

## Лекція за темою «Елементи VI В групи»

### Загальна характеристика елементів VI В групи

До  $d$ -елементів VI В групи періодичної системи відносяться елементи: Хром Cr, Молибден Mo та Вольфрам W. В їх атомах добудовуються  $(n-1)d$ -підрівні. У зв'язку з тим, що електронна конфігурація  $d^5$  яка відповідає наполовину заповненому  $d$ -підрівню, є стійкою,  $d$ -елементи відповідних періодів прагнуть досягти цього стабільного  $d^5$ -стану. У Хромі і Молибдену спостерігають проскок одного електрона з  $ns$ - на  $(n-1)d$ -підрівень. У Вольфрама під зовнішнім  $ns$ -та передзовнішнім  $(n-1)d$ -підрівнями, на яких містяться валентні електрони, знаходиться завершений  $4f^{14}$ -підрівень. Цей підрівень стабілізує стан атомів без проскоку електрона.

### Характеристика елементів та простих речовин VI В групи

	Cr	Mo	W
Вміст у земній корі, мас. частка, %	$8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Відносна атомна маса	52,01	95,95	183,92
Валентні електрони	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
Металічний радіус атома, нм	0,127	0,139	0,140
Радіус умовного іона E <sup>6+</sup> , нм	0,035	0,065	0,065
Енергія іонізації E <sup>0</sup> →E <sup>+</sup> , еВ	6,77	7,1	7,98
Густина, г/см <sup>3</sup>	7,2	10,2	19,3
Температура плавлення, °C	1890	2620	3395
Стандартний електродний потенціал E <sup>0</sup> →E <sup>6+</sup> +6ē, В	-0,91	-0,20	-0,05

На відміну від  $p$ -елементів у  $d$ -елементів не спостерігається закономірної зміни енергії іонізації. Так, у ряді Cr—Mo—W збільшується перший потенціал іонізації, що зумовлює послаблення металічних властивостей від Хрому до Вольфраму. Атомні та йонні радіуси Молибдену і Вольфраму близькі внаслідок лантаноїдного стиску. Тому вони схожі за фізичними та хімічними властивостями, але істотно відрізняються від Хрому.

Згідно з номером групи, в багатьох своїх сполуках Хром, Молибден та Вольфрам знаходяться у ступені окиснення +6, який особливо типовий для Молибдену та Вольфраму. Крім ступеня окиснення +6, Хром має стійкі сполуки у ступені окиснення +2 та +3.

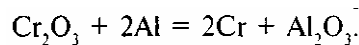
Як і інші  $d$ -елементи, Хром, Молибден та Вольфрам утворюють комплексні сполуки з координаційним числом 6 (рідше 4). У нижчому ступені окиснення для

них більш характерні катіонні комплекси  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ , на проміжному — катіонні та аніонні  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ , а у вищому ступені окиснення — тільки аніонні  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $[\text{MoF}_8]^{2-}$ .

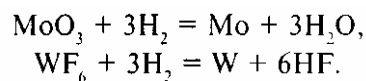
### Поширення в природі та одержання металів VI В групи

У природі Хром та його аналоги зустрічаються виключно у зв'язаному стані. Слід зазначити, що Хрому у літосфері міститься більше, ніж Купруму та Цинку —  $8 \cdot 10^{-3}\%$ , Молібдену —  $6 \cdot 10^{-5}\%$ , Вольфраму —  $1 \cdot 10^{-5}\%$ . Із мінералів найбільше значення мають:  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$  чи  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  — хромистий залізняк (хроміт),  $\text{PbCrO}_4$  — крокоїт,  $\text{MoS}_2$  — молібденіт,  $\text{CaWO}_4$  — шеєліт,  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$  — вольфраміт.

