Вольфрам

Молибден

представители VIB группы ПСХЭ

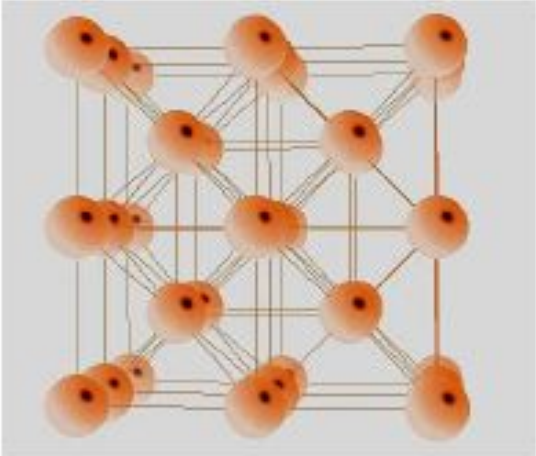
Подгруппа хрома

3	4	5	**6**	7	8	9	10	11	12
Sc	Ti	V	**Cr**	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	**Mo**	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	**W**	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Cr – хром, Mo – молибден, W – вольфрам

Свойства элементов

	Cr	Mo	W
Т.пл., ^oC	1860	2620	3410
Т.кип., ^oC	2680	4630	5700
$\Delta_v H^0$, кДж/моль	348.8	594.1	799.1
d, г/см^3	7.23	10.22	19.30
$E^0(M^{3+}/M^0)$, В	–0.74	–0.20	–0.11



Структурный тип α-Fe

решетка кубическая объемоцентрированная

Химические свойства Mo, W

1. Не растворяются в кислотах-неокислителях

2. Окисляются в кислой среде:

$W + 2HNO_3 + 8HF = H_2[WF_8]$

$Mo + 2HNO_3 + 2HCl = MoO_2Cl_2 + 2NO + 2H_2O$

3. Окисляются в щелочных расплавах

$Mo + 3KNO_3 + 2KOH = K_2MoO_4 + 3KNO_2 + H_2O$

4. Окисляются кислородом при нагревании

$2Mo + 3O_2 = 2MoO_3$ (400 ^oC)

5. Реагируют с галогенами

$Mo + 3F_2 = MoF_6$ $2Mo + 5Cl_2 = 2MoCl_5$

$W + 3Cl_2 = WCl_6$ $2W + 5Br_2 = 2WBr_5$

Получение Mo, W

Редкие элементы: по ~10^{-3} мас. % в земной коре

Минералы: MoS_2 молибденит *сульфид*

$CaWO_4$ шеелит

$(Fe,Mn)WO_4$ вольфрамит

оксиды

$2MoS_2 + 7O_2 = 2MoO_3 + 4SO_2$ обжиг при 600 °C

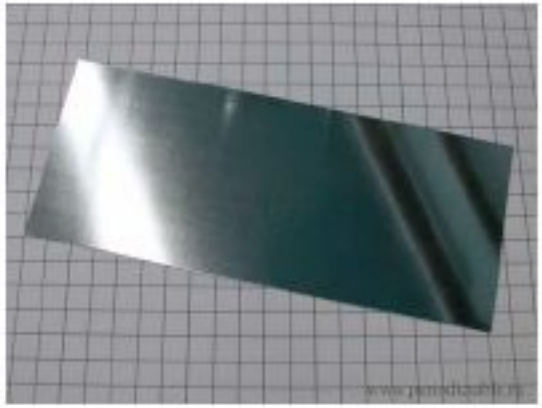
$MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O$ восстановление при 600 °C

