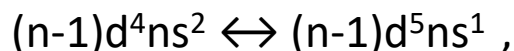


Елементи VI В групи Періодичної системи

До В-підгрупи VI групи належать елементи Хром Cr, Молібден Мо і Вольфрам W. Всі вони є sd-елементами. Оскільки на зовнішньому електронному рівні атомів цих елементів міститься один (Cr, Мо) або два (W) електрони, вони характеризуються як метали.

Стан вважається більш енергетично вигідним, якщо на d-підрівні знаходиться 5 або 10 електронів, тому для хрому ми спостерігаємо проскок: один електрон з s-підрівня переходить на d-підрівень для того, щоб положення було стійким.



Будову зовнішніх електронних шарів цих елементів можна представити формулами: Cr $3d^54s^1$ Мо $4d^55s^1$, W $4f^{14}5d^46s^2$.

Розміщення електронів на 3d- і 4s- орбіталях атома хрому можна представити схемою:

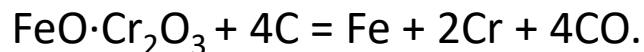
3d	↑	↑	↑	↑	↑
4s	↑				
3p	↑↓	↑↓	↑↓		
3s	↑↓				

Звідси випливає, що хром може виявляти у сполуках різні ступені окиснення — від +1 до +6; з них найстійкіші сполуки хрому зі ступенями окиснення +2, +3, +6.

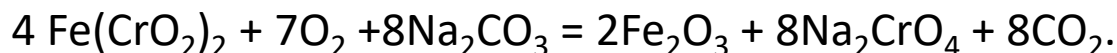
Вміст Хрому в земній корі становить $3,5 \cdot 10^{-2} \%$. Основними мінералами хрому є *хромистий залізняк* $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, *крокоїт* PbCrO_4 . Сировиною для отримання молибдену є *молибденіт* MoS_2 .



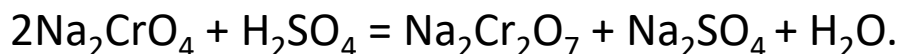
Найчастіше виплавляють ферохром (сплав заліза з хромом), який добувають відновленням хромистого залізняку:



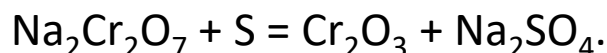
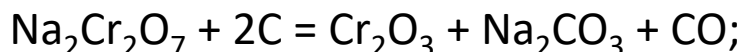
Необхідний для добування хрому оксид Cr_2O_3 отримують з хромистого залізняку шляхом сплавляння його з содою за доступу кисню:



Хромат натрію, що утворився, розчиняють у воді й обробляють сульфатною кислотою:

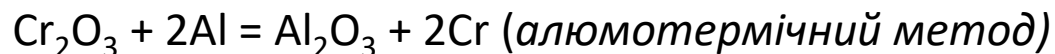


Дихромат натрію $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ викристалізують з розчину і далі відновлюють вуглецем або сіркою:



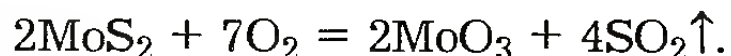
Хром високого ступеня чистоти отримують електролізом водного розчину, що містить близько 25 % оксиду хрому (VI) Cr_2O_3 і до 0,2 % H_2SO_4 .

Чистий хром добувають відновленням Cr_2O_3 алюмінієм або силіцієм:



- додавання CaO запобігає утворенню силікатів хрому.

Для добування молібдену молібденові руди спочатку збагачують флотаційними методами. Концентрат випалюють, при цьому сульфід молібдену(IV) перетворюється на оксид молібдену(VI):

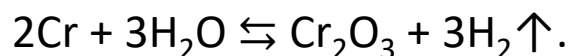


Металічний молібден добувають у вигляді порошку відновленням MoO_3 сухим воднем:

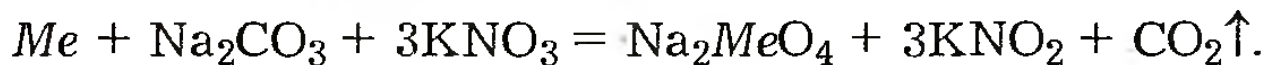
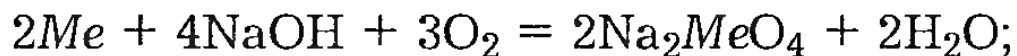


Процес проводять у трубчастих печах у дві стадії: спочатку за температури 550–700 °С, потім — за температури 900–1000 °С.

