

**Лекция №12**

**Химия элементов  
VI В подгруппы**

**Cr, Mo, W**

<b>H</b>	<b>He</b>								
<b>Li</b>	<b>Be</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>		
<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>		
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>
<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>		
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>
<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>		
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>
<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>		
<b>Fr</b>	<b>Ra</b>								

# Общая характеристика элементов VIB подгруппы

Эл. строение	$r_{ат}$ , нм	СО
Cr [Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	0,126	II, <u>III</u> , VI
Mo [Kr] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	0,136	(IV, V), <u>VI</u>
W [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	0,137	(IV, V), <u>VI</u>

- ✓  $r_{Mo} \approx r_W$  как следствие лантаноидного сжатия
- ✓ склонность к проявлению высшей СО
- ✓ расчёт
- ✓ выявление кислотных свойств ( $H_2CrO_4$  и  $H_2MoO_4$ )
- ✓ активные комплексообразователи (изополи- и гетерополисоединения)

## Нахождение в природе

Элемент	Содержание в земной коре, % (мас.)	Место по распространности	Важнейшие природные соединения
<b>Cr</b>	<b>0,01</b>	<b>20</b>	<b><math>\text{FeCr}_2\text{O}_4</math> (<math>\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3</math>) (хромит, хромистый железняк)</b>
<b>Mo</b>	<b><math>\sim 10^{-3}</math></b>	<b>37</b>	<b><math>\text{MoS}_2</math> (молибденит) <math>\text{PbMoO}_4</math> (вulfенит) <math>\text{CaMoO}_4</math> (повеллит)</b>
<b>W</b>	<b><math>\sim 10^{-3}</math></b>	<b>39</b>	<b><math>\text{CaWO}_4</math> (шеелит), <math>(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4</math> (вольфрамит)</b>

## Свойства Cr, Mo, W

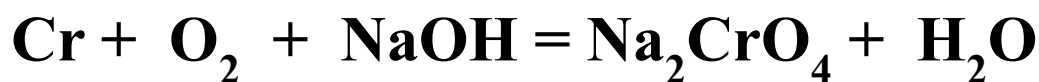
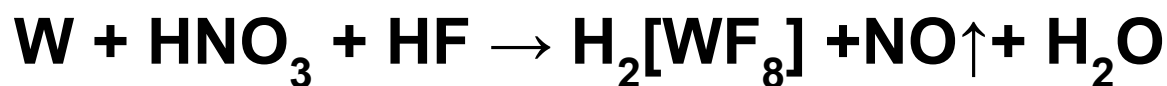
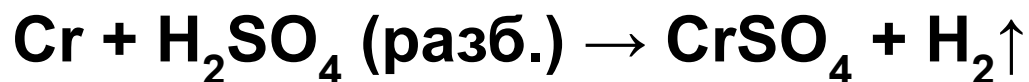
Э	ЭО	Плотность, г/см <sup>3</sup>	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$E^\circ (\text{Э}^{3+}/\text{Э}^0), \text{В}$
<b>Cr</b>	<b>1,56</b>	<b>7,19</b>	<b>1895</b>	<b>2430</b>	<b>-0,74</b>
<b>Mo</b>	<b>1,30</b>	<b>10,2</b>	<b>2620</b>	<b>4830</b>	<b>-0,20</b>
<b>W</b>	<b>1,40</b>	<b>19,3</b>	<b>3395</b>	<b>5900</b>	<b>-0,11</b>

**Твердые, тяжелые, тугоплавкие металлы**

**W – самый тугоплавкий металл**

**Cr – самый твердый металл**

РЕАГЕНТЫ	ПРОДУКТЫ		
	Cr	Mo	W
O <sub>2</sub> , нагревание	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>
Cl <sub>2</sub> , нагревание	CrCl <sub>3</sub>	MoCl <sub>5</sub>	WCl <sub>6</sub>
HCl	CrCl <sub>2</sub>	--	--
HNO <sub>3</sub> конц.	ПАССИВИРУЮТСЯ		
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> , сплавнение	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>