$4(Fe,Mn)WO_4 + 4Na_2CO_3 + O_2 = 4Na_2WO_4 + 4CO_2 + 2(Fe,Mn)_2O_3$

$Na_2WO_4 + 2HCl = WO_3 + 2NaCl + H_2O$

$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$

Применение Mo, W



-для производства жаропрочных сплавов

-в радиотехнике и электронике

-в авиапромышленности

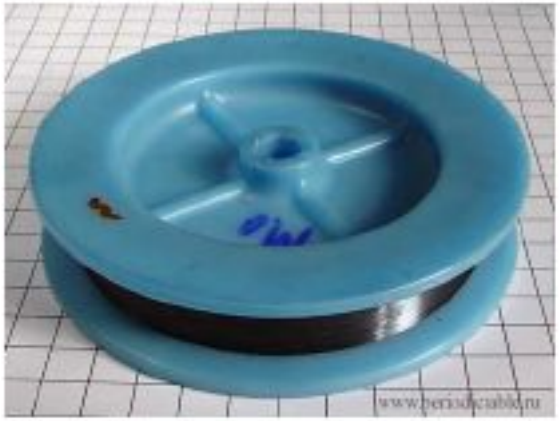
-для производства сверхтвердых сплавов

-в химической промышленности

-для измерения высоких (>2500 К) температур

-MoO_3 в качестве катализатора

-MoS_2 в качестве твердой смазки



Соединения Mo(VI), W(VI)

1. Наиболее устойчивая с.о. для W

2. Триоксиды MoO_3 т.пл. 796 ^oC, WO_3 т.пл. 1472 ^oC

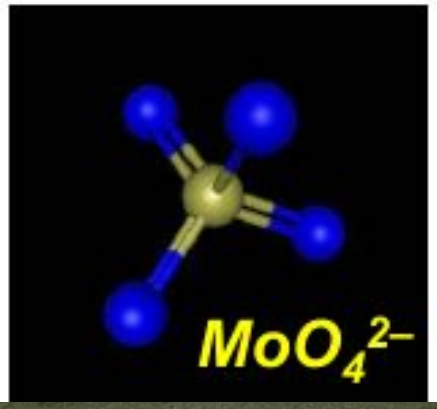
светло-желтые, слоистая структура – октаэдры MO_3
нерастворимы в воде

$MO_3 + 2KOH = K_2MO_4 + H_2O$ M = Mo, W

$K_2MO_4 + 2HCl = H_2MO_4\downarrow + 2KCl$ очень слабые кислоты

$K_2MO_4 + 2HCl$ (конц) $= MO_2Cl_2 + 2H_2O$ pH < 0

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



Соединения Mo(VI), W(VI)

3. Галогениды MX_6

молекулярная структура, гигроскопичны

MoF_6 – бесцветная жидкость
WF_6 – светло-желтая жидкость
WCl_6 – темно-синие кристаллы

$$WCl_6 + 3H_2O = WO_3 + 6HCl$$

4. Пероксиды

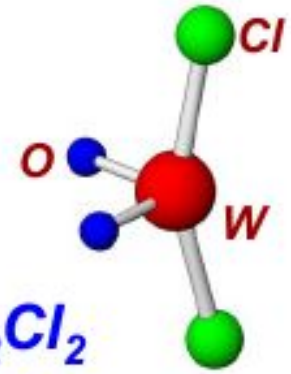
$$MoO_3 + 2KOH + 4H_2O_2 = K_2Mo(O_2)_4 + 5H_2O$$

$K_2Mo(O_2)_4$ красный
$K_2W(O_2)_4$ желтый

Соединения Mo(VI), W(VI)

5. Производные молибденила, вольфрамила

MoO_2^{2+} молибденил, WO_2^{2+} вольфрамил



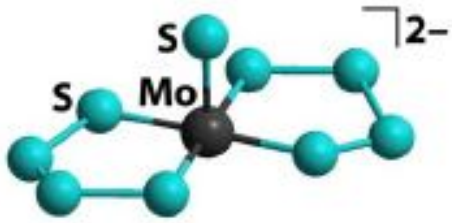
WO_2Cl_2

$$WCl_6 + 2H_2O \xrightarrow{HCl} WO_2Cl_2 + 4HCl$$

$$MoO_3 + 2HCl = MoO_2Cl_2 + H_2O$$

$$MoO_3 + H_2SO_4 = MoO_2(SO_4) + H_2O$$

$$2CsCl + MoO_3 + 2HCl = Cs_2[MoO_2Cl_4] + H_2O$$



14 $[MoS(S_4)_2]^{2-}$

6. Тиосоли

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 21H_2S + 3H_2SO_4 = 7MoS_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$$

