

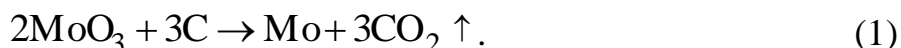
МОЛИБДЕН, ВОЛЬФРАМ

1. История открытия, распространенность в природе, изотопный состав молибдена и вольфрама

Молибден

Название элемента 42 (Mo) происходит от латинского слова *molibdaena*, которым в средние века обозначали все минералы, способные оставлять след на бумаге, в том числе графит и галенит (свинцовый блеск PbS), и даже сам свинец. И еще минерал, молибденит, известный задолго до открытия молибдена. До середины XVIII в. молибденит (MoS₂) отождествляли с графитом. Лишь в 1758 г. известный шведский химик и минералог Аксель Фредерик Кронстедт предположил, что это два самостоятельных вещества, но прошло еще 20 лет, прежде чем это сумели доказать на опыте.

В 1778 г. шведский химик К. Шееле выделил из минерала молибденита «особую белую землю», которая являлась оксидом молибдена и проявляла кислотные свойства. По просьбе Шееле другой химик – Гьельм – в 1790 г. прокалил «землю» с углеродом с целью выделения из нее элемента:



Но металл, полученный Шееле и Гьельмом, был загрязнен его карбидом. Чистый металл получил Берцелиус уже в 19 веке, в качестве восстановителя он использовал водород. Он же установил атомный вес молибдена и подробно исследовал его свойства.

Молибден – типичный редкий элемент, его содержание в земной коре $\approx 3,0 \cdot 10^{-4}$ % масс. Известно более 20 минералов молибдена. Кроме сульфидного минерала (молибденит) известны окисленные минералы – соли молибденовой кислоты: повеллит (CaMoO₄), вульфенит (PbMoO₄). Помимо молибденовых руд источником молибдена служат также некоторые молибденосодержащие медные и медно-свинцово-цинковые руды.

Известен 31 изотоп молибдена с ⁸³Mo по ¹¹³Mo. Шесть стабильных изотопов: ⁹²Mo, ⁹⁴Mo – ⁹⁸Mo (наиболее распространенный – ⁹⁸Mo (24,13 %)) и слабо радиоактивный ¹⁰⁰Mo (9,63 %, T_{1/2} = 1,00 · 10¹⁹ лет) встречаются в природе. Остальные получены искусственно, самые нестабильные изотопы молибдена имеют периоды полураспада менее 150 нс.

Вольфрам

Этот элемент был открыт дважды. Минералы вольфрама – вольфрамит и тунгстен (*Tung Sten* – тяжелый камень) – были известны задолго до открытия и выделения элемента. *Wolfrahm* означает по-немецки «волчья пена» (при выплавке олова вольфрамовый минерал в касситерите (оловянный

камель SnO_2), создавали большое количество шлаков – пены, «пожирающей» олово).

В 1781 г. шведский химик Карл Шееле выделил из минерала тунгстена (CaWO_4) «желтую землю», не похожую на белую «молибденовую землю», впервые выделенную им же три года назад – это был оксид нового элемента. Шееле назвал его «tungsten», по названию минерала, из которого был выделен оксид. Впоследствии этот минерал назвали «шеелит» в честь великого химика.

Независимо от Шееле в 1783 г. в Испании братья Хуан и Фаусто д'Эльгуйяр выделили из вольфрамита $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ «кислую землю» – желтый осадок оксида неизвестного металла. Они же восстановили оксид углеродом и выделили металлический вольфрам (содержащий карбиды). Братья д'Эльгуйяр первыми опубликовали сведения об обнаружении нового элемента.

Так у одного и того же элемента появилось два названия. Еще в начале XX в. во Франции, Италии и Англо-Саксонских странах элемент «вольфрам» обозначали как Tu (от tungsten). Лишь в середине прошлого столетия утвердился современный символ W.

Чистый металл был получен лишь в 1909–1910 г.г. Кулиджем в виде порошка восстановлением триоксида вольфрама водородом. Промышленное применение вольфрам получил только в конце XIX в. – в виде легирующей добавки к стали. В настоящее время мировое производство вольфрама составляет примерно 30 тыс. т в год.

Вольфрам – довольно редкий элемент, его кларк составляет $1,3 \cdot 10^{-4} \%$ (57-е место среди химических элементов).

В природе вольфрам встречается, главным образом, в виде вольфраматов железа и марганца (вольфрамит) или кальция (шеелит), а иногда свинца, меди, тория и редкоземельных элементов. (Как правило, месторождения вольфрамовых руд связаны с областями распространения гранитов. Крупные кристаллы вольфрамита или шеелита – большая редкость. Обычно минералы лишь вкраплены в древние гранитные породы. Средняя концентрация вольфрама в них всего 1–2 %, поэтому извлекать его довольно трудно.)

Всего известно около 15 собственных минералов вольфрама. Большая часть вольфрамовых месторождений сосредоточена в молодых горных цепях – Альпах, Гималаях и Тихоокеанском поясе. По данным Американской геологической службы за 2003 (U.S. Geological Surveys) в Китае находится порядка 62 % мировых запасов вольфрама. Значительные залежи этого элемента разведаны также в США (Калифорния, Колорадо), Канаде, России, Южной Корее, Боливии, Бразилии, Австралии и Португалии.

Мировые запасы вольфрамовых руд оцениваются в $2,9 \cdot 10^6$ т в пересчете на металл. Наибольшими запасами обладает Китай ($1,8 \cdot 10^6$ т), второе место делят Канада и Россия ($2,6 \cdot 10^5$ и $2,5 \cdot 10^5$ т соответственно). На

третьем месте находятся США ($1,4 \cdot 10^5$ т). Ежегодная мировая добыча вольфрамовых руд составляет $5,95 \cdot 10^4$ т в пересчете на металл, из которых $49,5 \cdot 10^4$ тонн (83%) извлекается в Китае. В России добывается 3400 тонн, в Канаде – 3000 тонн.

В России основные месторождения вольфрамовых руд расположены в двух регионах: на Дальнем Востоке (Лермонтовское месторождение, 1700 т концентрата в год) и на Северном Кавказе (Кабардино-Балкария, Тырныауз). Завод в Нальчике перерабатывает руду в оксид вольфрама и паравольфрамат аммония.

Известно 33 изотопа вольфрама: от ^{158}W до ^{190}W . В природе обнаружено пять изотопов, три из которых являются стабильными: ^{180}W (доля среди природных изотопов 0,120 %), ^{182}W (26,498 %), ^{186}W (28,426 %), а другие два слабо радиоактивны: ^{183}W (14,314 %, $T_{1/2}=1,1 \cdot 10^{17}$ лет), ^{184}W (30,642 %, $T_{1/2} = 3 \cdot 10^{17}$ лет).

Из многочисленных искусственных радиоактивных изотопов элемента №74 практически важны только три: вольфрам-181 с периодом полураспада 145 дней, вольфрам-185 (74,5 дня) и вольфрам-187 (23,85 часа). Все три эти изотопа образуются в ядерных реакторах при облучении нейтронами природной смеси изотопов вольфрама.

