

2Л14. Химия элементов VI-Б группы.

	Cr	Mo	W
N пп	24	42	74
электр. строение	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$4f^{14} 5d^4 6s^2$
электроотрицат.	1,66	2,16	2,36
$r_{мет.},$ пм	124,9	129	130
$rM^{VI},$ пм	44	62	62
$rM^V,$ пм	49	59	60
$rM^{IV},$ пм	56	65	66
$rM^{III},$ пм	64	69	-
$rM^{II},$ пм	84 (в.с.), 73(н.с.)	92	-
$T_{пл.},$ °C	1900	2620	~3380
$T_{кип.},$ °C	2690	4650	~5500
$\Delta H_{пл.}^0,$ кДж/моль	21	28	~35
$\Delta H_{кип.}^0,$ кДж/моль	342	590	824
$\Delta H_{ат.}^0,$ кДж/моль	397	664	849
$d,$ г/см ³ (20°)	7,14	10,28	19,3
$\rho(20^\circ)$ мом•см ⁻¹	13	~5	~5

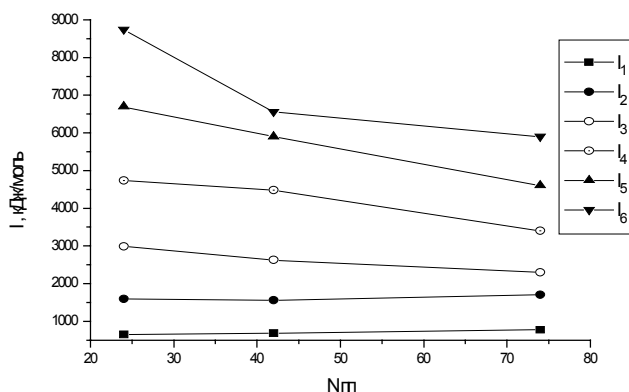


Рис.1. Изменение потенциалов ионизации элементов vi-б группы.

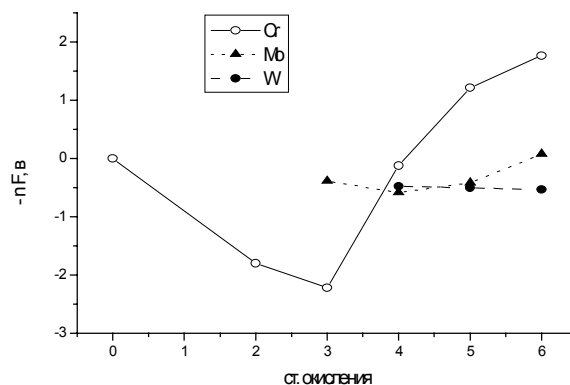


Рис.2. Диаграмма Фроста элементов VI-Б группы.

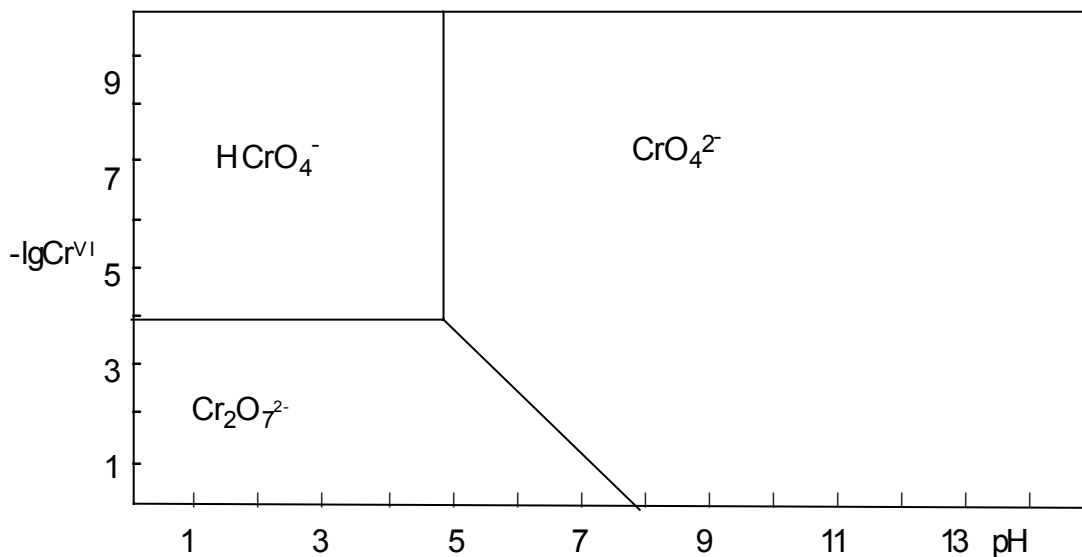
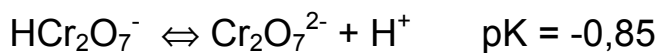
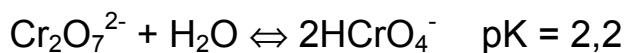
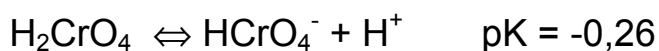
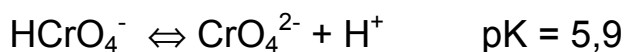
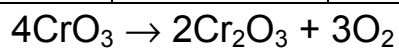


Рис.3. Диаграмма состояния инов Cr(VI) в водных растворах.

