

d^4 -елементи
Cr, Mo, W

Загальні положення

- 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:
 - Cr: +2, **+3**, +6
 - Mo, W: +5, **+6**
- У вищому ступені окиснення – схожість з p^4 -елементами (E^{+6})
 - Se(+6) : $3s^23p^63d^{10}4s^04p^0$, Cr(+6) : $3s^23p^64s^03d^0$
- Велика кількість неспарених d -електронів: утворення зв'язків M–M (кластери)

Сполуки елементів мають
різнокольорове забарвлення!



Прості речовини

➤ Деякі характеристики металів

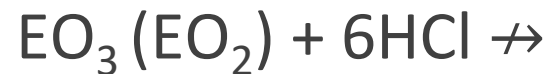
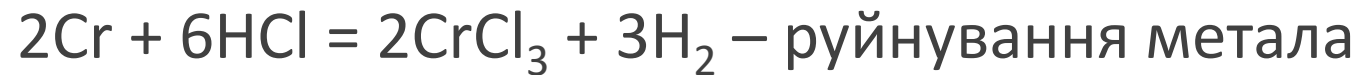
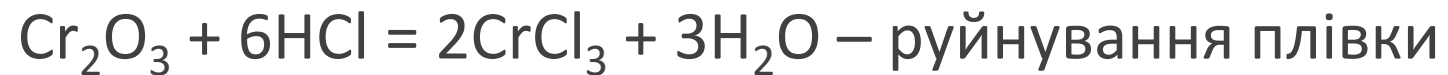
	$t_{\text{пл}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$E^\circ(\text{E}^{+3} \rightarrow \text{E}), \text{ В}$	$d, \text{ г/см}^3$	$\Delta H_{\text{субл}}, \text{ кДж/моль}$
Cr	1875	-0,74	7,2	368
Mo	2620	-0,20	10,2	669
W	3395	+0,11	19,3	878

- Метали вкриті оксидною плівкою різного складу:
- Cr_2O_3 на хромі
- $\text{MoO}_3, \text{WO}_3$ на Мо и W

Прості речовини

➤ Реакції з кислотами:

➤ кислоти-неокисники діють на хром:



➤ кислоти-окисники пасивують хром

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



Прості речовини

➤ Дія лугів



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



Прості речовини

- Реакції з неметалами (потрібне подрібнення)



- Остання стадія одержання: відновлення оксидів

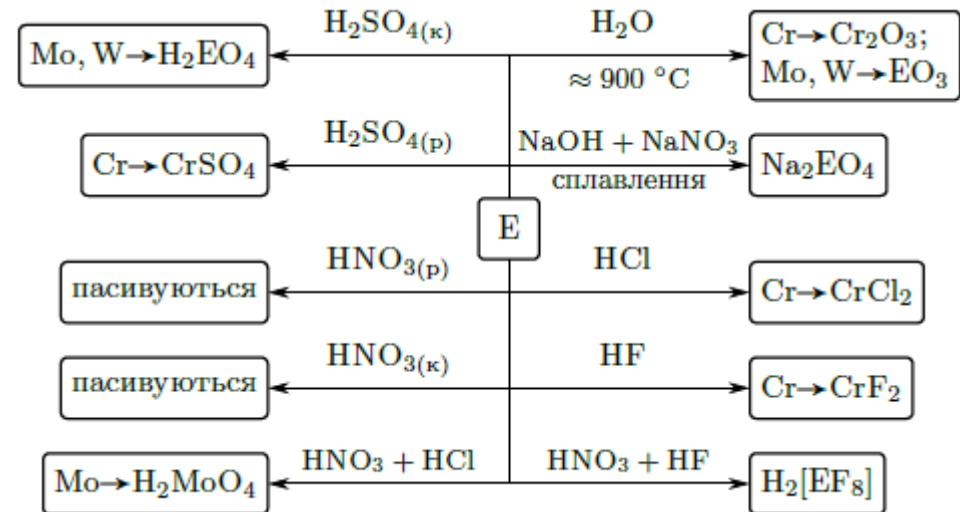
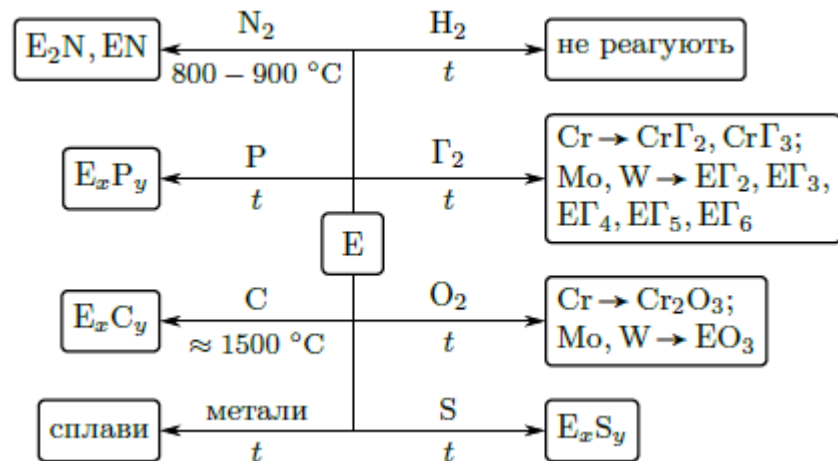