2. Применение молибдена и вольфрама

Основная область применения молибдена и вольфрама – черная металлургия. До 80 % Mo и до 90 % W в настоящее время используется для производства жаропрочных, жаростойких, антикоррозионных, быстрорежущих инструментальных и некоторых других сортов легированных сталей.

В промышленности используются также сплавы молибдена и вольфрама с цветными металлами. Эти сплавы обладают жаростойкими свойствами, могут быть использованы для восстановления деталей газовых турбин и реактивных двигателей.

Сплавы W с медью и никелем (так называемые тяжелые сплавы) используются для защиты от рентгеновского излучения.

Остальное количество молибдена и вольфрама используется в виде металлического листа, проволоки для электротехнической и радиотехнической промышленности, где они нашли применение в качестве конструкционного материала в производстве осветительных ламп, радиоламп, генераторных ламп, рентгеновских трубок и других изделий. Вольфрам является лучшим материалом для нитей и спиралей в лампах накаливания.

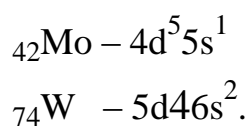
На основе карбида вольфрама созданы самые производительные инструментальные твердые сплавы. Из твердых сплавов делают режущие части инструментов.

Сульфид молибдена MoS_2 , имеющий слоистую структуру, используют в качестве смазки при температурах от 40 до 350 °С. Сульфид MoS_3 , ди- и триоксиды молибдена применяют в качестве катализаторов при гидрировании нефти и углей.

Незначительное количество Mo и W в виде соединений используется для производства химических реагентов, красок и т.д.

3. Общая характеристика молибдена и вольфрама

Молибден и вольфрам относятся к редким элементам VI группы (побочной подгруппы) периодической системы Д.И. Менделеева, характеризуются недостроенными d-подуровнями электронных оболочек. Валентные электроны этих элементов расположены на подуровнях:



У молибдена последний d-уровень заполнен наполовину и почти наполовину у вольфрама при общем числе валентных электронов, равном шести, причем d-орбитали простираются далеко на периферию атома или иона. Электроны на этих орбиталях подвергаются сильному влиянию координационного окружения; в свою очередь, сами d-электроны существенно влияют на соседние атомы и ионы. Этим объясняется большое разнообразие комплексных соединений, содержащих металлы в различных степенях окисления – от 0 до VI. Для них наиболее характерны высокие степени окисления, которые отличаются большой устойчивостью и малой склонностью к восстановлению.

Атомные радиусы Mo (1,39 Å) и W (1,40 Å) практически одинаковы. Ионные радиусы ионов Me^{4+} , Me^{5+} и Me^{6+} очень близки, а у молибдатов MoO_4^{2-} и вольфраматов WO_4^{2-} равны. Это обуславливает близость ряда химического поведения молибдена и вольфрама: они дают широкий спектр соединений, содержащих металлы в различных степенях окисления. Оба соединения способны образовывать изо- и гетерополикислоты (ИПК и ГПК) и соответствующие им соединения (ИПС и ГПС). Имеется существенное сходство в кристаллохимии простых и сложных оксидов, галогенидов и оксогалогенидов обоих металлов и т.д.

Сами элементы обладают значительным сходством химических свойств. Оба они проявляют как металлические, так и неметаллические свойства. Основные свойства лучше выражены у вольфрама. Кислотные свойства вольфрамовой кислоты слабее, чем молибденовой. Это объясняется разницей энергетических уровней валентных электронов.

Разнообразие стереохимии в сочетании с многочисленными степенями окисления делает химию молибдена и вольфрама, вероятно, наиболее сложным разделом химии переходных элементов.

4. Физические свойства молибдена и вольфрама

Молибден и вольфрам – тугоплавкие, высококипящие (табл.1), довольно пластичные металлы. Плотность и пластичность Мо и W заметно изменяется в зависимости от температуры, способа термической и механической обработки и от содержания примесей (примеси значительно снижают пластичность металлов). Цвет и внешний вид металлов зависят от способов их получения. Плавленный компактный молибден – блеклый, очень светлый. Молибденовый порошок темно-серый. Плавленный вольфрам напоминает по цвету платину. Порошок вольфрама меняет цвет от серого до черного в зависимости от размера зерен.

Молибден и вольфрам – механически прочные и пластичные металлы (табл. 1). При 0 °С электросопротивление молибдена в три раза выше, чем у меди, при повышении температуры до 1700 °С оно возрастает примерно в 10 раз. Высокая тугоплавкость молибдена позволяет использовать его ленту или проволоку в качестве нагревательных элементов электрических печей сопротивления.

Оба металла кристаллизуются в объемно-центрированной решетке, при этом вольфрам существует в двух аллотропных модификациях, при 600–700 °С β-W необратимо переходит в α-W. β-W пирофорен, воспламеняется на воздухе.

Только три промышленно важных металла (W, Ta и Re) имеют температуру плавления выше, чем у молибдена. Молибден и вольфрам парамагнитны и хорошо проводят электрический ток.

Таблица 1

Свойства Мо, W

Свойства	Мо	W
1. Атомный номер Z	42	74
2. Атомная масса	95,94	183,85
Распространенность в земной коре, % масс	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
4. Природные стабильные изотопы	92, 94, 95, 96, 97, 98, 100*	180, 182, 183*, 184*, 186
5. Плотность, г/см ³	10,21	19,35
6. Кристаллическая решетка	ОЦК	ОЦК
7. Температура полиморфного превращения, °С	–	600–700 необратимо
8. Температура плавления, °С	2165	3410
9. Температура кипения, °С	≈ 4864	5800–5900
10. Атомный радиус, Å	1,39	1,40

* Слабо радиоактивный изотоп.

11. Ионный радиус, Å:		
Me ⁴⁺	0,79	0,80
Me ⁵⁺	0,75	0,76
Me ⁶⁺	0,73	0,74
12. Энергия ионизации, эВ:		
Me ⁰ → Me ⁺ + e	7,05	7,98
Me ⁺ → Me ²⁺ + e	16,17	17,72
13. Электродный потенциал E ₂₉₈ , В	+0,536	+0,88
14. Сечение захвата тепловых нейтронов, барн	2,7	19,2

5. Химические свойства молибдена и вольфрама

Оба металла устойчивы на воздухе и в атмосфере кислорода при комнатной температуре. Заметное окисление компактных металлов на воздухе начинается с 400–500 °С. Молибден загорается в кислороде при температуре 550–600 °С с образованием триоксида. Вольфрам более устойчив к окислению, компактный металл интенсивно окисляется выше 600 °С с образованием гаммы оксидов. Порошки металлов окисляются при более низких температурах, а тонкодисперсные порошки молибдена пиррофорны. В парах воды при температурах 600–700 °С металлы окисляются до MeO₂.

Азот незначительно растворяется в молибдене и вольфраме (при 1200 °С – 0,0013 мг/100 г). При температурах выше 1800 °С молибден образует нитриды Mo₂N, Mo₅N₂ и MoN. Вольфрам взаимодействует с азотом при 2000 °С с образованием нитрида W N₂.

С серой Mo и W реагируют, начиная с температуры 400 °С, с образованием сульфидов типа MoS₂. Взаимодействие молибдена с сероводородом при более высокой температуре также ведет к образованию сульфида.