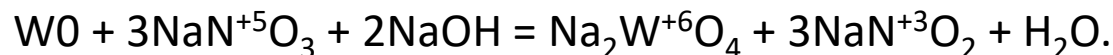
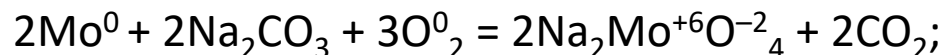
- ❑ Хром – найтвердіший з усіх металів, має високу температуру плавлення (1875 °C).
- ❑ Завдяки високій твердості, корозійній стійкості та тугоплавкості хром широко використовується для покриття металічних виробів (хромування).
- ❑ Хромування деталей здійснюється електролітичним методом.
- ❑ Добавка хрому до бронзи, латуні та інших сплавів значно підвищує їхню твердість.
- ❑ Хром у ряду електрохімічних потенціалів розміщений до водню, проте завдяки утворенню на його поверхні тонкої захисної оксидної плівки, він майже не піддається корозії.
- ❑ При високій температурі хром горить у кисні, утворюючи оксид Cr_2O_3 . Розжарений хром реагує з паром води:



Хром, молібден і вольфрам досить швидко реагують з розплавами лугів за наявності окисників, оскільки лужне середовище сприяє утворенню аніонних форм елементів, характерних для вищого ступеня їх окиснення, наприклад:

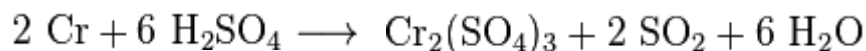
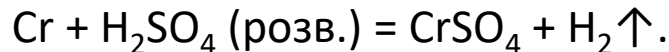
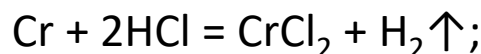


За високих температур Мо і W здатні взаємодіяти з розплавами лугів та карбонатів лужних металів за наявності окисників з утворенням молібдатів і вольфраматів:

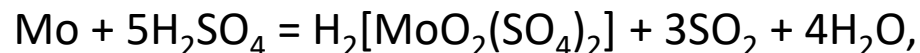


Відношення до кислот характеризує зниження хімічної активності в ряду *Cr-Mo-W*.

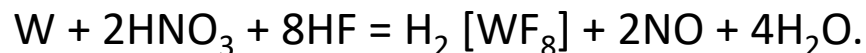
Хром при звичайній температурі розчиняється в розбавлених HCl та H₂SO₄,



молібден – в гарячих кислотах,

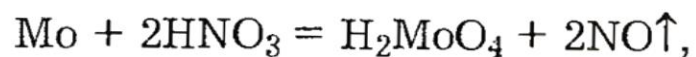


вольфрам – лише в «силіцієвій водці»:



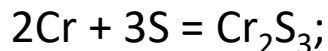
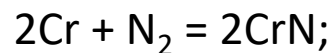
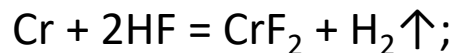
У нітратній і концентрованій сульфатній кислотах хром не розчиняється, оскільки його оксидна плівка зміцнюється, тобто хром переходить у пасивний стан. Пасивацію хрому можна усунути очищенням поверхні металу.

Молібден повільно реагує з азотною кислотою:

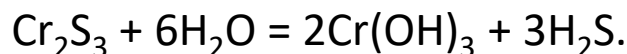


швидше – з царською горілкою та сумішшю азотної і сірчаної кислот. В усіх цих випадках молібден окиснюється до сполук молібдену(VI).

Металічний хром при нагріванні реагує також з галогенами, галогеноводнями, сіркою, азотом, фосфором, вугіллям, кремнієм і бором. Наприклад:



Сульфід хрому може існувати лише у сухому вигляді. При контакті з водою, навіть з її парами, він повністю гідролізує:



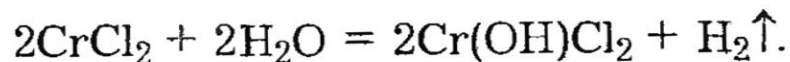
При дії лугів на солі хрому (II) утворюється жовтий осад гідроксиду хрому (II).