Окислительное щелочное  
плавление

# Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов

Низшие  
СО

кислотные свойства

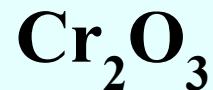
Высшие  
СО

+ II



основные

+ III

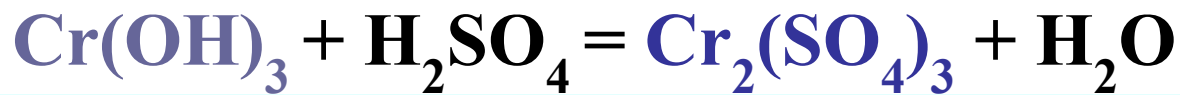


амфотерные

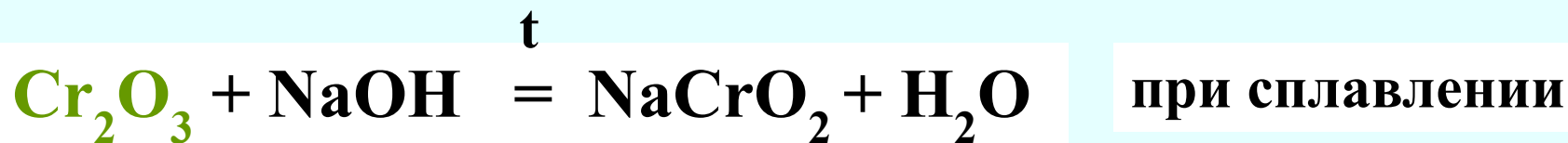
+ VI



кислотные



тетрагидроксохромит натрия



хромит натрия

---

$\text{CrO}_3$  - кислотный оксид - ярко красные кристаллы

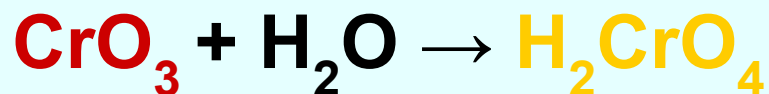
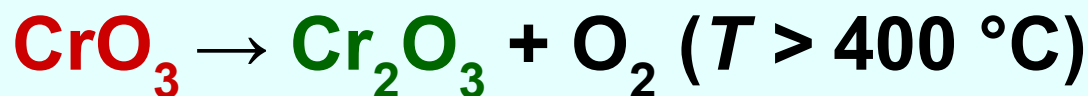
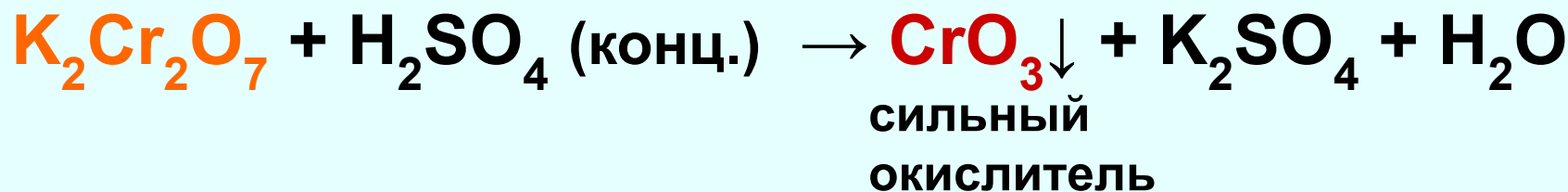


хромат калия



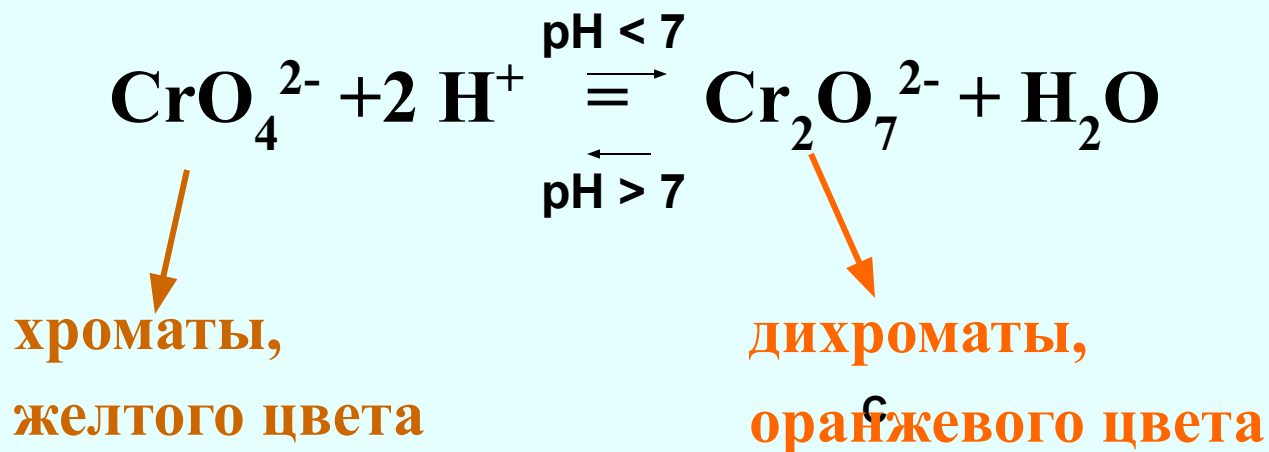
# Соединения Cr, Mo, W

+VI



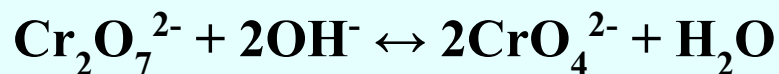
Хорошо р-римы хроматы щелочных металлов и аммония

