцв., уст.; WO₃ – желт., уст.; MoO₃ · 2H₂O – желт., тв.; WO₃ · 2H₂O – желт., тв.

Оксид вольфрама
(VI)

$\text{Э}^{+\text{VI}}:$



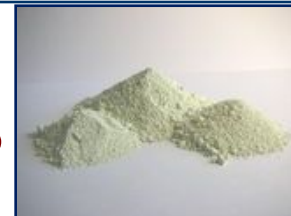
красный,
летуч., яд.



бесцв.



желт.



♦ т. пл., °C:

197

795

1473

Устойчивость растет



Оксид хрома(VI)

H_2CrO_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:



Изополисоединения (ст.ок. +VI)

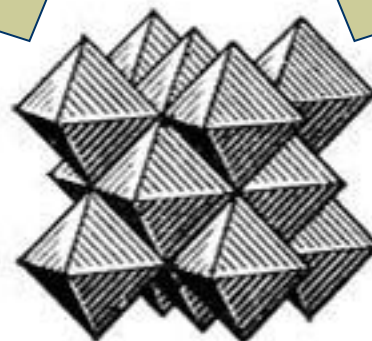
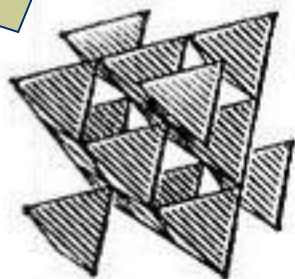


.....

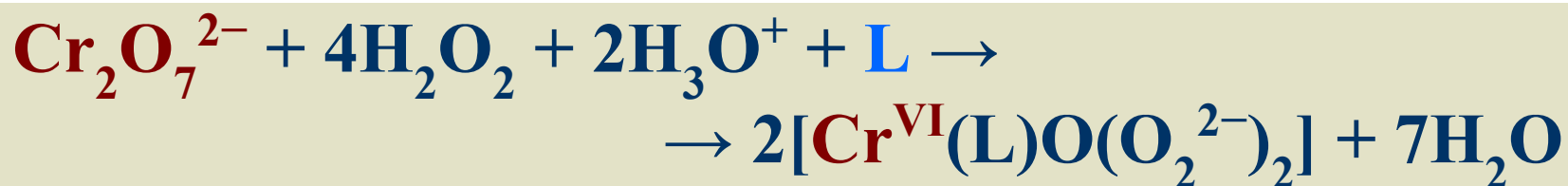


Изополисоединения

Рост pH

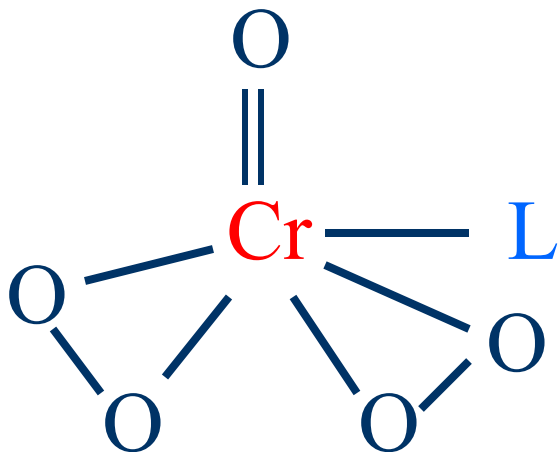


Пероксокомплексы



голубого цвета

(экстракция органическим р-лем)



- 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* $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$
хромистый железняк
- *крокоит* PbCrO_4
- *молибденит* MoS_2
- *вольфрамит* $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$
- *шеелит* CaWO_4



Вольфрамит



Крокоит



Шеелит



Хромит



Ферберит



Рубины



Уваровит

- ♦ *гюбнерит* MnWO_4
- ♦ *повеллит* CaMoO_4
- ♦ *молибдошеелит* Ca(W,Mo)O_4
- ♦ *ферберит* 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

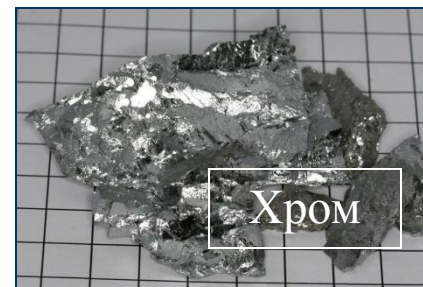


Аквамарин

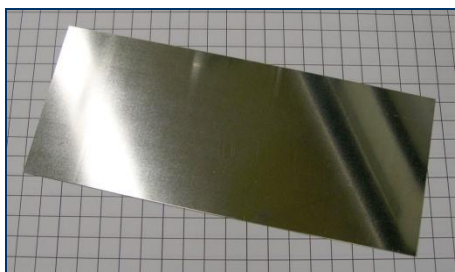


Александрит

Получение



- ♦ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (t°)
- ♦ $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2 + 4\text{C} = \text{Fe} + 2\text{Cr} + 4\text{CO}$
феррохром
- ♦ $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$ (t°)
- ♦ $\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$ (t°)



