**«d-Елементи групи VI-B»**

**План**

1. Загальна характеристика елементів.
2. Загальна характеристика простих речовин.
3. Способи одержання.
4. Хімічні властивості.
5. Найважливіші сполуки елементів VI-B групи.
6. Біологічна функція та токсична дія сполук.
7. **Загальна характеристика елементів.**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***Символ*** | ***ω вмісту в земній корі, %***  | ***Найважливіші природні сполуки (назви мінералів)*** |
| **Cr** | 3,5\*10–2 | *FeCr2O4* (хроміт); *PbCrO4* (крокоіт); *(Mg,Fe)Cr2O4* (мангохроміт); *Fe(Cr,Al)2O4* (алюмохроміт) |
| **Mo** | 1,1\*10–4 | *MoS2* (молібденіт); *CaMoO4* (повеліт); *nFe2O3• kH2O* (молібдит) |
| **W** | 1\*10–4 | *CaWO4* (шеєліт); *(Fe,Mn)WO4* (вольфраміт) |

1. **Загальна характеристика простих речовин**

**Будова зовнішніх електронних оболонок атомів**

Cr 3d54s1

Mo 4d55s1

W 5d46s2

**Атомні характеристики елементів**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  ***Елемент******Характеристика*** | **Сr** | **Mo** | **W** |
| ***Атомний номер*** | 24 | 42 | 74 |
| ***Масові числа природний ізотопів (% у природній суміші)*** | 50(4,31)52(83,76)53(9,55)54(2,38) | 92(15,86)94(9,12)95(15,7)96(16,5)97(9,45)98(23,75)100(9,62) | 180(0,135)182(26,4)183(14,4)184(30,6)186(28,4) |
| ***І потенціал іонізації, В*** | 6,65 | 7,10 | 7,98 |
| ***Спорідненість до електрона, еВ*** | 0,98 | 1,18 | 1,23 |
| ***Електронегативність*** | 1,56 | 1,30 | 1,40 |
| ***Ступінь окислення елементу в сполуках*** | +2; **+3**; +6 | +2; +3; +4; +5; **+6** | +2; +3; **+4**; +5; **+6** |

**Основні фізико-хімічні властивості**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  ***Елемент******Характеристика*** | **Сr** | **Mo** | **W** |
| ***Основна форма існування за звичайних умов (тип кристалічної гратки)*** | метал (кубічна об’ємноцентрована) |
| ***Колір*** | сріблястий | сіро-стальний | сірувато-білий блискучий |
| ***Густина, ρ, г/см3 (293 К)*** | 7,19 | 10,22 | 19,32 |
| ***Температура плавлення, 0С*** | 1857 | 2620 | 3407 |
| ***Температура кипіння, 0С*** | 2672 | 4612 | 5657 |

1. **Способи одержання.**
2. Cr, W, Mo у вільному стані одержують переробкою природних сполук, кінцевими продуктами якої зазвичай є оксиди Cr2O3, MoO3, WO3. Остаточне виділення металів здійснюється за допомогою різних відновників за високих температур.

Cr2O3 + 2Al (t)→2Cr + Al2O3

MoO3(WO3) + 3H2900-1200´C → Mo(W) + 3H2O

1. Чисті Mo i W – відновлення галогенідів.

MoF6 + 3H2 1200´C→ Mo + 6HF

1. Дуже чисті Me – електроліз розплавів, а у випадку хрома – водних розчинів їх сполук.
2. Для металургії (виробництво високоякісних спеціальних сталей) Cr, Mo, W отримують у вигляді сплавів із залізом – ферохром, феромолібден, феровольфрам.
3. **Хімічні властивості.**
4. Малоактивні за звичайних умов.
5. Практично не піддаються корозії через утворення на їх поверхні тонкої міцної оксидної плівки.
6. В ряду напруг металів знаходяться до H2, тому за умов усунення захисної плівки і зі зростанням температури взаємодіють з багатьма речовинами.
7. В ряду Cr – W хімічна властивість спадає.
8. За хімічними і фізичними властивостями Mo і W подібні, дещо відрізняються від Cr.
9. Всі оксиди за звичайних умов – тверді речовини; у Cr найбільш стійким є Cr2O3, у Mo і W – MoO3 і WO3; в ряду Cr – W термодинамічна стійкість оксидів EO3 зростає.
10. Зі зростанням стійкості окиснення кислотні властивості зростають CrO і MoO ( W не утворює оксиду зі ступенем окиснення +2 ) – сильні відновники і виявляють основний характер.

Cr2O3 – амфотерні властивості за високої температури хімічно пасивний, в р-нах не реагують з кислотами і лугами.

Cr2O3 + 2NaOH сплавляння → 2NaCrO2 + H2O

Cr2O3 + 6KHSO4 сплавляння → Cr2(SO4)3 + 3K2SO4 + 3H2O

CrO3, MoO3, WO3 – типові кислотні оксиди, сильні окисники.

1. CrO3 – єдиний добре розчинений у воді оксид – при розчинені утворює хроматну кислоту H2CrO4, а при зростанні концентрації розчину – дихроматну кислоту H2Cr2O7.

CrO3 + H2O → H2CrO4 +CrO3 → H2Cr2O7

1. MoO3 і WO3 виявляють власну кислотну природу лише при розчинені у лугах:

2KOH + EO3 → K2EO4 + H2O

**Гідроксиди та їхні похідні**

Ступінь окиснення +2

1. Cr(OH)2 – малорозчинна основа, що утворюється при обробці розчинів солей Cr2+ лугами.
2. Cr(OH)2 і солі Cr2+ сильні відновники, які на повітрі окислюються до сполук Cr3+.
3. Гідроксиди Mo2+ і W2+ не виділяються внаслідок миттєвого окислення їх водою.