# В кислой среде хроматы переходят в дихроматы:



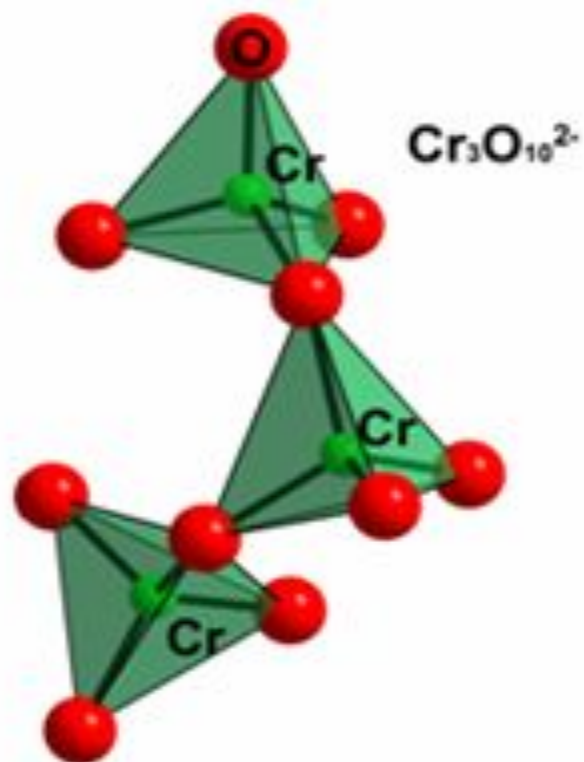
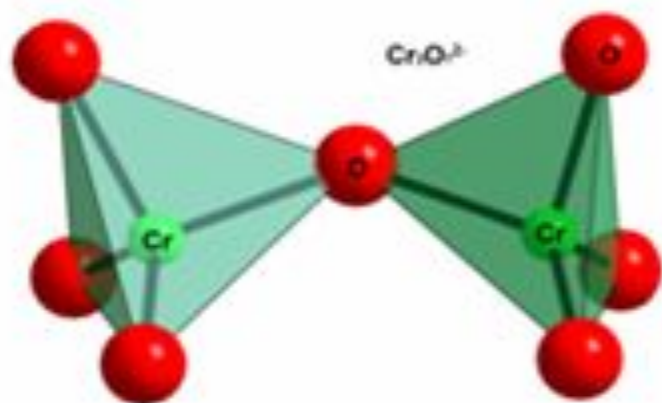
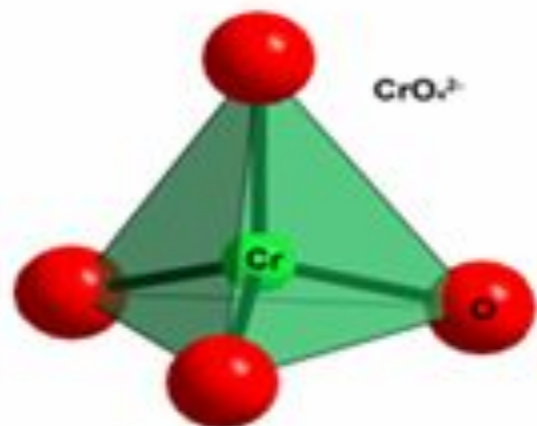
изополисоединения

процесс полимеризации

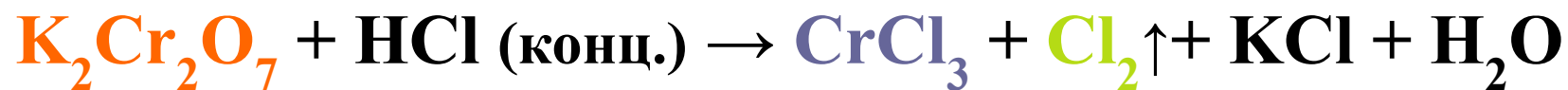
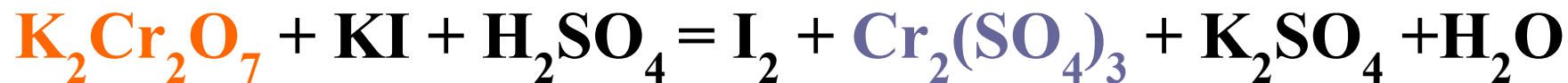


процесс деполимеризации

# СТРОЕНИЕ ИЗОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

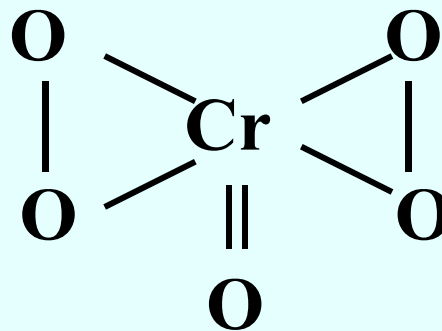
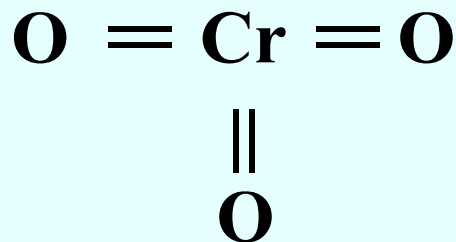
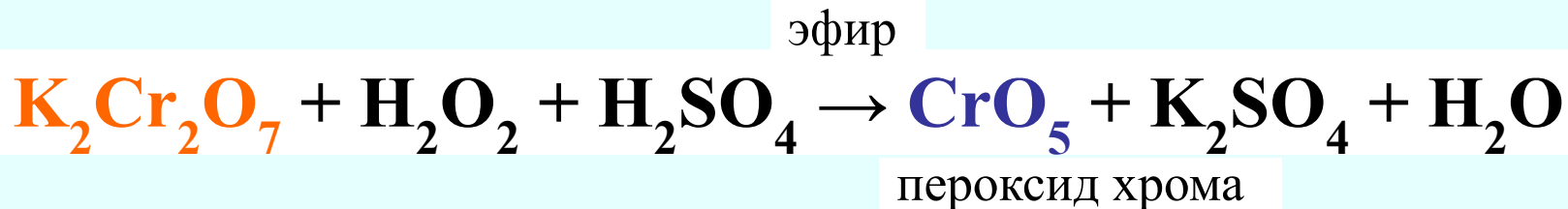


