

Химия редких элементов

Редкие элементы VI гр.

Mo, W

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.calc.ru



Д.И. Менделеев
1834–1907

Периоды	Ряды	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																		Энергетические уровни
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		a		
		a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	б				
1	1	H водород 1,008																	He гелий 4,003	2
2	2	Li литий 6,941	Be бериллий 9,0122	B бор 10,811	C углерод 12,011	N азот 14,007	O кислород 15,999	F фтор 18,998											Ne неон 20,179	10
3	3	Na натрий 22,99	Mg магний 24,312	Al алюминий 26,982	Si кремний 28,086	P фосфор 30,974	S сера 32,064	Cl хлор 35,453											Ar аргон 39,948	18
4	4	K калий 39,102	Ca кальций 40,08		Sc скандий 44,956	Ti титан 47,956	V ванадий 50,941	Cr хром 51,996	Mn марганец 54,938	Fe железо 55,849	Co кобальт 58,933	Ni никель 58,7								
	5	Cu медь 63,546	Zn цинк 65,37	Ga галлий 69,72	Ge германий 72,59	As мышьяк 74,922	Se селен 78,96	Br бром 79,904												Kr криптон 83,8
5	6	Rb рубидий 85,468	Sr стронций 87,62		Y иттрий 88,906	Zr цирконий 91,22	Nb ниобий 92,906	Mo молибден 95,94	Tc технеций [99]	Ru рутений 101,07	Rh родий 102,906	Pd палладий 106,4								
	7	Ag серебро 107,868	Cd кадмий 112,41	In индий 114,82	Sn олово 118,69	Sb сурьма 121,75	Te теллур 127,6	I йод 126,905												Xe ксенон 131,3
6	8	Cs цезий 132,905	Ba барий 137,34	57–71 лантаноиды		Hf гафний 178,49	Ta тантал 180,948	W вольфрам 183,85	Re рений 186,207	Os осмий 190,2	Ir иридий 192,22	Pt платина 195,09								
	9	Au золото 196,967	Hg ртуть 200,59	Tl таллий 204,37	Pb свинец 207,19	Bi висмут 208,98	Po полоний [210]	At астат [210]												Rn радон [222]
7	10	Fr франций [223]	Ra радий [226]	89–103 актиноиды		Rf резерфордий [261]	Db дубний [262]	Sg сигборгий [263]	Bh борий [262]	Hn ханний [265]	Mt мейтнерий [265]									
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4											
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH_4	RH_3	H_2R	HR												

СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР



- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

Л А Н Т А Н О И Д Ы

57 La лантан 138,906	58 Ce церий 140,12	59 Pr празеодим 140,908	60 Nd неодим 144,24	61 Pm прометий [145]	62 Sm самарий 150,4	63 Eu европий 151,96	64 Gd гадолиний 157,25	65 Tb тербий 158,926	66 Dy диспрозий 162,5	67 Ho гольмий 164,93	68 Er эрбий 167,26	69 Tm тулий 168,934	70 Yb иттербий 173,04	71 Lu лютеций 174,97
-----------------------------------	---------------------------------	--------------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------

А К Т И Н О И Д Ы

89 Ac актиний [227]	90 Th торий 232,036	91 Pa протактиний [231]	92 U уран 238,029	93 Np нептуний [237]	94 Pu плутоний [244]	95 Am амерций [243]	96 Cm кюрий [247]	97 Bk берклий [247]	98 Cf калifornий [251]	99 Es эйнштейний [254]	100 Fm фермий [257]	101 Md менделевий [258]	102 No нобелий [259]	103 Lr лоуренсий [260]
----------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

МОЛИБДЕН – история открытия

- ***Название элемента 42 (Mo) – от латинского «molibdaena», в средние века так называли все минералы, способные оставлять след на бумаге, в том числе графит и галенит (свинцовый блеск PbS), и даже сам свинец.***
- Минерал **молибденит** известен задолго до открытия молибдена. *(До середины XVIII в. молибденит (MoS₂) отождествляли с графитом.)*
- **1778 г.** – шведский химик **К. Шееле** выделил из молибденита **оксид молибдена** (проявлял кислотные свойства).
- **1790 г.** – **П. Гьельм** получил **мет. молибден** (по просьбе К. Шееле) восстановлением оксида углеродом – загрязнен примесями.
- **1817 г.** – **Й. Берцелиус** получил **чистый металл** восстановлением оксида водородом. Установил ат. вес Mo и исследовал его св-ва.

