

Лекция №13

Элементы VIБ группы. Общая характеристика группы. Хром. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Применение.

План

1. Показать особенности строения элементов VIБ группы на основании положения в периодической таблице. Электроотрицательность элементов и степени окисления их в сложных соединениях.
2. Физические свойства элементов VIБ группы.
3. Химические свойства: отношение к кислотам, щелочам, неметаллам.
4. Кислородсодержащие кислоты хрома. Строение, сила кислот как электролитов и их окислительно - восстановительные свойства.
5. Окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства соединений VIБ группы.
6. Биологическая роль элементов VIБ группы.

**Показать особенности строения
элементов VIБ группы на основании
положения в периодической таблице.
Электроотрицательность элементов и
степени окисления их в сложных
соединениях.**

**VIБ группа
периодической системы Д.И. Менделеева**

К *d*-элементам VI Б группы относятся
**хром, молибден, вольфрам, и искусственно полученный
резерфордий.**

Строение
электронных
оболочек атомов

Характерные степени
окисления:

Хром ${}_{24}\text{Cr}$

$\dots 3d^5 4s^1$

0, +II, +III, +IV, +VI

Молибден ${}_{42}\text{Mo}$

$\dots 4d^5 5s^1$

0, +II, +III, +IV, +VI

Вольфрам ${}_{74}\text{W}$

$\dots 4f^{14} 5d^4 6s^2$

0, +II, +III, +IV, +VI

**Физические свойства
элементов VIБ группы.**

Хром



Хром - серебристо-серый металл, имеющий большую твердость и упругость.

Чистый хром достаточно пластичен, а технический - самый твердый из всех металлов.

$$T_{\text{пл.}} = 1862 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

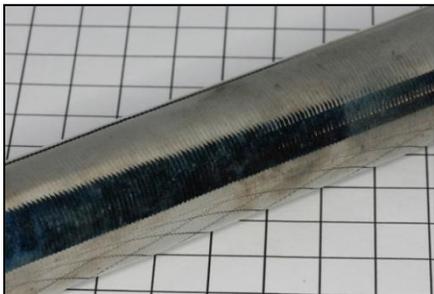
$$T_{\text{кип.}} = 2672 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\rho = 1,2506 \text{ г/см}^3$$

Молибден



Внешне молибден представляет собой серебристо-белый металл, очень твердый (царапает стекло). Его относят к категории тугоплавких металлов, однако более чистый он становится более мягким.



$$T_{\text{пл}} = 2620 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{кип}} = 4612 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\rho = 10,2 \text{ г/см}^3$$

Вольфрам



Вольфрам — блестящий светло-серый металл, имеющий самые высокие доказанные температуры плавления и кипения.

Вольфрам является одним из наиболее тяжелых, твердых и самых тугоплавких металлов. Хорошо поддается ковке и может быть вытянут в тонкую нить.

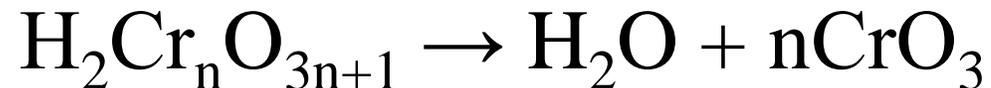
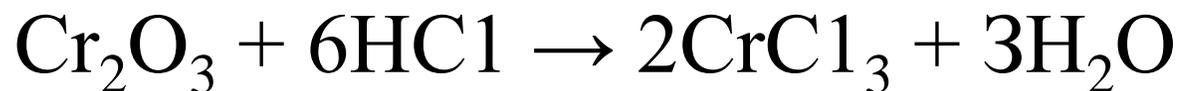
$$T_{\text{пл.}} = 3400 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{кип.}} = 5657 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\rho = 19,3 \text{ г/см}^3$$

**Химические свойства:
отношение к кислотам,
щелочам, неметаллам.**

Химические свойства хрома



Известны галогениды, соответствующие разным степеням окисления хрома. Синтезированы дигалогениды хрома CrF_2 , CrCl_2 , CrBr_2 и CrI_2 и тригалогениды CrF_3 , CrCl_3 , CrBr_3 и CrI_3 . Однако, в отличие от аналогичных соединений алюминия и железа, трихлорид CrCl_3 и трибромид CrBr_3 хрома нелетучи.

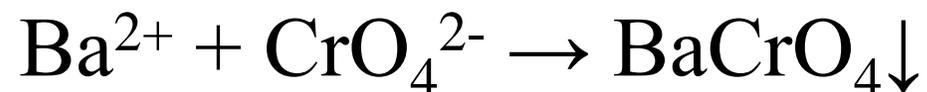
Среди тетрагалогенидов хрома устойчив CrF_4 , тетрахлорид хрома CrCl_4 существует только в парах. Известен гексафторид хрома CrF_6 .