## Дихроматы - сильные окислители:

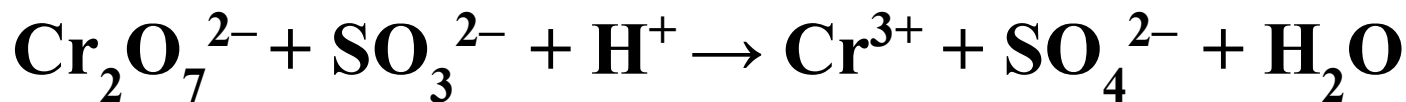


*Самостоятельно закончите данное уравнение, подобрав коэффициенты с применением метода полуреакций*

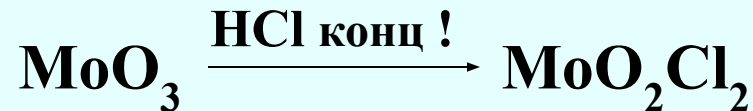
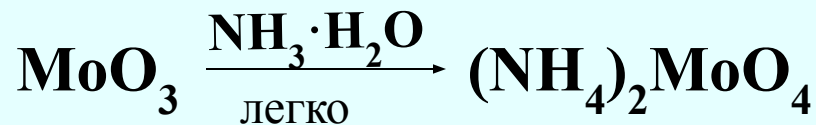
## Пероксиды



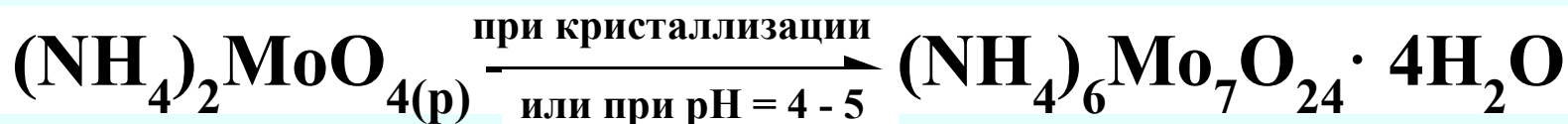
ПДК, мг/л:                      0,05 (Cr<sup>VI</sup>)                      0,5 (Cr<sup>III</sup>)



Гальваностоики

**+VI****Mo**

$\text{MoO}_2^{2+}$  - молибденил-ион

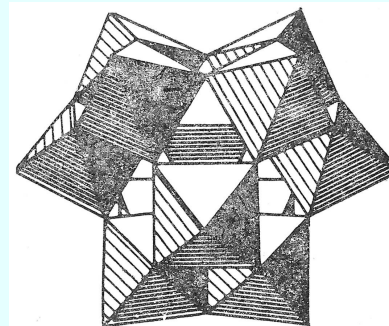


Гептамолибдат или парамолибдат аммония. Состоит из семи октаэдрических фрагментов  $[\text{MoO}_6]$

### Гетерополисоединение



фосфоромолибдат аммония



## Вольфрам. Изополисоединения.

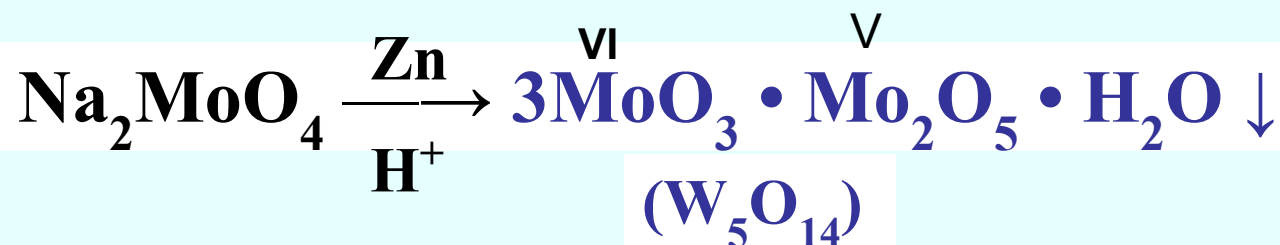
$[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  - паравольфрамат Б-ион;

$[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  - паравольфрамат А-ион

$[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$  - метавольфрамат-ион

---

## Молибденовые и вольфрамовые сини



$\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ ,  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ ,  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ,  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ,  $\text{W}_{24}\text{O}_{70}$  и т.д.

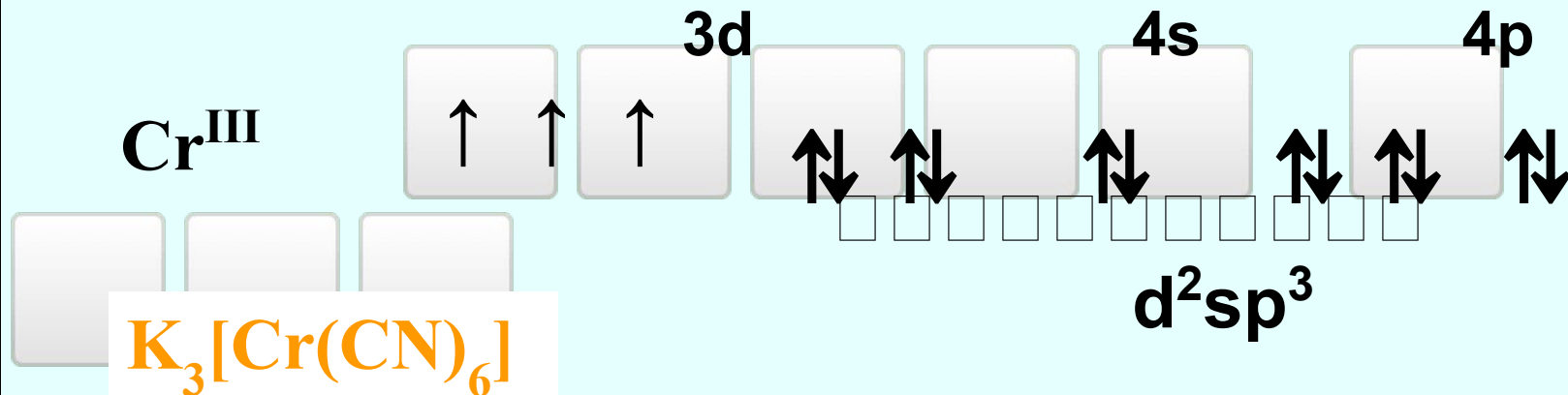
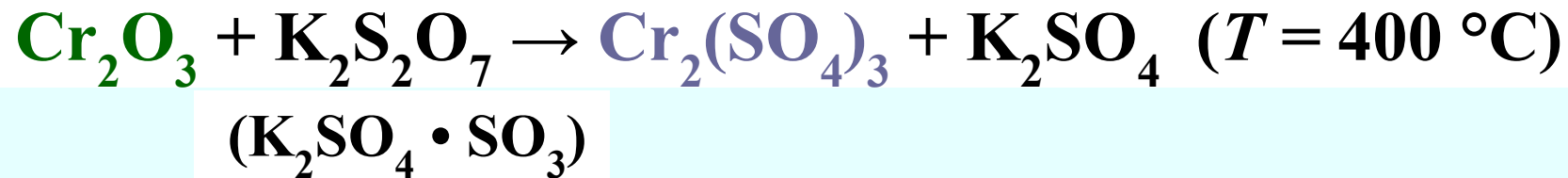
**+III**



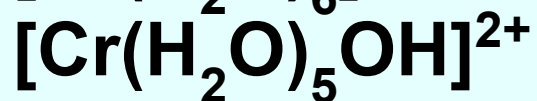
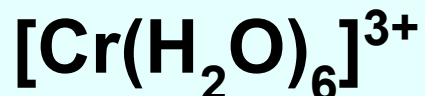
лабораторный способ получения оксида хрома (III)



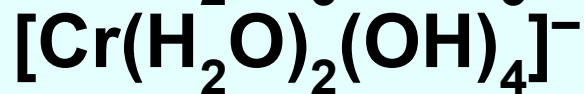
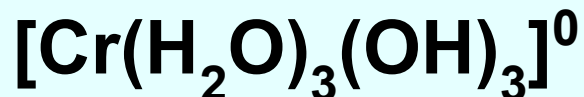
$\text{Cr}_2\text{O}_3$  не р-руется в воде, кислотах и щелочах



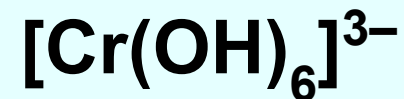
**pH**



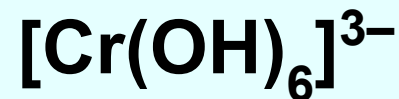
.....

