

Глава 3. Хром. Молибден. Вольфрам

3.1 Теоретическая часть:

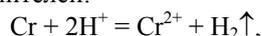
Хром, молибден и вольфрам находятся в VIB (6) группе ПС. Электронная конфигурация валентных уровней этих элементов: Cr — $3d^5 4s^1$, Mo — $4d^5 5s^1$, W — $5d^4 6s^2$:

Хром в соединениях проявляет степени окисления: +2, +3, +4, +6. Молибден и вольфрам — +3, +4, +5 и +6.

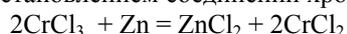
У хрома наиболее стабильной является степень окисления +3, а у молибдена и вольфрама + 6.

Соединения хрома (II).

Растворы солей хрома (II) можно получить взаимодействием металлического хрома кислот-неокислителей:



или восстановлением соединений хрома (III) цинком:

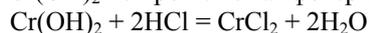


Растворы солей хрома (II) окрашены в синий цвет аквакомплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

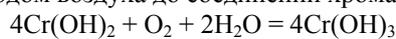
Для того чтобы избежать окисления Cr^{2+} в Cr^{3+} , эксперимент чаще всего проводят в сосуде, закрытом пробкой, снабженной клапаном Бунзена¹ или под слоем бензола.

Из-за высокой восстановительной способности хрома в щелочной среде, получить гидроксид хрома $\text{Cr}(\text{OH})_2$ желтого цвета при взаимодействии CrCl_2 со щелочью достаточно трудно. Осадок, обычно, содержит хром в более высоких степенях окисления и окрашен в коричневый цвет.

Чистый $\text{Cr}(\text{OH})_2$ не проявляет амфотерности и растворяется только в кислотах:

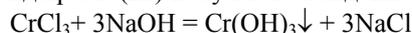


Соединения хрома (II) проявляют сильные восстановительные свойства и легко окисляются кислородом воздуха до соединений хрома (III):

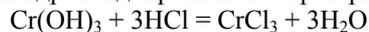


Соединения хрома (III).

Гидроксид хрома (III) получают осаждением из соответствующих солей:



Данный гидроксид проявляет амфотерные свойства и легко растворяется в кислотах и щелочах:

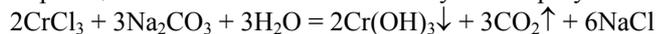


При растворении гидроксида хрома (III) в соляной кислоте образуются соли, которые могут быть окрашены в различный цвет. Различная окраска солей хрома обусловлена гидратной изомерией, то есть числом координированных хромом (III) молекул воды: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ — фиолетовый, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ — темно-зеленый, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ — светло-зеленый.

Гидроксокомплексы хрома $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ окрашены в ярко-зеленый цвет. Степень окисления +3 наиболее устойчива для хрома, поэтому перевести хром в состояние со степенью окисления +2 и +6 можно только сильными восстановителями и сильными окислителями соответственно. Например, окислить гидроксохромат (III) натрия до Cr (VI) можно бромной водой:



Растворимые соли хрома (III) в водных растворах сильно гидролизуются. Вследствие этого нельзя получить соли, содержащие хром в степени окисления +3 с анионами слабых кислот по обменным реакциям. Вместо солей в таких случаях образуется гидроксид хрома (III).



Соединения хрома (VI)

Оксид хрома (VI) является кислотным оксидом и ему соответствует ряд хромовых кислот, из которых простейшими являются хромовая H_2CrO_4 и дихромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислоты.

¹ Клапан Бунзена – это резиновая трубка, закрытая с одного конца, с прорезью через которую выходят пары, если в сосуде повышается давление, что препятствует прониканию атмосферного кислорода внутрь сосуда.

Переход мономер \leftrightarrow димер определяется исключительно значением pH среды. В кислой среде равновесие смещается в сторону димера, в щелочной в сторону мономера.

В растворах солей хромовых кислот равновесие хромат \leftrightarrow дихромат смещается в сторону хромата не только в результате изменения pH среды, но и при добавлении к дихроматам катионов Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ и др., которые образуют осадки значительно хуже растворимых монокроматов, а не дихроматов.

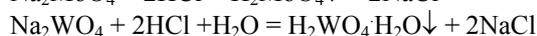
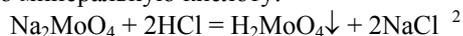


Осадок Ag_2CrO_4 окрашен в темный кирпично-красный цвет.

Соединения Cr(VI) проявляют сильные окислительные свойства, восстанавливаясь до Cr^{3+} . С такими восстановителями, как сероводород, сульфиды, сульфиты, нитриты и др., хром (VI) реагирует как в кислой, так и в щелочной средах. Из всех соединений хрома (VI) наибольшую окислительную активность имеет дихромат-ион в кислой среде.

Соединения молибдена (VI) и вольфрама (VI)

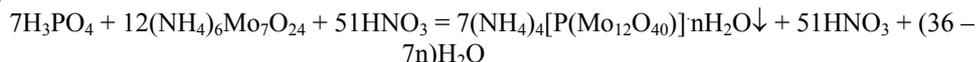
Молибденовую и вольфрамовую кислоты можно получить, приливая к растворам их солей сильную минеральную кислоту:



Соответствующие кислоты в этом случае получаются в виде осадков желтого и белого (или желтовато-белого) цвета.

Молибденовая и вольфрамовая кислоты растворимы в щелочах и в кислотах.

Для молибдатов и вольфрамовых характерно образование гетерополиосоединений. Наиболее ярким примером гетерополиосоединений является образование фосформолибдата аммония ярко желтого цвета:



Соединения Mo(VI) и W(VI) довольно устойчивы и проявляет окислительные свойства только при взаимодействии с очень сильными восстановителями, например, с цинком в кислой среде.

При этом молибден восстанавливается до молибденовой сини $MoO_{3-n}(OH)_n$ ($0 \leq n \leq 2$), а вольфрам до вольфрамовой сини $WO_{3n}(OH)_n$ ($0,1 \leq n \leq 0,5$). В этих соединениях молибден находится в степенях окисления +4, +5 и +6, а вольфрам в степенях окисления +5 и +6.

3.1.1. Вопросы по теме:

1. Какие степени окисления характерны для хрома? Какие из них наиболее устойчивы?
2. Напишите формулы оксидов и гидроксидов хрома и охарактеризуйте их кислотно-основные свойства.
3. Какую окраску имеют аквакомплексы $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$?
4. Почему соединение состава $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ в зависимости от условий эксперимента окрашивает растворы в различные цвета — фиолетовый, светло- и темно-зеленый?
5. Как меняются окислительно-восстановительные свойства соединений хрома с увеличением степени его окисления? Ответ проиллюстрируйте уравнениями реакций.
6. Напишите формулы хромовой и дихромовой кислот. В какую сторону равновесие мономер \leftrightarrow димер смещается в кислой среде? В щелочной? Изобразите графические формулы хромовой и дихромовой кислот.
7. Какие степени окисления характерны для молибдена и вольфрама? Какие из них наиболее устойчивы?
8. Как изменяется окислительная активность соединений в ряду Cr(VI) – Mo(VI) – W(VI). Ответ проиллюстрируйте уравнениями соответствующих реакций.

² Следует отметить, что для молибдатов и вольфрамовых характерно образование изополиинонов.