МОЛИБДЕН в природе

- ***Содержание*** в земной коре – $3,0 \cdot 10^{-4}$ % масс,
в морской воде – (8,9-12,2) мкг/л
- ***Известно более 20 минералов*** молибдена (сульфидные, оксидные, в ассоциации с минералами вольфрама, меди и др.)
- ***Наиболее важные минералы:***
 - молибденит – MoS_2 ,
 - повеллит – CaMoO_4 ,
 - молибдит – $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$,
 - вульфенит – PbMoO_4 и др.
- Крупные месторождения – в США, Мексике Чили, Канаде, Норвегии, Австралии, России.

Изотопный состав молибдена

- *Природные изотопы:*

- 6 стабильных: Mo^{92} , Mo^{94} – Mo^{98}
- 1 слабо р/а Mo^{100} (9,63 %, $T_{1/2} = 1,00 \cdot 10^{19}$ лет)

Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов природной смеси изотопов 2,7 барн.

- *Искусственные изотопы* – р/а, всего 24: Mo^{83} – Mo^{113}

ВОЛЬФРАМ– история открытия

- Открыт дважды. Минералы вольфрама – вольфрамит и тунгстен (*Tung Sten* – тяжелый камень) – были известны задолго до открытия и выделения элемента. *Wolframt* означает по-немецки «волчья пена» (при выплавке олова вольфрамовый минерал в касситерите (оловянный камель SnO_2), создавали большое количество шлаков – пены, «пожирающей» олово).
- **1781 г.** – шведский химик **К. Шееле** выделил из минерала тунгстена (CaWO_4) «желтую землю» **оксид** нового элемента. Шееле назвал его «**tungsten**», по названию минерала, из которого был выделен оксид. (Впоследствии этот минерал назвали «шеелит» в честь великого химика.)

- 1783 г. – братья Хуан и Фаусто д'Эльгуйяр (независимо от Шееле в Испании) выделили из вольфрамита «кислую землю» – **желтый осадок оксида** неизвестного металла.

Восстановили оксид углеродом и выделили **металлический вольфрам** (содержащий карбиды).

Братья **д'Эльгуйяр** первыми опубликовали сведения об обнаружении нового элемента.

Название эл-та и современный символ W утвердился только в середине 19.в. ***В США, Великобритании, Франции – «тангстен»***

- 1909–1910 г.г. – Кулидж получил **чистый металл** в виде порошка восстановлением триоксида вольфрама водородом.
- **Промышленное применение** W получил **в конце XIX в.** – в виде легирующей добавки к стали.
- В настоящее время мировое производство W ≈ 50 тыс. т в год.

Вольфрам в природе

- **Содержание** в земной коре – $1,3 \cdot 10^{-4}$ % масс,
- **57-е место по распространенности** в природе.
- **В природе** – в осн., в виде **вольфраматов** железа и марганца (вольфрамит) или кальция (шеелит), иногда свинца, меди, тория и РЗЭ. (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.
- **Промышл. значение:**
 - минералы группы вольфрамита $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ – вольфрамит и гюбнерит;
 - шеелит CaWO_4

- Большая часть месторождений – в молодых горных цепях (Альпы, Гималаи и Тихоокеанский пояс).
- **Мировые запасы** вольфрамовых руд оцениваются в $2,9 \cdot 10^6$ т (в пересчете на металл).
- 62 % мировых запасов – в Китае.
- Значительные **залежи** разведаны в Канаде, России, США (Калифорния, Колорадо), Южной Корее, Боливии, Бразилии, Австралии и Португалии.
- Ежегодная **мировая добыча** вольфрамовых руд $5,95 \cdot 10^4$ т (в пересчете на металл). 83% извлекается в Китае.
- **В России** осн. месторождения расположены:
 - на Дальнем Востоке (Лермонтовское месторождение),
 - на Северном Кавказе (Кабардино-Балкария, Тырныауз). *Завод в Нальчике перерабатывает руду в оксид вольфрама и паравольфрамат аммония.*

Изотопный состав вольфрама

- *Природные изотопы :*

- 3 стабильных: W^{180} (0,120 %),

- W^{182} (24,498 %),

- W^{186} (28,426 %),

- 2 слабо р/а : W^{183} (14,314 %, $T_{1/2}=1,1 \cdot 10^{17}$ лет),

- W^{184} (30,642 %, $T_{1/2}=3 \cdot 10^{17}$ лет).

Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов природной смеси изотопов 19,2 барн.

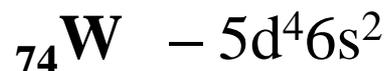
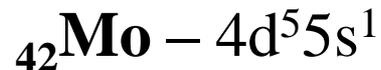
- *Искусственные изотопы – р/а: всего 28, наиб. важные W^{181} ($T_{1/2}= 145$ дн.), W^{185} ($T_{1/2}= 74,5$ дн.), W^{187} ($T_{1/2}= 23,85$ час.) – образуются в ядерных реакторах при облучении нейтронами природной смеси изотопов вольфрама.*

Свойства Mo, W

Свойства	Mo	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
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

* Слабо радиоактивный изотоп.

Общая характеристика молибдена и вольфрама



- ***Большое разнообразие КС***, в кот. Me(0).....Me(VI)
- ***Наиб. характерны высокие степени окисл-я:***
 - устойчивы,
 - малая склонность к восст-ю.
- Ат. радиусы Mo (1,39 Å) и W (1,40 Å);
ионные радиусы Me⁴⁺, Me⁵⁺ и Me⁶⁺ очень близки,
ИР молибдатов = ИР вольфраматов

⇒ ***близость химич. поведения Mo и W,***

сходство в кристаллохимии простых и сложных оксидов, галогенидов и оксогалогенидов ***Mo и W*** и т.д.

- Мо и W проявляют *металлич. и неметаллич. св-ва*.
- *Оснóвные св-ва* лучше выражены у вольфрама. (*Кислотные св-ва вольфрамовой к-ты слабее, чем молибденовой – из-за разницы энергетических уровней валентных электронов.*)

Разнообразие стереохимии + многочисл. степени окисления ⇒ химия Мо и W, вероятно, наиболее сложный раздел химии переходных элементов.

Физические свойства молибдена и вольфрама

- *Цвет и внешний вид* металлов зависят от способов их получения:
 - плавленный компактный Мо – блеклый, оч. светлый.
 - порошок Мо темно-серый.
 - плавленный W по цвету похож на платину,
 - порошок W – от серого до черного в зависи-ти от размера зерен.



Молибден



Вольфрам

Физические свойства молибдена и вольфрама

- Мо и W кристаллизуются в ОЦ решетке.
- У W 2 аллотропных модификации:

при 600–700 °С β -W \rightarrow в α - W (необратимо).

β -W пирофорен, воспламеняется на воздухе.

- Мо и W – *тугоплавкие*, высококипящие мет. (Только у Ta и Re температура плавления выше, чем у молибдена).
- *Механически прочные и пластичные* металлы.
Плотность и пластичность зависит от:
 - температуры,
 - способа термической и механической обработки,
 - содержания примесей (значительно \downarrow пластичность Me).

- У Мо высокое значение электросопротивления.
- У Мо очень низкий *коэф-т теплового расширения*.
- Мо и W *парамагнитны*, и хорошо проводят электрический ток (лучше чем железо).

Химические свойства молибдена и вольфрама

- *На воздухе и в атмосфере кислорода:*
 - при н.у. устойчивы
 - на воздухе с 400–500 °С – компактные заметно окисл-ся
 - Мо в O₂ загорается при 550–600 °С → MoO₃.
 - W более устойчив к окислению, компактный мет. интенсивно окисляется при $t > 600$ °С → смесь оксидов.
 - порошки окисляются при более низких t ,
 - тонкодисперсные порошки Мо пирофорны.