$$K_2WO_4 + 4H_2S \xrightarrow{KOH} K_2WS_4 + 4H_2O \qquad (+ HCl \rightarrow WS_3\downarrow)$$

$$Na_2MoO_4 + 4Na_2S_2 + S + 4H_2O = Na_2[MoS(S_4)_2] + 8NaOH$$

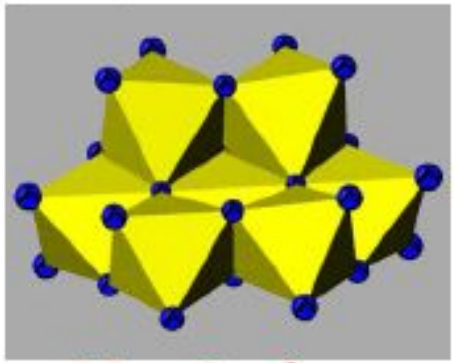
Соединения Mo(VI), W(VI)

7. Полимеризация молибдатов, вольфраматов

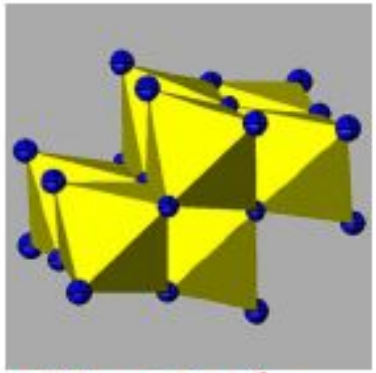
$7MoO_4^{2-} + 8H^+ \Leftrightarrow Mo_7O_{24}^{6-} + 4H_2O$ pH ≈ 7

$8Mo_7O_{24}^{6-} + 20H^+ \Leftrightarrow 7Mo_8O_{26}^{4-} + 10H_2O$ pH ≈ 4

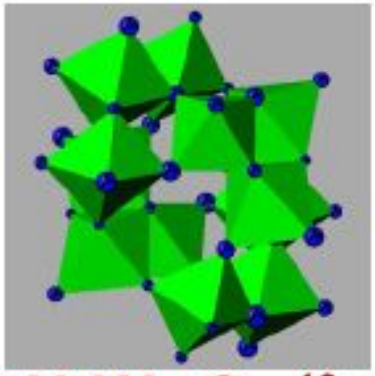
$Mo_8O_{26}^{4-} + 4H^+ + 6H_2O \Leftrightarrow 8H_2MoO_4\downarrow$ pH ≈ 1



$Mo_7O_{24}^{6-}$



$Mo_8O_{26}^{4-}$



$H_2W_{12}O_{42}^{10-}$

$12WO_4^{2-} + 14H^+ \Leftrightarrow H_2W_{12}O_{42}^{10-} + 6H_2O$ pH ≈ 6

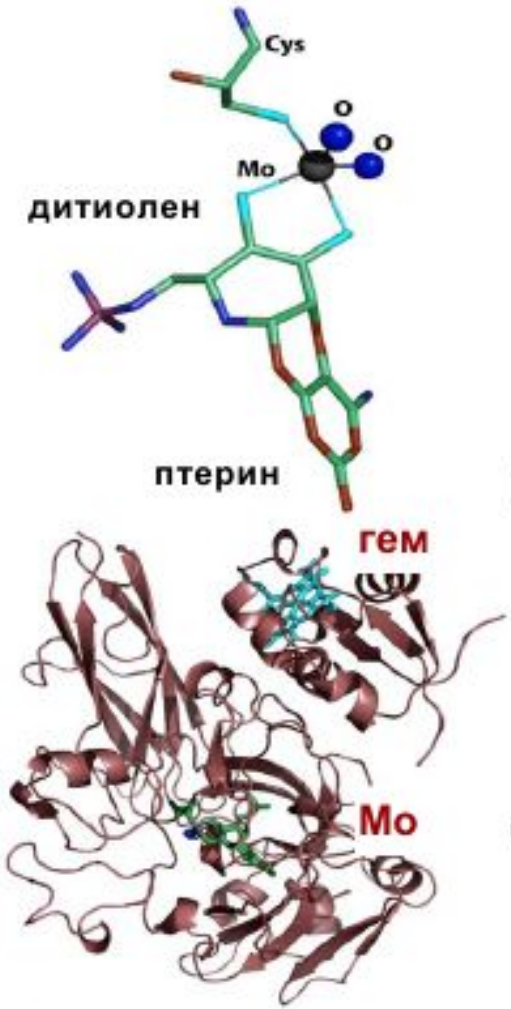
$H_2W_{12}O_{42}^{10-} + 4H^+ \Leftrightarrow H_2W_{12}O_{40}^{6-} + 2H_2O$ pH ≈ 3