Прості речовини

- Іноді достатньо одержати ферохром – сплав хрому із залізом:

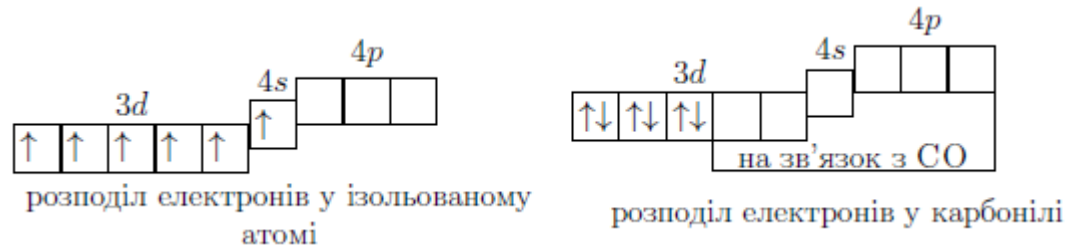


ферохром



Сполуки E (0)

- Карбоніли складу $E(\text{CO})_6$



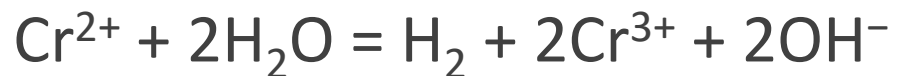
- Зв'язок в карбонілах: σ -донори (CO дає на вакантні орбіталі метала свої пари електронів) і π -акцептори (CO приймає d -електрони метала)
- Одержання: $\text{CrCl}_3 + 6\text{CO} + \text{Al} = \text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{AlCl}_3$
- Карбоніли – легкоплавкі кристали ($150\text{ }^\circ\text{C}$),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



Сполуки E (+2)

➤ Ступінь окиснення малохарактерний для Cr, нехарактерний для Mo, W

➤ Сполуки Cr(+2) – сильні відновники:



➤ Спосіб одержання Cr(+2): відновлення у відсутності O₂

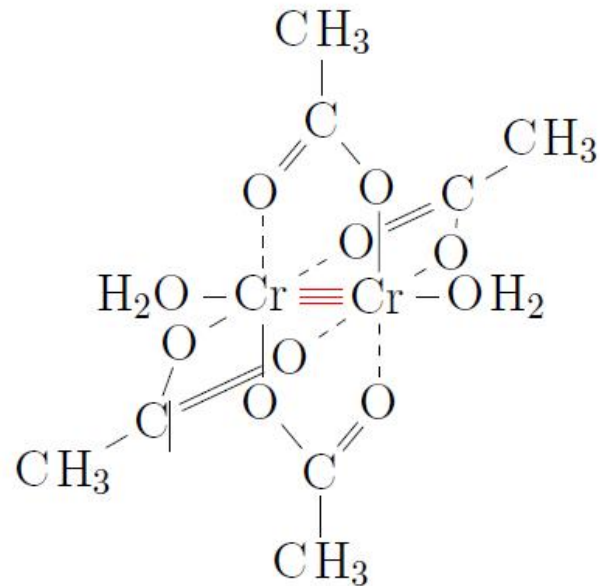


атомарний H

➤ Гідроксид і оксид хрому (+2) проявляють лише основні властивості; розчиняються лише у кислотах, але не у лугах.

Сполуки E (+2)

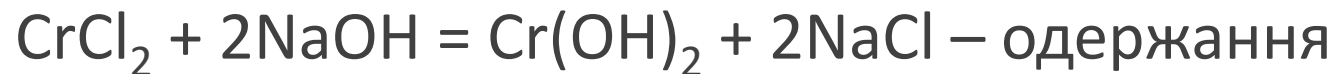
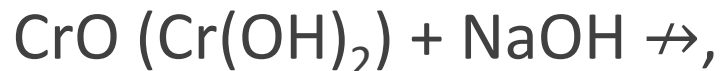
- Стійкий рожевий $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – кластер



- Інші сполуки $\text{Cr}(+2)$ у водному розчині мають блакитний колір

Сполуки E (+2)

- Оксид і гідроксид мають основні властивості



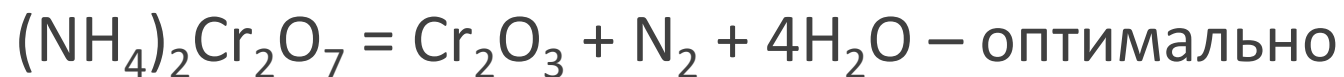
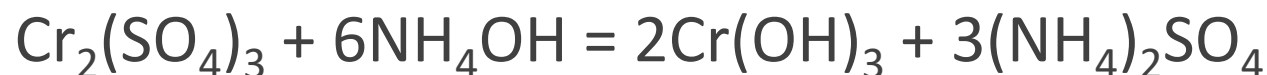
- Сполуки E(+2) схильні до диспропорціонування:



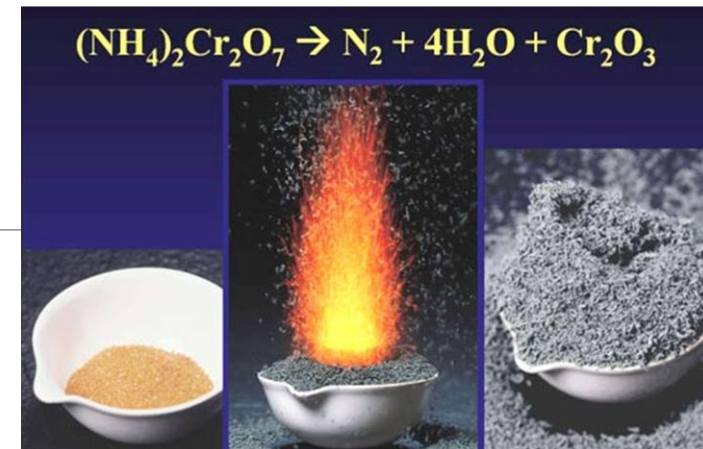
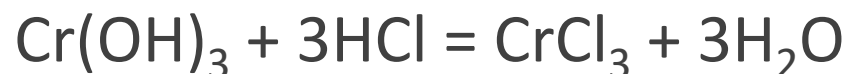
- З цієї причини не вдається одержати оксигенвмісні сполуки (оксид, гідроксид) Mo (+2) і W (+2)