Молибден листовой



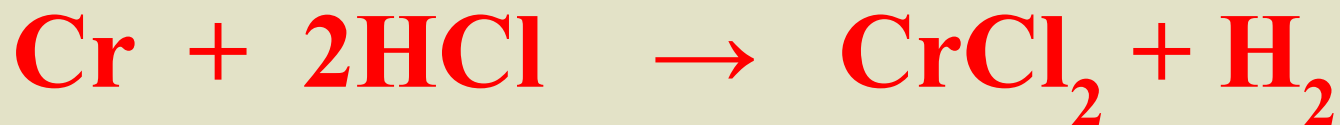
Вольфрам (порошок и прессованный)

Для получения чистого
хрома сначала получают
 Cr_2O_3 (III), а затем
восстанавливают его
алюмотермическим способом:

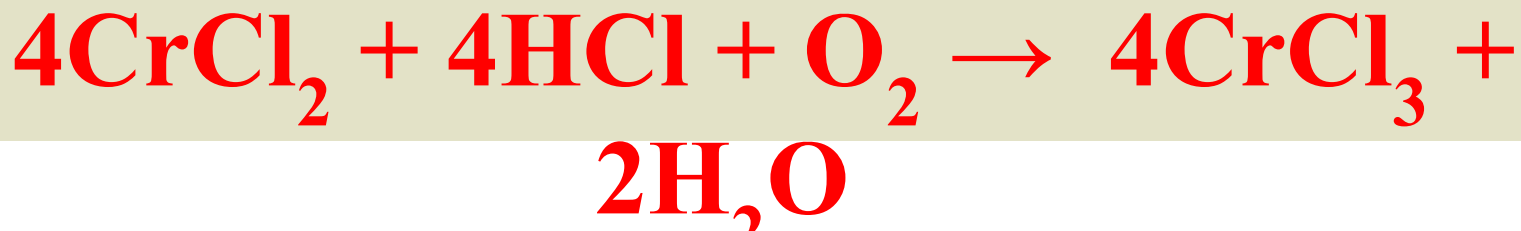


Химия хрома. Cr(II)

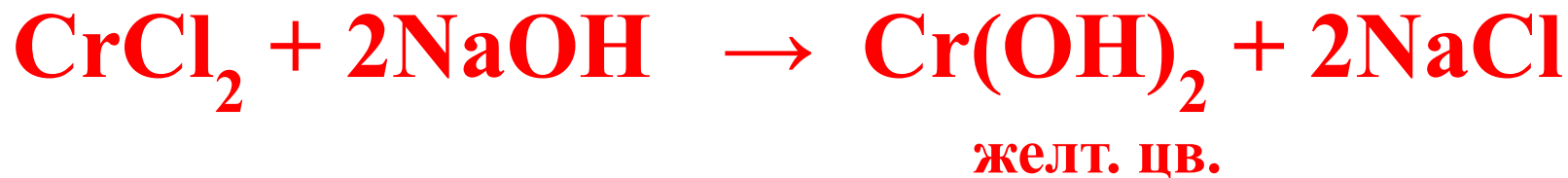
Соединения Cr(II) можно получить:



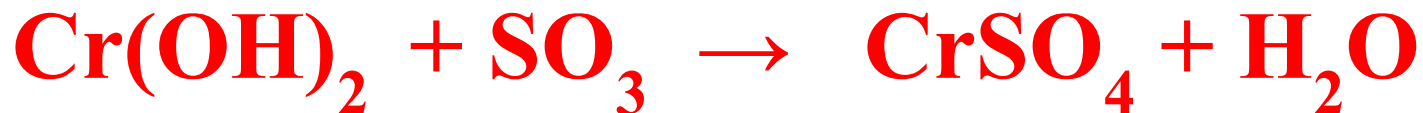
Cr^{+2} неустойчивые в водной среде соединения и быстро окисляются кислородом воздуха в Cr^{+3} :



