Лекция №12

Химия элементов VI B подгруппы

Cr, Mo, W

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

Общая характеристика элементов VIB подгруппы

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

✔ $r_{Mo} \approx r_{W}$ как следствие лантаноидного сжатия

✔ Склонность к проявлению высшей СО растёт

✔ Убывание кислотных свойств (H_2CrO_4 и H_2MoO_4)

✔ Активные комплексообразователи (изополи- и гетерополисоединения)

Нахождение в природе

Эле-мент	Содержание в земной коре, % (мас.)	Место по распростра-ненности	Важнейшие природные соединения
Cr	0,01	20	$FeCr_2O_4$ ($FeO \cdot Cr_2O_3$) (хромит, хромистый железняк)
Mo	$\sim 10^{-3}$	37	MoS_2 (молибденит) $PbMoO_4$ (вульфенит) $CaMoO_4$ (повеллит)
W	$\sim 10^{-3}$	39	$CaWO_4$ (шеелит), $(Fe, Mn)WO_4$ (вольфрамит)

Свойства Cr, Mo, W

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

Твердые, тяжелые, тугоплавкие металлы

W – самый тугоплавкий металл

Cr – самый твердый металл

РЕАГЕНТЫ	ПРОДУКТЫ		
	Cr	Mo	W
O_2, нагревание	Cr_2O_3	MoO_3	WO_3
Cl_2, нагревание	$CrCl_3$	$MoCl_5$	WCl_6
HCl	$CrCl_2$	--	--
HNO_3 конц.	ПАССИВИРУЮТСЯ		
$Na_2CO_3+O_2$, сплавление	Na_2CrO_4	Na_2MoO_4	Na_2WO_4

$$Cr + H_2SO_4 \text{ (разб.)} \rightarrow CrSO_4 + H_2\uparrow$$

$$Mo + H_2SO_4 \text{ (конц.)} \rightarrow H_4[MoO_4SO_4] + SO_2\uparrow + H_2O \quad (MoO_2SO_4)$$

$$W + HNO_3 + HF \rightarrow H_2[WF_8] + NO\uparrow + H_2O$$

$$Cr + O_2 + NaOH = Na_2CrO_4 + H_2O$$

Окислительное щелочное плавление

Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов

Низшие СО → кислотные свойства → **Высшие СО**

+ II	+ III	+ VI
CrO	Cr_2O_3	CrO_3
$Cr(OH)_2$	$Cr(OH)_3$	H_2CrO_4
		$(H_2Cr_2O_7)$
основные	амфотерные	кислотные

$$Cr(OH)_3 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

$$Cr(OH)_3 + NaOH = Na[Cr(OH)_4]$$

тетрагидроксохромит натрия

$$Cr_2O_3 + NaOH \overset{t}{=} NaCrO_2 + H_2O$$

при сплавлении

хромит натрия

CrO_3 **- кислотный оксид - ярко красные кристаллы**

$$CrO_3 + KOH = K_2CrO_4 + H_2O$$

хромат калия

Соединения Cr, Mo, W

+VI

$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (конц.) $\rightarrow CrO_3\downarrow + K_2SO_4 + H_2O$

сильный окислитель

$CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3 + O_2$ (T > 400 °C)

$CrO_3 + H_2O \rightarrow H_2CrO_4$

- $PbCrO_4$, $BaCrO_4$, Ag_2CrO_4

Хорошо р-римы хроматы щелочных металлов и аммония

В кислой среде хроматы переходят в дихроматы:

$$CrO_4^{2-} + 2H^+ \underset{pH > 7}{\overset{pH < 7}{\rightleftharpoons}} Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

