

1 Загальні зауваження

- Електронна конфігурація подібна у Cr і Mo, але відрізняється у W
 - Cr, Mo: $(n - 1)d^5ns^1$ – провал електрона
 - W: $4f^{14}5d^46s^2$
- Ступені окиснення навпаки однакові у Mo і W
 - Cr: +2, +3, +6
 - Mo, W: +5, +6
- Ступінь окиснення +6: аналогія з p^4 -елементами
Se(+6) : $3s^23p^63d^{10}4s^04p^0$, Cr(+6) : $3s^23p^64s^03d^0$
- Неспарені d -електрони: утворення зв'язків M–M (кластери)
- Сполуки елементів мають різнокольорове забарвлення!



2 Прості речовини

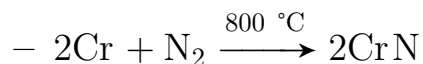
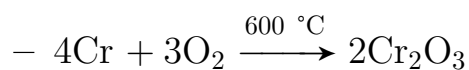
- Деякі характеристики металів

| | $t_{пл}, ^\circ C$ | $E^\circ(E^{+3} \rightarrow E), V$ | $d, г/см^3$ | $\Delta H_{субл}, кДж/моль$ |
|----|--------------------|------------------------------------|-------------|-----------------------------|
| Cr | 1875 | -0,74 | 7,2 | 368 |
| Mo | 2620 | -0,20 | 10,2 | 669 |
| W | 3395 | +0,11 | 19,3 | 878 |

- Метали вкриті оксидною плівкою різного складу:
 - Cr_2O_3 на хромі
 - MoO_3, WO_3 на Mo и W

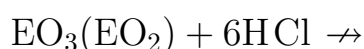
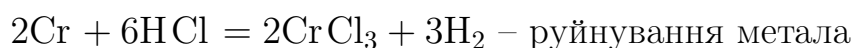
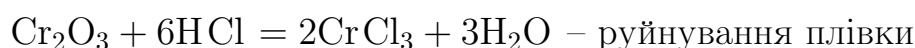
2.1 Хімічні властивості

- На повітрі стійкі (оксидна плівка!)
- Реакції з неметалами (потрібне подрібнення)



- Реакції з кислотами:

– кислоти-неокисники діють на хром:

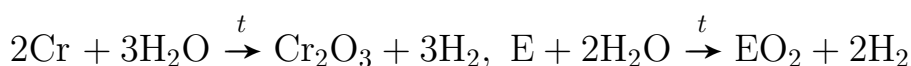


– кислоти-окисники пасивують хром

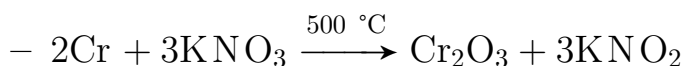
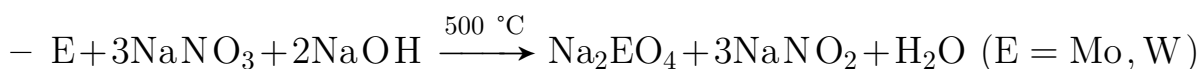
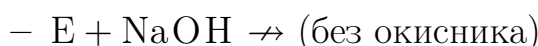
– Мо і W розчиняються у суміші кислот (стійкі лише фторидні комплекси):



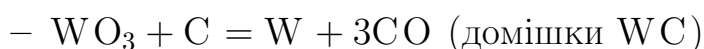
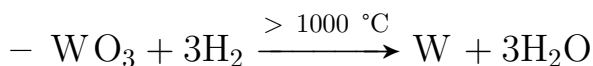
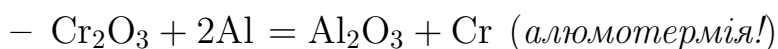
- З H_2O реагують подібно до неметалів ($t \approx 700\text{ }^\circ\text{C}$)



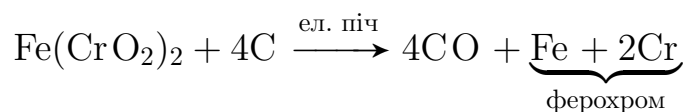
- Дія лугів



- Остання стадія одержання: відновлення оксидів

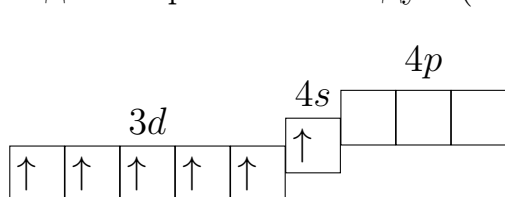


- Іноді достатньо одержати ферохром – сплав хрому із залізом:

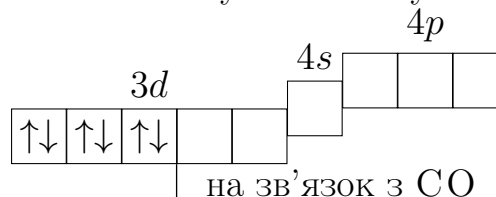


3 Сполуки E(0)

Відомі карбоніли складу E(CO)₆, будова яких описується наступним чином:



розподіл електронів у ізольованому атомі



розподіл електронів у карбонілі

- Зв'язок в карбонілах: σ -донори (CO дає на вакантні орбіталі метала свої пари електронів) і π -акцептори (CO приймає d -електрони метала)
- Одержання: $\text{CrCl}_3 + 6\text{CO} + \text{Al} = \text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{AlCl}_3$
- Карбоніли – легкоплавкі кристали (150 °C), легко розкладаються:

$$\text{Cr}(\text{CO})_6 \xrightarrow{>150\text{ }^\circ\text{C}} \text{Cr} + 6\text{CO} \text{ (чистий Cr!)}$$
- Використання: каталізатори, одержання чистих (порошкоподібних!) металів

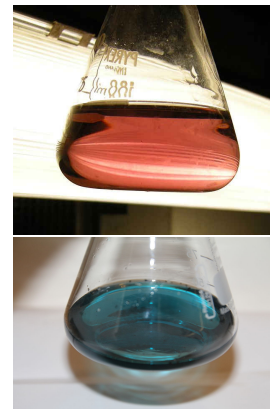
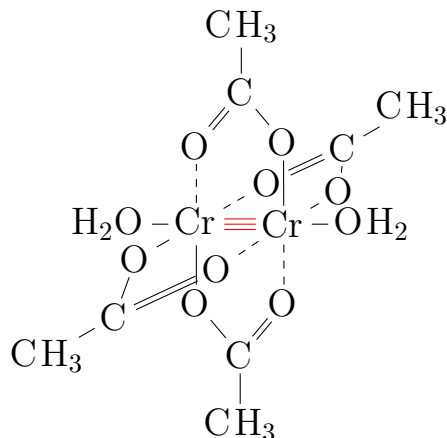
4 Сполуки E(+2)

- Ступінь окиснення малохарактерний для Cr, нехарактерний для Mo, W
- Сполуки Cr(+2) – сильні відновники:

$$\text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + 2\text{OH}^-$$
- Спосіб одержання Cr(+2): відновлення у відсутності O₂

$$2\text{Cr}^{3+} + \underbrace{2\text{Zn} + 2\text{H}^+}_{\text{атомарний H}} = 2\text{Cr}^{2+} + 2\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$$
- Оксид і гідроксид мають оснóвні властивості
 - $\text{CrO} (\text{Cr}(\text{OH})_2) + \text{NaOH} \nrightarrow$,
 - $\text{CrO} + 2\text{HCl} = \text{CrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{CrCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Cr}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$ – одержання
 - $\text{Cr}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{CrO} + \text{H}_2\text{O}$ (у присутності H₂)
- Сполуки E(+2) схильні до диспропорціонування:

$$\text{CrO} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}$$
- Стійкий рожевий Cr₂(CH₃COO)₄ · 2H₂O – *кластер*



- Інші сполуки Cr(+2) у водному розчині мають блакитний колір
- Для Mo(+2) і W(+2) відомі лише комплексні (кластерні) сполуки; інші сполуки вкрай нестійкі, сильні відновники

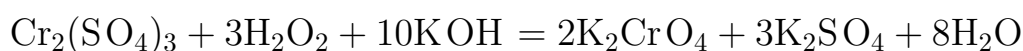
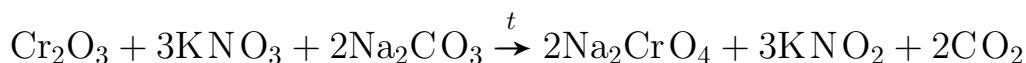
5 Сполуки E(+3)

- Найбільш стійкий ступінь окиснення для Cr
- Одержання гідроксиду та оксиду
 - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NH}_4\text{OH} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 - $2\text{Cr}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t} \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ – неефективно
 - $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{t} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ – оптимально
- Оксид и гідроксид Cr(+3) мають амфотерний характер:
 - $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$
- Cr(OH)₃ – слабка основа; солі Cr³⁺ помітно гідролізовані:
 - $\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CrOH}^{2+} + \text{H}^+$ – іонна форма
 - $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CrOHCl}_2 + \text{HCl}$
 - $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{CO}_2$
- Старіння Cr(OH)₃: заміна зв'язків Cr – O – H на Cr – O – Cr:

$$\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$$
- Прожарений Cr₂O₃ втрачає активність, у кислотах і лугах не розчиняється

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \xrightarrow{t} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$$

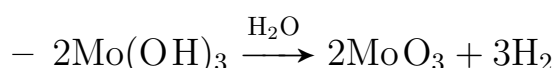
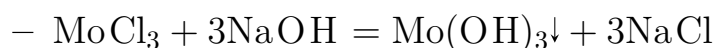
- Сполуки Cr(+3) окиснюються сильними окисниками:



- Сполуки Mo(+3) одержують відновленням:



- Mo(OH)₃ окиснюється навіть водою:

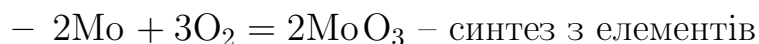


- Сполуки Cr(+3) нагадують сполуки Al(+3) через схожість іонних радіусів (1,97 та 1,89 ангстрем відповідно)

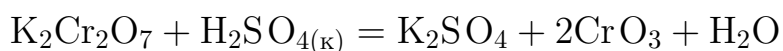
6 Сполуки E(+6)

- Ступінь окиснення головний для Mo і W, важливий для Cr

- Одержання оксидів Mo і W

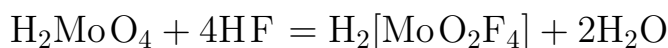


- CrO₃ одержують лише непрямим шляхом:

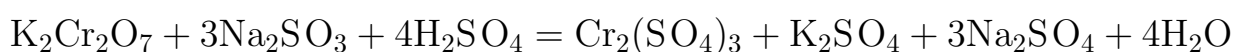


- Всі оксиди – кислотні. Сила кислоти зменшується від H₂CrO₄ (pK ≈ 1) до H₂WO₄ (pK ≈ 2,2).

- H₂MoO₄ реагує з деякими кислотами, H₂WO₄ – ні:

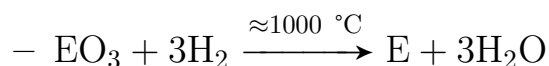
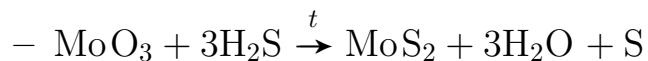


- Окисні властивості добре виражені у Cr(+6):



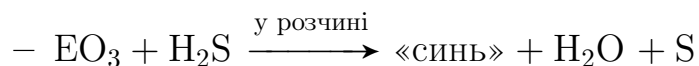
Окисні властивості Mo(+6) і W(+6)

- Окисні властивості для Mo(+6) і W(+6) не характерні, однак у деяких реакціях вони – окисники

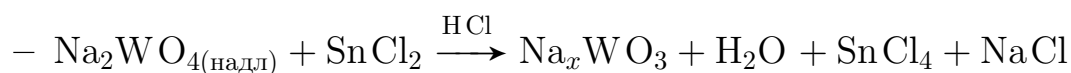


- Вольфрамові та молібденові сині – особливі продукти відновлення E (+6):

– Суміш продуктів зі ступенем окиснення E від +5 до +6, наприклад Mo_9O_{26}



- Вольфрамові бронзи:

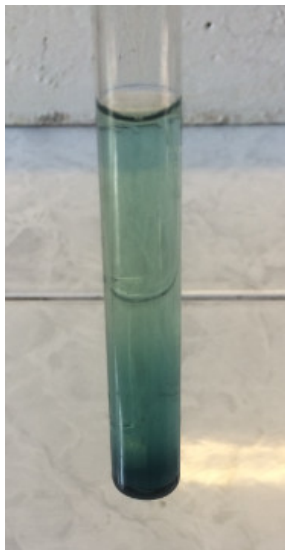


– Na_xWO_3 : при $x = 0$ маємо WO_3 (діелектрик), а при $x > 0,9$ – сполуку золотистого кольору з високою провідністю

Вольфрамова бронза та «сині» Mo і W



Вольфрамова
бронза

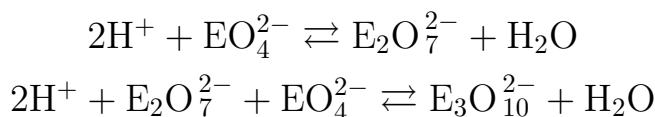


Молібденова і вольфрамова «синь»

Відео нашого синтезу вольфрамової бронзи (youtube)

Полісполуки

- У похідних E (+6) відомі полісполуки



- Перехід до поліхроматів супроводжується зміною кольору від жовтого до коричневого:



- Кислоти не виділені, а солі мають практичне значення. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – *дихромат калію*
- Поліхромати – більш сильні окисники, ніж хромати (більш кислі розчини!)
- Хромати лужних металів, Mg і Ca розчиняються у воді, інші – ні
- ДР хроматів менші, ніж відповідних дихроматів: в осад випадають саме хромати, навіть при додаванні дихромату!
- Хромову суміш ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$) використовують для миття лабораторного посуду

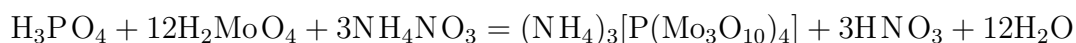
Полісполуки Мо і W

- Відомі 3 типи молібдатів
 - Нормальні молібдати ($\text{E}_2\text{O} : \text{MoO}_3 = 1$): $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$ (Na_2MoO_4), $\text{PbO} \cdot \text{MoO}_3$ (PbMoO_4)
 - Ізополімолібдати ($\text{E}_2\text{O} : \text{MoO}_3 < 1$): $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$
 - Оснóвні полімолібдати ($\text{E}_2\text{O} : \text{MoO}_3 > 1$): Pb_2MoO_5
- Одержання
 - $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{CaCl}_2 = \text{CaMoO}_4 + 2\text{NaCl}$
 - $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{MoO}_4 = \text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
 - $2\text{CaO} + \text{WO}_3 = \text{Ca}_2\text{WO}_5$ – тільки у сухому вигляді
- Характер рівноваг у розчині складний

$$n\text{MoO}_4^{2-} + 2(n-x)\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mo}_n\text{O}_{3n+x}^{2x-} + (n-x)\text{H}_2\text{O}$$

| | | | | |
|-----------|---|---------------------|--|-----------------------|
| <i>pH</i> | < 0,9 | 0,9 – 1,1 | 1,9 – 2,6 | > 6,5 |
| Молібдат | $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | MoO_2^{2+} | $\text{H}_{10}[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ | $[\text{MoO}_4]^{2-}$ |

- *Гетерополісполуки* одержують при нагріванні:



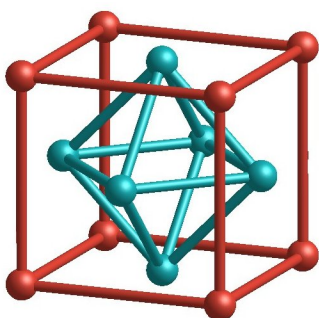
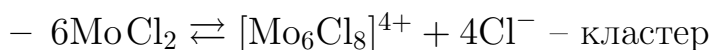
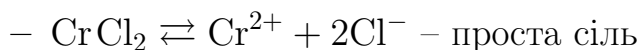
7 Інші сполуки

Галогеніди елементів

- Галогеніди мають різний склад і будову

| | | | | |
|-----------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| | F | Cl | Br | I |
| Вищий | CrF ₆ | CrCl ₄ | CrBr ₃ | CrI ₃ |
| галогенід | MoF ₆ | MoCl ₅ | MoBr ₄ | MoI ₃ |
| | WF ₆ | WCl ₆ | WBr ₆ | WI ₄ |

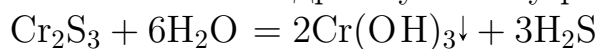
- Галогеніди мають різну будову:



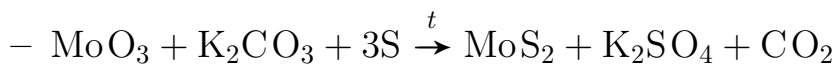
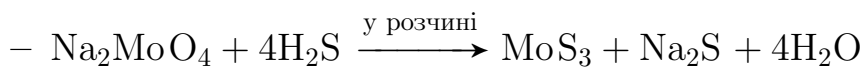
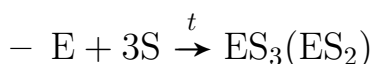
Сульфіди елементів