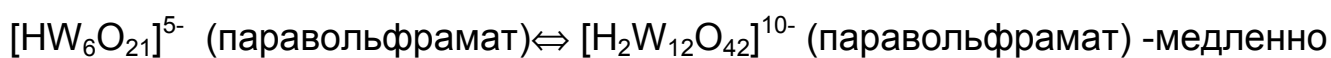


Свойства высших оксидов.

	CrO ₃	MoO ₃	WO ₃
ΔG_f° , кДж/моль	-506	-618	-764
$T_{пл.}$, °C	197	801 (возг.)	1473
$T_{кип.}$, °C	разл.	1155	~1670
структ.тип	тетр.цепи	окт. слои	окт. 3-хмерный каркас (ReO ₃)



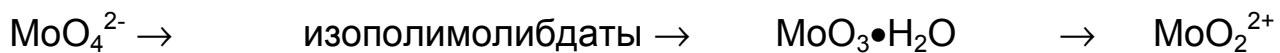
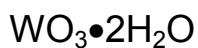
↓↑ pH ~ 6



↓↑ pH ~ 4



↓↑ pH ~ 1



сильнощелочная

кислая среда

среда

Свойства галогенидов.

ст. окисл.	F	Cl	Br	I
+6	CrF ₆ , желт., (разл.-100)			
	MoF ₆ , бецв., T _{пл.} =17,4, T _{кип.} =34			
	WF ₆ , бесцв., T _{пл.} =1,9, T _{кип.} =17,1	WCl ₆ , темн.-гол., T _{пл.} =275, T _{кип.} =346		
+5	CrF ₅ , красн., T _{пл.} =34, T _{кип.} =117			
	MoF ₅ , желт., T _{пл.} =67, T _{кип.} =213	MoCl ₅ , темн., T _{пл.} =194, T _{пл.} =268		
	WF ₅ , желт.	WCl ₅ , темн.-зел., T _{пл.} =242, T _{кип.} =286	WBr ₅ , темн.	
+4	CrF ₄ , зел., T _{пл.} =277	CrCl ₄ , кор., разл. >600		
	MoF ₄ , кр.-кор.	MoCl ₄ , темный	MoBr ₄ , темный	
	WF ₄ , кр.-кор.	WCl ₄ , темный	WBr ₄ , темный	
+3	CrF ₃ , зел., T _{пл.} = 1404	CrCl ₃ , фиол., T _{пл.} = 1150	CrBr ₃ , т.-зел., T _{пл.} =1130	CrI ₃ , т.-зел.
	MoF ₃ , кор.	MoCl ₃ , т.-кр, T _{пл.} =1027	MoBr ₃ , зел., T _{пл.} =1977	MoI ₃ , темн., T _{пл.} =1927
		WCl ₃ , кр.	WBr ₃ , разл.>860	WI ₃ , темн.

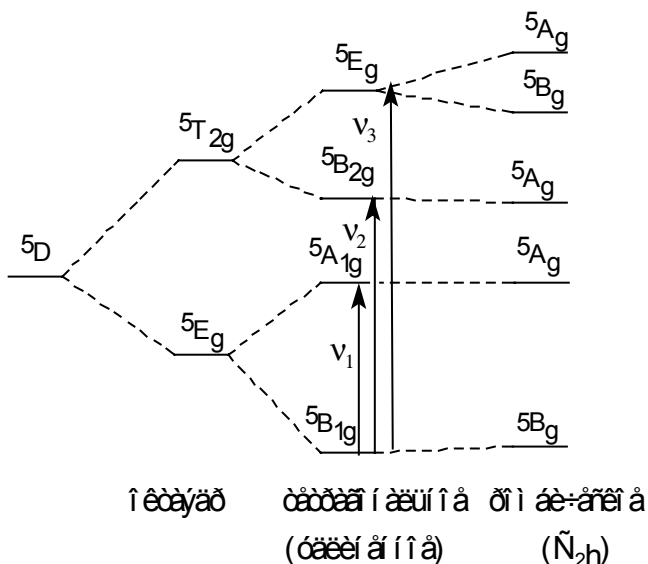


Рис.4. Расщепление термов (d^4) в полях различной симметрии.
Геометрическое проявление эффекта Яна-Теллера для d^4 -конфигурации.

Соединение	Cr - $4X'$, A	Cr - X'' , A	X''/X'
CrF ₂	2,00	2,43	1,215
CrCl ₂	2,39	2,91	1,218
CrBr ₂	2,54	3,00	1,18
CrI ₂	2,74	3,21	1,17

Спектральные характеристики соединений Cr(III) - d^3 .

Соединение	оокраска	ν_1 , cm^{-1}	ν_2 , cm^{-1}	ν_3 , cm^{-1}	10 Dq	B
KCr(SO ₄) ₂ •12H ₂ O	фиол.	17 400	24 500	37 800	17 400	725
K ₃ [Cr(C ₂ O ₄) ₃]•3H ₂ O	сине-фол.	17 500	23 900		17 500	620
K ₃ [Cr(CNS) ₆]•4H ₂ O	пурпур.	17 800	23 800		17 800	570
[Cr(NH ₃) ₆]Br ₃	золот.	21 550	28 500		21 550	650
[Cr(en) ₃]I ₃ •H ₂ O	золот.	21 600	28 500		21 600	650
K ₃ [Cr(CN) ₆]	золот.	26 700	32 200		26 700	530

$\mu = 3,87$ м.Б.

Литература.

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр. 521-538.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.3, стр. 228-244, 356-388.
3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр.364-381.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 146-193.

Дополнительная литература.

1. Ф.А.Коттон, Р.Уолтон, "Кратные связи металл-металл", М., "Мир", 1985.