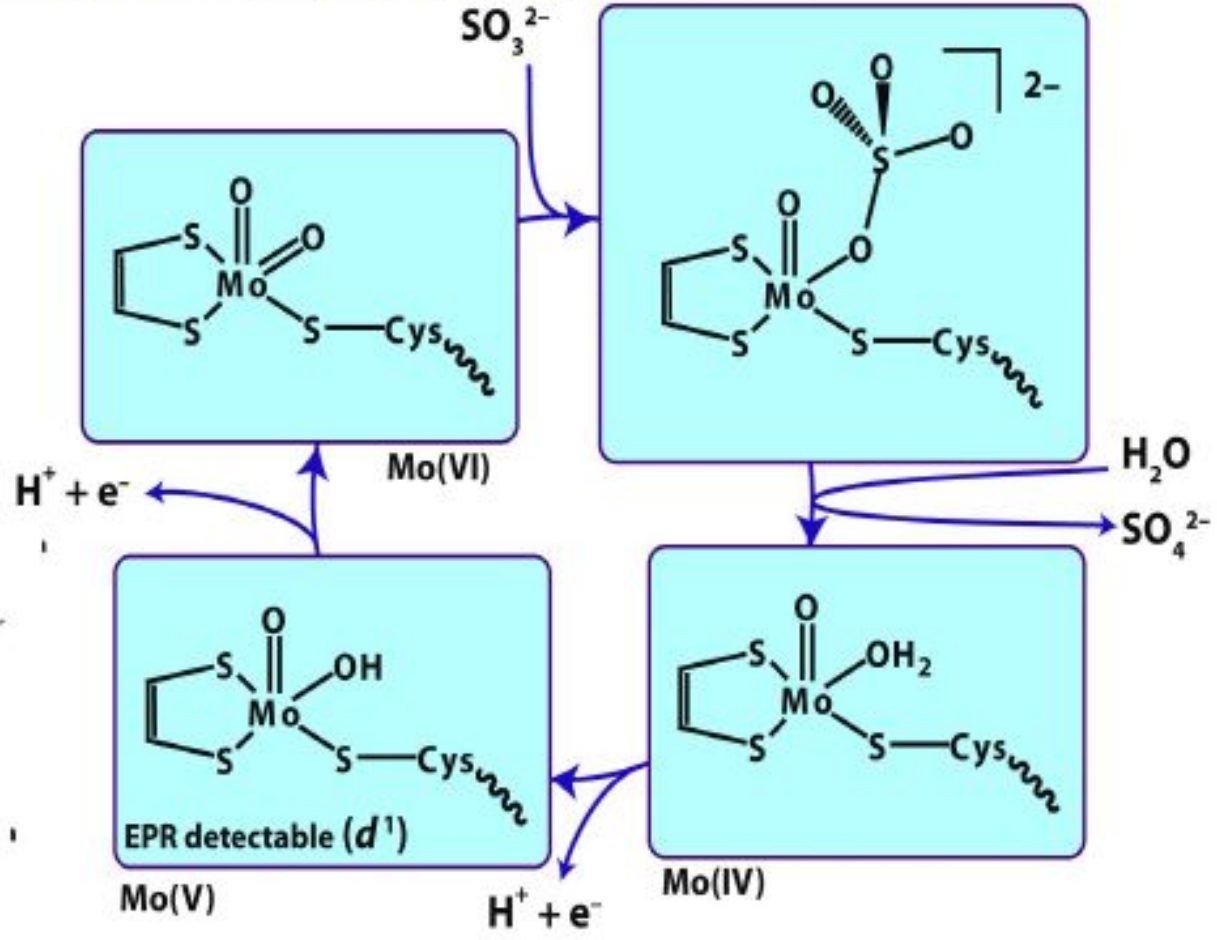
$5H_2W_{12}O_{40}^{6-} + 6H^+ \Leftrightarrow 6W_{10}O_{32}^{4-} + 8H_2O$ pH ≈ 2

