

Лекция №12

**Химия элементов
VI В 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
- ✓ расчёт
- ✓ выявление кислотных свойств (H₂CrO₄ и H₂MoO₄)
- ✓ активные комплексообразователи (изополи- и гетерополисоединения)

Нахождение в природе

Элемент	Содержание в земной коре, % (мас.)	Место по распространности	Важнейшие природные соединения
Cr	0,01	20	FeCr_2O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) (хромит, хромистый железняк)
Mo	$\sim 10^{-3}$	37	MoS_2 (молибденит) PbMoO_4 (вulfенит) CaMoO_4 (повеллит)
W	$\sim 10^{-3}$	39	CaWO_4 (шеелит), $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ (вольфрамит)

Свойства Cr, Mo, W

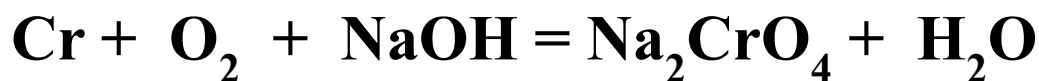
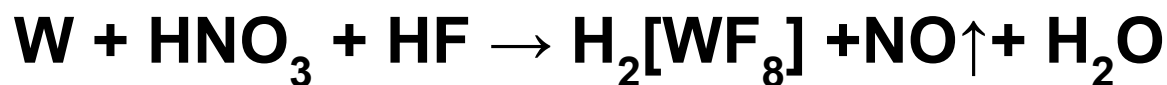
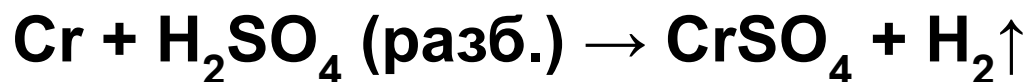
Э	ЭО	Плотность, г/см ³	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$E^\circ (\text{Э}^{3+}/\text{Э}^0), \text{В}$
Cr	1,56	7,19	1895	2430	-0,74
Mo	1,30	10,2	2620	4830	-0,20
W	1,40	19,3	3395	5900	-0,11