хроматы, желтого цвета

дихроматы, оранжевого цвета

$[H^+]$ □ H_2CrO_4, $H_2Cr_2O_7$, $H_2Cr_3O_{10}$, $H_2Cr_4O_{13}$ – CrO_3

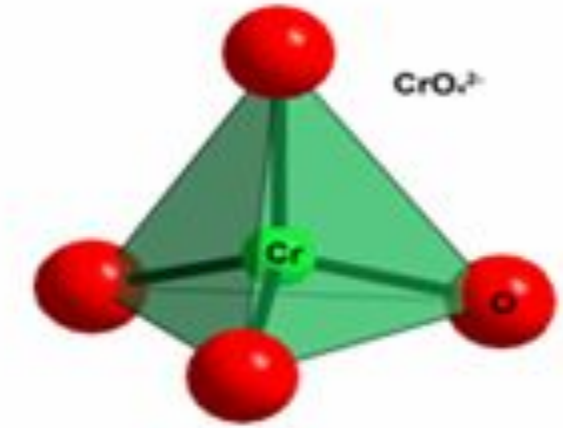
изополисоединения

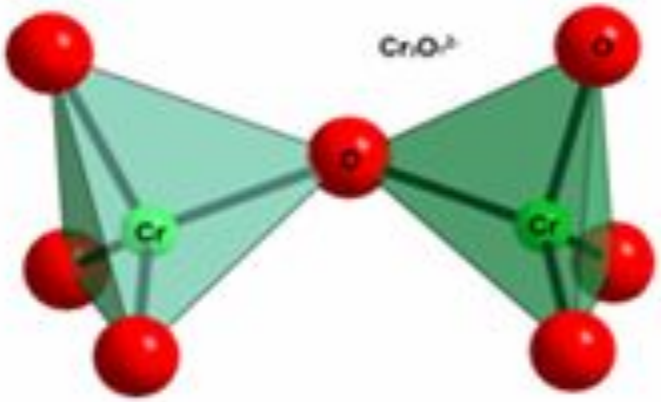
процесс полимеризации

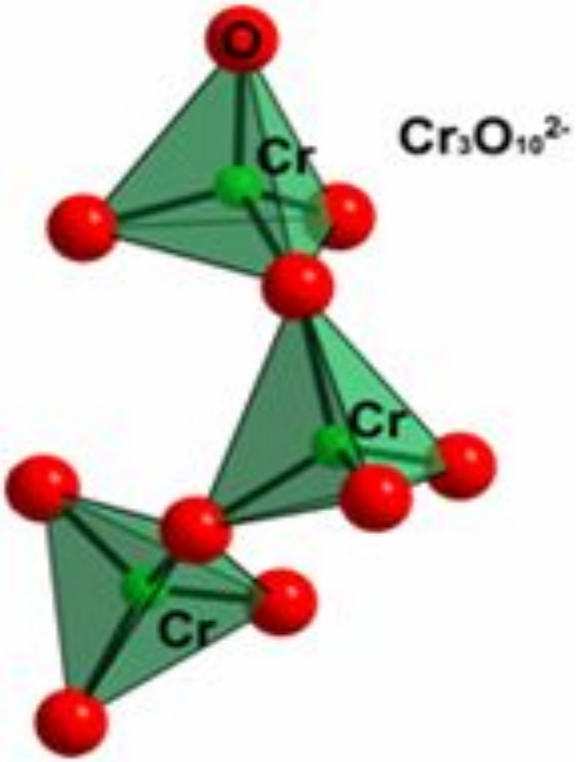
$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \leftrightarrow 2CrO_4^{2-} + H_2O$$

процесс деполимеризации

СТРОЕНИЕ ИЗОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ







Дихроматы - сильные окислители:

$$K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 = I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + HCl\ (\text{конц.}) \rightarrow CrCl_3 + Cl_2\uparrow + KCl + H_2O$$

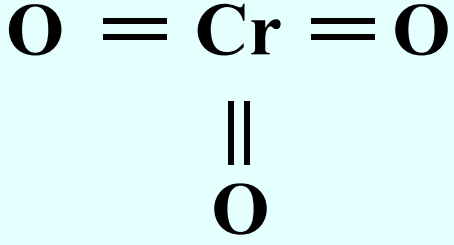
Самостоятельно закончите данное уравнение, подобрав коэффициенты с применением метода полуреакций