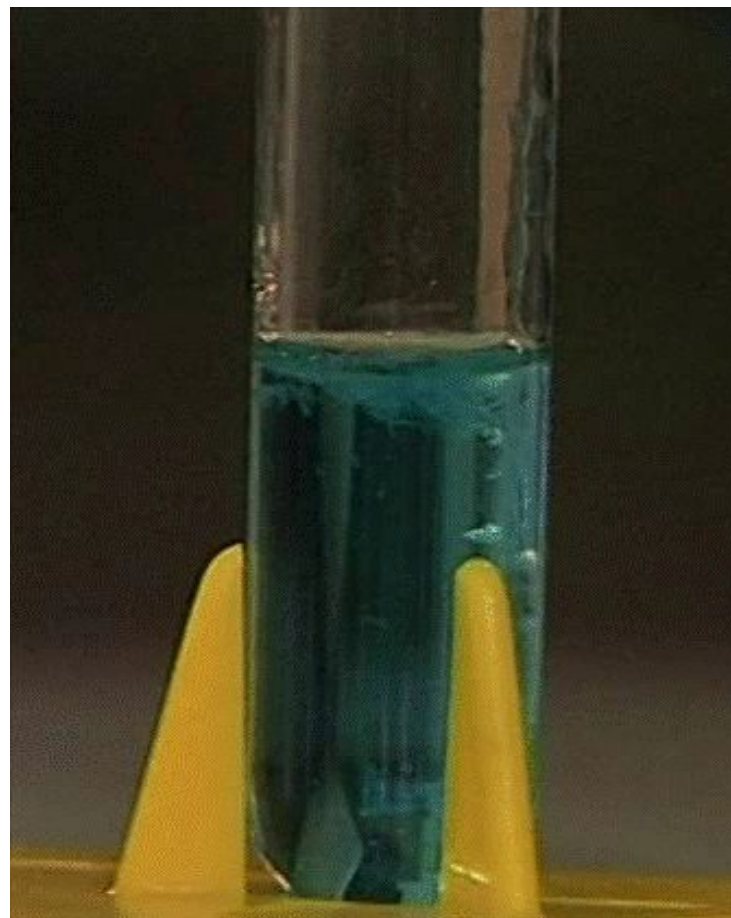
Для **Cr (II)** характерен **Cr(OH)₂**, который образуется:



Cr(OH)₂ взаимодействует только с кислотами и кислотными оксидами:



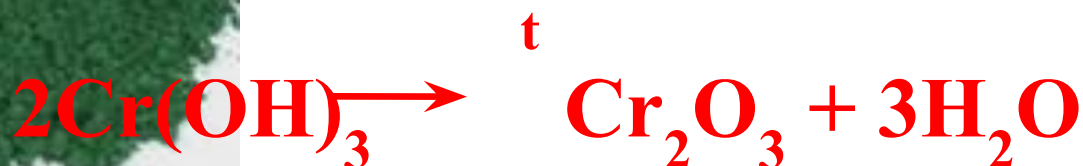
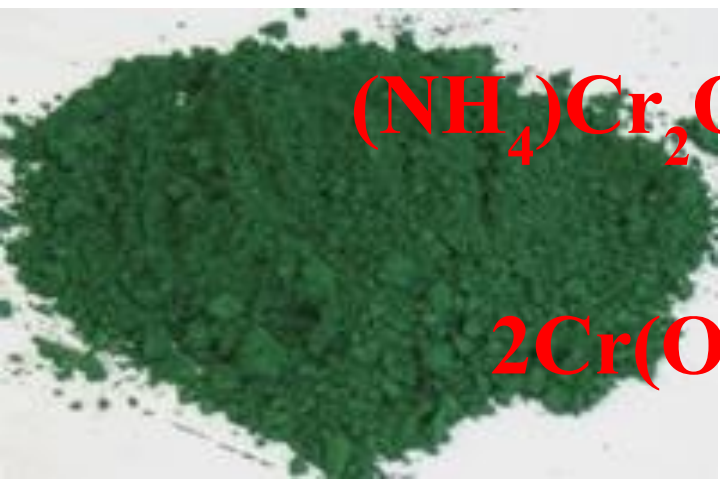
Cr^{2+} образует аквакомплексные соединения $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, в состав которых входит **ион гексааквахрома (II)**, придающий раствору синюю окраску.



Соединения Cr (III).

Одним из соединений **хрома (III)** является **Cr_2O_3 – оксид хрома (III)** - тугоплавкое вещество зеленого цвета, применяется для приготовления клеевой и масляной красок служит для окраски стекла и фарфора.

Cr_2O_3 – амфотерный оксид. Получают:



Следующее соединение, характерное для **Cr(III)** это **Cr(OH)₃**

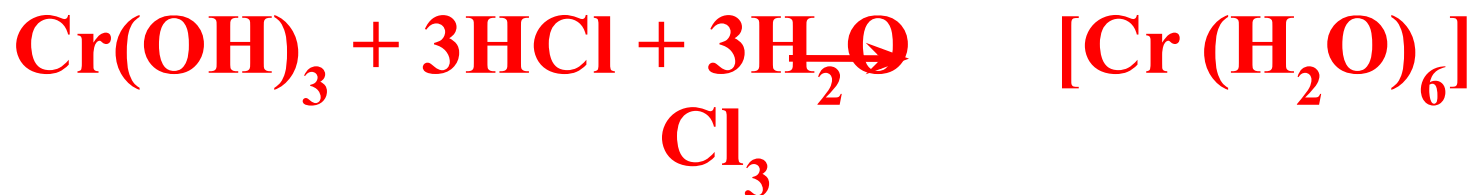
Получают:



Cr(OH)₃ – амфотерное основание, выпадает в виде осадка синевато-серого цвета.