При взаимодействии хлоридов серы с молибденом и вольфрамом при температуре выше 400 °С образуется ряд их хлоридов.

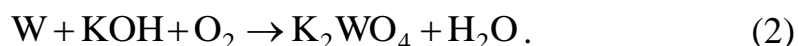
Молибден и вольфрам реагируют непосредственно с галогенами: с фтором реагируют уже при комнатной температуре, образуя летучие высшие фториды MeF₆; с хлором и бромом – выше 400–500 °С с образованием легколетучих галогенидов; в присутствии кислорода образуются оксогалогениды. С иодом компактные металлы с заметной скоростью не реагируют.

Твердый углерод во всех формах, углеводороды и оксид углерода заметно карбидизируют вольфрам и молибден при температуре выше 1000 °С, делая их хрупкими. Образуются карбиды типа Mo₂C и MoC.

Углекислый газ окисляет молибден и вольфрам, начиная с 1200 °С.

По отношению к растворам кислот вольфрам более устойчив, чем молибден. Вольфрам устойчив к действию разбавленных соляной и серной кислот. Молибден растворяется в разбавленной соляной кислоте. Азотная и плавиковая кислоты (смесь) и царская водка растворяют молибден; на вольфрам они действуют, начиная с 80–100 °С. Концентрированная серная кислота действует на вольфрам при комнатной температуре, молибден растворяется в ней при нагревании.

Растворы щелочей действуют на молибден и вольфрам медленно, но их действие усиливается в присутствии окислителей. В расплавах щелочей они растворяются, особенно на воздухе или в присутствии окислителей с образованием солей вольфрамовой или молибденовой кислоты:



Молибден и вольфрам образуют карбонилы $M(CO)_6$. Белые кристаллы карбониллов сублимируют в вакууме; карбонил вольфрама $W(CO)_6$ при 100 °С в вакууме разлагается с образованием зеркала металлического вольфрама на нагретой поверхности.

Mo и W образуют соединения со многими металлами. Известно очень много интерметаллических соединений: с Al, Co, Fe, Ni, Be, Zn, Zr. Mo и W образуют также и тройные металлические фазы.

Многие сплавы Mo и W имеют большое практическое значение в силу их прочности, твердости, жаропрочности. Так называемые псевдосплавы – смеси вольфрама с серебром, медью – обладают высокой электропроводностью.

Расплавленные Na, K, Li, Ca, Pb и Bi в отсутствие окислителей не действуют на молибден даже при высокой температуре; жидкие Al, Zn и Fe активно с ним взаимодействуют.

Наиболее устойчивы соединения Mo(VI) и W(VI), в которых они проявляют себя как неметаллы (в этом проявляется их сходство с ураном). Соединения M^{2+} и M^{3+} неустойчивы. Устойчивых положительно заряженных ионов молибден и вольфрам не образуют.

В растворах шестивалентные молибден и вольфрам входят в состав комплексных анионов MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} или комплексных катионов (редко) типа MoO_2^{2+} (для вольфрама существование такого типа ионов сомнительно). В этом их отличие от урана, который образует в водных растворах устойчивый оксокатион UO_2^{2+} .

Ионы, в которые входят вольфрам и молибден, проявляют склонность к процессам комплексообразования и образуют большое количество ацидо- и гетерополисоединений (например $[MoO_2(CN)_4]^{2-}$). С одним и тем же анионом молибден (или вольфрам) образуют в растворах комплексы разного состава с различными координационными числами.

6. Соединения молибдена и вольфрама

6.1. Соединения молибдена и вольфрама с кислородом

Оксиды молибдена и вольфрама

В системе молибден–кислород достоверно установлено существование молибденового ангидрида MoO_3 (фаза α , белые кристаллы с зеленоватым оттенком), диоксида молибдена MoO_2 (фаза β , темно-коричневого цвета), а также оксидов промежуточного состава Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , Mo_4O_{11} и $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, которые при температуре более 800°C разлагаются с образованием MoO_2 и MoO_3 . Оксиды молибдена образуют гомологический ряд $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$. Монооксид и полуторный оксид молибдена в свободном состоянии не выделены.

В системе вольфрам–кислород бесспорными являются 4 фазы: WO_3 (фаза α), WO_2 (фаза β) и три промежуточные фазы: $\text{WO}_{2,90}$, $\text{WO}_{2,72}$ и $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. Описано еще несколько фаз (W_2O_5 , WO , W_4O_{11} и др.), которые являются, по всей вероятности, смесью фаз.

Характер связи в оксидах Mo и W главным образом ионный, с некоторой долей ковалентности. Последнее подтверждается заметной летучестью оксидов без разложения. Низшие оксиды молибдена и вольфрама термически неустойчивы и выше 700°C разлагаются с образованием ди- и триоксидов.

Таблица 2

Некоторые свойства триоксидов и диоксидов молибдена и вольфрама

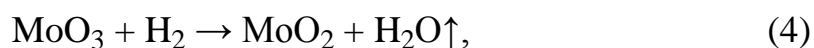
Оксид	Свойства				
	Плотность, г/см ³	$t_{\text{пл}}$, °C	$t_{\text{кип}}$, °C	ΔH_{298}^0	Цвет
MoO_3	4,69	795	1155	-178,2	белый
WO_3	7,16	1473	1750–2000	-195,7	лимонно-желтый
MoO_2	6,44	субл.	–		коричнев.
WO_2	12,11	≈ 1270	≈ 1700		коричнев.

Диоксиды молибдена и вольфрама MO_2 . При нагревании MoO_2 не плавится и медленно сублимирует, частично разлагаясь (табл. 2):



При $1500\text{--}1700^\circ\text{C}$ WO_2 тоже диспропорционирует по этой реакции. При нагревании в вакууме MoO_2 и WO_2 также диспропорционируют с образованием соответствующего металла и выделением в паровую фазу полимерных молекул триоксидов.

Получают диоксиды восстановлением триоксидов водородом или оксидом углерода, а также умеренным окислением металлов:





Пары воды, углекислый газ окисляют MoO_2 и WO_2 при высоких температурах. С хлором диоксиды Mo и W реагируют по реакции:

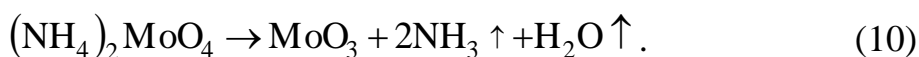


с CCl_4 :



Триоксиды молибдена и вольфрама MO_3 . Высшие оксиды молибдена и вольфрама MO_3 являются важнейшими соединениями этих элементов, они используются в производстве металлов. Они обладают относительно низкими температурами плавления и кипения (табл. 6.2), способны сублимировать. Пар над MO_3 содержит полимерные молекулы различного состава $(\text{MO}_3)_n$, ($n = 2-5$).