$W_{10}O_{32}^{4-} + 4H^+ + 8H_2O \Leftrightarrow 10H_2WO_4\downarrow$ pH ≈ 1

Биологическая роль Mo, W

1. Mo: катализ переноса кислорода воды для окисления сульфитов, арсенитов, альдегидов, CO





Сульфитоксидаза

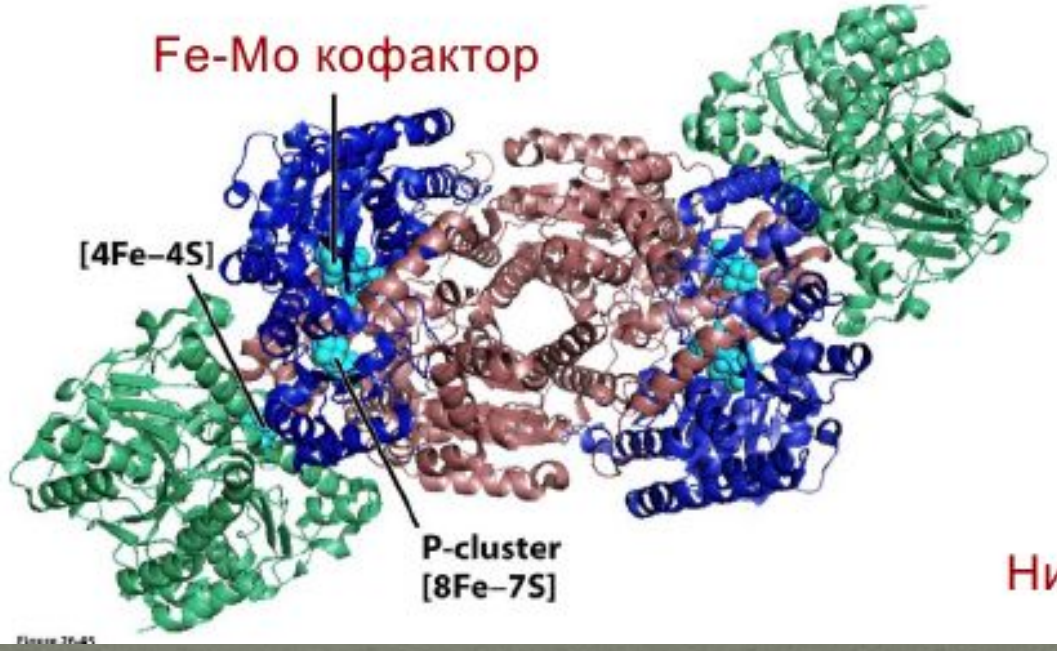
Биологическая роль Mo, W

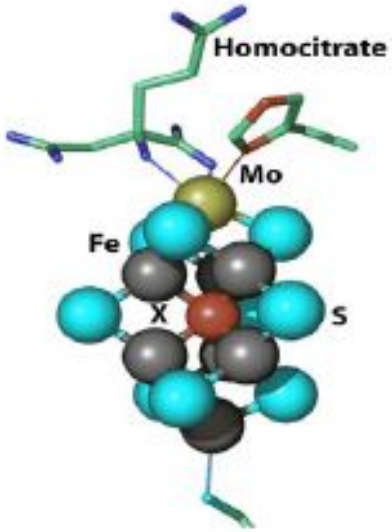
2. Mo: катализ переноса кислорода при восстановлении нитратов

$$E^0(NO_3^-/NO_2^-) = +0.40 \text{ В при pH} = 7$$

3. Mo: в составе нитрогеназы для фиксации азота

4. W: катализ образования связи C–H при нефотосинтезном поглощении CO_2 простейшими организмами





Нитрогеназа Fe-Mo