Твердые, тяжелые, тугоплавкие металлы

W – самый тугоплавкий металл

Cr – самый твердый металл

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



Окислительное щелочное
плавление

Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов

Низшие
СО

кислотные свойства

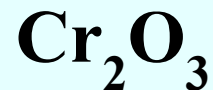
Высшие
СО

+ II



основные

+ III

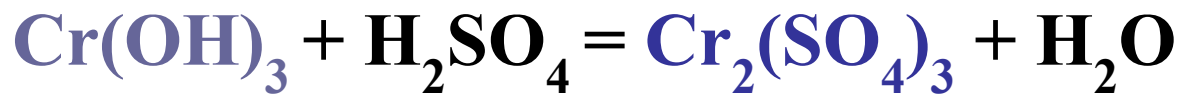


амфотерные

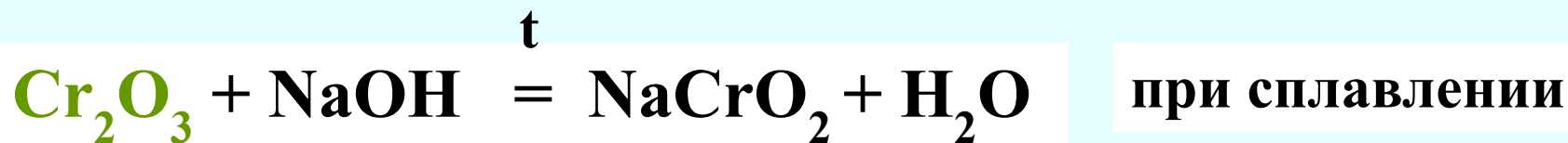
+ VI



кислотные



тетрагидроксохромит натрия



хромит натрия

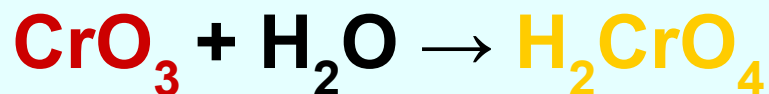
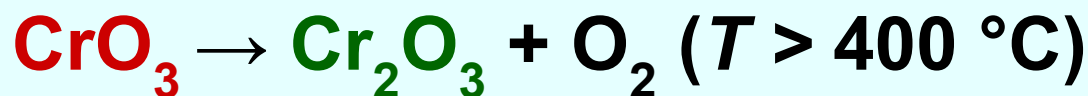
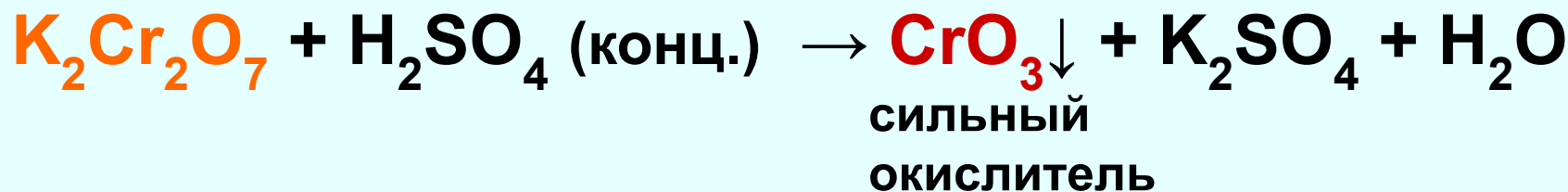
CrO_3 - кислотный оксид - ярко красные кристаллы



хромат калия

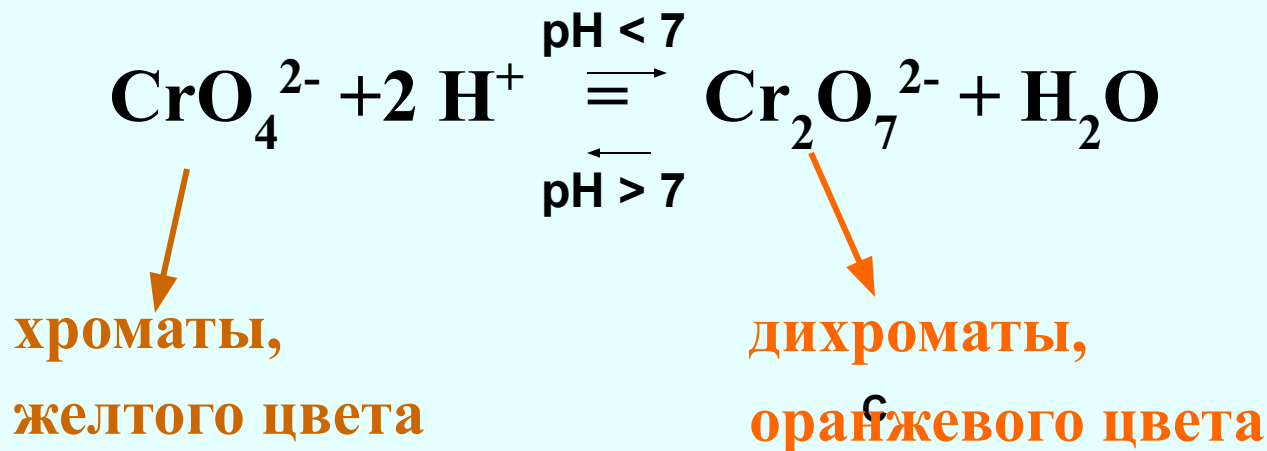
Соединения Cr, Mo, W

+VI



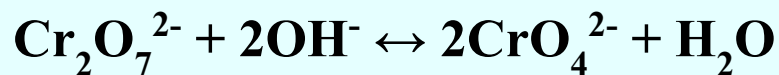
Хорошо р-римы хроматы щелочных металлов и аммония

В кислой среде хроматы переходят в дихроматы:



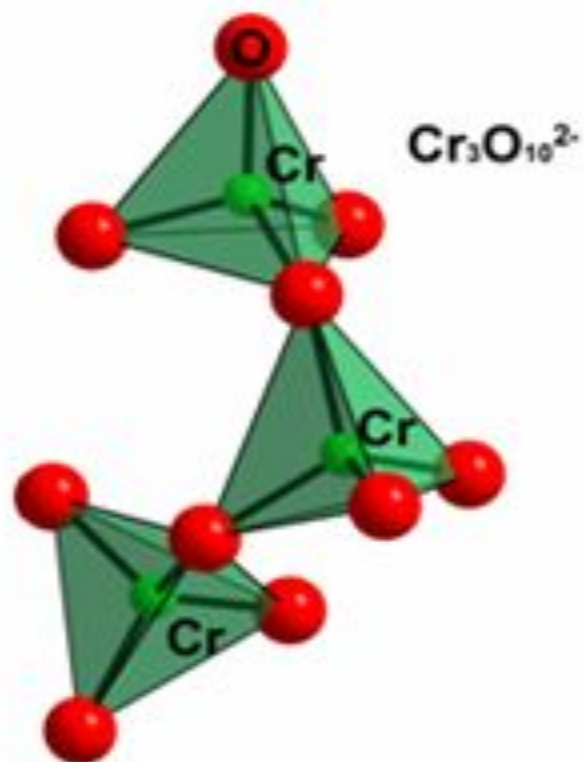
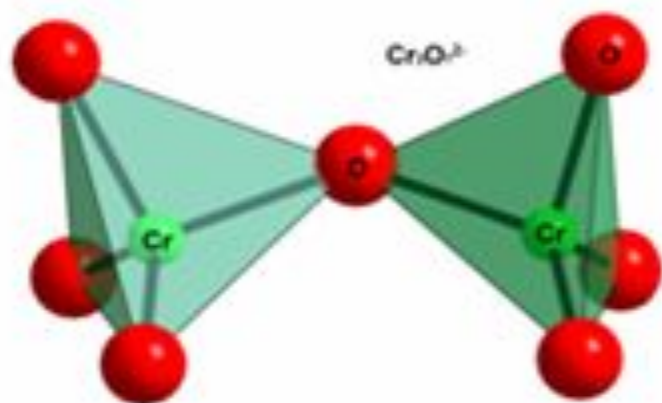
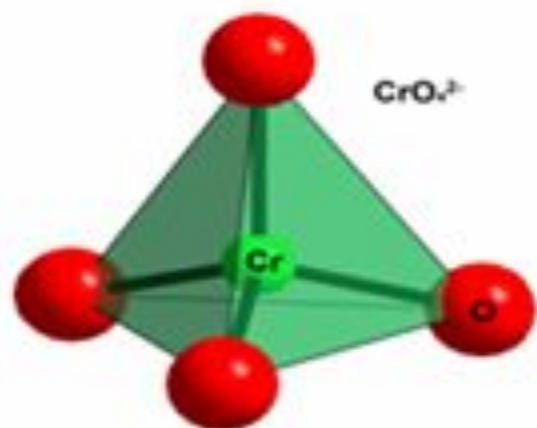
изополисоединения

процесс полимеризации

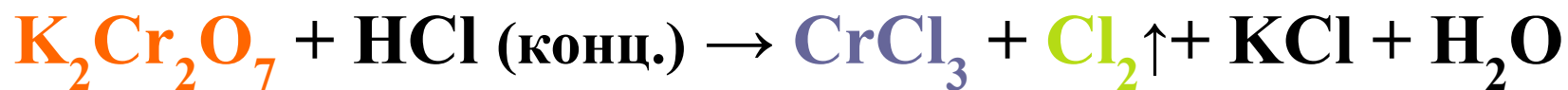
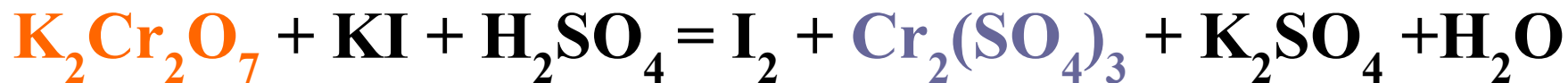