Получены и охарактеризованы оксигалогениды хрома CrO_2F_2 и CrO_2Cl_2 .

Синтезированы соединения хрома с бором (бориды Cr_2B , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 , CrB_4 и Cr_5B_3), с углеродом (карбиды Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 и Cr_3C_2), с кремнием (силициды Cr_3Si , Cr_5Si_3 и CrSi) и азотом (нитриды CrN и Cr_2N).

В растворах наиболее устойчивы соединения хрома(III). В этой степени окисления хрому соответствуют как катионная форма, так и анионные формы, например, существующий в щелочной среде анион $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$

При окислении соединений хрома(III) в щелочной среде образуются соединения хрома(VI):



Вольфрам – традиционный материал спиралей ламп накаливания, но основное количество металла расходуется в сплавах с железом (инструментальные стали). В галогенных лампах используется обратный перенос испаряемого вольфрама для повышения рабочей температуры, светоотдачи и срока службы:



При комнатной температуре на воздухе Мо устойчив. Начинает окисляться при 400°C. Выше 600°C быстро окисляется до триоксида MoO_3 .

Этот оксид получают также окислением дисульфида молибдена MoS_2 и термолизом молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

На воздухе молибден и вольфрам сгорают до сублимируемых (дым) оксидов MoO_3 и WO_3 .

**Кислородсодержащие кислоты хрома.
Строение, сила кислот как электролитов
и их окислительно - восстановительные
свойства.**

Хромовая кислота

Кристаллическое вещество красного цвета; выделена в свободном состоянии при охлаждении насыщенных водных растворов хромата. Химическая формула H_2CrO_4 .

Физические свойства.



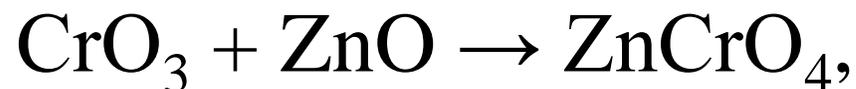
Хромовая кислота — электролит средней силы.

Соли хромовой кислоты являются сильным, окислителями, ядовиты. В хромовой кислоте степень окисления хрома равна +6 (или VI).

Получение



Хроматы — соли хромовой кислоты H_2CrO_4 . получают хроматы взаимодействием CrO_3 с основными оксидами (сплавление):



или, что более распространённо, окислением соединений Cr^{3+} в щелочных растворах:



При этом происходит изменение зелёной окраски раствора в жёлтую от иона CrO_4^{2-}

Химические свойства

Хромат-ион при подкислении переходит в дихромат-ион (при этом окраска раствора становится оранжевой), в растворах существует равновесие между хромат- и дихромат-ионами:



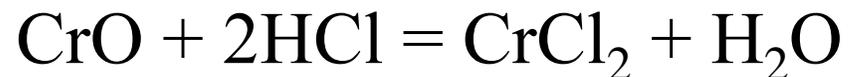
Нерастворимые хроматы некоторых металлов обладают яркими, насыщенными цветами, поэтому на их основе делают краски: жёлтые кроны (PbCrO_4 , ZnCrO_4 , Sr CrO_4), красный свинцово-молибденовый крон (PbCrO_4 и Mo CrO_4), создающий гамму оттенков от розового до фиолетового SnCrO_4 .

**Окислительно-восстановительные и
кисотно-основные свойства
соединений VIВ группы.**

Соединения хрома Cr²⁺

Оксид хрома (II) - CrO – твердое ярко – красное вещество, типичный основной оксид (ему соответствует гидроксид хрома (2) - Cr(OH)₂), не растворяется в воде, но

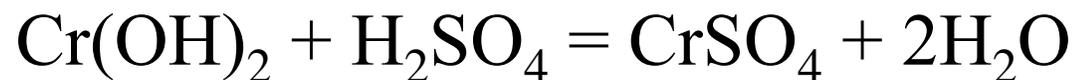
растворяется в кислотах:



окисляется на воздухе:



Гидроксид хрома (II) - Cr(OH)₂ – вещество желтого цвета, плохо растворимо в воде, с ярко выраженным основным характером, поэтому взаимодействует с кислотами:



Соединения хрома Cr³⁺

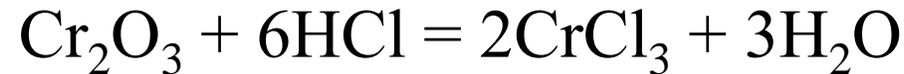


Наиболее устойчивая степень окисления хрома.