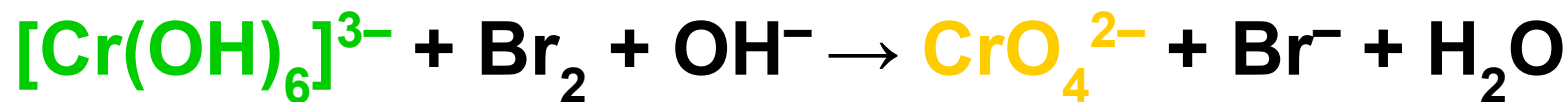
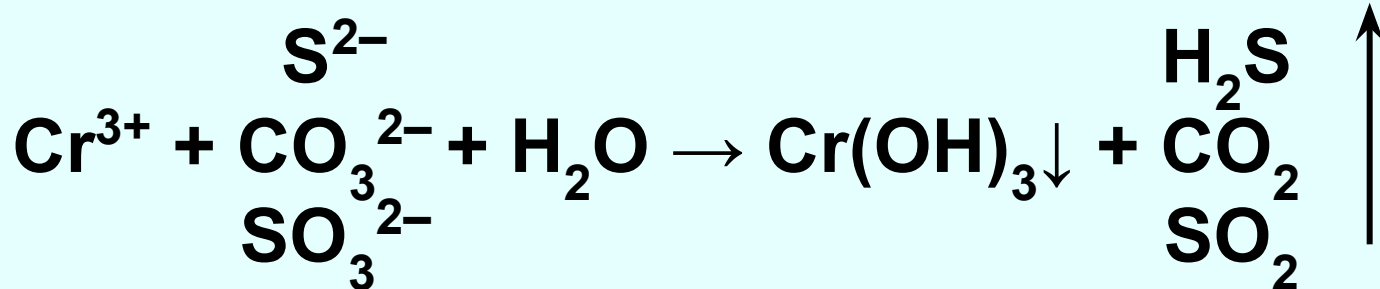
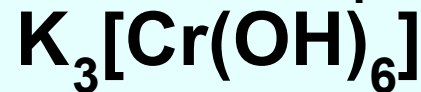
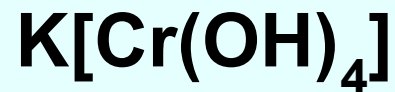


.....

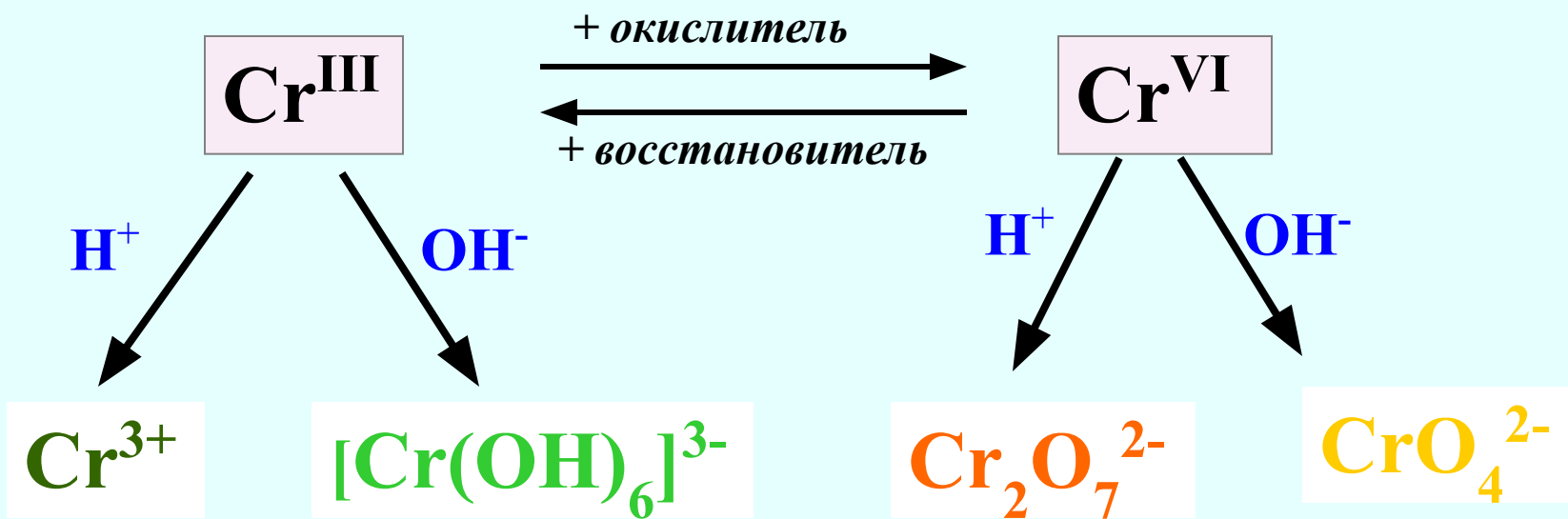


**Условно:**

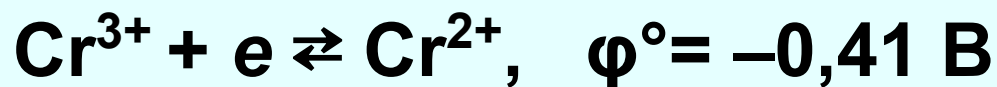
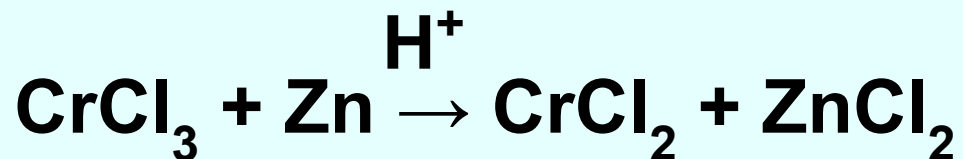
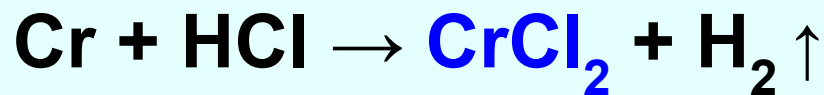




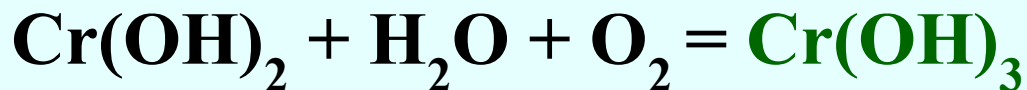
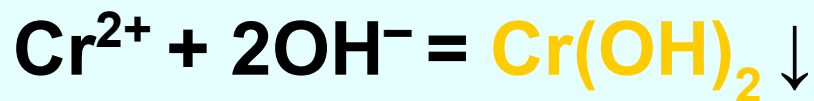
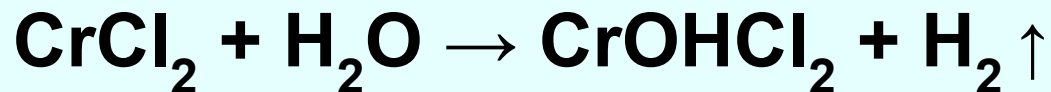
# Схема переходов $\text{Cr}^{\text{III}}$ в $\text{Cr}^{\text{VI}}$ в различных средах



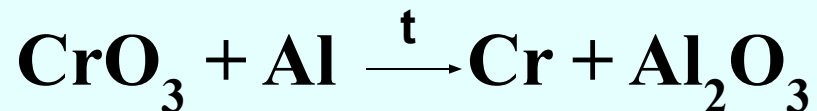
**+II**



**Соединения Cr(II) — сильные восстановители**



**Получение хрома** из оксида осуществляют методом алюмотермического восстановления



**Основная область применения хрома** – легирование железа для получения нержавеющей стали

*Более подробное описание способов получения хрома и молибдена вы можете найти в дополнительных материалах к лекции № 12 на сайте кафедры*

## Дополнительный материал к лекции № 12

### **Хром, молибден, вольфрам\***

*\*Производство вольфрама описано в дополнительных материалах к лекции № 5.*

# Хром

Основная область применения хрома – это легирование сталей и сплавов. Стали, содержащие хром, подразделяются на **хромистые**, **хромоникелевые** (пластичные, коррозионноустойчивые); **нержавеющие**; **инструментальные**; **жаростойкие** и **жаропрочные**.

Также на основе добавок хрома получают **термостойкие материалы**, **керметы**.

В металлургии для получения легированных сталей более выгодно использовать не чистый металл (Cr), а его сплав с железом, так называемый **феррохром**, поскольку ферросплавы значительно дешевле металлов и имеют более низкую температуру плавления.

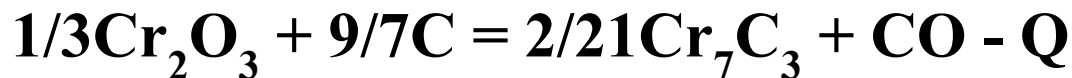
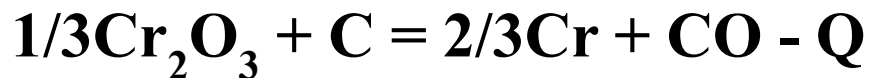


## Получение феррохрома

Для выплавки феррохрома применяют хромовую руду – **хромистый железняк** ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ), в котором содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  доходит до 62 %, остальное -  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ .

Для выплавки *углеродистого* феррохрома в качестве восстановителя применяют коксик (C), для получения феррохрома *с пониженным содержанием углерода* восстановление ведут кремнием или алюминием.

В процессе плавки руды идет восстановление хрома, железа, кремния.



карбид хрома

Температура плавки – 1600-1800 °С. Железо также восстанавливается углеродом и растворяется в карбиде хрома.

Содержание углерода в феррохроме может достигать 8 % - это так называемый **высокоуглеродистый феррохром**.

В процессе плавки частично восстанавливается кремний, так что содержание кремния в феррохроме доходит до 2-5 %.

В феррохром переходит также часть фосфора и серы, вносимых с шихтой.

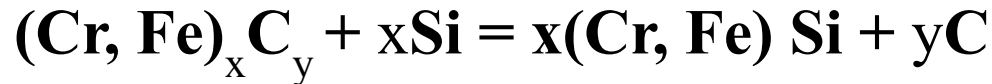
Восстановительные ферросплавные печи представляют собой мощные электродуговые печи сталеплавильного типа. Они работают в непрерывном режиме. Общий вид ферросплавной печи приведен в доп.материалах лекции № 11.

Для получения феррохрома с пониженным содержанием углерода (средне-, мало- и безуглеродистый феррохром) применяют **силикотермический** и **алюмотермический** способы, а также продувку кислородом жидкого углеродистого феррохрома с последующим вакуумированием.