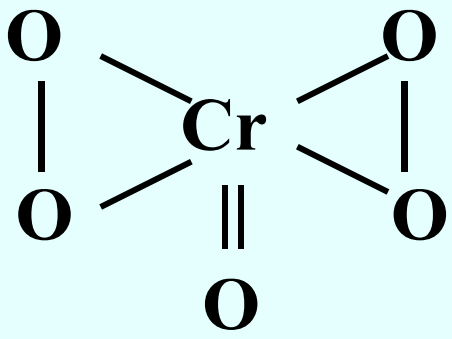
Пероксиды

эфир

$$K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow CrO_5 + K_2SO_4 + H_2O$$

пероксид хрома





$$CrO_5 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + O_2 + H_2O$$

ПДК, мг/л: 0,05 (Cr^{VI}) 0,5 (Cr^{III})

$$Cr_2O_7^{2-} + SO_3^{2-} + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + SO_4^{2-} + H_2O$$

гальваностоки

+VI **Mo**

$$Mo + O_2 \rightarrow MoO_3 \ (T = 600\ °C)$$

$$MoO_3 \xrightarrow[\text{легко}]{NH_3 \cdot H_2O} (NH_4)_2MoO_4$$

$$MoO_3 \xrightarrow{HCl\ конц\ !} MoO_2Cl_2$$

MoO_2^{2+} - молибденил-ион

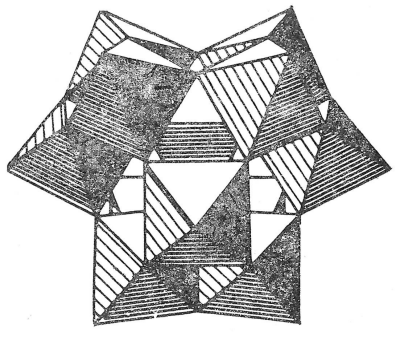
$$(NH_4)_2MoO_{4(р)} \xrightarrow[\text{или при pH = 4 - 5}]{\text{при кристаллизации}} (NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$$

Гептамолибдат или парамолибдат аммония. Состоит из семи октаэдрических фрагментов $[MoO_6]$

Гетерополисоединение

$$(NH_4)_3PO_4 \rightsquigarrow (NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]\downarrow$$

фосфоромолибдат аммония



Вольфрам. Изополисоединения.

$[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ - паравольфрамат Б-ион;