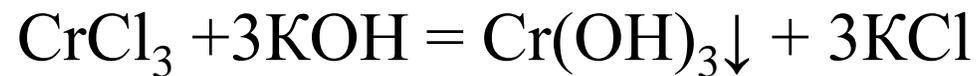
Оксид хрома (III) - Cr₂O₃ нерастворим в воде,

тугоплавкий, по твёрдости близок к корунду, имеет амфотерный характер, однако в кислотах и щелочах растворяется плохо.

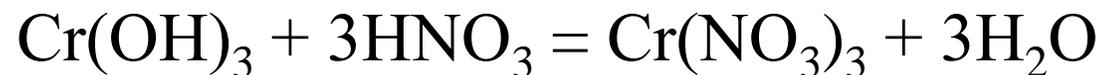
С концентрированными растворами кислот и щелочей взаимодействует с трудом:



Гидроксид хрома (III) Cr(OH)₃ получают:



Легко взаимодействует с кислотами и щелочами,
т.е. проявляет амфотерные свойства:



Соединения хрома Cr⁶⁺



Оксид хрома (VI) - CrO₃

– темно – красное кристаллическое вещество,
хорошо растворимо в воде, типичный кислотный оксид.
Этому оксиду соответствует две кислоты:



(хромовая кислота – образуется при избытке воды)



(дихромовая кислота – образуется при большой концентрации оксида хрома (III)).

Оксид хрома (VI) – очень сильный окислитель

Хромат и дихромат

Хроматы и их растворы имеют желтую окраску, дихроматы – оранжевую.

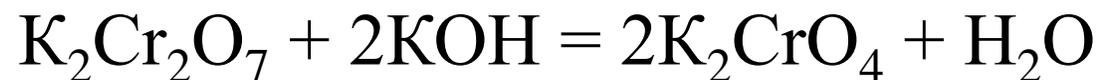
Хромат - ионы CrO_4^{2-} и дихромат – ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ легко переходят друг в друга при изменении среды растворов



В кислой среде раствора хроматы переходят в дихроматы:



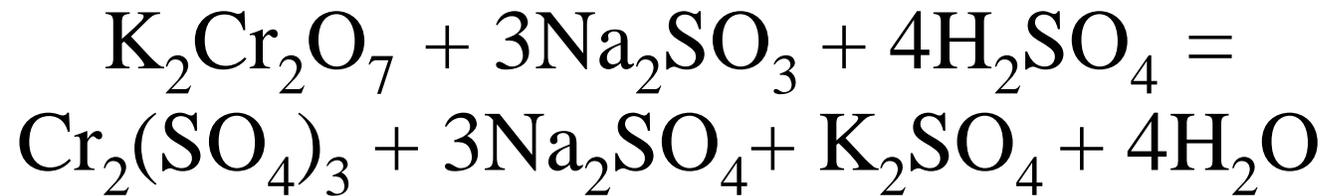
В щелочной среде дихроматы переходят в хроматы:



Окислительные свойства Cr^{6+}

Дихроматы – сильные окислители.

Под действием восстановителей в кислой среде переходят в соли хрома (III)



Качественные реакции на хромат-ион



Молибдат аммония – реактив на фосфорную кислоту и фосфаты, дает характерный желтый осадок (мешает мышьяковая кислота):



Молибден образует оксид MoO_2 и ряд оксидов, промежуточных между MoO_3 и MoO_2 .

С галогенами Мо образует ряд соединений в разных степенях окисления. При взаимодействии порошка молибдена или MoO_3 с F_2 получают гексафторид молибдена MoF_6 , бесцветную легкокипящую жидкость. Мо (+4 и +5) образует твердые галогениды MoHal_4 и MoHal_5 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). С иодом известен только диiodид молибдена MoI_2 . Молибден образует оксигалогениды: MoOF_4 , MoOCl_4 , MoO_2F_2 , MoO_2Cl_2 , MoO_2Br_2 , MoOBr_3 и другие.

При нагревании молибдена с серой образуется дисульфид молибдена MoS_2 , с селеном - диселенид молибдена состава MoSe_2 . Дисульфид молибдена MoS_2 – графитоподобное соединение, обладающее слоистой структурой, используется как добавка к машинным маслам.

Известны карбиды молибдена Mo_2C и MoC – кристаллические высокоплавкие вещества и силицид молибдена MoSi_2

Особая группа соединений молибдена – молибденовые сини. При действии восстановителей - сернистого газа, цинковой пыли, алюминия или других на слабокислые (pH=4) суспензии оксида молибдена образуются ярко-синие вещества переменного состава: $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Кроме того, молибден образует молибдаты, соли не выделенных в свободном состоянии слабых молибденовых кислот, $x\text{MoO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (парамолибдат аммония $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$; CaMoO_4 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ – встречаются в природе). Молибдаты металлов I и III групп содержат тетраэдрические группировки $[\text{MoO}_4]$.