процесс деполимеризации

СТРОЕНИЕ ИЗОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

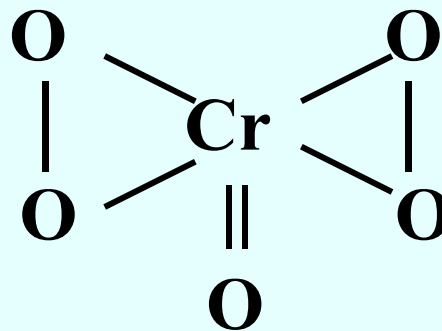
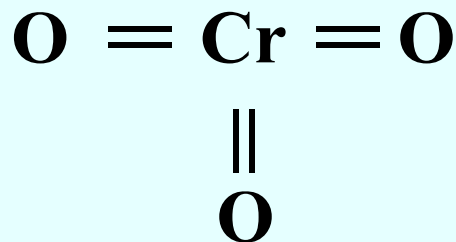
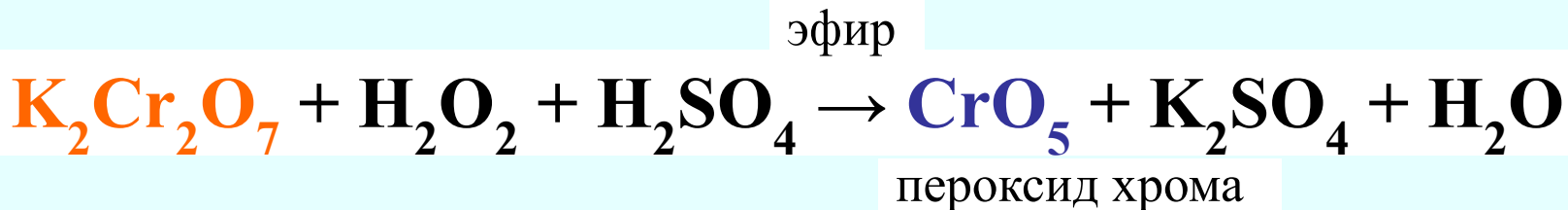


Дихроматы - сильные окислители:

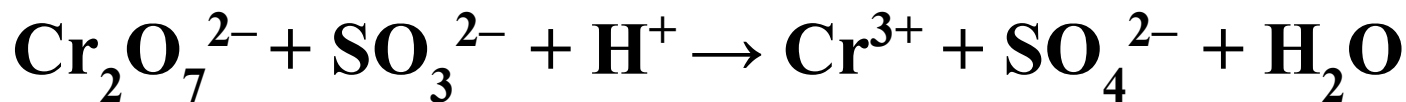


Самостоятельно закончите данное уравнение, подобрав коэффициенты с применением метода полуреакций

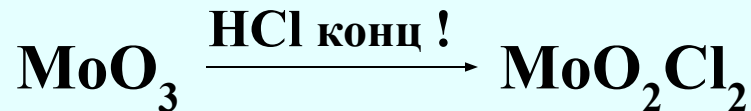
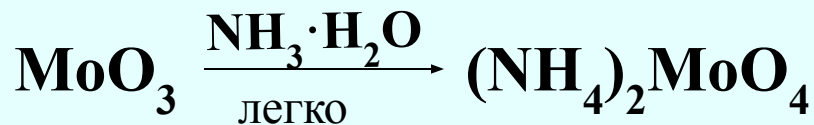
Пероксиды



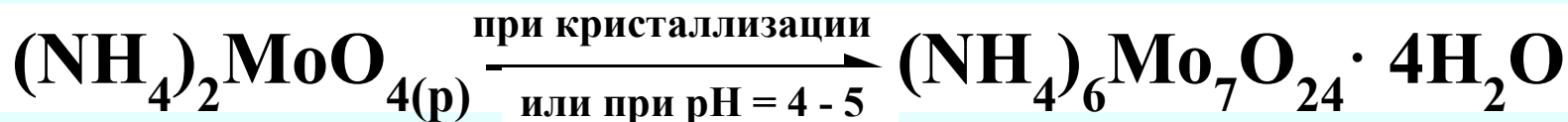
ПДК, мг/л: 0,05 (Cr^{VI}) 0,5 (Cr^{III})



Гальваностоики

+VI**Mo**

MoO_2^{2+} - молибденил-ион

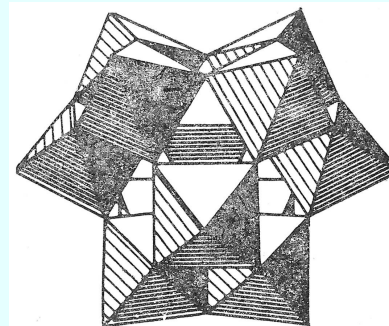


Гептамолибдат или парамолибдат аммония. Состоит из семи октаэдрических фрагментов $[\text{MoO}_6]$

Гетерополисоединение



фосфоромолибдат аммония



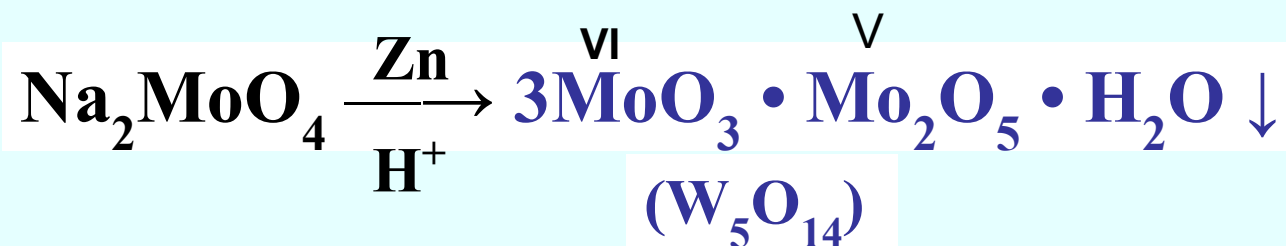
Вольфрам. Изополисоединения.