Чистий хром одержують відновленням  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  алюмінієм:



Молібден та вольфрам відновлюють воднем з їх оксидів або флуоридів:

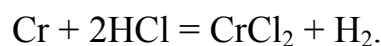


### Фізичні і хімічні властивості простих речовин

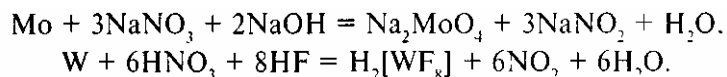
Хром, молібден та вольфрам — білі блискучі метали. Вони дуже тверді та тугоплавкі. **Вольфрам — найбільш тугоплавкий з металів, його температура плавлення  $+3395^\circ\text{C}$ .**

Хоча Cr, Mo та W знаходяться у ряді напруг перед воднем і їх стандартні електродні потенціали мають від'ємне значення, вони у хімічному відношенні досить інертні, за звичайних умов стійкі по відношенню до води та кисню повітря, мало піддаються корозії завдяки утворенню на поверхні тонкої, але дуже щільної оксидної плівки. Хімічна природа оксидної плівки значно впливає на взаємодію цих металів з кислотами.

Хром реагує з розведеними HCl та  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , оскільки оксидна плівка  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  має амфотерні властивості і під впливом кислот поступово руйнується:

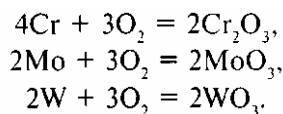


Молібден та вольфрам у кислотах неокисниках не розчиняються. Це пояснюється тим, що пасивуючі плівки на їх поверхні складаються з кислотних оксидів ( $\text{MoO}_3$  і  $\text{WO}_3$ ). Тому кращими розчинниками для Mo та W є розплави лугів у присутності окисників, а також гаряча суміш  $\text{HNO}_3$  та HF:



У концентрованих  $\text{HNO}_3$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4$  хром пасивується.

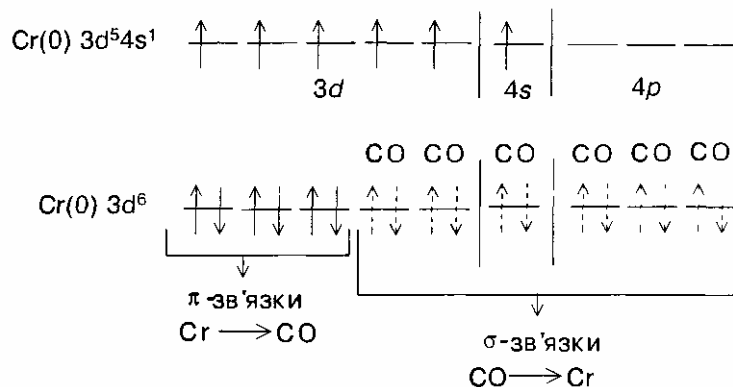
При нагріванні порошкоподібні Cr, Mo та W легко згоряють у кисні:



Слід зазначити, що при цьому хром окиснюється до  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  а Mo та W утворюють оксиди у вищому ступені окиснення +6.

Елементи VI В групи при підвищеній температурі реагують з галогенами та халькогенами. Так, із фтором хром утворює флуориди у різних ступенях окиснення від +2 до +6. Оскільки для Mo та W характерні вищі ступені окиснення, з галогенами вони утворюють вищі флуориди та хлориди:  $\text{MoF}_5$ ,  $\text{WF}_6$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$ .

У нульовому ступені окиснення хром утворює гексакарбоніл Хрому  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ . У цій сполуці Хром має  $d^6$ -електронну конфігурацію. Як ліганд сильного поля, CO спарює електрони атома Хрому:



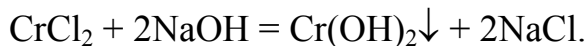
Термічним розкладанням  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  можна одержати дуже чистий хром. Аналогічні безбарвні гексакарбоніли, які легко сублимуються, утворюють також  $\text{Mo}^0$  і  $\text{W}^0$ .

### Характеристичні сполуки Хрому, Молібдену і Вольфраму

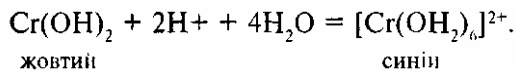
У сполуках з киснем хром виявляє ступені окиснення +2, +3, +4, +6 і утворює відповідні оксиди  $\text{CrO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_2$  та  $\text{CrO}_3$ .