Химические свойства молибдена и вольфрама

- *В парах воды* при 600–700 °С окисляются до MeO_2 .
- *Азот* растворяется в Мо и W незначительно: при 1200 °С – 0,0013мг/100г).
При $t > 1800$ °С Мо образует нитриды Mo_2N , Mo_5N_2 и MoN .
W с азотом реаг. при 2000 °С $\rightarrow WN_2$.
- *Тв. углерод* во всех формах, углеводороды, оксид углерода заметно карбидизируют Мо и W при $t > 1000$ °С \Rightarrow охрупчивание мет. Образуются карбиды типа Mo_2C и MoC .
- $(Mo / W) + CO_2$ при $t > 1200$ °С \rightarrow окисление
- *С серой* Мо и W – при $t > 600$ °С \rightarrow сульфиды типа до MoS_2 .
- $Mo + H_2S \rightarrow MoS_2$ при $t > 800$ °С

- (Mo / W) + *хлориды серы* при $t > 400$ °С → хлориды Mo и W.
- *С галогенами* реагируют непосредственно:
 - с F_2 – при комнатной t → летучие высшие фториды;
 - с Cl_2 и Br_2 при $t > (400–500)$ °С → легколетучие галогениды; в присутствии O_2 → оксогалогениды;
 - с I_2 компактные мет. с заметной скоростью не реагируют.
- *К р-рам кислот W более устойчив, чем Mo:*
 - ✓ W устойчив к действию *разб. соляной и серной* кислот, Mo р-ряется в разб. соляной кислоте.
 - ✓ *Азотная и плавиковая* к-ты (смесь) и царская водка р-ряют Mo; на W они действуют при $t > 80–100$ °С.
 - ✓ *Конц. серная* к-та действует на W при комнатной температуре, Mo р-ряется в ней при нагревании.

- *Растворы щелочей* действуют на Mo и W медленно, их действие усиливается в присутствии окислителей.
- *В расплавах щелочей* р-ряются, особ. на воздухе или в присутствии окислителей → соли вольфрамовой / молибденовой кислот:



- Mo и W образуют *карбонилы* $M(CO)_6$.
Белые кристаллы карбониллов сублимируют в вакууме; карбонил вольфрама $W(CO)_6$ при 100 °C в вакууме разл-ся с образованием зеркала мет. W на нагретой поверхности.
- Mo и W образуют *интерметаллические соединения* со многими мет.: с Al, Co, Fe, Ni, Be, Zn, Zr.
- Mo и W образуют *тройные металлические фазы.*

- Т. н. «*псевдосплавы*» – смеси (W + Ag), (W + Cu) – облад. высокой электропроводностью.
- *Расплавленные* Na, K, Li, Ca, Pb и Bi в отсутствие окислителей не действуют на Mo даже при высокой темп.; жидкие Al, Zn и Fe активно с ним взаимодействуют.
- *Наиб. устойчивы соединения* Mo(VI) и W(VI), в кот. они проявляют себя как неметаллы (сходство с ураном).
- *Соединения M^{2+} и M^{3+}* неустойчивы.
- Устойчивых положительно заряженных ионов Mo и W не образуют.

- ***В р-рах Мо(VI) и W(VI)*** входят в состав комплексных анионов



или комплексных катионов (редко) типа



(для вольфрама образование такого типа ионов сомнительно).

В этом их отличие от урана, кот. в водных растворах образует устойчивый оксокатион UO_2^{2+} .

- Ионы, в которые входят Мо и W, проявляют ***склонность к процессам комплексообразования*** и образуют большое количество ***ацидо- и гетерополисоединений*** ($[\text{MoO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$).
- С одним и тем же анионом Мо или W в р-рах образуют комплексы разного состава с различными КЧ.

Соединения Mo и W с кислородом

В системе Mo–O достоверно установлено существование:

- MoO_3 (фаза α , белые кристаллы с зеленоватым оттенком),
- MoO_2 (фаза β , темно-коричневого цвета),
- оксиды промежуточного состава Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , Mo_4O_{11} и $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ (при $t > 800$ °C разлагаются до MoO_2 и MoO_3).

Гомологический ряд оксидов Mo: $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$.

- *Монооксид и полуторный оксид молибдена* в свободном состоянии не выделены.

Соединения Мо и W с кислородом

В системе W–O установлены 4 фазы:

- WO_3 (фаза α),
- WO_2 (фаза β)
- три промежуточные фазы: $WO_{2,90}$, $WO_{2,72}$ и $W_{18}O_{49}$.
- Фазы W_2O_5 , WO , W_4O_{11} и др. являются, по всей вероятности, смесью фаз.

Характер связи в оксидах Мо и W главным образом ионный, с некоторой долей ковалентности (летучесть оксидов без разложения).

Низшие оксиды Мо и W термически неустойчивы, выше $700\text{ }^\circ\text{C}$ разлагаются с образованием ди- и триоксидов.