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



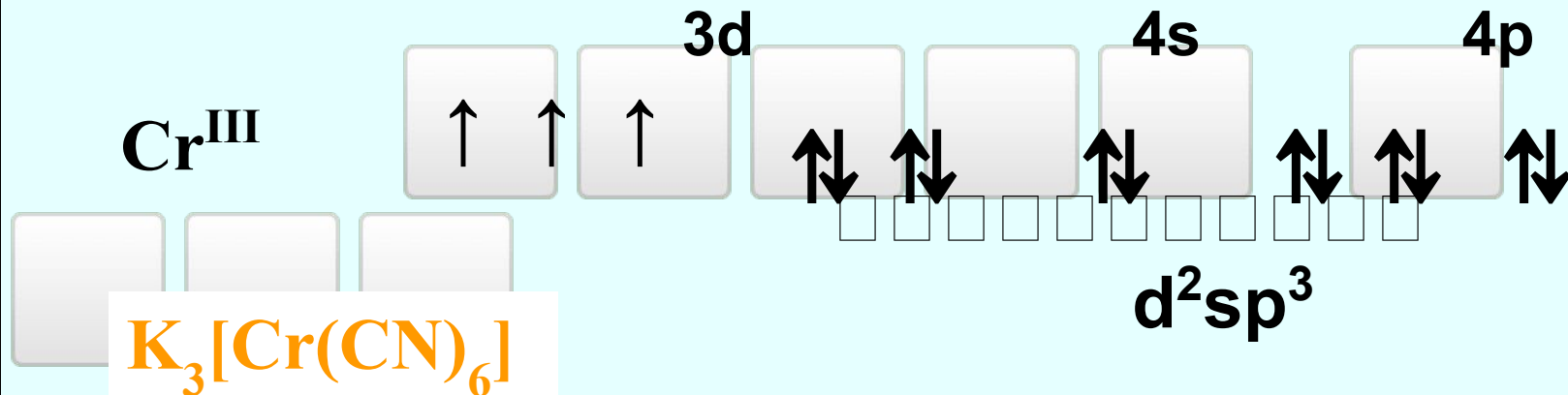
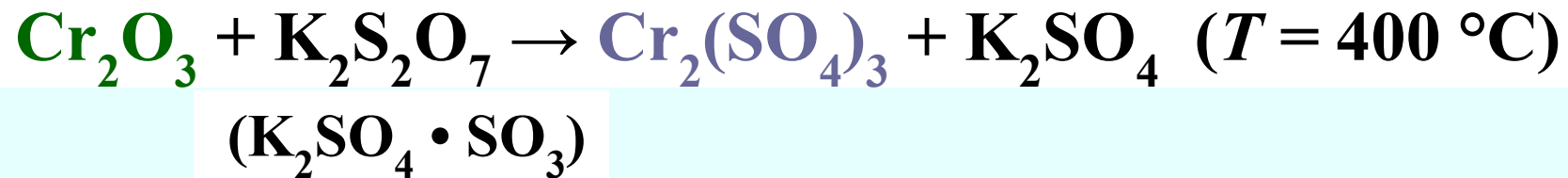
Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, $\text{W}_{24}\text{O}_{70}$ и т.д.

+III

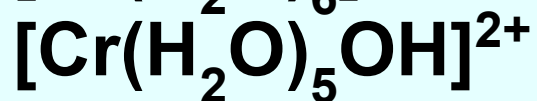
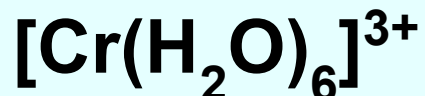


лабораторный способ получения оксида хрома (III)