- Сульфіди хрому одержують лише прямим синтезом $\text{Cr} + \text{S} \xrightarrow{t} \text{CrS}$ (Cr_2S_3)

- Вони повністю гідролізуються у розчині:



- Сульфіди Mo і W можна одержувати по-іншому:



- MoS₂ – тверде мастило, що працює навіть у вакуумі

8 Комплексні сполуки

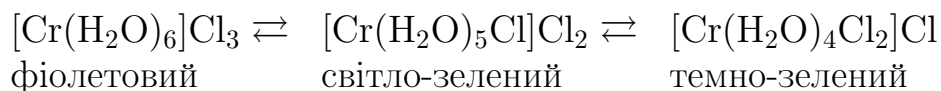
- Катіонні комплекси хрому

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (блакитний), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (зелений) – аквакомплекси

- Аммінокомплекс у розчині нестійкий



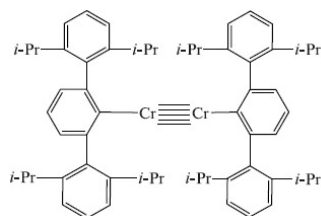
- Гідратна ізомерія



- Аніонні комплекси хрому

- $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ – у розчині розкладаються

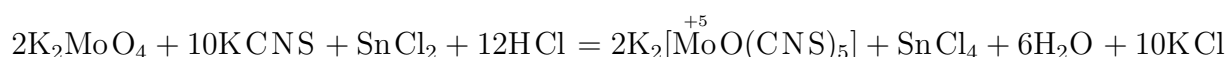
- Галуни: $\overset{\text{I}}{\text{M}}\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \rightleftharpoons \overset{\text{I}}{\text{M}}[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2]$



Унікальний кластер с кратністю зв'язку 5(!)

- Для Мо і W відомі переважно аніонні комплекси ($[\text{EF}_8]^{2-}$)

- Комплексоутворення стабілізує нестійкі ступені окиснення:

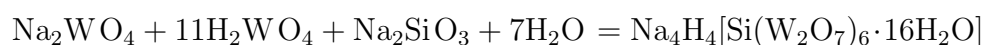


- Відомо багато гетерополісполук Мо і W:



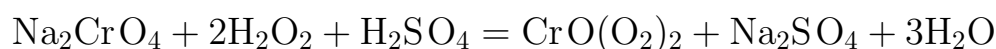
- Нерозчинний $(\text{NH}_4)_3[\text{P}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$ – основна сполука для визначення фосфору в аналітичній хімії

- Одержання гетерополісполук: тривале кип'ятіння свіжих осадів

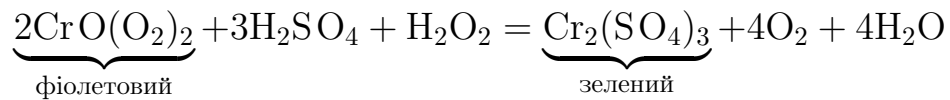


Пероксидні комплекси

- Утворення фіолетового пероксидного комплексу $\text{Cr}(+6)$ – дуже чутлива реакція

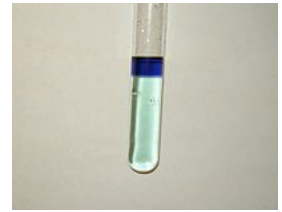


- Комплекс стійкий у органіці, але руйнується у воді:



Зверху – пероксидний комплекс; посередині – Cr^{3+} ; унизу – вихідний розчин дихромату

Праворуч: пероксидний комплекс екстрагований у органічний розчинник.



- Пероксидні комплекси Mo і W (коричневий і жовтий) мають приблизний склад $\text{Na}_2[\text{E}(\text{O}_2)_4]$ і одержуються аналогічно
- Використання: якісні реакції в аналітичній хімії

Використання сполук

- Хром – складова нержавіючої сталі
- Сплав ніхром має високу жаростійкість і використовується у нагрівальних елементах
- Тонка (5 мкм) плівка хрому – тверде декоративне покриття
- Cr_2O_3 у вигляді пасти використовують як м'який абразивний матеріал
- Mo і W – компоненти спеціальних легованих сплавів
- Молібден – важливий мікроелемент, компонент добрив
- Дисульфід молібдену використовують як тверду змазку
- Сплави вольфраму використовують у машинобудуванні (матеріал інструменту, сплав побідит).

9 Схема: Хімічні властивості простих речовин