Гідроксид хрому (II) $\text{Cr}(\text{OH})_2$ і оксид хрому (II) CrO виявляють основні властивості.

Солі хрому(II) легко окиснюються на повітрі:

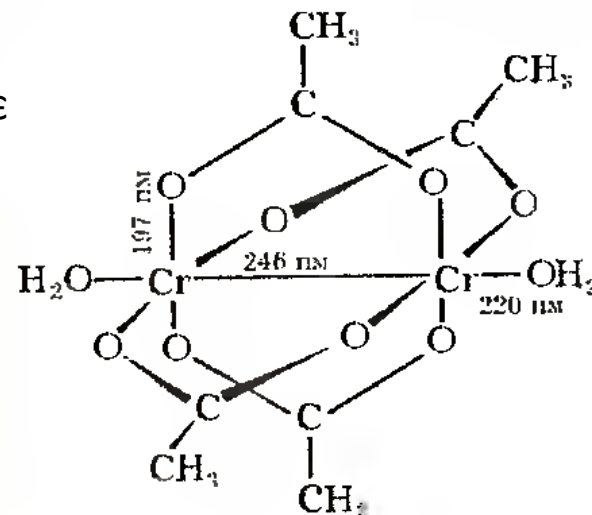


а за відсутності окисника навіть відновлюють воду:



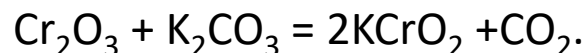
Для хрому(II) характерні реакції комплексоутворення. У водних розчинах утворюються сині аквакомплекси $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, таке саме забарвлення найчастіше мають і кристалогідрати солей хрому(II).

Наприклад, ацетат хрому (II) $2\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, є димером, біядерним комплексом, в якому координаційне число хром у дорівнює 6

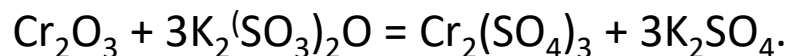


Cr_2O_3 є найстійкішим оксидом хрому. Cr_2O_3 і відповідний йому гідроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ амфотерні.

Оксид хрому (III) не розчиняється у воді, дуже мало розчиняється у кислотах і лугах, а при сплавленні з лугами і карбонатами лужних металів утворює розчинні у воді хроміти:

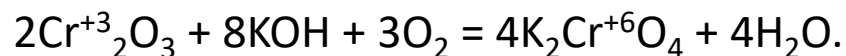


При сплавленні Cr_2O_3 з дисульфатами або гідрогенсульфатами утворюються сульфати хрому (III):

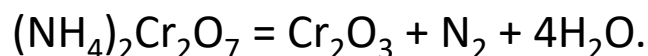


Хроміти типу $Me^{2+}(CrO_2)_2$ є координаційними полімерами, тобто змішаними оксидами. Природним хромітом є змішаний оксид Fe (II) і Cr (III) – хромистий залізняк $Fe(CrO_2)_2$.

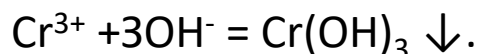
Оксид хрому (III) при сплавленні з лугами у присутності окисників може окиснюватися до хроматів:



В лабораторних умовах оксид хрому (III) можна добути термічними розкладанням дихромату амонію:

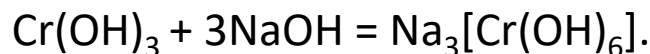
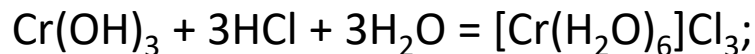


Гідроксид хрому (III) осаджується у вигляді сіро-синього осаду при дії лугів на розчинні солі хрому (III).

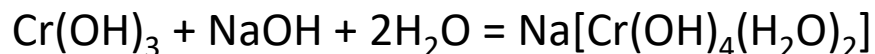


При осадженні з розчинів він має змінний склад $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$, під час стояння поступово переходить у $Cr(OH)_3$ і втрачає активність.