Хром (IV) оксид  $\text{CrO}_2$  нерозчинний у воді, важко розчиняється в кислотах та лугах. Гідроксид, який йому відповідає, невідомий.

Взаємодією  $\text{CrCl}_2$  з лугами у безкисневому середовищі утворюється осад хром (II) гідроксиду жовтого кольору:



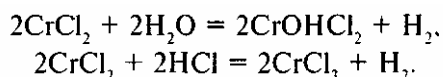
$\text{Cr}(\text{OH})_2$  виявляє основні властивості, тому легко розчиняється у кислотах з утворенням катіона гексааквахрому (II):



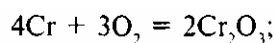
Дегідратацією  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  одержують  $\text{CrO}$  чорного кольору.  $\text{CrO}$  — основний оксид, нестійкий, навіть при незначному нагріванні диспропорціонує:



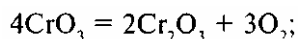
Сполуки Хрому (II) сильні відновники. Хром (II) гідроксид легко окиснюється киснем повітря, а  $\text{CrCl}_2$ , подібно до активних металів, здатний відновлювати водень навіть із води і кислот неокисників:



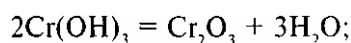
Хром (III) оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — амфотерний оксид є порошком темно-зеленого кольору, нерозчинним у воді, розведених розчинах кислот та лугів. Його можна одержати декількома способами: спалюванням хрому в атмосфері кисню:



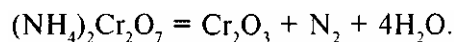
термічним розкладанням  $\text{CrO}_3$ :



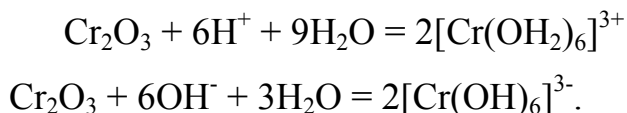
прожарюванням  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ :



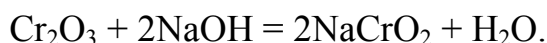
термічним розкладанням амоній дихромату  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :



Як амфотерний оксид,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  у дрібнодисперсному стані розчиняється у сильних кислотах і концентрованих розчинах лугів:

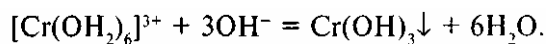


При сплавленні з оксидами лужних металів та лугами  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  утворює метахроміти зеленого кольору:



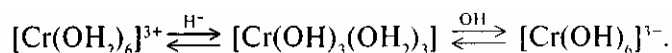
У зв'язку з тим, що  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  не розчиняється у воді, хром (III) гідроксид, який йому відповідає, можна одержати лише непрямим шляхом. Наприклад, дією

розчинів лугів чи амоніаку на розчин солі Cr (III), в якому вони знаходяться у вигляді гексааквакомплексу:

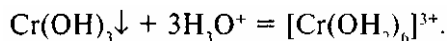


Сіро-синій хром (III) гідроксид, який осаджується з розчину, має змінний склад  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . При  $p\text{H} > 12$  амфотерний  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  розчиняється з утворенням  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ , а потім  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ .

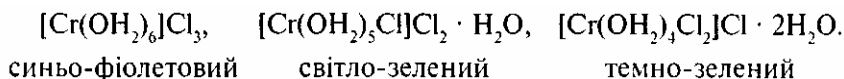
Рівноваги між різними формами гідроксид- та аквакомплексів для Cr (III) можна навести схемою:



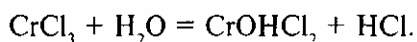
Свіжоосаджений  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  легко розчиняється у кислотах:



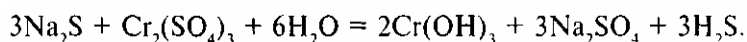
При розчиненні  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  у хлоридній кислоті утворюється комплексний катіон  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ , що містить шість молекул води, які є лігандами, і обумовлює синьо-фіолетове забарвлення розчину. В залежності від температури, концентрації та  $p\text{H}$  середовища склад катіонних аквакомплексів Хрому (III) змінюється, що супроводжується зміною їх забарвлення від фіолетового до зеленого. Ці зміни пояснюються гідратною ізомерією:



Безводні солі значно відрізняються за властивостями від кристалогідратів. Так,  $\text{CrCl}_3$  та  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  розчиняються у воді досить повільно, тоді як їх кристалогідрати  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  легкорозчинні у воді, при цьому вони гідролізуються. Як усі солі, утворені багатокислотними слабкими основами, вони за звичайних умов гідролізуються лише за першим ступенем:



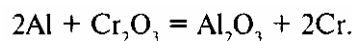
При спробі одержати хром (III) сульфід  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  та хром (III) карбонат  $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$  дією на розчини їх солей натрій сульфідом або натрій карбонатом внаслідок сумісного гідролізу виділяється хром (III) гідроксид:



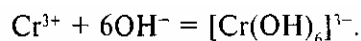
Сполуки Хрому (III) завдяки близькості радіусів іонів схожі з аналогічними сполуками Алюмінію. Це виявляється в амфотерності їх оксидів та гідроксидів, неможливості одержати у водному розчині сульфідів та карбонати, а також

утворенням галунів однакової будови:  $M\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  та  $M\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $M - \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ ).

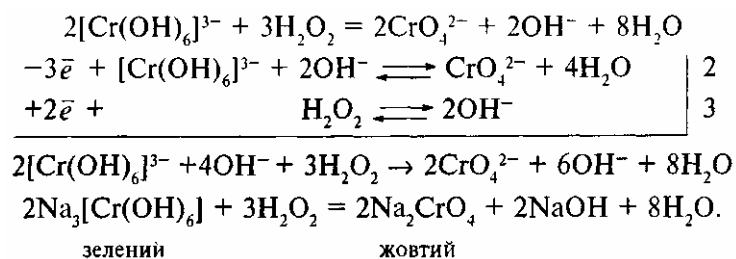
Знаходячись у проміжному ступені окиснення, сполуки Хрому (III) мають окиснювально-відновну двоїстість. Так, з сильними відновниками  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  виявляє окиснювальні властивості:



Солі Хрому (III) у лужному середовищі легко окиснюються, що дає змогу застосовувати цю здатність у аналітичній практиці для їх якісного виявлення. Дією надлишку лугу на солі Хрому (III) утворюється його гексагідроксокомплекс зеленого кольору:

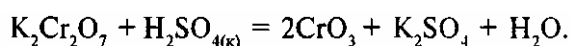


Цей комплекс легко окиснюється гідроген пероксидом до хромат-іона жовтого кольору:



Сполуки Хрому (III) у кислому середовищі можна окиснити тільки сильними окисниками, стандартний електродний потенціал яких більше 1,33В ( $\text{NaBiO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  та інші).

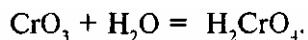
Найбільш типовим ступенем окиснення Молібдену і Вольфраму та одним з найважливіших для Хрому є +6. Якщо вищі оксиди Молібдену  $\text{MoO}_3$  та Вольфраму  $\text{WO}_3$  можна одержати окисненням металів киснем при нагріванні, то  $\text{CrO}_3$  безпосередньо з елементів одержати неможливо. Він утворюється під час приготування **хромової суміші**. 5-6 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  розчиняють у 200 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.), при цьому утворюється осад  $\text{CrO}_3$  червоного кольору:



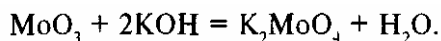
Хромову суміш використовують для миття хімічного посуду.

$\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  і  $\text{WO}_3$  — це типові кислотні оксиди, яким відповідають кислоти:  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  — хромова,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  — молібденова,  $\text{H}_2\text{WO}_4$  — вольфрамова.