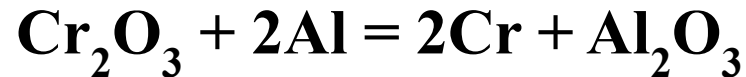
При **силикотермическом** способе хромовую руду восстанавливают кремнием по реакциям:



Одновременно протекают реакции восстановления карбидов хрома и железа:



При **алюмотермическом** способе оксид хрома восстанавливают алюминиевой крупкой по реакции:



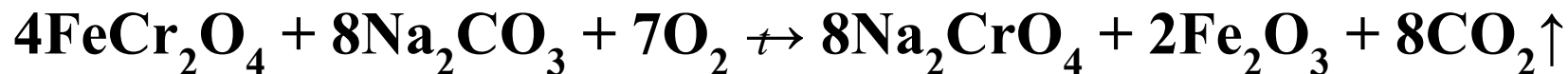
Обезуглероживание продувкой кислородом и вакуумированием ведут в конвертере. Вначале жидкий феррохром продувают кислородом при нормальном давлении, а затем при пониженном давлении (в вакууме).

**Таким образом**, средне- и малоуглеродистый феррохром содержит соответственно 1- 4 и 0,2 - 0,5 % С, безуглеродистый феррохром содержит 0,02 - 0,1 % С.

## Получение хрома

Получение металлического хрома из природного хромистого железняка осуществляют в несколько стадий.

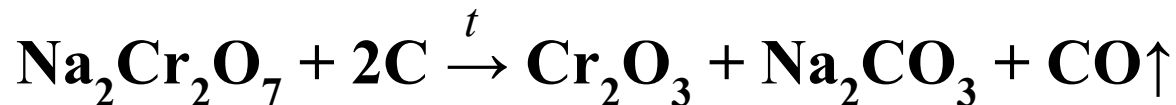
Первая стадия – окислительное плавление хромита в щелочной среде.



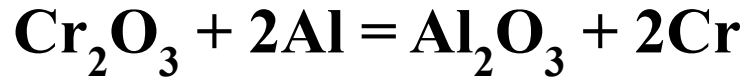
Вторая стадия – растворение полученного спека в кислой среде. При этом происходит перевод хромата в дихромат, а железо в форме частично гидратированного оксида остается в осадке.



Третья стадия – восстановление хрома (VI) до хрома (III) (до  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).



**Металлический хром** получают электролизом растворов солей хрома (III) или алюмотермическим восстановлением  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .



Полученный «технически чистый» хром дополнительно очищают перегонкой в вакууме или электролитическим путем.

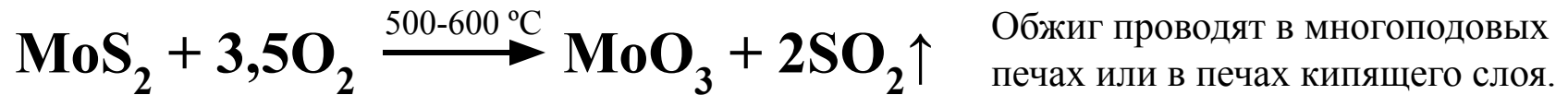
# Молибден

**Молибденит** ( $\text{MoS}_2$ ) – наиболее распространенный и промышленно важный минерал молибдена.

После обогащения молибденовых руд концентрат содержит до 70 %  $\text{MoS}_2$ .

## Краткая технологическая схема получения молибдена

### 1. Окислительный обжиг молибденитовых концентратов



### 2. Возгонка триоксида молибдена

Возгонка или испарение  $\text{MoO}_3$  осуществляется с целью очистки триоксида молибдена. Температура возгонки – 900-1100 °С. Возогнанный триоксид (огарок) имеет высокую чистоту (99,975 %  $\text{MoO}_3$ ).

Аппарат для возгонки – электрические печи непрерывного действия с вращающимся кольцевым подом.

### 3. Выщелачивание.

Огарок выщелачивают раствором аммиака. Выщелачивание проводят в стальных реакторах, на холоду или при температуре 50-70 °С, концентрация раствора аммиака – 8-10 %. Образуется раствор парамолибдата аммония.



### 4. Нейтрализация раствора

Раствор парамолибдата аммония нейтрализуют соляной кислотой до рН = 2-3 и выделяют осадок молибденовой кислоты.



### 5. Термическое разложение молибденовой кислоты

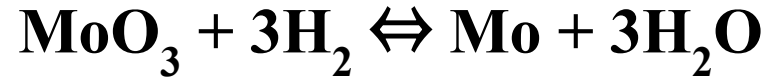
Термолиз молибденовой кислоты протекает при температуре 450-500 °С в барабанных печах непрерывного действия.



MoO<sub>3</sub> - порошок бледно-зеленого цвета

## 6. Получение порошков молибдена.

Наиболее распространен в промышленной практике способ восстановления  $\text{MoO}_3$  водородом.



Реакция протекает в две стадии. Вторую стадию ведут при температуре 900-1100 °С.

Молибден получают в виде порошка, который затем превращают в компактный металл методом порошковой металлургии.