$[W_7O_{24}]^{6-}$ - паравольфрамат А-ион

$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ - метавольфрамат-ион

Молибденовые и вольфрамовые сини

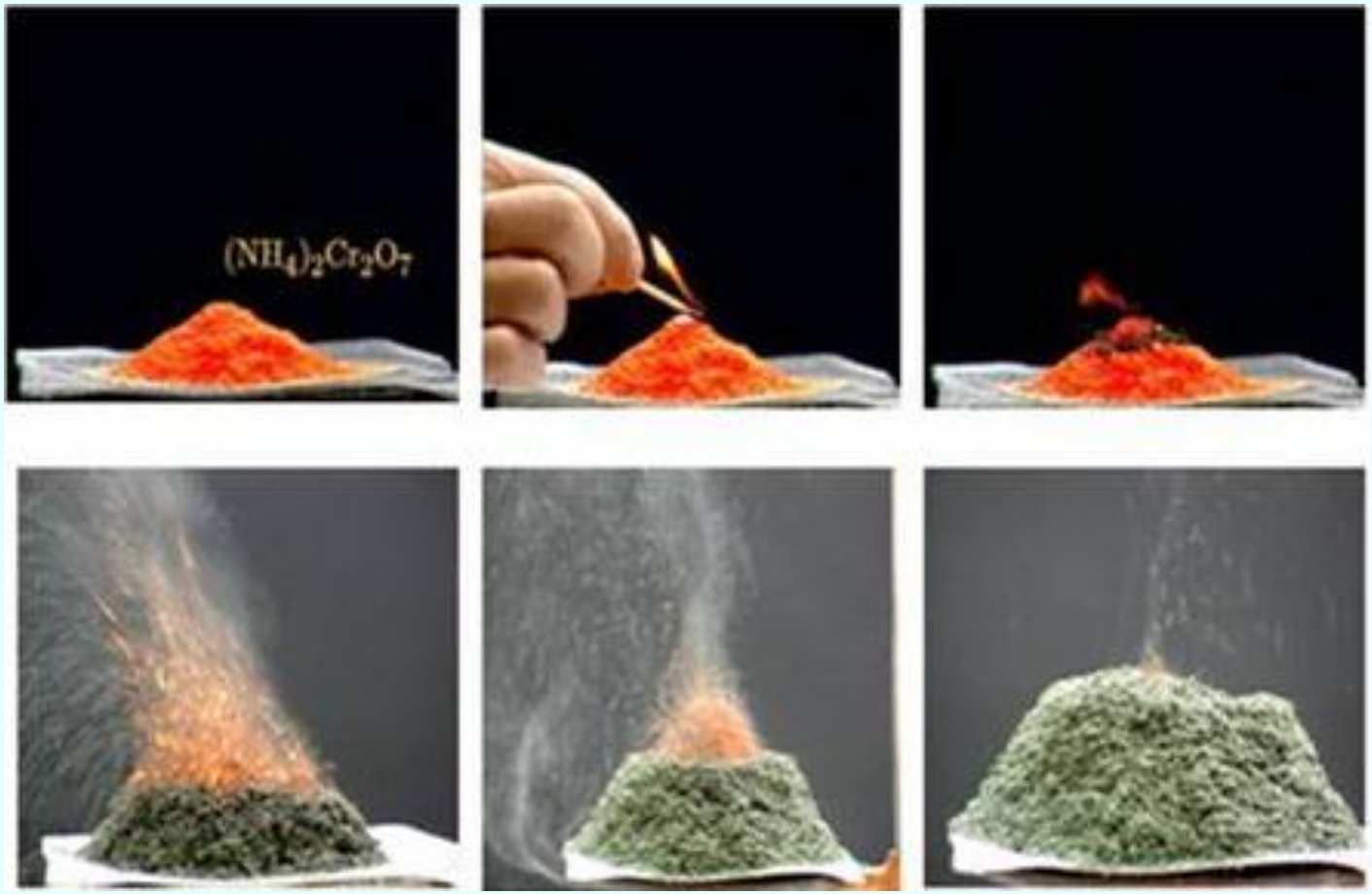
$$Na_2MoO_4 \xrightarrow[H^+]{Zn} 3\overset{VI}{Mo}O_3 \cdot \overset{V}{Mo}_2O_5 \cdot H_2O \downarrow$$

(W_5O_{14})

Mo_4O_{11}, Mo_8O_{23}, Mo_9O_{26}, $W_{18}O_{49}$, $W_{20}O_{58}$, $W_{24}O_{70}$ и т.д.

+III

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3 + N_2\uparrow + H_2O\uparrow \ (T = 180\ °C)$$



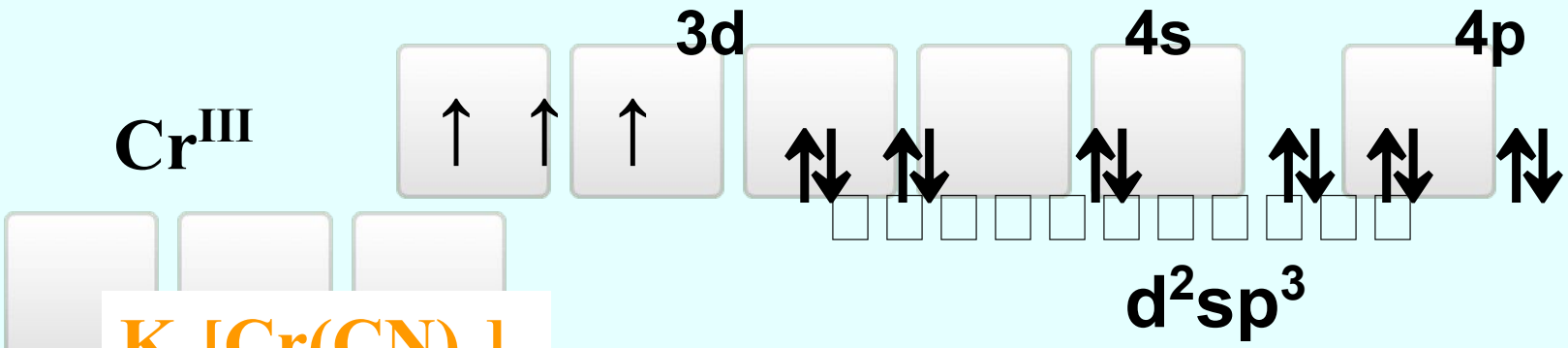
лабораторный способ получения оксида хрома (III)

Cr_2O_3 не р-ряется в воде, кислотах и щелочах

$$Cr_2O_3 + K_2S_2O_7 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 \quad (T = 400\ °C)$$

$(K_2SO_4 \bullet SO_3)$

$$Cr_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow NaCrO_2 + CO_2\uparrow \quad (T = 500\ °C)$$



$K_3[Cr(CN)_6]$

pH

Условно:

$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	Cr^{3+}
$[Cr(H_2O)_5OH]^{2+}$	$CrOH^{2+}$
……	
$[Cr(H_2O)_3(OH)_3]^{0}$	$Cr(OH)_3 \downarrow$
$[Cr(H_2O)_2(OH)_4]^{-}$	$[Cr(OH)_4]^{-}$
……	
$[Cr(OH)_6]^{3-}$	$[Cr(OH)_6]^{3-}$

$Cr(OH)_3$

HCl KOH

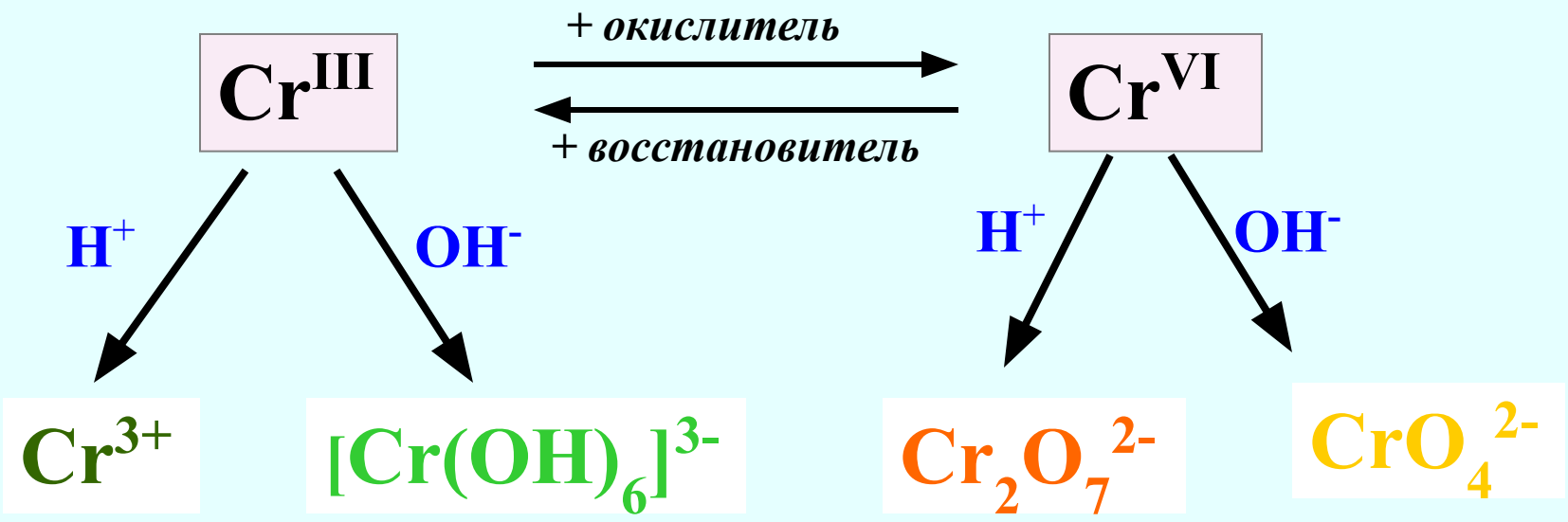
$CrCl_3$ $K[Cr(OH)_4]$

$K_3[Cr(OH)_6]$

$$Cr^{3+} + \begin{matrix} S^{2-} \\ CO_3^{2-} \\ SO_3^{2-} \end{matrix} + H_2O \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + \begin{matrix} H_2S \\ CO_2 \\ SO_2 \end{matrix} \uparrow$$

$$[Cr(OH)_6]^{3-} + Br_2 + OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + Br^- + H_2O$$