При подкислении водных растворов нормальных молибдатов образуются ионы MoO_3OH^- , затем ионы полимолибдатов: гепта-, (пара-) $\text{Mo}_7\text{O}_{26}^{6-}$, тетра-(мета-) $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$, окта- $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ и другие. Безводные полимолибдаты синтезируют спеканием MoO_3 с оксидами металлов.

Существуют двойные молибдаты, в состав которых входят сразу два катиона, например, $M^{+1}M^{+3}(MoO_4)_2$, $M^{+15}M^{+3}(MoO_4)_4$. Оксидные соединения, содержащие молибден в низших степенях окисления - молибденовые бронзы, например, красная $K_{0,26}MoO_3$ и синяя $K_{0,28}MoO_3$. Эти соединения обладают металлической проводимостью и полупроводниковыми свойствами.

Металлический молибден применяют в электровакуумных приборах (впайка металла в стекло), в сплавах.

При переходе от хрома к вольфраму возрастает устойчивость оксидов RO_3 .

**Биологическая роль
элементов VIB группы.**

Хром



Хром является эссенциальным (жизненно необходимым) элементом. Организм взрослого человека содержит 5-6 мг хрома.

Суточная потребность в хrome: 50 мкг



Дефицит хрома

Причины

- недостаточное поступление организм с пищевыми продуктами и водой
- повышенная потребность при беременности, высоких физических нагрузках, стрессовых состояниях и заболеваниях (инфекции, операции, травмы)
- усиленное выведение при чрезмерном потреблении углеводов (кондитерских и хлебобулочных изделий, безалкогольных напитков и пр.)

Последствия

- быстрая утомляемость, бессонница, головные боли, беспокойство
- нарушения углеводного и липидного обмена
- увеличение риска развития сахарного диабета
- повышение риска ишемической болезни сердца
- изменение массы тела (исхудание, ожирение)
- нарушение репродуктивной функции у мужчин

Избыток хрома

Причины

- избыточное поступление с пищевыми продуктами, питьевой водой и БАД к пище
- работа во вредных условиях труда (связанных с воздействием хромом) или проживание в экологически неблагоприятном месте
- дефицит цинка, железа
- нарушение обмена

Последствия

- дерматиты, экземы, язвы, изъязвления слизистых оболочек носа с характерной перфорацией носовой перегородки
- гастрит, язвы желудка и двенадцатиперстной кишки
- способствуют развитию аллергических реакций
- нарушения сердечнососудистой системы
- пневмоклероз
- астено-невротические расстройства
- нарушения печени (гепатопатии) и почек (нефропатии)
- повышения риска развития онкологических заболеваний

Молибден

Молибден является эссенциальным (жизненно необходимым) микроэлементом.

Его содержание в организме взрослого человека составляет примерно 5 мг, наибольшие его концентрации наблюдают в печени и почках.



Суточная потребность в молибдене: 70 мкг

Дефицит молибдена

Причины

- нерациональное питание (недостаточное поступление молибдена с пищей)
- поступление значительного количества вольфрама (антагонист молибдена)
- нарушения обмена

Последствия

- снижение активности молибденсодержащих ферментов
- повышенная возбудимость и раздражительность
- ухудшение ночного зрения (так называемая "куриная слепота")
- тахикардия
- повышение риска развития рака пищевода

Избыток молибдена

Причины

- чрезмерное поступление в организм с пищей, водой, лекарствами, БАД к пище
- отравление молибденом во вредных условиях производства
- дефицит меди в рационе

Последствия

- диспепсические явления (понос)
- бесплодие
- задержка роста
- низкий вес детей при рождении
- подагра (также возможна уратурия, мочекаменная болезнь)
- угнетение кроветворения (анемия, лейкопения)

Вольфрам

Роль вольфрама в организме человека окончательно не изучена. Применение этого элемента может быть эффективно при подагре. Вольфрам ингибирует активность молибден-зависимых ферментов, например, и вследствие этого при накоплении солей вольфрама снижается уровень мочевой кислоты и повышаются уровни ксантина и гипоксантина, ксантиноксидазы.

Медицинская техника

Монокристаллы вольфраматов используются как сцинтилляционные детекторы рентгеновского излучения и других ионизирующих излучений в ядерной физике и ядерной медицине. Вольфрам незаменим для деталей рентгеновской техники, мишеней радиоэлектронных приборов, вакуумных ламп.

***Спасибо
за внимание!***