$\text{Cr}(\text{OH})_3$ растворяется в кислотах с образованием аквакатионных комплексов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ фиолетового цвета:

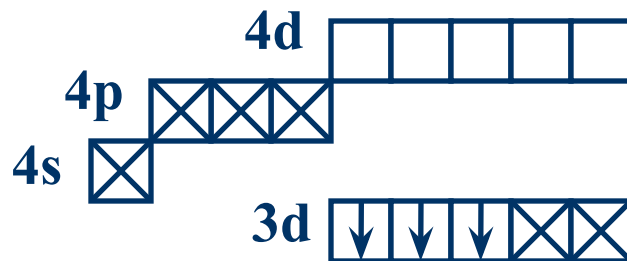
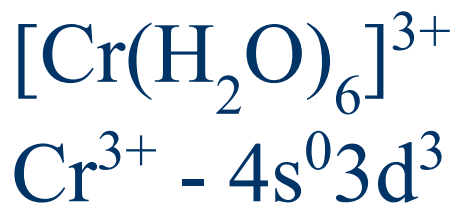


и в щелочах с образованием **гидроксохроматов** зеленого цвета:

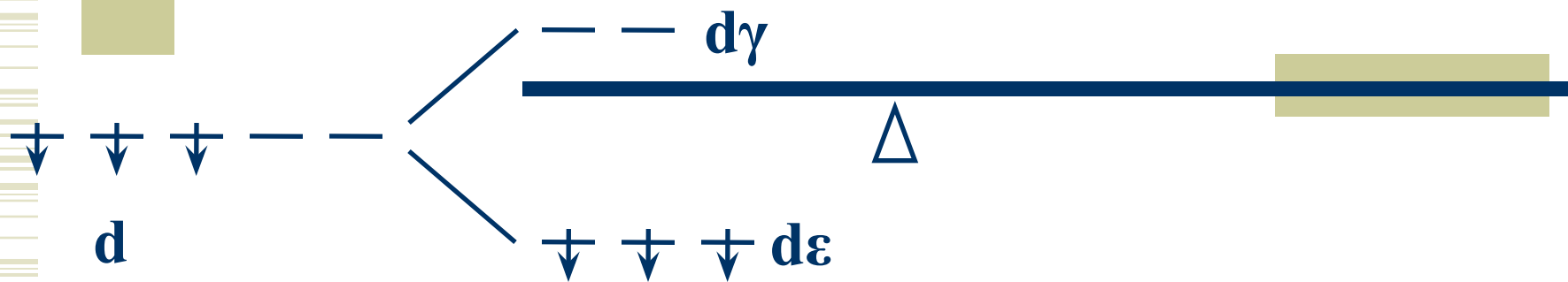


Из этих реакций видно, что хром в комплексных соединениях имеет к.ч. = 6

Хромиты, полученные при сплавлении Cr_2O_3 (III) с оксидами щелочных металлов, щелочами представляют собой **соли метахромистой кислоты**:



Теперь посмотрим, а окрашены ли эти комплексы?



гибридизация d^2sp^3 внутриорбитальный комплекс, возможен переход $d - \epsilon$ электронов, комплекс окрашен.

Окраска комплексов связана с изомерией
— гидратная изомерия **хрома**:

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ — сине-фиолетовая
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{H}_2\text{OCl}_2$ — светло-зеленая
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$ — темно-зеленая

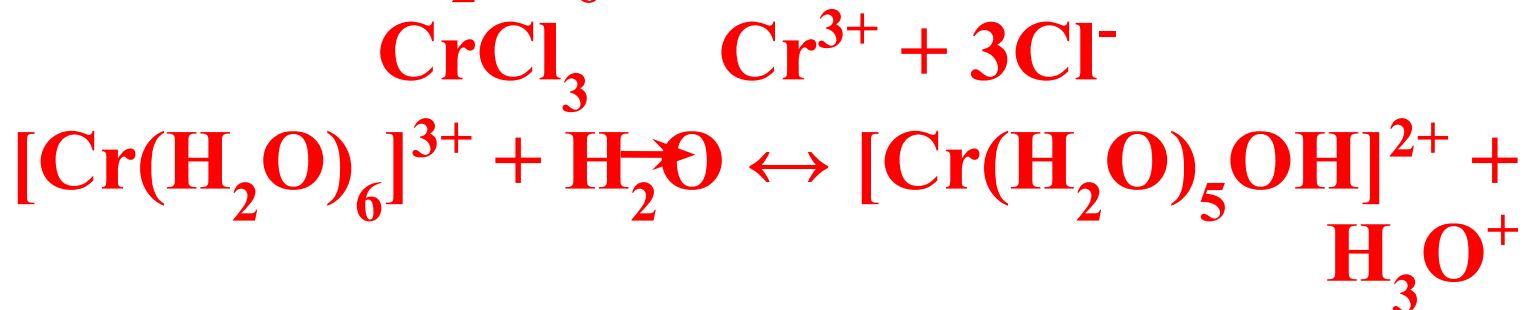
Дигидрат хлорид дихлоротетрааква хрома (III)



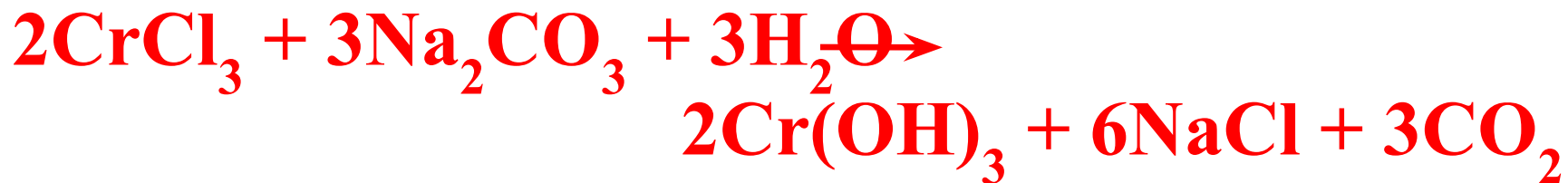
Для **Cr(III)** характерно образование солей с сильными кислотами **CrCl₃; Cr₂(SO₄)₃**.

Из солей **Cr(III)** самой распространенной солью является хромокалиевые квасцы – **KCr₂(SO₄)₂·12H₂O** – синефиолетовые кристаллы, используемые в кожевенной и текстильной промышленности.

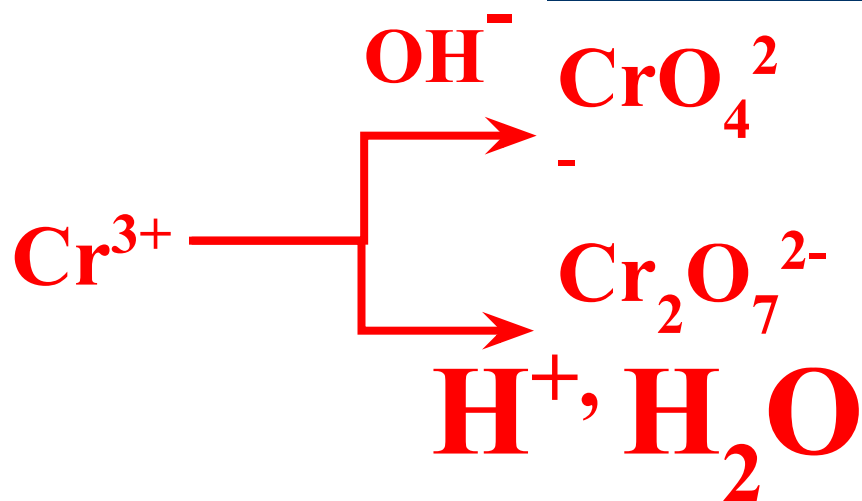
Соли **Cr(III)** подвергаются гидролизу по катиону **[Cr(H₂O)₆]³⁺**:



Со слабыми кислотами **Cr(III)** солей не образует. При попытке получить в водном растворе обменной реакцией **Cr₂(CO₃)₃** вследствие гидролиза выделяется **Cr(OH)₃** в осадок:



Соединения Cr^{3+} - восстановители:

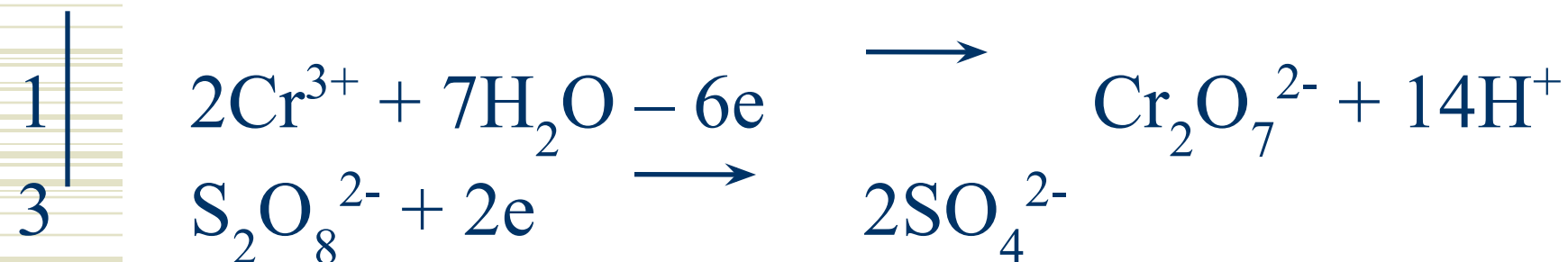
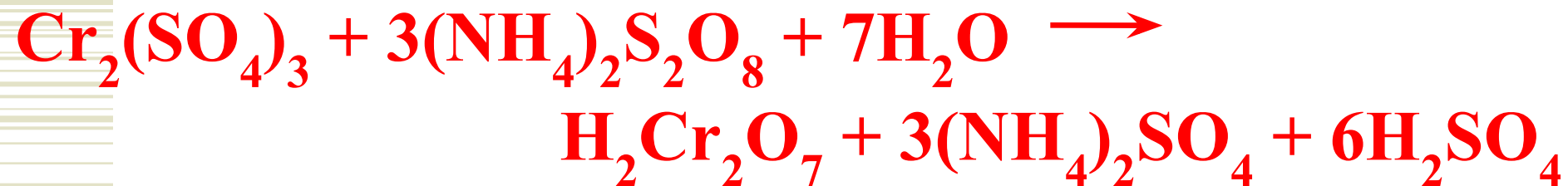
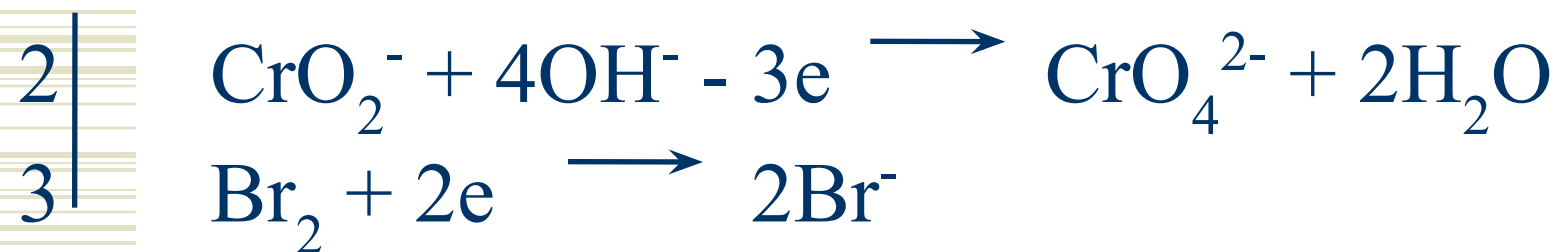