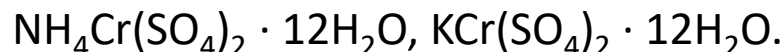
Свіжоосаджений гідроксид хрому (III) легко розчиняється у кислотах і лугах, утворюючи аква- і гідроксокомплекси:



При розчиненні $Cr(OH)_3$ у лугах утворюються гідроксохроміти [аналогія з $Al(OH)_3$]:



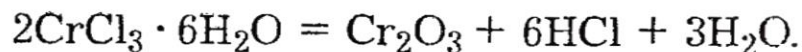
З солями лужних металів і амонію хром (III) утворює подвійні солі типу галунів:



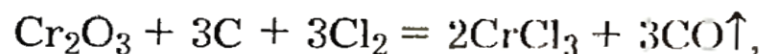
Солі хрому (III), що виділяються з водних розчинів майже завжди є кристалогідратами, наприклад



Одержати безводні солі зневодненням гідратів солей хрому(III) неможливо, оскільки під час нагрівання вони розкладаються:



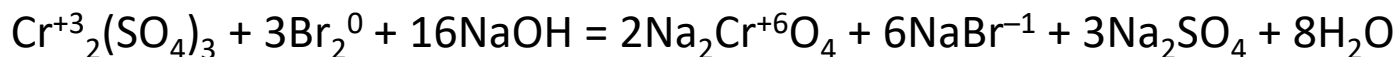
Для одержання безводного хлориду хрому (III) можна використати дію хлору на суміш оксиду хрому та вуглецю:



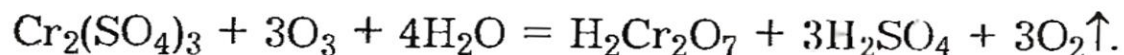
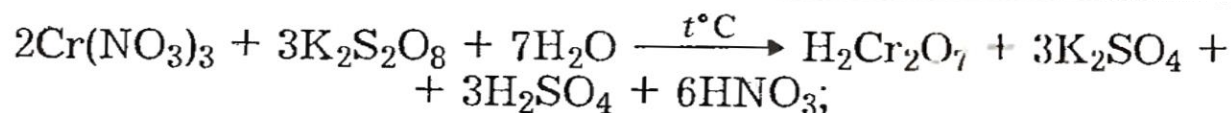
або реакцію Cr_2O_3 із CCl_4 :



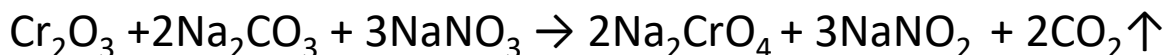
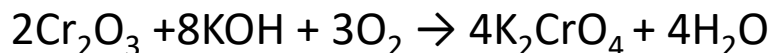
В окисно-відновних реакціях у лужному середовищі у водних розчинах солі хрому (III) можуть виступати як відновники, як окисники застосовують галогени, гіпохлорити або перекис водню:



У кислому середовищі застосовують ще сильніші окисники (пероксодисульфати, озон та інші)

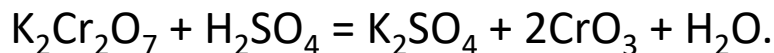
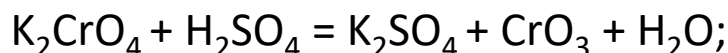


Під час проведення реакцій у розплавах до сполук хрому (III) додають луги або соду, як окисники використовують кисень, нітрати або хлорати лужних металів:

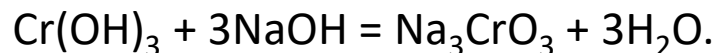
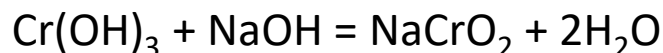


Внаслідок окиснення солей хрому (III) утворюються хромати – солі хроматної кислоти H_2CrO_4 .

Оксид хрому (VI) CrO_3 утворюється при дії концентрованої H_2SO_4 на сухі хромати або дихромати:



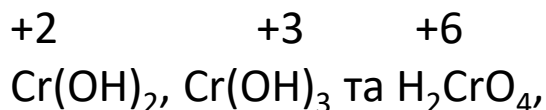
При сплавленні $\text{Cr}(\text{OH})_3$ з лугами утворюються метакроміти та ортокроміти:



При прожарюванні гідроксиду хрому(III) утворюється оксид хрому(III):



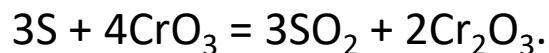
Якщо порівняти гідроксиди хрому з різним ступенем окиснення



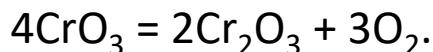
то легко дійти висновку, що зі зростанням ступеня окиснення основні властивості гідроксидів слабшають, а кислотні — посилюються.