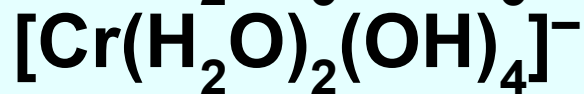
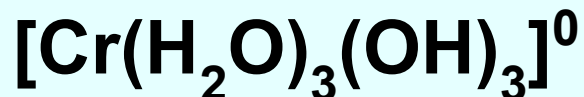
Cr_2O_3 не р-руется в воде, кислотах и щелочах



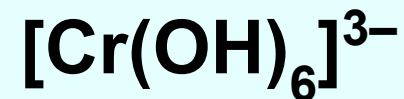
pH



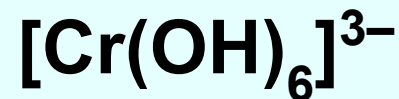
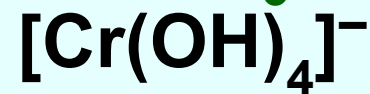
.....



.....



Условно:



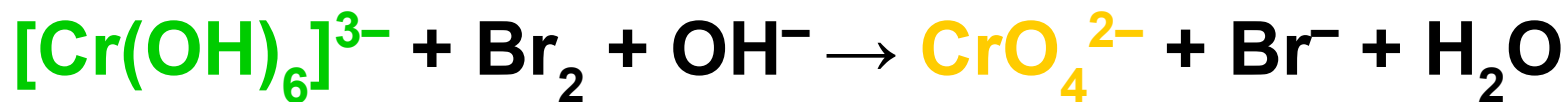
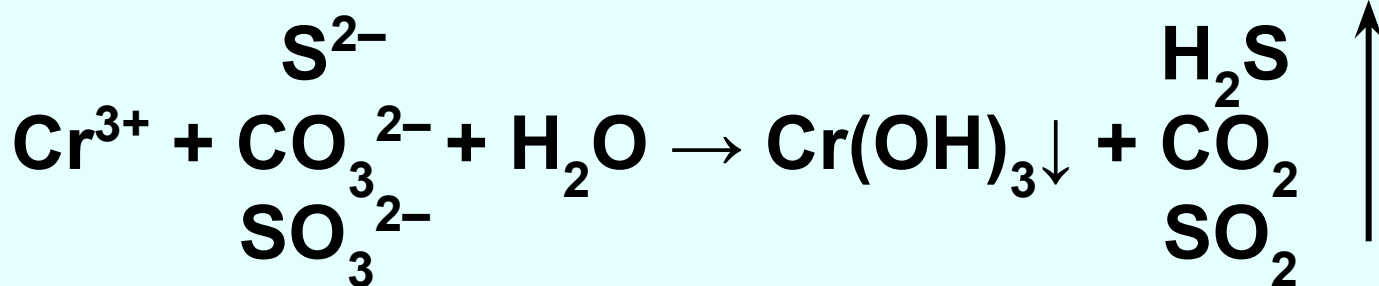
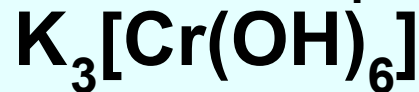
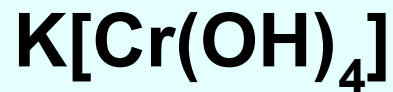
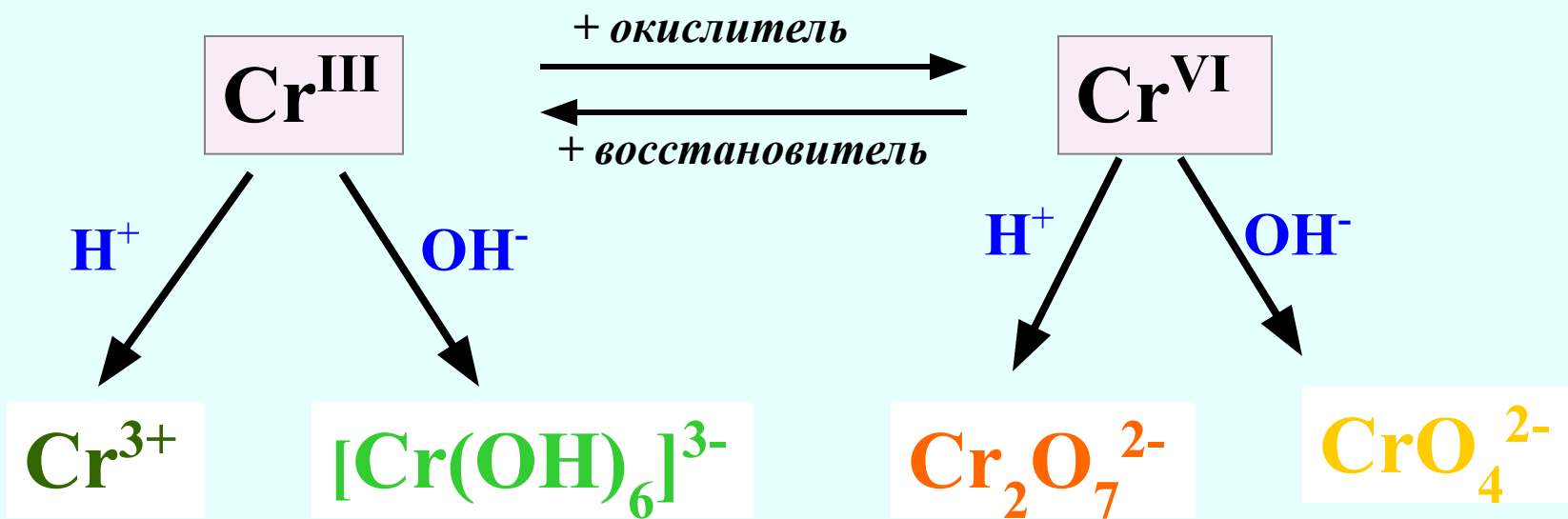
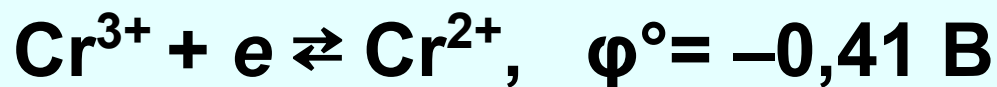
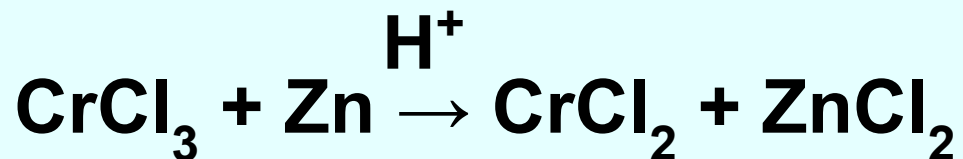
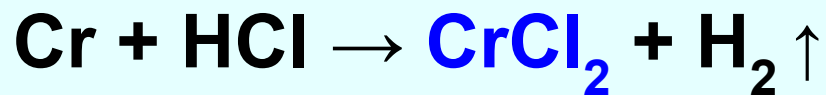