Схема переходов Cr^{III} в Cr^{VI} в различных средах



+II

$$Cr + HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2\uparrow$$

$$CrCl_3 + Zn \xrightarrow{H^+} CrCl_2 + ZnCl_2$$

$$Cr^{3+} + e \rightleftarrows Cr^{2+}, \quad \varphi^\circ = -0{,}41\ В$$

Соединения Cr(II) — сильные восстановители

$$CrCl_2 + H_2O \rightarrow CrOHCl_2 + H_2\uparrow$$

$$Cr^{2+} + 2OH^- = Cr(OH)_2\downarrow$$

$$Cr(OH)_2 + H_2O + O_2 = Cr(OH)_3$$

Получение хрома из оксида осуществляют методом алюмотермического восстановления

$$CrO_3 + Al \xrightarrow{t} Cr + Al_2O_3$$

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** (**$FeO \cdot Cr_2O_3$**), в котором содержание Cr_2O_3 доходит до 62 %, остальное - FeO, MgO, Al_2O_3, SiO_2.

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

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

$$1/3Cr_2O_3 + C = 2/3Cr + CO - Q$$

$$1/3Cr_2O_3 + 9/7C = 2/21Cr_7C_3 + CO - Q$$

карбид хрома

Температура плавки – 1600-1800 ºС. 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:

$$2/3Cr_2O_3 + Si = 4/3Cr + SiO_2 \qquad 2FeO + Si = 2Fe + SiO_2$$

Одновременно протекают реакции восстановления карбидов хрома и железа:

$$(Cr, Fe)_xC_y + xSi = x(Cr, Fe)\,Si + yC$$

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

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$$

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.

<u>Первая стадия</u>– **окислительное плавление** хромита в щелочной среде.

$$4FeCr_2O_4 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 \xrightarrow{t} 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2\uparrow$$

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

$$2Na_2CrO_4 + 2H_2SO_4 = Na_2Cr_2O_7 + 2\ NaHSO_4 + H_2O$$

<u>Третья стадия</u> – **восстановление** хрома (VI) до хрома (III) (до Cr_2O_3).

$$Na_2Cr_2O_7 + 2C \xrightarrow{t} Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO\uparrow$$

Металлический хром получают электролизом растворов солей хрома (III) или алюмотермическим восстановлением Cr_2O_3.

$$\mathbf{Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr}$$

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

Молибден

Молибденит (**MoS_2**) – наиболее распространенный и промышленно важный минерал молибдена.

После обогащения молибденовых руд концентрат содержит до 70 % MoS_2.

Краткая технологическая схема получения молибдена

1. Окислительный обжиг молибденитовых концентратов

$$MoS_2 + 3{,}5O_2 \xrightarrow{500\text{-}600\ ^\circ C} MoO_3 + 2SO_2\uparrow$$

Обжиг проводят в многоподовых печах или в печах кипящего слоя.

2. Возгонка триоксида молибдена

Возгонка или испарение MoO_3 осуществляется с целью очистки триоксида молибдена. Температура возгонки – 900-1100 ºС. Возогнанный триоксид (огарок) имеет высокую чистоту (99,975 % 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 ºС, концентрация раствора аммиака – 8-10 %. Образуется раствор парамолибдата аммония.

$$7MoO_3 + 6NH_3 + 3H_2O = (NH_4)_6Mo_7O_{24}$$

4. Нейтрализация раствора

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

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 6HCl + 4H_2O = 7H_2MoO_4\downarrow + 6NH_4Cl$$

5. Термическое разложение молибденовой кислоты

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

$$H_2MoO_4 \rightarrow MoO_3 + H_2O\uparrow$$

MoO_3 - порошок бледно-зеленого цвета

6. Получение порошков молибдена.

Наиболее распространен в промышленной практике способ восстановления MoO_3 водородом.

$$\mathbf{MoO_3 + 3H_2 \Leftrightarrow Mo + 3H_2O}$$

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

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