$\text{CrO}_3$  легко розчиняється у воді, утворюючи хромову кислоту:

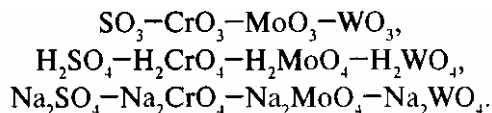


Розчинність  $\text{MoO}_3$  та  $\text{WO}_3$  у воді становить відповідно 0,4 та 0,02 г/л. Зменшення розчинності оксидів свідчить про послаблення їх кислотних властивостей. Кислотна природа  $\text{MoO}_3$  і  $\text{WO}_3$  виявляється при розчиненні їх у лугах, наприклад:

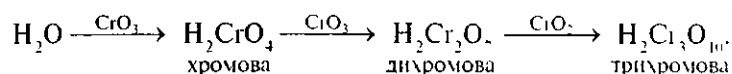


Гідроген хромат  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  у вільному стані не виділено, а його водний розчин — це сильна хромова кислота ( $K_{\text{д1}} = 1,6 \cdot 10^{-1}$ ). Молібденова  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  та вольфрамова  $\text{H}_2\text{WO}_4$  кислоти належать до кислот середньої сили, їх перші константи дисоціації відповідно дорівнюють  $2,9 \cdot 10^{-3}$  і  $6,3 \cdot 10^{-3}$ . Цим кислотам відповідають численні солі: хромати, молібдати та вольфрамати. Сполуки Хрому мають різноманітне забарвлення. Недарма свою назву Хром одержав від грецького слова «хрома» — забарвлення.

У вищому ступені окиснення спостерігається аналогія між елементами головної та побічної підгруп VI групи. Це виявляється у схожості форм і властивостей їх сполук:

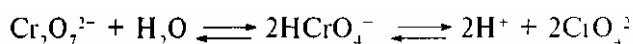


Характерною особливістю елементів VI В групи у вищому ступені окиснення є їх здатність утворювати полімерні сполуки. Так, Хром утворює ізополікислоти загальної формули  $n\text{CrO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $n > m$ ,  $n = 1-4$ ).

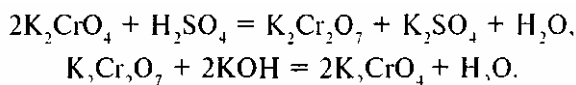


Для Молібдену (VI) та Вольфраму (VI) також властиво утворення ізополікислот — димолібденової  $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , дивольфрамової  $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$ . Відомі сполуки  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  та  $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ , які містять полімерні іони. У цих іонах атоми металів сполучені між собою кисневими містками.

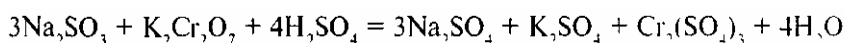
Із солей Хрому (VI) найбільше значення має **калій дихромат  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$** . На відміну від жовтого хромату він забарвлений у червоно-оранжевий колір і краще розчиняється у воді. Розчини дихроматів мають кислу реакцію середовища, що пояснюється їх пдролізом:



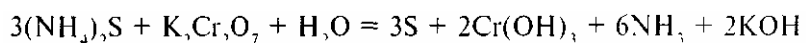
Наведена рівновага у кислому середовищі зміщена ліворуч, у лужному — праворуч. Таким чином можна здійснити взаємні перетворення хроматів підкисленням у дихромати і навпаки, дихроматів підлуженням у хромати:



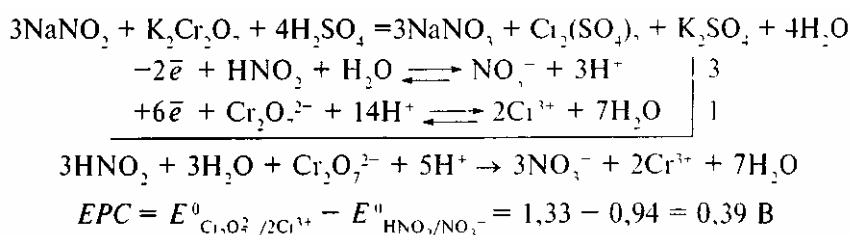
Усі хромати мають окиснювальні властивості. Слід зазначити, що найбільш сильну окиснювальну дію вони виявляють у кислому середовищі. При цьому  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  відновлюється до  $\text{Cr}^{3+}$ :