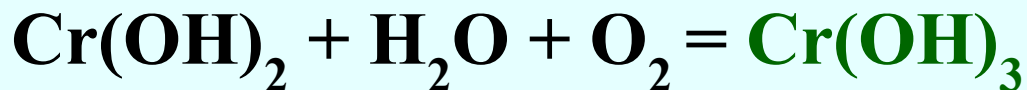
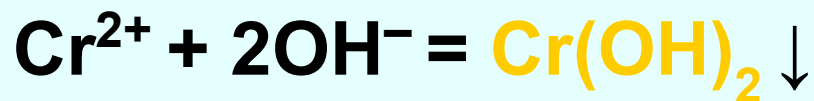
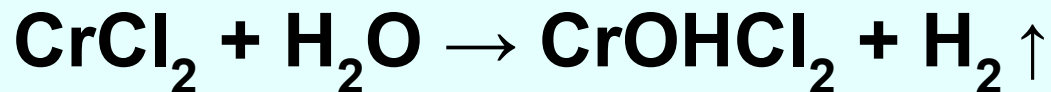
Схема переходов Cr^{III} в Cr^{VI} в различных средах



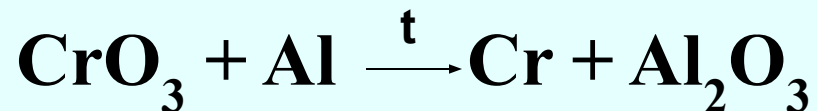
+II



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**.

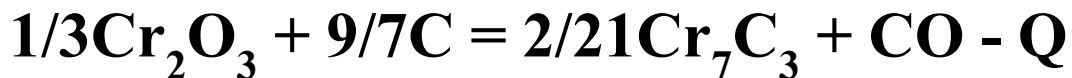
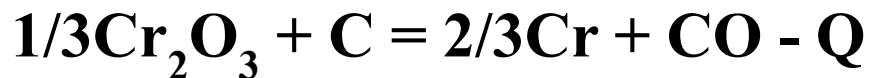
В металлургии для получения легированных сталей более выгодно использовать не чистый металл (Cr), а его сплав с железом, так называемый **феррохром**, поскольку ферросплавы значительно дешевле металлов и имеют более низкую температуру плавления.