Триоксиды молибдена и вольфрама получают сжиганием металлов (и низших оксидов вольфрама) в токе воздуха или кислорода, а также разложением вольфрамовой кислоты и аммонийных солей молибденовых и вольфрамовых кислот при температуре 700–730 °С:

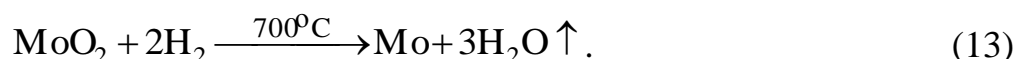
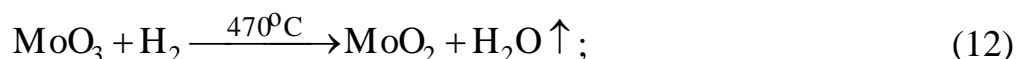


Триоксид молибдена получают также окислением дисульфида:



Триоксиды молибдена и вольфрама легко растворимы в растворах щелочей и аммиака. При этом образуются соли молибденовой и вольфрамовой кислот – молибдаты и вольфраматы. При сплавлении со щелочами MoO_3 и WO_3 также дают молибдаты и вольфраматы.

Растворимость MoO_3 в воде составляет 2 г/л (20 °С). Под действием восстановителей MoO_3 и WO_3 восстанавливаются до низших оксидов, а при высоких температурах до металла:

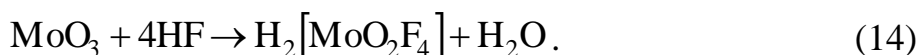


Реакция восстановления идет постадийно; для WO_3 наблюдается аналогичная картина (в этом отличие от оксидов урана).

Хлор, CCl_4 , HCl реагируют с MoO_3 и WO_3 с образованием хлоридов и оксохлоридов MoO_2Cl_2 и WO_2Cl_2 ; аналогичны реакции с HBr и Br_2 . При

взаимодействии со фтором происходит полное замещение кислорода с образованием гексафторидов.

Триоксид вольфрама не растворим в кислотах за исключением плавиковой. Триоксид молибдена растворяется в минеральных кислотах. При растворении MoO_3 в серной кислоте образуется раствор сульфомолибденовой кислоты $\text{H}_2(\text{MoO}_3)\text{SO}_4$. Плавиковая кислота растворяет MoO_3 с образованием фторомолибденовой кислоты:



Гидраты триоксидов молибдена и вольфрама

Для MoO_3 известны 2 гидрата:

моногидрат $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или H_2MoO_4 – молибденовая кислота (белая);

дигидрат $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (желтая).

Гидраты триоксида молибдена или молибденовые кислоты хорошо растворяются в растворах щелочей и аммиака с образованием молибдатов. Растворяются в минеральных кислотах, в отличие от вольфрамовых кислот. С H_3PO_4 , H_2SO_4 и другими кислотами молибденовые кислоты образуют комплексные соединения (гетерополикислоты).

Триоксид вольфрама образует несколько кислот:

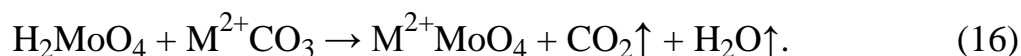
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или H_2WO_4 – вольфрамовая кислота (желтая);

$\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – вольфрамовая кислота (белая);

$4\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – метавольфрамовая кислота;

$2\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$ – двувольфрамовая кислота.

При сплавлении с оксидами, щелочами, карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов молибденовые и вольфрамовые кислоты дают соответствующие молибдаты и вольфраматы:



Молибдаты

Соли молибденовых кислот, содержащие Mo^{6+} , известны трех типов:

– нормальные (средние) молибдаты $\text{Me}_2\text{O} : \text{MoO}_3 = 1$ (Me_2MoO_4);

– изополимолибдаты $\text{Me}_2\text{O} : \text{MoO}_3 < 1$;

– «основные» молибдаты $\text{Me}_2\text{O} : \text{MoO}_3 > 1$,

последние иногда называют орто- или оксомолибдатами.

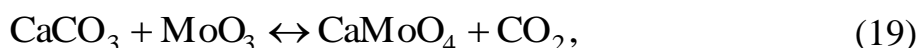
Нормальные молибдаты получены почти для всех металлов, способ получения основан на спекании, сплавлении или осаждении из водных растворов. Для получения безводных молибдатов щелочных металлов спекают или сплавляют соответствующие оксиды, гидраты или карбонаты с молибденовым ангидридом в условиях, исключающих улетучивание

последнего. При 1000–1200 °С они в значительной степени испаряются и диссоциируют на MoO₃ и щелочной оксид; температуры плавления их следующие: Li₂MoO₄ – 705 °С; K₂MoO₄ – 926 °С; Sr₂MoO₄ – 925 °С; они хорошо растворимы в воде (около 60%).

Молибдаты (нормальные) щелочных металлов и бериллия получают осаждением из водных растворов:



взаимодействием оксидов при высоких температурах в твердых фазах:



а также обменными реакциями в расплавах.

Молибдаты щелочноземельных металлов нелетучи и устойчивы при высокой температуре, плохо растворимы (≈0,01 %), кроме MgMoO₄.

Нормальные молибдаты прочих металлов – Cu, Ag, Zn, Pb, Fe – получают аналогично. Большинство их нерастворимо в воде и разлагается растворами аммиака, соды и кислотами. В первых двух случаях получают растворимые молибдаты, а в случае кислоты (в зависимости от концентрации и избытка кислоты) – либо осадок молибденовой кислоты, либо растворы изо- или гетерополисоединений или солей молибденила.

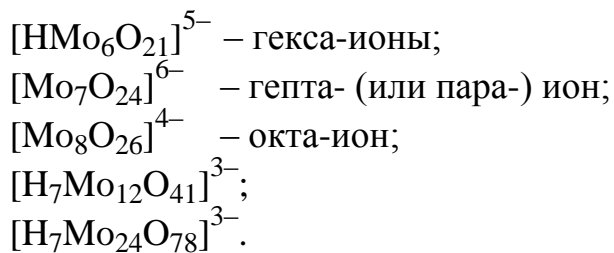
Изополимолибдаты – соли полимерных изополимолибденовых кислот. Есть ряд типов, отличающихся количеством молекул MoO₃ в их составе:

- димолибдат $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O};$
- тримолибдат $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O};$
- тетрамолибдат $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot x\text{H}_2\text{O};$
- метамолибдат $\text{Me}_2\text{H}_{10}[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6];$
- гексамолибдат $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Mo}_6\text{O}_{19} \cdot x\text{H}_2\text{O};$
- октамолибдат $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Mo}_8\text{O}_{25} \cdot x\text{H}_2\text{O};$
- парамолибдаты $\text{Me}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot x\text{H}_2\text{O}, \text{Me}_{10}\text{Mo}_{12}\text{O}_{41} \cdot x\text{H}_2\text{O}.$

Это упрощенная форма записи, т.к. молибдаты являются координационными комплексами.

Известны также (но менее изучены) изополисоли (ИПС) щелочных металлов и аммония с другими числами атомов молибдена: 12, 16, 20, а также изополисоли других многовалентных металлов. Прочность изополисоединения связана с поляризующим действием катиона внешней сферы: чем оно сильнее, тем менее прочен этот комплекс.

В водных растворах форма или степень полимеризации образующихся изополисоединений зависит от pH. Кроме MoO₄²⁻ в растворе установлено существование ионов:



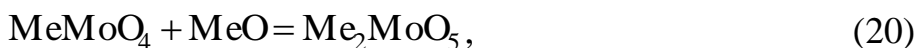
В выделяющихся из растворов осадках чаще, видимо, присутствуют одновременно несколько изополисолей.

На форму состояния, в которой существует данный ион, влияет два основных фактора: концентрация и кислотность. Область рН, в которой существует данный ион, зависит от концентрации раствора: чем больше концентрация, тем больше величина рН начала образования данного полимерного иона. С другой стороны, чем меньше рН (больше кислотность), тем больше число атомов молибдена входит в состав аниона, например нормальные молибдаты устойчивы при $\text{pH} \geq 6,5$; гексамолибдаты – $\text{Me}_2^1\text{Mo}_6\text{O}_{19} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – при $\text{pH} = 5,5-2$; парамолибдаты – при $\text{pH} = 6,5-5,0$; метамолибдаты – при $\text{pH} = 2,6-1,9$; додекамолибдаты – $\text{Me}_{10}\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}$ – при $\text{pH} < 1,25$; далее – оксокатионы MoO_2^{2+} .

При $\text{pH} = 0,9$ частично выделяется гидрат $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который при дальнейшем подкислении растворяется, образуя растворимые гетерополимолибдаты.

Пара- и метамолибдаты (рН соответственно 5,0–6,5 и 1,9–2,6) существуют только в водной форме.

«Основные» молибдаты получаются в результате присоединения к нормальному молибдату молекулы основного оксида высокотемпературными твердофазными реакциями или реакциями в солевом расплаве:



«Основные» молибдаты не существуют в растворах и гидролизуются влагой воздуха (особенно с участием щелочных металлов).

Подобные свойства и методы получения характерны и для вольфраматов.

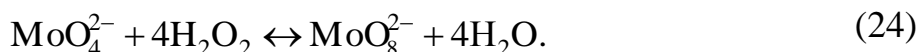
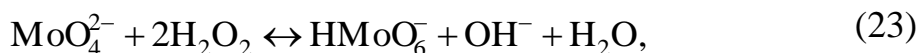
Пероксидные соединения молибдена и вольфрама

Пероксомолибдаты и пероксовольфраматы образуются действием пероксида водорода на кислые растворы молибдатов (вольфраматов – щелочных при кипячении). Цвет соединений – от желтого до оранжево-красного. Простейшие из них имеют формулы: $\text{MeHMoO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{MeMoO}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{MeWO}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Структурные формулы можно представить в

следующем виде:

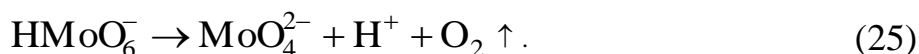


Образование простейших пероксидных соединений протекает по схеме:



Пероксидные соединения молибдена хорошо растворимы в воде, вольфрама – растворимы значительно хуже.

Сильное подкисление растворов разрушает пероксидные соединения молибдена и вольфрама:

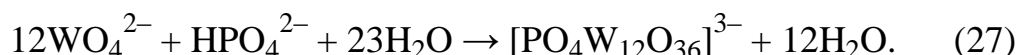


6.2. Гетерополикислоты и гетерополисоединения молибдена и вольфрама

Гетерополикислоты (ГПК) и их соли принадлежат к особому классу комплексных соединений, которые образуются в растворах и могут быть из них выделены в твердом состоянии. Это комплексные соединения анионного типа, содержащие во внутренней координационной сфере в качестве лигандов анионы поликислот.

Формирование гетерополисоединений (ГПС) связано со способностью ионов молибдена и вольфрама (а также ванадия), входящих в координационную сферу комплексов, в водных растворах образовывать многочисленные полимерные структуры – изополисоединения, состав которых зависит от рН среды и концентрации металла в растворе.

Гетерополианионы (ГПА) образуются при подкислении водных растворов, содержащих мономерные оксоанионы и гетероатом (анион или катион), например:



Во многих случаях константа равновесия и скорость образования достаточно велики и гетерополисоединения выкристаллизовываются из растворов при комнатной температуре. Иногда для получения ГПС необходим избыток гетероатома. Изменяя температуру, значение рН, последовательность добавки реагирующих анионов, можно получать разные модификации ГПА.

Выделение полианионов из раствора проводят с помощью подходящего катиона, обычно добавлением солей щелочных металлов, аммония, алкиламмония. Литиевые и натриевые соли гетерополикислот, как

правило, очень хорошо растворимы в воде. Соли, содержащие катионы большего объема, растворимы труднее.

Отличительной особенностью ГПС является то, что они содержат крупный комплексный анион, сформированный из оксоанионов по крайней мере двух различных элементов. Так, при смешении молибдатов и фосфатов в кислых растворах образуется $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Комплексные соединения, в которых соотношение количеств гетероатома и молибдена равно 1:12 (как в приведенном примере), называют насыщенными, для ненасыщенных ГПС это соотношение может быть равно 1:11, 1:10,.....1: 6 и т.д.

Преобладающие по числу атомы молибдена в гетерополианионах вместе с атомами кислорода образуют лиганды комплексов; атомы другого вида (в примере – фосфора) называют центральными или комплексообразующими.

Существуют соединения, в координационной сфере которых могут совместно присутствовать атомы двух или даже трех элементов, такие разнолигандные комплексы называют смешанными. В таких соединениях общее число атомов металлов, приходящихся на один центральный атом, равно 12, например: $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$, $\text{H}_5\text{PMo}_6\text{W}_4\text{V}_2\text{O}_{40}$.

Гетерополиисоединения могут содержать как один, так и два комплексообразующих атома. Комплексы, в состав которых входит один гетероатом, называют мономерными ($\text{Pb}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Na}_5\text{GaMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$). ГПС с двумя центральными атомами – димерные комплексы, комплексообразователями в таких соединениях могут быть атомы одного и того же металла ($\text{K}_8\text{Co}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$), атомы различных металлов, а также атомы металла и металлоида.

Все ГПС принадлежат к числу многоосновных сильных кислот, константы кислотной диссоциации равны от 10^{-1} до 10^{-3} . Гетерополианионы в водных растворах устойчивы в определенном диапазоне pH. В целом комплексы устойчивы при $\text{pH} < 7$, где степень полимеризации лигантообразующих элементов максимальна. При сильном разбавлении растворов ГПС, а также при добавлении к ним щелочей и избытка концентрированных кислот комплексы распадаются. ГПА ненасыщенного ряда более прочные, чем насыщенные – для их разрушения требуется значительно большие количества щелочи. Разложение комплексных анионов протекает ступенчато, подобно диссоциации многоосновных кислот. Разложение ГПА в водных растворах может происходить за счет их гидролиза. Степень гидролитического разложения в концентрированных растворах невелика и растет по мере их разбавления.

В водных растворах комплексные анионы ГПС взаимодействуют с различными веществами минерального и органического происхождения с образованием солей ГПК и продуктов присоединения. Так как ГПК многоосновны, то они образуют многочисленные кислые соли. Степень замещения ионов водорода в солях катионами с увеличением кислотности водной фазы, как правило, уменьшается. Растворимость солей зависит от

состава комплексного аниона, природы катиона и рН среды.

6.3. Галогениды молибдена и вольфрама

Молибден и вольфрам дают ряд галогенидов и оксогалогенидов, в которых они проявляют степени окисления от +2 до +6, а также некоторые промежуточные галогениды (табл. 3). Устойчивость галогенидов падает в ряду: $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$.

Таблица 3

Галогениды и оксогалогениды молибдена и вольфрама

Галогенид	Степень окисления элемента				
	6+	5+	4+	3+	2+
Фториды Mo	MoF ₆ MoOF ₄ MoO ₂ F ₂	MoF ₅ MoOF ₃	MoF ₄	MoF ₃	
Фториды W	WF ₆ WOF ₄ WO ₂ F ₂		WF ₄	WF ₃	
Хлориды Mo	MoOCl ₄ MoO ₂ Cl ₂	MoCl ₅ MoOCl ₃ MoO ₂ Cl	MoCl ₄ MoOCl ₂	MoCl _{3,3} MoCl _{3+x} (x=0,1)	MoCl ₂
Хлориды W	WCl ₆ WOCl ₄ WO ₂ Cl ₂	WCl ₅ WOCl ₃ WO ₂ Cl	WCl ₄ WOCl _{2+x} (x≤0,0,33)	WCl _{3-x}	
Бромиды Mo	MoO ₂ Br ₂	MoOBr ₃	MoBr ₄	MoBr ₃	MoBr ₂
Бромиды W			WBr ₄	WBr ₃	
Иодиды Mo	MoO ₂ I ₂		MoI ₄	MoI _{3-x} (x≤0,25)	MoI ₂
Иодиды W	WO ₂ I ₂		WI ₄	WI _{3-x} (x≤0,2) WI _{2,5+x}	WI ₂

Фториды молибдена и вольфрама

Химия фторидов молибдена и вольфрама отличается от химии других галогенидов этих элементов (как для ниобия и тантала), что объясняется отсутствием у фтора d-электронов.

Гексафториды молибдена и вольфрама – вещества с низкими температурами фазовых превращений (табл. 4), типично ковалентные

соединения.

Таблица 4

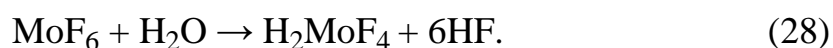
Некоторые свойства гексафторидов молибдена и вольфрама

Соединение	Свойство				
	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{субл}}$	$\Delta H_{\text{исп}}$	$d, \text{г/см}^3 (17,5 ^\circ\text{C})$
MoF_6	17,5	35	8,30	6,36	2,551
WF_6	2,3	17,5	8,72	6,25	3,43

MoF_6 и WF_6 в твердом состоянии представляют собой белоснежную кристаллическую массу, в жидком и парообразном состояниях бесцветны.

Гексафториды молибдена и вольфрама образуются при взаимодействии элементов при незначительном подогреве (60–70 °С для MoF_6 и 250–300 °С для WF_6) или действием трифторида хлора на металлы.

MoF_6 и WF_6 очень чувствительны к влаге, разлагаются даже следовыми количествами воды с выделением тепла, при контакте с водой или щелочами дают молибденовые или вольфрамовые кислоты или их соли соответственно:



Аналогично протекает реакция с WF_6 .

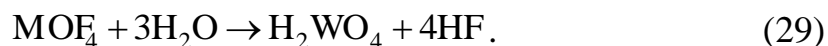
Энергично реагируют с аммиаком. С фторидами щелочных металлов дают фторидные комплексы состава $\text{M}_n\text{Mo(W)F}_{6+n}$ ($n=1; 2$). При 100–200 °С WF_6 реагирует с NaF с образованием двойного фторида Na_2WF_8 , который при 400 °С разлагается с выделением WF_6 .

Со стеклом MoF_6 реагирует энергично, давая оксофториды молибдена и SiF_4 ; в среде же WF_6 сухое стекло чрезвычайно медленно реагирует.

Многие металлы в атмосфере указанных гексафторидов корродируют, покрываясь с поверхности синими или черными продуктами коррозии.

MoF_6 вступает в обменные реакции с хлоридами некоторых элементов (P, As, Sb). WF_6 образует аддукты с пиридином $\text{WF}_6(\text{P}_4)_3$, бензолом $\text{WF}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ и другими органическими соединениями.

Оксофториды MoOF_4 и WOF_4 – бесцветные, чрезвычайно гигроскопичные вещества, их температуры плавления соответственно 98 и 110 °С, температуры кипения – соответственно ≈ 180 и 190 °С. Это легколетучие соединения. С водой реагирует по реакции:



WOF_4 со фторидами щелочных металлов образует комплексы $\text{M}_n\text{WOF}_{4+n}$ ($n=1, 2, 3$).

Оба вещества получают при взаимодействии соответствующих оксохлоридов с HF:



действием фтора на триоксиды металлов, на диоксид молибдена, на вольфрамат кальция:



Для обоих элементов известны диоксофториды MO_2F_2 – вещества белого цвета, легко гидролизуются на воздухе. По своим химическим свойствам они схожи с предыдущими оксофторидами. Однако при реакции их или кислых молибдатов и вольфраматов с водой или с плавиковой кислотой образуется большая группа оксофторовольфраматов и оксофторомолибдатов: $\text{M}[\text{MeO}_2\text{F}_3]$, $\text{M}_2[\text{MeO}_2\text{F}_4]$ и т.д., где $\text{M} = \text{K}^+$, NH_4^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} ; $\text{Me} = \text{Mo}$, W .

MoO_2F_2 сублимирует при $\approx 263^\circ\text{C}$, при этом его цвет меняется до желтого и зеленого.

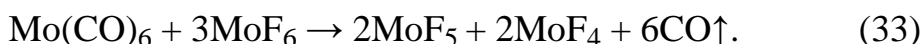
Пентафториды и оксофториды Mo^{5+} и W^{5+} . MoF_5 – желтое кристаллическое вещество, при $\approx 165^\circ\text{C}$ диспропорционирует по схеме:



в жидком состоянии ассоциирован.

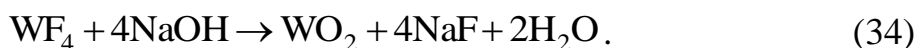
MoF_5 легко гидролизуется с образованием смеси продуктов гидролиза неустановленного состава голубого цвета. Конечным продуктом гидролиза является гидратированный оксид Mo^{5+} . MoF_5 легко восстанавливается металлическим молибденом до трифторида.

Получают путем восстановления MoF_6 молибденом при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ или в результате взаимодействия гексафторида молибдена с его карбонилем:

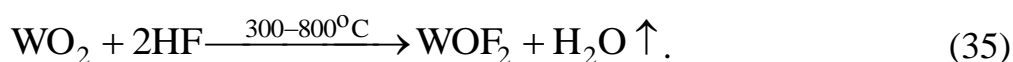


Сведения об оксофторидах Mo^{5+} , в том числе об их составе, ограничены. Соединение WF_5 как индивидуальная фаза нестабильно.

Тетрафториды и оксофториды Mo^{4+} и W^{4+} . Тетрафторид вольфрама WF_4 впервые был получен в 1948 г. восстановлением WF_6 бензолом в никелевой бомбе при 180°C в течение девяти суток. Это красно-коричневый кристаллический порошок; гигроскопичен, разлагается в вакууме при 800°C . Горячий раствор щелочи разлагает WF_4 :



Нагревание WO_2 с безводным фтористым водородом приводит к образованию WOF_2 (в отличие от UO_2):

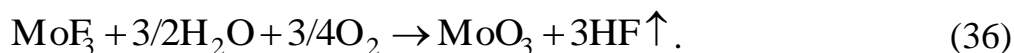


Это серое вещество, напоминающее по внешнему виду графит; химически исключительно устойчиво: не растворяется в растворах кислот и щелочей.

Тетрафторид молибдена MoF_4 – светло-зеленый порошок, легко гидролизуется на воздухе. Может быть получен действием фтора на карбонил молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$ при -70°C или – как один из фторидов молибдена – по реакции взаимодействия карбонила молибдена и его гексафторида (реакция 6.32)

Трифторид молибдена MoF_3 – темно-розовый порошок, негигроскопичен, незначительно растворим в воде, не разлагается с 40 %-ной плавиковой кислотой. Легко разлагается при с NaOH в присутствии H_2O_2 .

В отсутствие воздуха не плавится и не сублимирует до 800°C . При нагревании на воздухе разлагается с одновременным окислением:



В отличие от UF_3 трифторид молибдена восстанавливается водородом до металла:



Наиболее надежный способ синтеза MoF_3 – восстановление MoF_6 или MoF_5 металлическим молибденом; описана реакция взаимодействия трибромидомолибдена со фтороводородом при 600°C .

Хлориды и оксохлориды молибдена и вольфрама

Гексахлорид вольфрама WCl_6 – черно-фиолетовый порошок с температурой плавления 275°C , температурой кипения 348°C и плотностью $3,52\text{ г/см}^3$. Существует в трех полиморфных модификациях, переходы происходят при 176°C ($\gamma \rightarrow \alpha$) и $220\text{--}230^\circ\text{C}$ ($\alpha \rightarrow \beta$). Гидролизуется во влажном воздухе. Растворим в спиртах, эфирах, тетрахлориде углерода; восстанавливается соединениями непредельного ряда. Не образует прочных комплексов с хлоридами щелочных металлов.

MoCl_6 нестабилен, при нагревании в вакууме отщепляет хлор, легко гидролизуется.

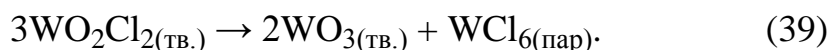
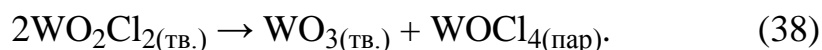
WCl_6 и MoCl_6 легко вступают во взаимодействие с одноименными металлами и другими восстановителями с образованием низших хлоридов.

Получают WCl_6 и MoCl_6 взаимодействием элементов при нагревании (порошок металла и сухой хлор).

Для обоих элементов известны оксофториды типа MO_2Cl_2 и MOCl_4 . Диоксохлорид молибдена MoO_2Cl_2 – желтоватые чешуйчатые кристаллы с $t_{\text{пл}}=170^\circ\text{C}$, термически устойчив, испаряется без разложения. Слабо гигроскопичен и слабо растворим в CCl_4 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Во влажном воздухе гидролизуется. С хлоридами щелочных металлов (Rb , Cs) и аммония образует комплексы MMoO_2Cl_4 .

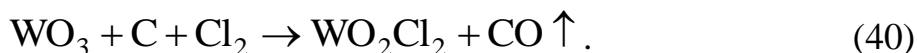
Диоксохлорид вольфрама WO_2Cl_2 – светло-желтое кристаллическое

вещество с $t_{\text{пл}}=266\text{ }^{\circ}\text{C}$. WO_2Cl_2 плавится под давлением, при нагревании при атмосферном давлении он одновременно сублимирует и разлагается:

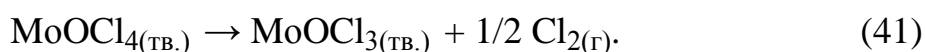


Как и MoO_2Cl_2 во влажном воздухе гидролизуется.

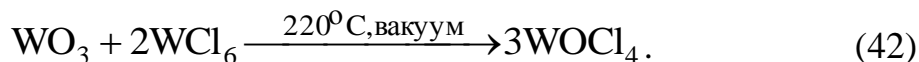
Оба соединения получают нагреванием триоксидов в смеси с углеродом в токе хлора:



Оксохлорид MoOCl_4 – зеленое кристаллическое вещество, термически неустойчив, при нагревании легко разлагается:



WOCl_4 – темно-красное кристаллическое вещество, $t_{\text{пл}}=204\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}}=330\text{ }^{\circ}\text{C}$; плавится и испаряется без заметного разложения. Получается по реакции сопропорционирования:



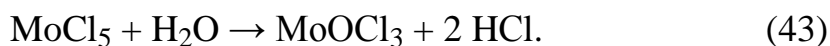
MoOCl_4 и WOCl_4 гидролизуются во влажном воздухе, они более склонны к гидролизу, чем диоксохлориды. MoO_2Cl_2 образует моногидрата.

Пентахлориды молибдена и вольфрама – кристаллические вещества зеленовато-коричневого цвета в твердом состоянии – димеры M_2Cl_{10} .

Пентахлорид молибдена плавится при $194,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, кипит при $276,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; сублимирует, при этом происходит отщепление хлора и образование тетрахлорида.

WCl_5 термически стабилен: сублимирует и испаряется без разложения, при $\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ претерпевает полиморфное превращение, при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ плавится.

Оба пентахлорида весьма гигроскопичны; при взаимодействии MoCl_5 с водой раствор закипает:



MoCl_5 растворим в абсолютном спирте, эфире, аминах и других органических растворителях. В концентрированной соляной кислоте ($\geq 10\text{ M HCl}$) растворяется с образованием зеленого раствора, содержащего ионы $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$. При разбавлении цвет раствора меняется до коричневого и происходит димеризация с образованием ионов $[\text{MoOCl}_4]_2\text{O}^{4-}$.

Как и гексахлориды, MoCl_5 и WCl_5 легко вступают во взаимодействие с одноименными металлами и другими восстановителями с образованием низших хлоридов. MoCl_5 при $t > 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ восстанавливается водородом до металла.

С расплавами хлоридов щелочных металлов оба пентахлорида образуют комплексы типа $M\text{MoCl}_6$, $M\text{WCl}_6$.

MoCl_5 образуется при действии хлора или CCl_4 на порошок молибдена при 350–400 °С. WCl_5 получают восстановлением гексафторида вольфрама водородом, фосфором. Кроме того, он образуется в реакциях диспропорционирования низших хлоридов вольфрама.

Молибден и вольфрам в степени окисления +5 образуют оксотрихлориды MoOCl_3 и WOCl_3 . Получают эти соединения по реакциям восстановления MoOCl_4 (WOCl_4) алюминием. WOCl_3 образует черные блестящие кристаллы, нелетуч. При нагревании претерпевает многостадийное термическое разложение и при 300–400 °С оксотрихлорид переходит в WOCl_2 . С хлоридами калия, рубидия и цезия WOCl_3 образует соли $M^+[\text{WOCl}_4]$ и $M^+{}_2[\text{WOCl}_5]$.