Сполуки E (+3)

- Найбільш стійкий ступінь окиснення для Cr
- Одержання гідроксиду та оксиду

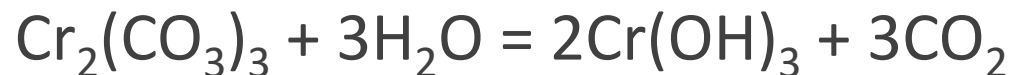
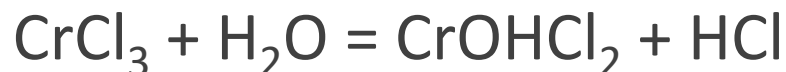
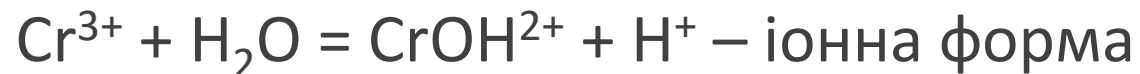


- Оксид и гідроксид Cr(+3) мають амфотерний характер:



Сполуки E (+3)

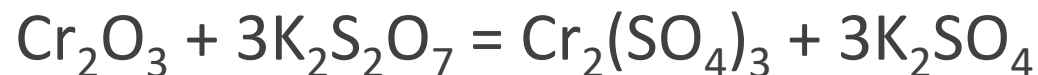
- $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – слабка основа; солі Cr^{3+} помітно гідролізовані:



- Старіння $\text{Cr}(\text{OH})_3$: заміна зв'язків $\text{Cr} - \text{O} - \text{H}$ на $\text{Cr} - \text{O} - \text{Cr}$:

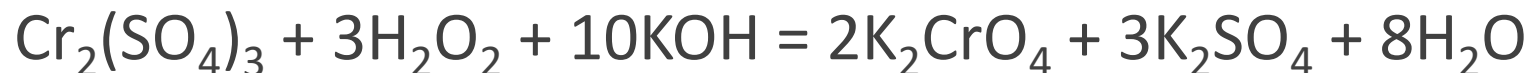
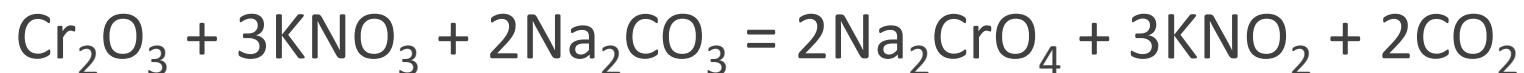


- Прожарений Cr_2O_3 втрачає активність, у кислотах і лугах не розчиняється



Сполуки E (+3)

- Сполуки Cr(+3) окиснюються сильними окисниками:



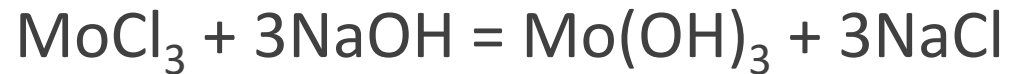
- Хімія Cr (+2) нагадує хімію Fe (+2)
- Сполуки Cr (+3) подібні за властивостями сполукам Al (+3)
- Близькість іонних радіусів (1,97 та 1,89 ангстрем відповідно).
- Cr (+3) оксид і гідроксид - аналогічно Al_2O_3 і $\text{Al}(\text{OH})_3$

Сполуки E (+3)

- Сполуки Mo(+3) одержують відновленням:

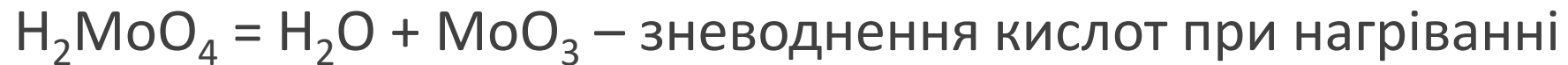
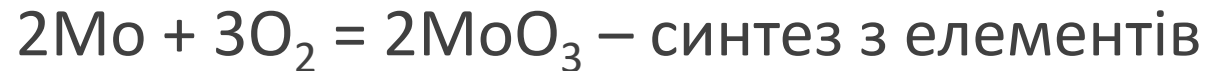