зел



желт



Соединения Cr (VI)

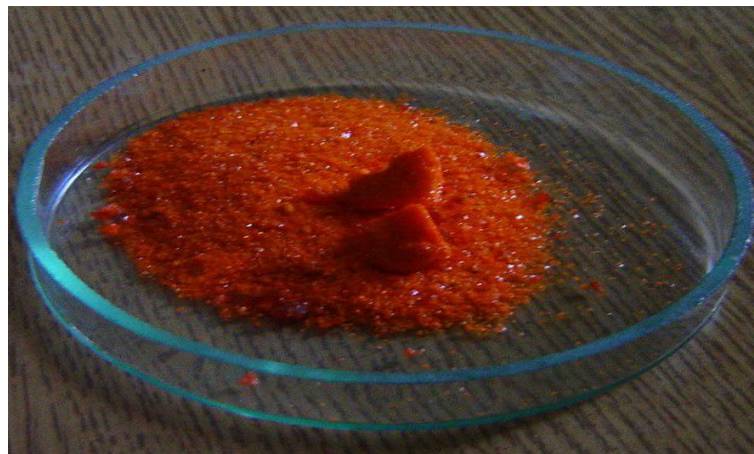
Важнейшими соединениями **Cr(VI)** являются **CrO_3 – оксид хрома (VI) – хромовый ангидрид** – кристаллическое вещество темно-красного цвета и соли отвечающих ему кислот:

- **H_2CrO_4** – хромовая кислота
- **$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$** – двуххромовая кислота



Обе кислоты существуют только в водном растворе, но соли их достаточно стойки.

Соли хромовой кислоты – **хроматы**,
двуххромовой – **дихроматы**. **Хроматы** – желтого
цвета, **дихроматы** – оранжевого. При
подкислении раствора соли K_2CrO_4 чисто
желтая окраска раствора сменяется на
оранжевую, вследствие перехода ионов CrO_4^{2-}
в ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Из полученного раствора
можно выделить соль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в виде
оранжево-красных кристаллов.

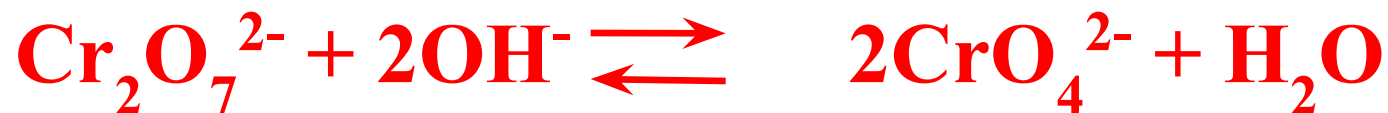


Переход выражается уравнением:



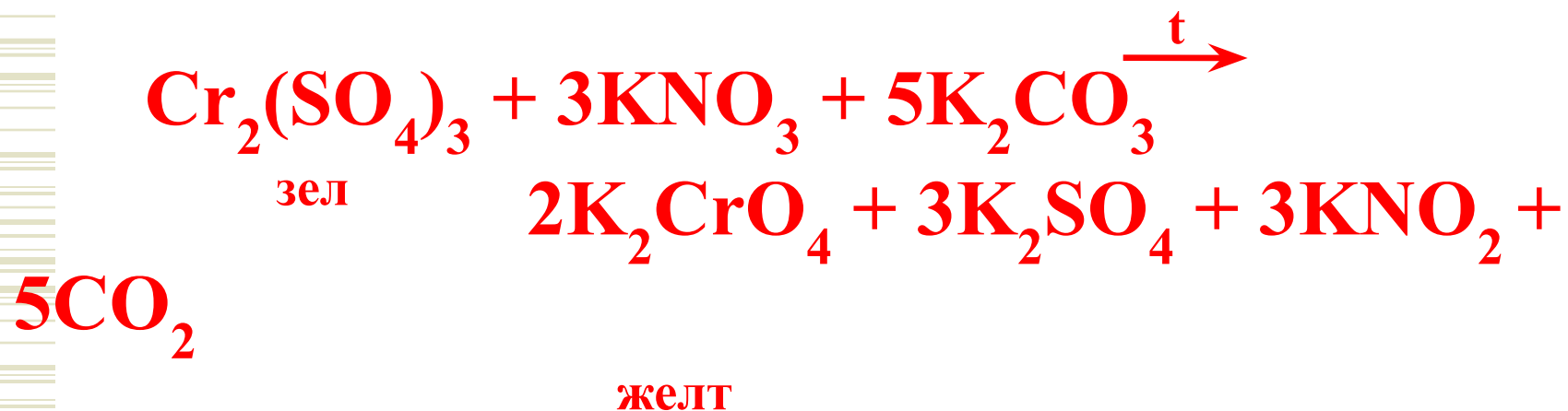
Реакция обратима. Это значит, что при растворении дихроматов образуется хотя и незначительное кол-во H^+ и CrO_4^{2-} .

Если к раствору **дихромата** прибавить **гидроксид**, то **ОН⁻** - ионы будут связывать находящиеся в растворе **Н⁺**, равновесие смещается и в результате **дихромат** превращается в **хромат**



Следовательно, хроматы устойчивы в щелочной среде, дихроматы – в кислой.

Хроматы щелочных металлов получают путем окисления соединений **Cr(III)** в присутствии щелочи. Например, при действии брома на раствор хромита натрия (реакция выше) или сплавлением соединений **Cr(III)** с окислительными щелочными смесями:



Хроматы щелочных металлов хорошо растворимые в воде соединения.

Растворимость хроматов щелочно-земельных металлов уменьшается.

Хроматы и дихроматы – сильные окислители

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(30\text{г}) + \text{H}_2\text{SO}_4(1\text{л})$ – хромпик

Разложение дихромата аммония



«Дихроматный вулкан» (видеофрагмент)

В кислых и щелочных растворах соединения **хрома (III)** и **Cr(VI)** существуют в разных формах:

- ◆ кислая среда – Cr^{3+} или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- ◆ щелочная среда – CrO_2^- , $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ или CrO_4^{2-}

Поэтому взаимопревращение соединений **Cr(III)** и **Cr(VI)** протекает по-разному в зависимости от реакции раствора.



оран. крист.