Ступінь окиснення +3

1. Cr(OH)3 – амфотерний при взаємодії типу Me+n [Cr(OH)n+3], (n = 1, 2, 3 і зростає зі збільшенням концентрації лугу).

Cr(OH)3 + NaOH → Na[Cr(OH)4]

Cr(OH)3 +3 NaOH → Na3[Cr(OH)6]

1. При прожарюванні ці солі зневоднюються і переходять у безводні хроміти – солі промітної кислоти, HCrO2 – не існуючої у вільному стані.

Na[Cr(OH)4]t → NaCrO2 + 2H2O

Хроміти утворюються також при сплавленні Cr2O3 або Cr(OH)3 з лугами або основними оксидами:

2KOH + Cr2O3 → 2KCrO2 + H2O

1. При розчиненні Cr(OH)3 в к-тах утворюються відповідні солі Cr3+.

**Реакції з простими речовинами**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | ***Реагент, умови*** | ***Продукти реакції*** |
| Е | Ме, t | сплави |
| H2 | не реагують |
| Hal, t | Cr → CrHal2; CrHal3Mo, W → EHal2; EHal3; EHal4; EHal5; EHal6; |
| O2, t | Cr → Cr2O3;Mo, W → EO3 |
| S, t | ExSy |
| N2, 800-9000С | E2N; EN |
| P, t | ExPy |
| C, t ~ 1500 0C | ExCy |

**Реакції з найважливішими реагентами**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | ***Реагент, умови*** | ***Продукти реакції*** |
| E | H2O t ~ 900 0C | Cr → Cr2O3;Mo, W → EO2 |
| H2SO4(к) | Cr → не реагує;Mo, W → H2(EO4)2 |
| H2SO4(р) | лише Cr → CrSO4 |
| HF | лише Cr → CrF2 |
| HF + HNO3 | H2[EF8] |
| HNO3(к) | не реагують |
| HNO3(р) | не реагують |
| HCl | лише Cr → CrCl2 |
| 3HCl + HNO3 | лише Mo → H2MoO4 |
| NaOH + NaNO3 (сплавлення) | Na2EO4 |

1. **Найважливіші сполуки елементів VI-B групи.**

Оксиди

Елементи групи VI-B утворюють оксиди і відповідні їм гідроксиди зі ступенем окиснення +2, +3, +4, +5, +6.

Також відома велика кількість проміжних оксидів типу W18O19, Mo17O47.

Mo(OH)3 – погано розчинний у воді і кислотах, сильний відновник (розкладає воду з виділенням водню).

Ступінь окиснення +6 – H2EО4, H2E2O7 – кислоти.

1. H2Cr2О4 – хроматна і H2Cr2О7 – дихроматна кислоти – кислоти середньої сили, існують лише у водних розчинах, відповідні їм солі:
* жовті хромати;
* жовтогарячі дихромати, стійкі і можуть бути виділені з розчину.
1. При підкисленні розчинів хроматів розведеною сульфатною кислотою утворюються дихромати.

2K2CrO4 + H2SO4 → K2SO4 + K2Cr2O7 + H2O

Якщо подіяти на дихромат лугом, то у розчині знову утворюються хромати:

K2Cr2O7 + 2KOH → 2K2CrO4 + H2O

1. Хромати, особливо дихромати – сильні окисники, продуктами відновлення Cr6+ є похідні Cr3+, залежно від реакції середовища:
* в нейтральному середовищі зазвичай утворюється Cr(OH)3

K2Cr2+6O7 + 3(NH4)2S-2 +HOH →2Cr+3(OH)3↓ +3S0 +6NH3 + 2KOH

* в лужному середовищі – гідроксохроміти

2Na2Cr+6O7 + 3(NH4)2S-2 + 2NaOH + 2H2O → 2Na3[Cr+3(OH)6] + 3S0 +6NH3

* в кислому середовищі – солі Cr3+

 K2Cr2+6O7 + 14HCl- →2Cr+3Cl3+ 3Cl20 +2KCl

1. Кислоти Moі W малорозчинні у воді, їх солі – молібдати і вольфрамати – стійкі сполуки, що отримують в результаті взаємодії оксидів EO3 з лугами чи оксидами інших Me.
2. **Біологічна функція та токсична дія сполук.**

|  |  |
| --- | --- |
| ***Символ*** | ***Біологічна функція та токсична дія*** |
| **Cr** | 1. Складова частина рослин і тварин, приймає участь у діяльності ферментів, наприклад, пепсину.
2. При нестачі Хрому гальмується ріст тварин, порушується вуглеводний обмін, розвиваються хвороби очей.
3. Розчинні сполуки Хрому отруйні.
4. Усі сполуки *Cr6+*дуже токсичні; при потраплянні на шкіру або слизову оболонку вони викликають подразнення (іноді утворення виразок), а при вдиханні їхнього пилу призводить до раку легенів.
 |
| **Mo** | 1. Розчинні молібдати використовують як мікродобрива, невеликі кількості Молібдену у ґрунті необхідні для нормального розвитку рослин, особливо бобових, відіграють роль каталізаторів процесу фіксації атмосферного азоту.
2. Міститься у тваринних тканинах, входить до складу багатьох ферментів, які здійснюють окислювально-відновні перетворення у клітині.
 |
| **W** | Біологічна функція відсутня. |