- Mo(OH)₃ окиснюється навіть водою:



Сполуки E (+6)

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



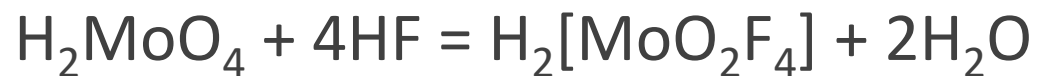
- CrO₃ одержують лише непрямым шляхом:



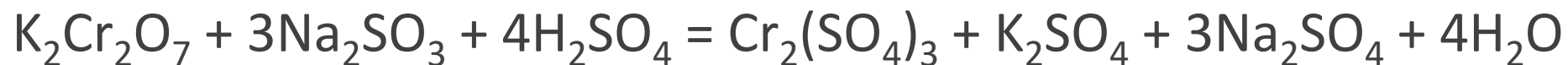
Сполуки E (+6)

➤ Всі оксиди – кислотні. Сила кислоти зменшується від H_2CrO_4 ($pK \approx 1$) до H_2WO_4 ($pK \approx 2,2$).

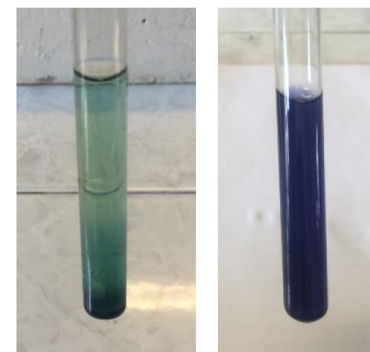
➤ H_2MoO_4 реагує з деякими кислотами, H_2WO_4 – ні:



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



Сполуки E (+6)



Молібденова і вольфрамова «синь»

- 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}



Сполуки E (+6)

- Вольфрамові бронзи:



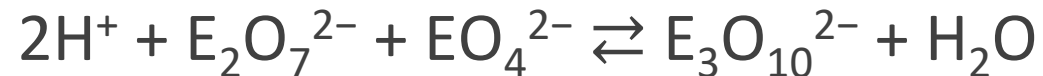
- Na_xWO_3 : при $x = 0$ маємо WO_3 (діелектрик), а при $x > 0,9$ – сполуку золотистого кольору з високою провідністю
- Відеосинтезу вольфрамової бронзи
- <https://www.youtube.com/watch?v=H2d4wSF4w50>



Вольфрамова
бронза

Полісполуки

- У похідних E (+6) відомі полісполуки



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

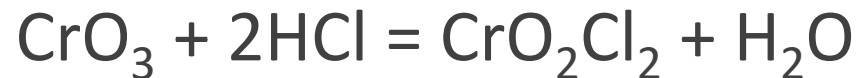


- Кислоти не виділені, а солі мають практичне значення
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – *дихромат калію*



Полісполуки

- 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 ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4(k)$) використовують для миття лабораторного посуду
- CrO_2Cl_2 - зручний окисник



Полісполуки Мо і W

- Відомі 3 типи молібдатів
- Нормальні молібдати ($E_2O : MoO_3 = 1$): $Na_2O \cdot MoO_3$ (Na_2MoO_4), $PbO \cdot MoO_3$ ($PbMoO_4$)
- Ізополімолібдати ($E_2O : MoO_3 < 1$): $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$
- Осн'овні полімолібдати ($E_2O : MoO_3 > 1$): Pb_2MoO_5
- Характер рівноваг за участю ізополімолібдатів дуже складний