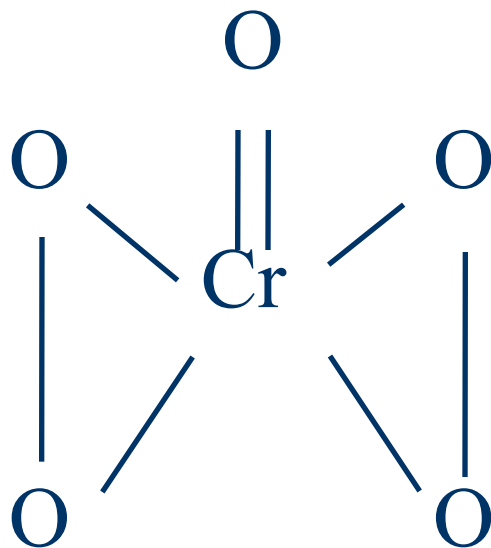
хлорхромата калия



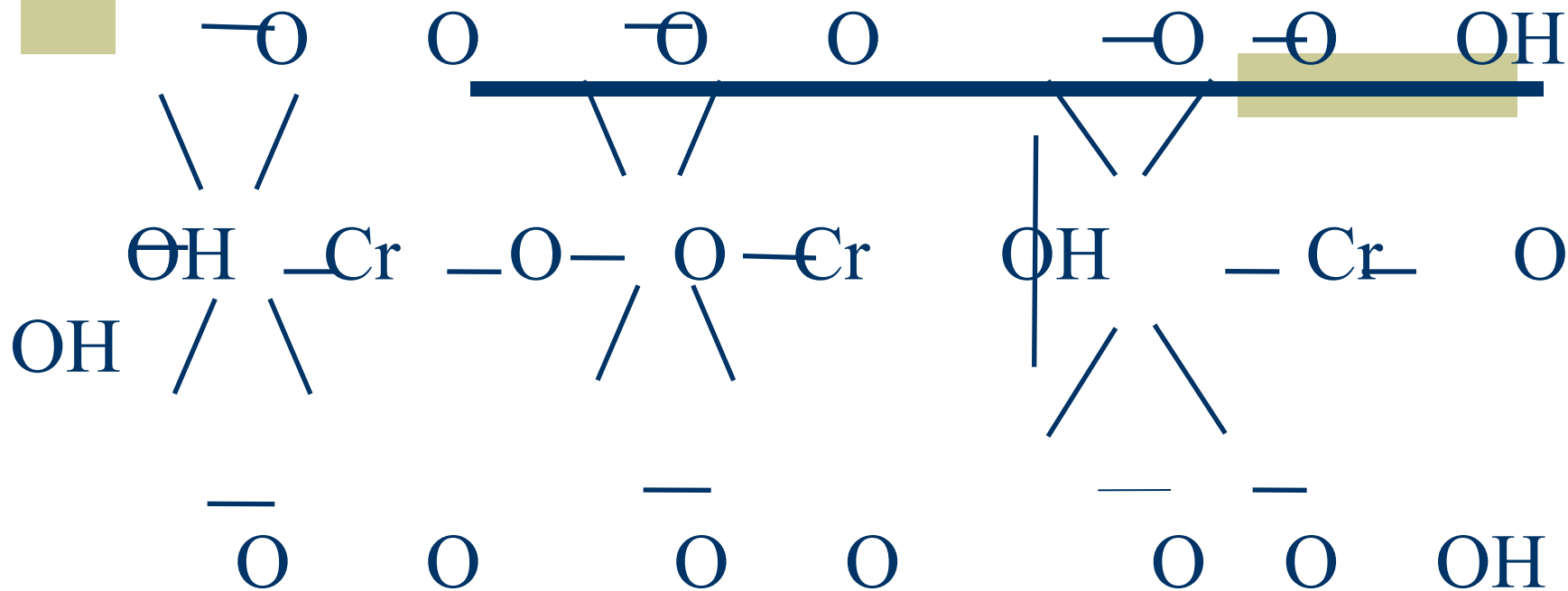
хлористый хромил

неполный хлорангидрид

Для **хрома** известны
пероксосоединения: **CrO₅** – пероксид
хрома - неустойчивое соединение, хранят
в эфире, яд.



Надхромовые кислоты $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ и H_3CrO_8



CrO_5 – неустойчивое соединение в воде, поэтому в реакционную смесь добавляют диэтиловый эфир или амиловый спирт.

CrO_5 переходит в слой растворителя, что сильно повышает его устойчивость.

Образование надхромовой кислоты является качественной реакцией на фармакопейный лекарственный препарат раствора перекиси водорода.



БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ХРОМА И МОЛИБДЕНА.



Хром входит в состав крови, головного мозга, молока, фермента пепсина. При его недостатке замедляется рост животных, начинается заболевание глаз, нарушается углеводный обмен.

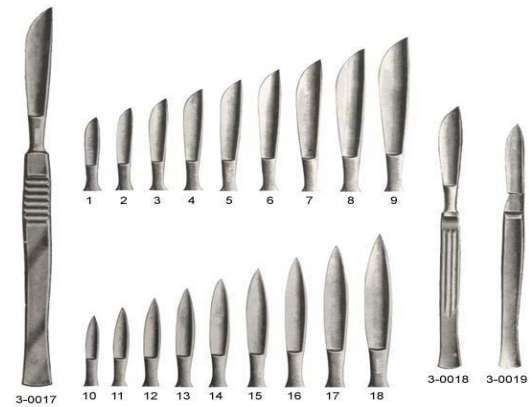


При недостаточном поступлении его с пищей, уменьшается чувствительность тканей к действию гормона поджелудочной железы-инсулину, ухудшается усвоение глюкозы, увеличивается концентрация липидов и атеросклеротических бляшек в аорте, уменьшается оплодотворяющая способность.



Хром применяется в сплавах для изготовления медицинских инструментов – хирургических ножей, скальпелей, для изготовления зубных коронок, игл, стерилизаторов.

Дихроматы используются для получения некоторых лекарственных препаратов, например, бензойной кислоты, камфары. Дихроматометрия применяется для количественного определения лекарственных веществ, обладающих свойствами восстановителей.



**Фототурбидиметрия
(использование реакции
взаимодействия **фосфорно-
вольфрамовой кислоты с
аминосоединениями с
образованием дисперсной
системы**).**

Молибден жизненно необходимый элемент, входит в состав 7 ферментов (ксантиндегидрогеназа, ксантиноксидаза, альдогидроксидаза и др.)

При дефиците молибдена возникает ксантинурия, при этом уменьшается содержание мочевой кислоты в сыворотке крови и моче. При избытке молибденоз, характеризующийся анемией, гипотонией, лейкопенией.

A chemistry experiment setup is shown. In the foreground, a glass beaker contains a vibrant blue liquid. A test tube with a blue cap and a white tube are positioned next to it. The background is a periodic table of elements, with various elements like Carbon (C), Nitrogen (N), Oxygen (O), and others visible. The text "Благодарю за внимание!!!" is overlaid in a large, red, italicized font.

*Благодарю за
внимание!!!*