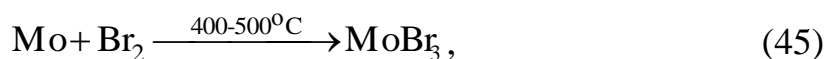
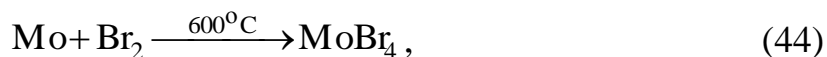
Тетрахлориды молибдена и вольфрама – кристаллические вещества темного цвета. Способы их получения основаны на восстановлении высших хлоридов. При нагревании диспропорционируют с образованием высших и низших хлоридов. С хлоридами щелочных металлов образуют комплексы $M^+{}_2\text{MoCl}_6$, $M^+{}_2\text{WCl}_6$.

Низшие хлориды молибдена и вольфрама – кристаллические вещества темного цвета, состав и свойства которых изучены недостаточно (табл. 6.3). Могут быть получены частичным восстановлением высших хлоридов (WCl_5 , MoCl_5) водородом, склонны к реакциям диспропорционирования. Растворимы во многих органических растворителях, чувствительны к влаге, гидролизуются до оксогидрохлоридов. Прокаливание на воздухе приводит к окислению до высших хлоридов или оксохлоридов.

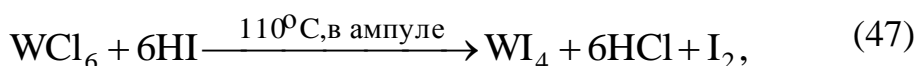
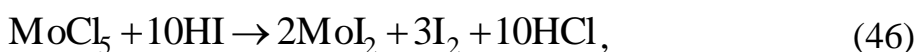
Бромиды и иодиды молибдена и вольфрама

Известные бромиды и иодиды молибдена и вольфрама приведены в табл. 6.3.

Бромиды молибдена получают действием сухих паров брома на порошок молибдена:



Иодиды молибдена и вольфрама получают действием йодистого водорода на хлориды:





Тетраиодиды MoI_4 и WI_4 очень гигроскопичны, взаимодействуют с кислородом, термически нестабильны и легко разлагаются с выделением иода.

Порошки MI_{3+x} темно-серого цвета со стальным блеском. MoI_3 при нагревании до $\sim 400^\circ\text{C}$ и выше разлагается с образованием низших иодидов: при $\leq 470^\circ\text{C}$ образуется MoI_2 , который выше 700°C на элементы. WI_3 разлагается при нагревании по такой же схеме.

Галогениды молибдена и вольфрама имеют ограниченное практическое значение: гексафториды их применяют для разделения изотопов, пентахлорид молибдена – для синтеза карбонила $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

6.4. Соединения молибдена и вольфрама с углеродом.

Карбонилы молибдена и вольфрама

Карбиды молибдена и вольфрама

Молибден и вольфрам образуют карбиды M_2C и MC – очень твердые, тяжелые, тугоплавкие (табл. 5), металлоподобные соединения. Представляют собой фазы переменного состава.

Таблица 5

Температура плавления карбидов молибдена и вольфрама

Соединение	MoC	WC	Mo_2C	W_2C
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	2650	2785 разлаг. по перетект. реакции	≈ 2400 разлаг. по перетект. реакции	2795

Наиболее простой метод получения карбидов – взаимодействие металлов с углеродом при высоких температурах: для Mo_2C – $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$, MoC – 2000°C , WC и W_2C – $1000\text{--}1500^\circ\text{C}$. Другой путь – восстановление оксидов углеродом:



Mo_2C устойчив в растворах соляной и плавиковой кислот любой концентрации на холоду и при нагревании, а также в разбавленной серной кислоте. Растворяется в азотной кислоте и царской водке.

W_2C растворим в смеси HNO_3 и HF , а WC в этой смеси не растворим. Все карбиды разлагаются при сплавлении со щелочами на воздухе.

W_2C и Mo_2C взаимодействуют с хлором при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ с образованием WCl_6 (MoCl_5). Карбид WC в этих условиях не хлорируется. Фтор реагирует с Mo_2C при комнатной температуре.

Характерной особенностью WC является его высокая растворимость в

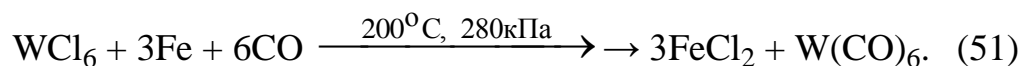
карбидах титана и тантала, это определяет возможность получения твердых сплавов на основе карбидов вольфрама и титана.

Все карбиды Mo и W вследствие очень высокой твердости, широко используются в виде литых или металлокерамических твердых тугоплавких сплавов в инструментальной промышленности, а также в производстве ферросплавов и специальных сплавов.

Карбонилы молибдена и вольфрама

С оксидом углерода молибден и вольфрам образуют гексакарбонилы $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ – бесцветные кристаллы, возгоняющиеся без плавления. На воздухе устойчивы, при нагревании до 180–200 °С разлагаются – это свойство карбониллов используется для получения покрытий из молибдена и вольфрама газофазным способом и для получения металлов высокой чистоты.

Получают карбонилы действием оксида углерода под давлением 20–30 МПа и температуре ≤ 300 °С на суспензированный в органическом растворителе галогенид металла в присутствии восстановителя (Na, Mg, Al, Cu и др.). Возможен «сухой» способ получения карбониллов (без растворителя):



6.5. Комплексные соединения молибдена и вольфрама

Молибден и вольфрам всех степеней окисления образуют очень большое число комплексов как с неорганическими, так и с органическими соединениями, группами и радикалами. В одних соединениях эти элементы являются центральными атомами-комплексобразователями, в других же они входят в состав лигандов.

Многие их комплексы используются в качестве катализаторов, реактивов в аналитической химии. Некоторые комплексы имеют большое значение в технологии самих металлов, например, в процессах экстракции, сорбции.

Так называемые комплексные парасоли аммония менее растворимы, чем нормальные соли, поэтому в виде парасолей можно извлекать Mo и W из растворов. Наоборот мета- и гетерокомплексы хорошо растворимы в определенных условиях и могут удерживать Mo и W в растворах.

Наибольший интерес представляют комплексы, относящиеся к группе полисоединений (изо-, гетеро-, акваполикомплексы и их соли). Многочисленные галогенидные, радонидные, цианидные, сульфидные, сульфатные, нитратные, оксалатные комплексы Mo и W могут быть отнесены к группе ацидокомплексов.

При экстракции Mo и W большое значение имеют комплексы с аминами, кетонами, аммониевыми основаниями, фосфинами и фосфорорганическими кислотами. В процессе экстракции в одних случаях

соединения Mo и W образуют собственно комплексные соединения, в других – сольватные или сорбционные соединения.

Mo и W обычно входят в состав комплексных анионов, но есть и их комплексные катионы (например, RO_2^{2+})

Изо- и гетерополисоединения Mo и W (6+) – комплексные многоосновные кислоты и их соли, в которых Mo и W входят в комплексный анион. Изополисоединения содержат в анионной части кроме Mo (W) также кислород и водород. Гетерополисоединения содержат еще один или два элемента, являющихся комплексообразователями. Известно до 35 типов гетерополисоединений с различными центральными атомами.