$\text{Cr}(\text{OH})_2$ виявляє основні властивості, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — амфотерні, а H_2CrO_4 — кислотні.

Оксид хром у (VI) CrO_3 — темно-червона кристалічна речовина. Сильний окисник: окиснює йод, сірку, фосфор, вугілля, перетворюючись при цьому на Cr_2O_3 . Наприклад:

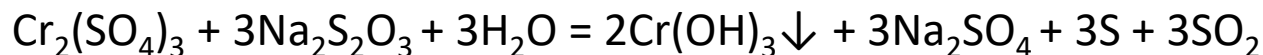
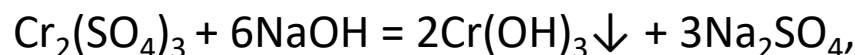


При нагріванні до 250°C розкладається:



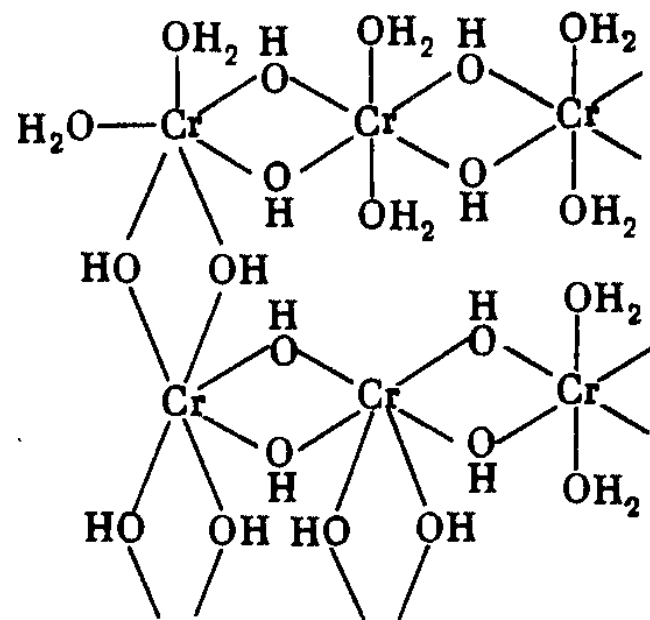
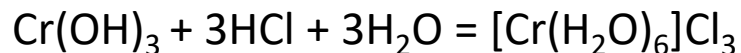
Одна з характерних особливостей елементів VIB групи у вищих ступенях окиснення - здатність до утворення полісполук, причому тенденція до полімеризації зростає від хрому до вольфраму.

Гідроксид хрому(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ утворюється при взаємодії солей Cr^{3+} з лугами або аміаком у розчині та при гідролітичному розкладі цих солей за участю Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, наприклад:



Гідроксид хрому(III) має змінний склад $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і являє собою багатоядерний шаруватий полімер. Його структурними одиницями є октаедри $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ та $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, зв'язані між собою OH-містками.

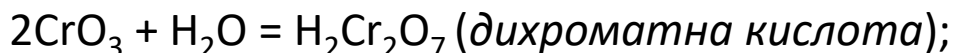
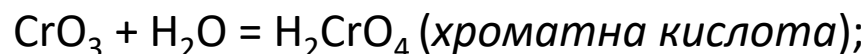
Свіжодобутий гель гідроксиду хрому добре розчиняється у присутності кислот та лугів. При розчиненні $\text{Cr}(\text{OH})_3$ у кислотах утворюються похідні іону $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ фіолетового кольору:



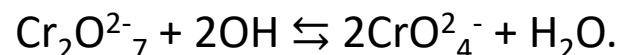
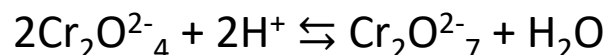
- ❑ Оксид хрому (VI) – кислотний оксид, осідає у вигляді темно-червоних кристалів голчастої форми. Це дуже отруйна речовина (смертельна доза 0,1 г).
- ❑ У ряду $\text{CrO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CrO}_3$ основні властивості послаблюються, а кислотні – посилюються: CrO – основний, Cr_2O_3 – амфотерний, а CrO_3 – кислотний оксид.

Оксид хрому (VI) взаємодіє

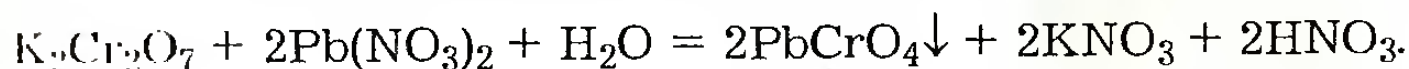
- ❑ з водою



Хроматна і дихроматна кислота відомі лише у водних розчинах. У водних розчинах між ними встановлюється стан рівноваги:

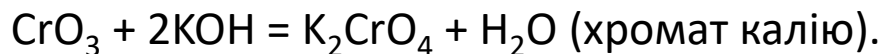
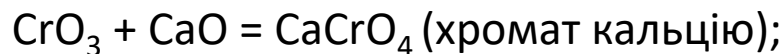


Стан рівноваги можна змістити також введенням у розчин солей, які утворюють малорозчинні хромати, добуток розчинності яких менший, ніж відповідних дихроматів, наприклад:

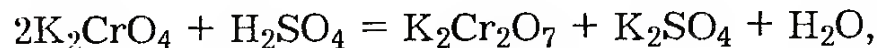


❑ Оксид хрому (VI) взаємодіє

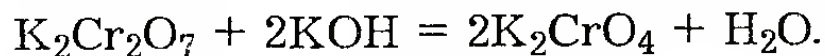
з основними оксидами і основами:



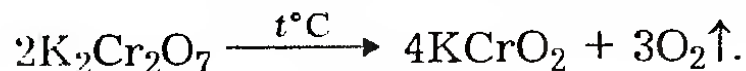
Під дією кислот на хромати вони перетворюються на діхромати



Під дією лугів на діхромати утворюються хромати



Під час сильного нагрівання діхромати розкладаються:



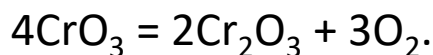
❑ Хромати лужних і лужноземельних металів, магнію, амонію, талію, плюмбуму мають жовте забарвлення, діхромати – оранжеве.

❑ Всі сполуки хрому (VI) є сильними окисниками.

CrO_3 - дуже сильний окисник. З багатьма речовинами, що окиснюються, він реагує з вибухом. Енергійно окиснює органічні сполуки, наприклад:

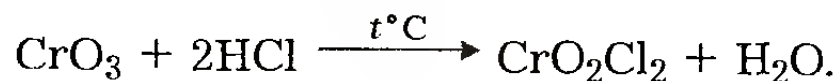


При нагріванні CrO_3 досить легко розкладається:

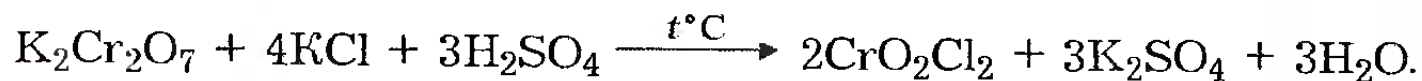


Слід зауважити, що дихромат-іон $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ здатний окиснювати іони галогенідів Cl^- , Br^- та I^- , але ці реакції окиснення під час охолодження відбуваються дуже повільно, тому можливе утворення галогенохромат-іонів CrO_3I^- .

Під час нагрівання хлороводень реагує з CrO_3 , в результаті атом кисню в цьому оксиді заміщується на два атоми хлору:

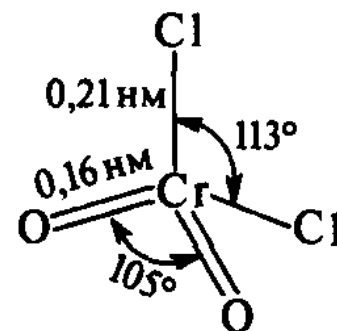
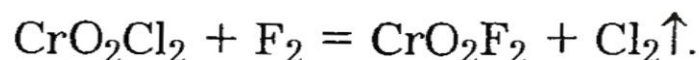
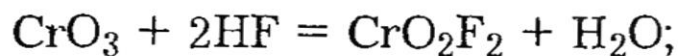


Цю сполуку можна одержати також із дихроматів:

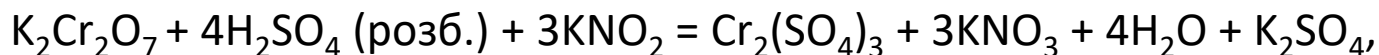
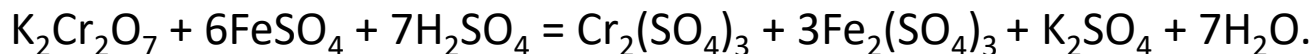
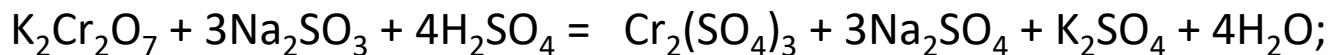


Хлористий хроміл CrO_2Cl_2 є сильним окисником, окиснює сірку, фосфор та більшість органічних речовин, спричинюючи їх займання.

Аналогічні властивості виявляє і газоподібний діоксофторид хрому(VI) CrO_2F_2 , який можна одержати за реакціями

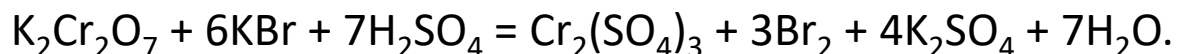
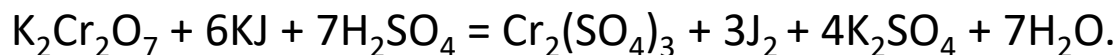


У водних розчинах окиснювальні властивості хрому (VI) залежать від кислотності розчину. В кислому середовищі хромати та дихромати є сильними окисниками
Під час відновлення дихроматів у кислому середовищі утворюються солі хрому (III):

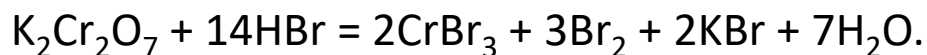


одержують хром-калієві галуни $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Броміди і йодиди окиснюються дихроматом до вільних галогенів:

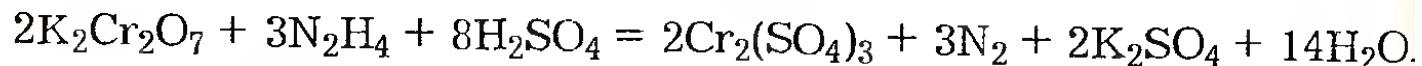
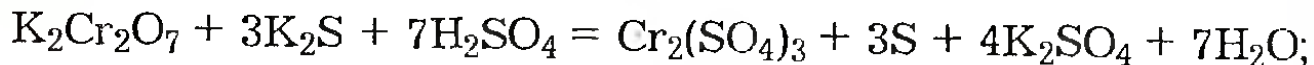


Під час взаємодії дихромату калію з бромоводневою або йодоводневою кислотами підкислювати розчин не потрібно, оскільки необхідну кислотність створюють самі відновники, які є сильними кислотами:



Взаємодія Cl_2 та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ може бути як окисно-відновним процесом (виділення Cl_2), так і не супроводжуватися зміною ступеню окиснення хрому.

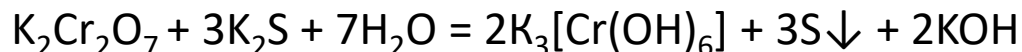
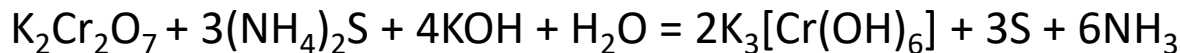
t



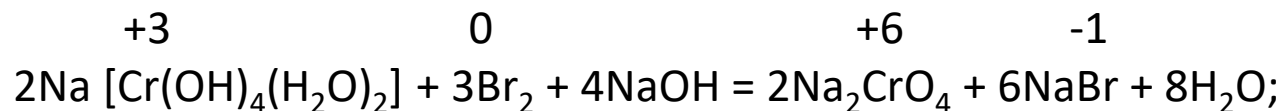
При відновлення дихроматів у нейтральному середовищі утворюється гідроксид хрому (III):



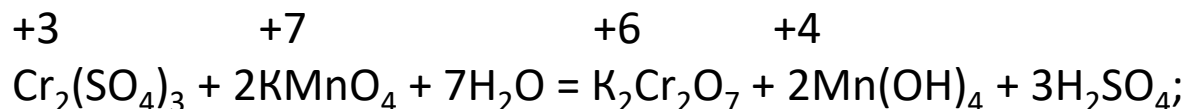
а у лужному – похідні аніонного комплексу $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$