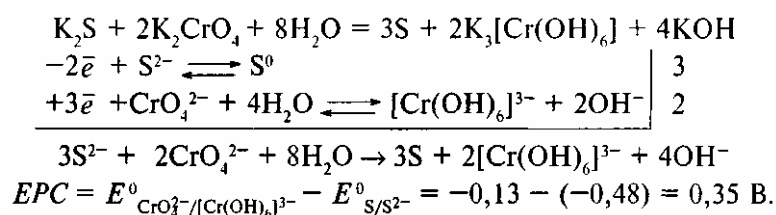
У нейтральному середовищі продуктом відновлення  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  є  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ :



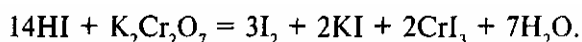
Хромати у нейтральному та лужному середовищі мають слабкі окиснювальні властивості. Навіть при нагріванні калій хромат не взаємодіє з натрій нітритом. При підкисленні суміші хромат перетворюється у дихромат та окиснює нітрит до нітрату, тому що електрорушійна сила цієї реакції стає додатною:



У нейтральному середовищі хромат-іон може окиснити лише сильні відновники:



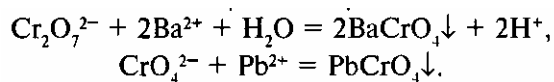
Калій дихромат, як сильний окисник, здатний окиснювати галогенід-іони до вільних галогенів. Можливість перебігу цієї реакції залежить від активності відновника. Так, менш активні хлорид- та бромід-іони окиснюються при нагріванні, а з  $\text{HI}$  реакція відбувається на холоді:



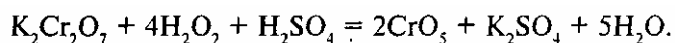
### Виявлення хромат-іонів

Утворення осадів  $\text{BaCrO}_4$  і  $\text{PbCrO}_4$  жовтого кольору:





Для утворення хром пероксиду  $\text{CrO}_5$  до розчину калій дихромату додають 2-3 краплі розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ефір та 2-3 краплі розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . У присутності хромат- чи дихромат-іонів утворюється хром оксид-дипероксид  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{L}$  блакитного кольору, де L — молекули ефіру:



### Використання металів VI В групи як конструкційних матеріалів

Хром та його аналоги широко використовують як легуючі добавки до спеціальних нержавіючих сталей, які містять більш 10 % Хрому. При меншому вмісті хрому сталь набуває значної міцності та твердості. Добавки Хрому, Молібдену та Вольфраму до сталей надають їм хімічної стійкості у агресивних середовищах, навіть при підвищеній температурі.

Сплав нікелю з хромом **ніхром** (80 % Ni, 20 % Cr) має високу температуру плавлення, його використовують в нагрівальних елементах печей, які дають можливість досягти температури +1100 °С. Для створення захисних та декоративних гальванічних покриттів широко використовують хромування.

Тугоплавкість та незначна летючість вольфраму дає змогу використовувати його для виготовлення ниток ламп розжарювання.

### Біологічне значення елементів VI В групи

Хром відіграє важливу біологічну роль в організмі людини. Він позитивно впливає на процеси кровотворення, а також на ферментативні системи. У складі ферменту трипсину Хром приймає участь у процесі травлення. Вченими встановлено, що вилучення Хрому з харчового раціону тварин приводить до підвищення у крові та сечі глюкози. Додавання Хрому до їжі хворим на діабет нормалізує вуглеводний обмін. Хром в організм людини потрапляє з такими продуктами харчування як соя, кукурудзяна та вівсяна крупа. Добова потреба організму в хромі складає 5-10 мг на добу. У більших дозах сполуки Хрому досить отруйні.

Масова частка Молібдену в організмі людини складає  $1 \cdot 10^{-5}$  %. Добова потреба організму в Молібдені втричі менша, ніж у Хромі. Молібден міститься у деяких ферментних системах організму людини. Він цілюще впливає на синтез

гемоглобіну.

Надмірний вміст Молібдену сприяє накопиченню в організмі сечової кислоти, яка спричиняє розвиток подагри — хвороби, що призводить до змін у суглобах, кістках та хрящах.

Вольфрам також міститься в організмах людини та тварин, але його біологічна роль не вивчена.