Получение феррохрома

Для выплавки феррохрома применяют хромовую руду – **хромистый железняк** ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), в котором содержание Cr_2O_3 доходит до 62 %, остальное - FeO , MgO , Al_2O_3 , 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.

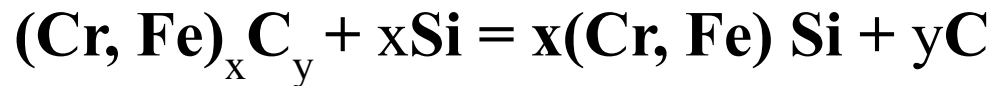
Восстановительные ферросплавные печи представляют собой мощные электродуговые печи сталеплавильного типа. Они работают в непрерывном режиме. Общий вид ферросплавной печи приведен в доп.материалах лекции № 11.

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.

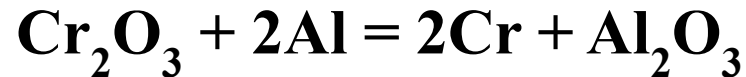
При **силикотермическом** способе хромовую руду восстанавливают кремнием по реакциям:



Одновременно протекают реакции восстановления карбидов хрома и железа:



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



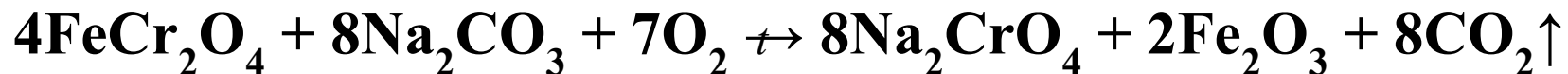
Обезуглероживание продувкой кислородом и вакуумированием ведут в конвертере. Вначале жидкий феррохром продувают кислородом при нормальном давлении, а затем при пониженном давлении (в вакууме).

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.

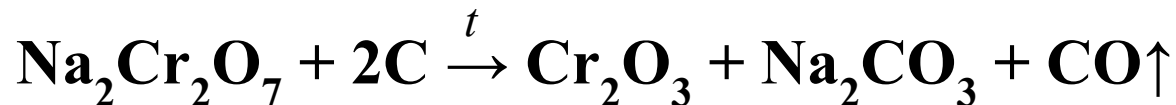
Первая стадия – окислительное плавление хромита в щелочной среде.



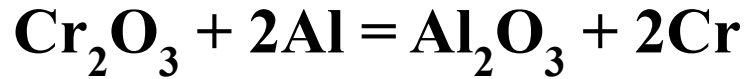
Вторая стадия – растворение полученного спека в кислой среде. При этом происходит перевод хромата в дихромат, а железо в форме частично гидратированного оксида остается в осадке.



Третья стадия – восстановление хрома (VI) до хрома (III) (до Cr_2O_3).



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



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

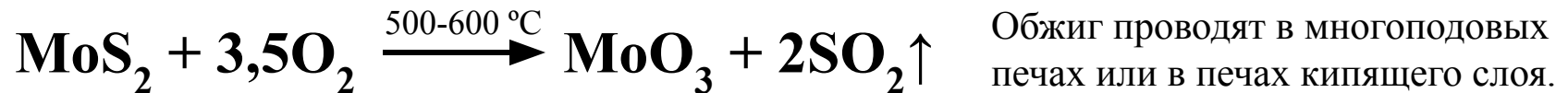
Молибден

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



2. Возгонка триоксида молибдена

Возгонка или испарение MoO_3 осуществляется с целью очистки триоксида молибдена. Температура возгонки – 900-1100 °С. 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 °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

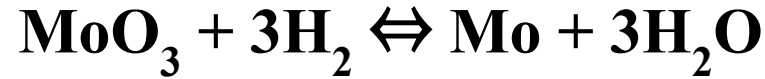
Термолиз молибденовой кислоты протекает при температуре 450-500 °С в барабанных печах непрерывного действия.



MoO₃ - порошок бледно-зеленого цвета

6. Получение порошков молибдена.

Наиболее распространен в промышленной практике способ восстановления 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.