Сполуки хрому(III) у лужному середовищі відіграють роль відновників. Під дією різних окисників — Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 , KMnO_4 тощо — вони переходять у сполуки хрому(VI) — хромати:

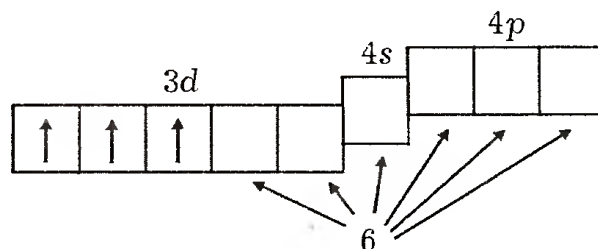


Сильні окисники, такі, як KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (персульфат амонію), у кислому середовищі переводять сполуки $\text{Cr}(\text{III})$ у дихромати:



Окиснення $\text{Cr}(\text{III})$ до $\text{Cr}(\text{VI})$ супроводжується заміною кольору від зеленого до жовтого.

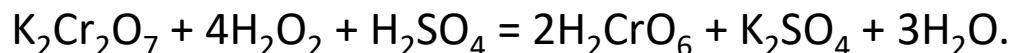
Оксид, гідроксид і солі хрому (III) мають координаційну структуру. Хром (III) утворює численні катіонні, аніонні і багатоядерні комплексні сполуки. Координаційне число хрому дорівнює 6, що відповідає стану d^2sp^3 гібридизації.



Комплексні сполуки хрому (III) мають октаедричну будову



❑ Якісною реакцією на хром (VI) є реакція утворення надхроматної кислоти синього кольору при взаємодії дихромат-іонів з пероксидом гідрогену у кислому середовищі:



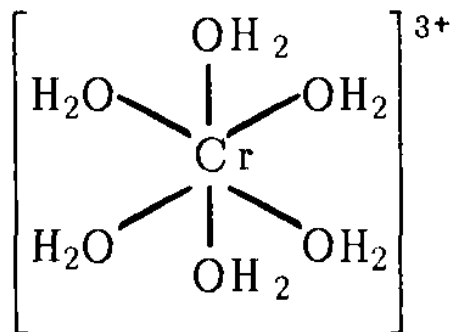
❑ Солі хрому(III) дуже різноманітні за забарвленням: фіолетові, сині, зелені, коричневі, оранжеві, червоні та чорні.

❑ Експериментально встановлено існування трьох сполук складу $\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, які відрізняються забарвленням та електропровідністю:

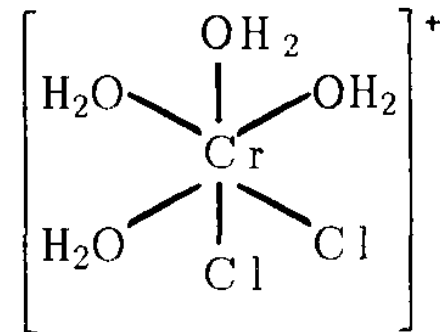
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
Фіолетовий

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$
світло-зелений

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$
темно-зелений



синє-фіолетовий



темно-зелений

Отже, окисні властивості послідовно зростають зі зміною ступенів окиснення в ряду: $\text{Cr}^{+2} \rightarrow \text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}^{+6}$.

- ❑ Сполуки Cr(II) — сильні відновники, легко окиснюються, перетворюючись на сполуки хрому(III).
- ❑ Сполуки хрому(VI) — сильні окисники, легко відновлюються до сполук хрому(III).
- ❑ Сполуки з проміжним ступенем окиснення, тобто сполуки хрому(III), можуть при взаємодії з сильними відновниками виявляти окисні властивості, переходячи у сполуки хрому(II), а при взаємодії з сильними окисниками (наприклад, бромом, KMnO_4) виявляти відновні властивості, перетворюючись на сполуки хрому (VI).
- ❑ Найбільшу окиснювальну здатність хромати виявляють у кислому середовищі. Розчин дихромату калію в концентрованій сульфатній кислоті називається хромовою сумішшю і використовується в лабораторіях для миття лабораторного посуду.
- ❑ Усі хроматні кислоти та їх солі, а також оксид хрому(VI) отруйні: уражають шкіру, дихальні шляхи, викликають запалення очей, тому, працюючи з ними, необхідно дотримувати усіх запобіжних заходів.