Полісполуки Мо і W

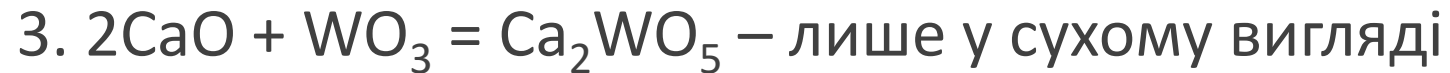
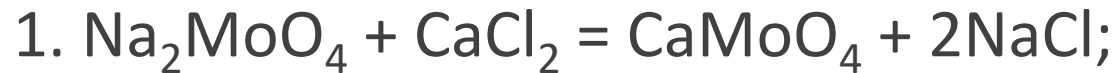
- Форми існування Мо (+6) при різних pH

pH	Молібдат
$< 0,9$	$MoO_3 \cdot H_2O$
$0,9 - 1,1$	MoO_2^{2+}
$1,1 - 1,3$	$[Mo_{12}O_{40}]^{18-}$
$1,9 - 2,6$	$H_{10}[H_2(Mo_2O_7)_6]$
$2,5 - 5,5$	$[Mo_6O_{19}]^{2-}$
$> 6,5$	$[MoO_4]^{2-}$

- Сполуки, подібні до молібдатів, існують у вольфраму: нормальні, полі- та осн'овні

Полісполуки Мо і W

- Одержання нормальних (1), полі- (2) та осн'овних (3) солей



- Крім ізополісполук типу $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ і $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ відомі і **гетерополісполуки** типу $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$.

- *Гетерополісполуки* одержують при нагріванні:

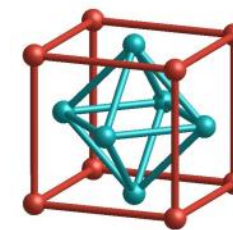
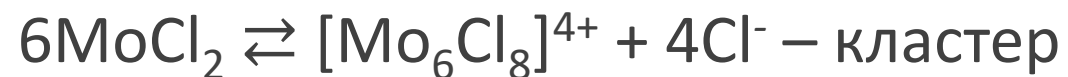


Сполуки з іншими неметалами

- Галогеніди металів мають різний склад і будову

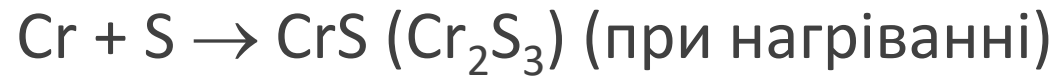
	F	Cl	Br	I
Вищий галогенід	CrF ₆ MoF ₆ WF ₆	CrCl ₄ MoCl ₅ WCl ₆	CrBr ₃ MoBr ₄ WBr ₆	CrI ₃ MoI ₃ WI ₄

- Галогеніди мають різну будову



Сполуки з іншими неметалами

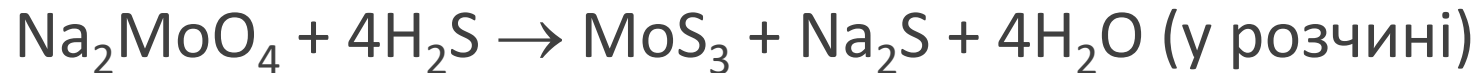
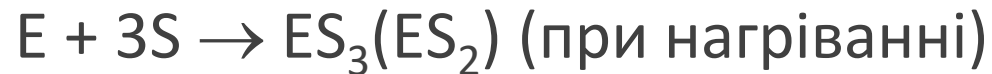
- Сульфіди хрому одержують лише прямим синтезом



- Вони повністю гідролізуються у розчині:



- Сульфіди Mo і W можна одержувати по-іншому:

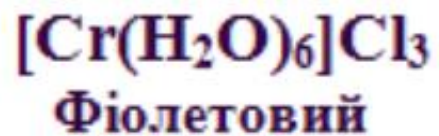


- MoS_2 – тверде мастило, що працює навіть у вакуумі

Комплексні сполуки



- КАТІОННІ КОМПЛЕКСИ
- Водні розчини солей Cr (+3) містять комплексний катіон $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- Гідратна ізомерія Cr (+3)



- Аммінокомплекс у розчині нестійкий



Комплексні сполуки

➤ АНІОННІ КОМПЛЕКСИ ХРОМУ

➤ *Галуни:*



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

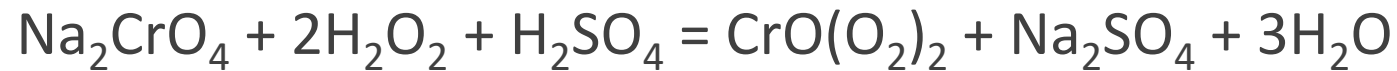
➤ Для Mo і W відомі переважно АНІОННІ КОМПЛЕКСИ

➤ *Комплексоутворення стабілізує нестійкі ступені окиснення:*

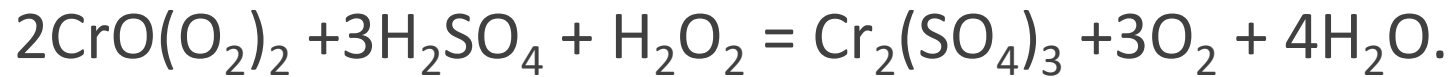


Комплексні сполуки

- У комплексах Mo (+6) і W (+6) ліганди - атоми фтору та кисню
- $[EF_8]^{2-}$ дозволяють перевести метал у розчин у кислому середовищі
- Утворення фіолетового пероксидного комплексу хрому (+6):



- У водному розчині руйнується дуже швидко (за лічені секунди):



фіолетовий



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

Праворуч: пероксидний комплекс екстрагований у органічний розчинник.

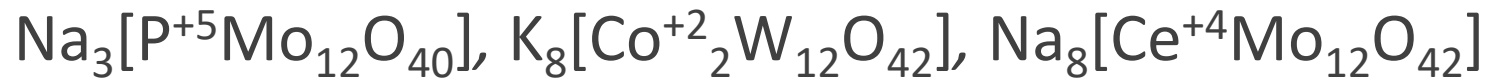
зелений



Комплексні сполуки

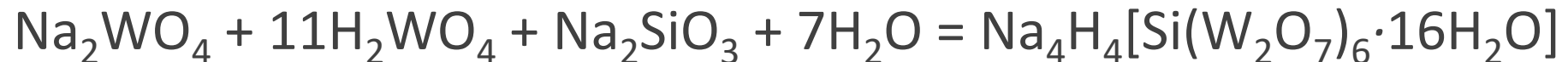
➤ Пероксидні комплекси Мо і W (коричневий і жовтий) мають приблизний склад $\text{Na}_2[\text{E}(\text{O}_2)_4]$ і одержуються аналогічно

➤ 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



Використання сполук елементів

Хром.

- Основний споживач хрому – чорна металургія. Сталь, що містить більше 10% хрому називається нержавіючою.
- Сплав ніколу з хромом (ніхром) має високу жаростійкість і використовується у нагрівальних елементах.
- У вигляді тонкої (5 мкм) плівки хром – тверде декоративне покриття.
- Cr_2O_3 у вигляді пасти використовують як м'який абразивний матеріал.

Використання сполук елементів

Молібден.

- Компонент спеціальних легованих сплавів, що характеризуються корозійною стійкістю і термічною міцністю.
- Молібден – важливий мікроелемент, компонент добрив.
- Дисульфід молібдену використовують як тверду змазку.
- Металічний молібден – матеріал утримувачів спіралей у лампах розжарювання.

Використання сполук елементів

Вольфрам.

- Матеріал спіралей ламп розжарювання.
- Сплави вольфраму використовують у машинобудуванні (матеріал інструменту, сплав побідит).
- Легуючий компонент у сталях.