Соединения Mo и W с кислородом

Некоторые свойства триоксидов и диоксидов Mo и W

Оксид	Свойства				
	Плотность, г/см ³	t _{пл} , °C	t _{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

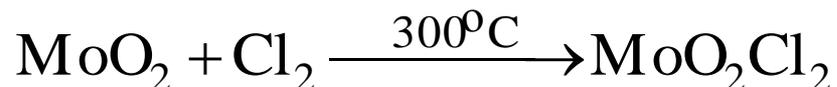
- При нагревании MoO_2 не плавится, медл. сублимирует с частичным разложением:



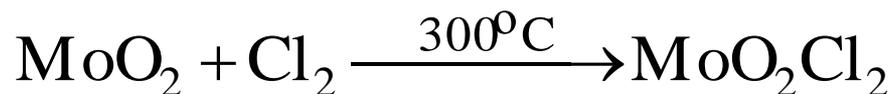
- WO_2 диспропорционирует при 1500–1700 °С
- При нагревании в вакууме
 MoO_2 и $\text{WO}_2 \rightarrow \text{Me} +$ пары полимерных молекул триоксидов.

- Пары воды, углекислый газ окисляют MoO_2 и WO_2 при высоких температурах.

- С хлором:

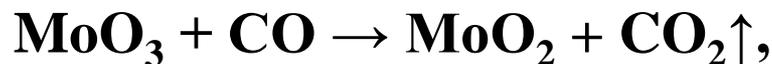


- С CCl_4 :

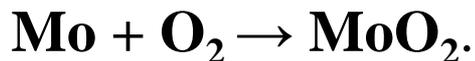


Получают :

- восстановлением триоксидов водородом или оксидом углерода,



- умеренным окислением металлов:

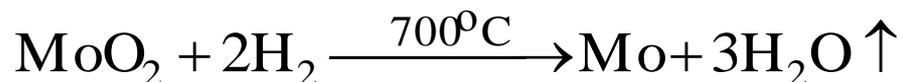
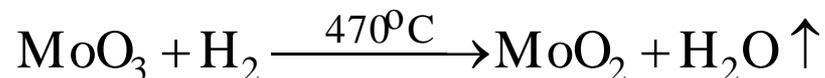


Триоксиды молибдена и вольфрама MO_3

- Относит. низкими темп. плавления и кипения (табл.),
- Сублимируют
- Пар над MO_3 содержит полимерные молекулы различного состава $(MO_3)_n$, ($n = 2-5$).
- **MO_3** легко р-римы в р-рах щелочей и аммиака → 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 2 г/л (20 °C).

Триоксиды молибдена и вольфрама MO₃

- Под действием восстановителей восстанавливаются до низших оксидов, а при высоких температурах до металла:



- Хлор, CCl₄, HCl реагируют с MoO₃ и WO₃ → хлориды и оксохлориды MoO₂Cl₂ и WO₂Cl₂
- с HBr и Br₂ аналогичные реакции
- Со фтором - полное замещение кислорода с образованием гексафторидов.

- WO_3 не р-рим в кислотах, кроме плавиковой.
- MoO_3 р-ряется в минеральных кислотах.
- При растворении MoO_3 в серной кислоте образуется раствор сульфомолибденовой кислоты $H_2(MoO_3)SO_4$.
- Плавиковая кислота р-ряет MoO_3 с образованием фторомолибденовой кислоты:

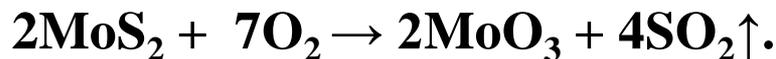


Получают MoO_3 и WO_3

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



MoO_3 получают также окислением дисульфида:



Гидраты триоксидов молибдена и вольфрама

Для MoO_3 известны 2 гидрата:

моногидрат или H_2MoO_4 – молибденовая кислота (белая);

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

- Гидраты MoO_3 (молибденовые к-ты) хорошо растворяются в р-рах щелочей и аммиака с образованием молибдатов.
- Растворяются в мин. к-тах (вольфрамовых кислоты – нет).
- С H_3PO_4 , H_2SO_4 и др. к-тами образуют КС (гетерополикислоты).

WO_3 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 ЩМ и ЩЗМ дают соответствующие молибдаты и вольфраматы:

