**d-Элементы VIВ – группы**

***Общая характеристика d -элементов***

К d-элементам относятся элементы, у которых очередной электрон поступает в d-подуровень предвнешнего энергетического уровня. Электронная формула валентного слоя атомов этих элементов имеет вид   
... (n-1)d1÷10ns0÷2.

В ПС d-элементы расположены в первых побочных подгруппах I-VIII групп ПС. Все d-элементы образуют d-семейство (в короткопериодной ПС) или d-блок элементов (в длиннопериодной ПС). d-Элементы образуют три типа ионов ...(n-l)d1÷9 с незавершенным d-подуровнем; ... (n-1)s2(n-1)p6(n-1)d10 псевдоблагородногазовые;... (n-1)s2(n-1)p6 благородногазовые. Ионы с незавершенным d-подуровнем, как правило, в растворах окрашены; обладают достаточно высоким поляризующим действием, поэтому в водных растворах подвергаются гидролизу. Одной из особенностей ионов d-элементов является выраженная способность к образованию комплексных соединений (КС). Многие процессы в организме человека, животных и растений на молекулярном уровне являются реакциями d-элементов с органическими катализаторами (ферментами). Все d-элементы, образующие ионы с незавершенным d-подуровнем, называются переходными. К переходным d-элементам не относятся Zn, Cd и Hg.

d-Элементы VI группы

К d-элементам VI группы относятся хром - Cr, молибден - Мо, вольфрам –W и сиборгий - Sg. Для Cr и Мо характерна электронная конфигурация валентных электронов...(n-1)d5ns1, для W... 5d46s2. У хрома и его аналогов возможны степени окисления +2, +3, +6, при этом для хрома более устойчиво состояние со степенью окисления +3, в меньшей степени +6, для молибдена и вольфрама +6.

**Хром (Chromium)**

**Соединения хрома (II)**

Большого практического значения не имеют, число их ограничено: это гидроксид хрома (II), имеет желтую окраску и носит основной характер соли хрома (II), кристаллизуются с водой, имеют синюю окраску, легко окисляются и переходят в соединения хрома (III).

**Соединения хрома (III)**

Хрому (III) соответствует ион с конфигурацией ...3d3, который в водном растворе образует октаэдрический аквакомплекс [Cr(H2O)6]3+, окрашенный в сине-фиолетовый цвет. Этот ион входит в состав кристаллогидратов CrCl3×6H2O, KCr(SO4)2×12H2O, которые также имеют сине-фиолетовую окраску. Ионы [Cr(H2O)6]3+ подвержены гидролизу:

[Cr(H2O)6 ]3+ + H2O ↔ [CrOH(H2O)5]2+ + H3O+

Хрому (III) соответствует гидроксид Cr(OH)3 грязно-зеленого цвета, малорастворимый в воде (ПР =10-30) - это амфотерное основание.

Cr(OH)3 + 3OH- → [Cr(OH)6]3-

Cr(OH)3 + 3H+ → Cr3+ + 3H2O

Таким образом, ион Cr(III) в виде гидроксокомплекса существует в щелочной среде, а Cr3+ - в кислой среде.

Т.к. Cr(OH)3 - очень слабое основание, он не образует в растворе солей с очень слабыми кислотами; так осаждением из водных растворов невозможно получить Cr2S3, Cr2(CO3)3 в виду их полного гидролиза:

Cr2(SO4)3 + 3Na2S + 6H2O → 2Cr(OH)3↓ + 3Na2SO4 + 3H2S↑

Соединения Cr(III) являются восстановителями, при этом в щелочной среде окисление легко идет до хроматов, в кислой среде до дихроматов только под действием очень сильных окислителей:

2CrCl3 + 16NaOH + 3Cl2 → 2Na2CrO4 + 12NaCl + 8H2O

**Соединения хрома (VI)**

Оксид хрома (VI) CrO3 - красные гигроскопичные кристаллы, сильнейший окислитель. Ему соответствуют две кислоты: хромовая H2CrO4 и дихромовая H2Cr2O7. Соли кислот - хроматы и дихроматы соответственно. Хроматы и дихроматы калия и натрия легко растворимы в воде, ионы металлов Ca, Sr, Ba, Pb, Ag и др. образуют нерастворимые окрашенные осадки. Хромат-ионы имеют желтую а дихромат-ионы оранжевую окраску. В растворах хромат-ионы существуют в нейтральной и щелочной среде, дихромат-ионы в нейтральной и кислой среде. Между хромат- и дихромат-ионом существует подвижное равновесие:

2CrO42- + 2H+ ↔ Cr2O72- + H2O

Cr2O72- + 2OH- ↔ 2CrO42- + H2O



Для хрома (VI) характерно образование изополикислот, простейшим представителем которых является дихромовая кислота. Изополикислоты относятся к полиядерным комплексным соединениям и получаются при замещении атомов кислорода в кислотном остатке хромовой кислоты кислотным остатком этой же кислоты:



Хром(VI) образует также пероксидные соединения, что можно использовать для его обнаружения:

K2Cr2O7 + H2O2 + H2SO4 H2Cr2O8 + K2SO4 + H2O

Кроме H2Cr2O8 возможно образование CrO5 и H2CrO6  и H2Cr2O12

Эфирный слой извлекает пероксодихромовую кислоту и окрашивается в синий цвет, в водном слое пероксидное соединение быстро разлагается.

H2Cr2O8 + 3H2SO4 → 2O2↑ + Cr2(SO4)3 + 4H2O

В аналитической практике используют способность ионов тяжелых металлов образовывать малорастворимые хроматы:

Na2CrO4 + Pb(NO3)2 → PbCrO4↓ + 2NaNO3

желтый

Na2CrO4 + 2AgNO3 → Ag2CrO4↓ + 2NaNO3

кирпично-красный

**Биологическая роль хрома**

Хром относится к биогенным элементам. Как установлено, он играет важную роль в процессе метаболизма углеводов, осуществляя, по-видимому, связывание инсулина с рецепторами клеточных мембран. С этим согласуется тот факт, что обычное содержание хрома в сыворотке крови, которое составляет приблизительно 0,03 ммоль резко снижается при введении в кровь глюкозы.

1. Вопросы для самоконтроля
2. Дайте общую характеристику d-элементов VI группы периодической системы химических элементов на основе электронной структуры их атомов. Чем объясняется большая близость свойств молибдена и вольфрама?
3. Как изменяется в подгруппе хрома:

а) радиусы атомов;

б) энергия ионизации;

в) энергия сродства к электрону;

г) относительная электроотрицательность?.

1. Напишите уравнения реакций, характеризующих химическую активность и свойства хрома.
2. Напишите уравнения реакций, подтверждающих:

а) основный;

б) амфотерный;

в) кислотный характер оксидов и гидроксидов хрома. Как изменяются их кислотно-основные свойства в зависимости от степени окисления хрома?

1. Для каких соединений хрома характерны окислительные и восстановительные свойства?
2. В какой среде устойчив бихромат-ион, хромат-ион? Покажите их взаимный переход в молекулярном и ионном виде.

**Упражнения для самостоятельного выполнения:**

1. Напишите уравнения реакций, подтверждающих:

а) основный; б) амфотерный в) кислотный характер оксидов и гидроксидов хрома. Как изменяются их кислотно-основные свойства в зависимости от степени окисления хрома?

1. Гидроксид хрома (II) на воздухе неустойчив. Напишите соответствующее уравнение реакции.
2. Напишите уравнение реакции растворения гидроксида хрома (III) в избытке щелочи.
3. Изобразите диссоциацию гидроксида хрома (III) по кислотному и основному типу.
4. Допишите уравнение и расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

