

№ 13 дәріс

VI - В топша элементтері

Дәрістің жоспары:

1. VIB – топша элементтеріне жалпы сипаттама.
2. Хром, молибден, вольфрам, сиборгий және олардың қосылыстарының таралуы, алынуы, физикалық және химиялық қасиеттері

VIB – топша элементтері. Жалпы сипаттама. Период жүйесінің VIB – топшасына хром, молибден, вольфрам, сиборгий (резрфордий) ауыспалы элементтер жатады. Олардың электрондық конфигурациясы хром мен молибденде $(n-1) d^5 ns^1$ болып аяқталады, ал вольфрам мен сиборгиде элементтерінде $(n-1) f^{14} d^4 ns^2$ болады.

Химиялық реакцияға кіріскенде бұл элементтер байланыс түзу үшін сыртқы s – электрондарымен қатар, ішкі d – электрондарды да жұмсайды. Ең жоғары тотығу дәрежелерін топ нөміріне тең, яғни +6 болады. Алайда, хром +2,+3 тотығу дәрежесін көрсете алады.

1- кестеден бұл элементтердің атом радиус шамалары (Mo, W) жақын екені көрініп тұр. Ол – лантаноидтық сығымдалу әсері. Соған орай молибден мен вольфрамның қасиеттері ұқсас.

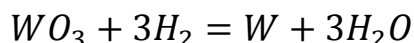
1 - кесте. VIB – топша элементтерінің қасиеттері

Қасиеттері	Cr	Mo	W	Sb
Рет нөмірі	24	42	74	106
Салыстырмалы атомдық масса, а.м.б.	52,01	95,05	183,92	269
Валенттілік электрондар	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$4f^{14} 5d^4 6s^2$	$5f^{14} 6d^4 7s^2$
Атом радиусы, нм	0,127	0,137	0,140	0,132
Салыстырмалы электртерістігі	1,52	1,30	1,40	-
Балқу температурасы, t^0 , C	1890	2620	3380	-
Стандарт электродтық потенциалы В.	1,15	-0,20	-0,05	-

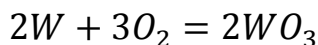
Хром, молибден, вольфрам элементтері жақсы комплекс түзушілер. Комплекс қосылыстарында олар 4 және 6 координациялық сан көрсетеді. Хром элементінің маңызы үлкен. Оны жеке қарастырған жөн. Молибден мен вольфрамға шолу жасап өтейік.

Табиғатта таралуы және алынуы. Молибден, вольфрам табиғатта сирек тараған. Жалпы салмағы жағынан жер бетінде молибден $3 \cdot 10^{-4}\%$, вольфрам $6 \cdot 10^{-4}\%$. Олар темір, марганец, қорғасын кендері құрамына кіреді.

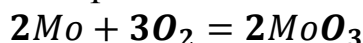
Олардың маңызды кендеріне мына минералдар жатады: молибденит MoS_2 , вульфенит $PbMoO_4$, шеелит $CaWO_4$; вольфрамит $(Fe, Mn)WO_4$. Бұл кендерден вольфрам мен молибденнің темірмен қорытпаларын – ферромолибден, ферровольфрам алады. Таза металдарды сутегімен тотықсыздандырып алады.



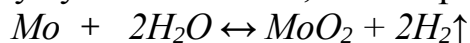
Қасиеттері. Вольфрам мен молибден - қатты, балқу температуралары өте жоғары (13-кесте) металдар. Химиялық тұрғыдан олар - тотықсыздандырғыштар. Жоғары температурада (500-600°) вольфрам мен молибден оттегімен әрекеттесіп оксид түзеді:



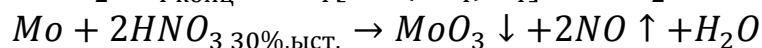
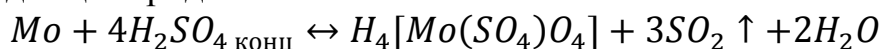
Молибден ауада жәй температурада тотықпайды, 600°С температурадан жоғары металл тотығып, молибден оксиді түзіледі MoO_3 . Таза оттеkte молибден 500°-600°С температурада жанып кетеді. 700°С температурада суының буымен тотығып, MoO_2 түзіледі:



700°С температурада су буымен тотығып, MoO_2 түзіледі:

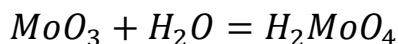


Қышқылдардың әсеріне молиден вольфрамға қарағанда тұрақсыздау: 110°С температурада молибден сұйытылған азот қышқылында тез коррозияланады, концентрлі азот қышқылы басқа күшті тотықтырғыштарға ұқсас молибденді пассивтендіреді. Молибден патша сұйығында, фтор және азот қышқылдарының қоспаларында және азот пен күкірт қышқылдарының қоспаларында оңай ериді.

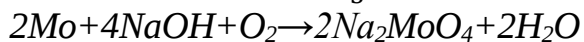
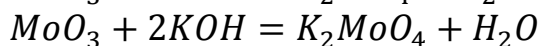
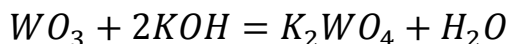


Бұл металдарға галогендер әртүрлі әсер етеді. Фтор қалыпты температурада оларды тотықтырады, ал хлор тек қыздырған кезде әсер етеді де, гексагалидтер түзеді ($W\Gamma_6, Mo\Gamma_6$). Сутегі бұл элементтермен қосылыс түзбейді, тек сол металдарда ериді.

Молибден мен вольфрамның қосылыстарынан төрт және алты валентті оксидтері тұрақты (WO_2, MoO_2, WO_3, MoO_3). Молибден (VI) оксиді аздап суда еріп, ерімталдығы нашар молибден қышқылын түзеді:



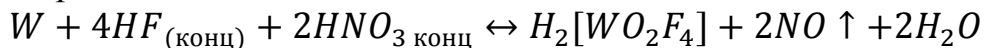
Вольфрам (VI), молибден (VI) оксидтері - қышқылдық оксидтер, олар сілтілермен әрекеттесіп тұз түзеді.



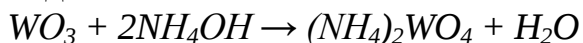
Түзілген вольфрам қышқылының тұздары – вольфраматтар, ал молибден қышқылының тұздары – молибдаттар деп аталады.

Сонымен қатар вольфрам мен молибденнің ниридтері (MoN , Mo_2N , WN , W_2N) және карбидтері (MoC , Mo_2C , WC , W_2C) белгілі.

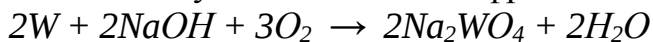
Қышқылдар вольфрамға әсер етпейді. Концентрлі азот қышқылы және патша сұйығы вольфрамның бетін тотықтырады, ал фтор және азот қышқылдарының қоспасында вольфрам ериді.



Қышқылдар вольфрамға әсер етпейді. Концентрлі азот қышқылы және патша сұйығы вольфрамның бетін тотықтырады, ал фтор және азот қышқылдарының қоспасында вольфрам ериді. Вольфрам сонымен қатар қаныққан қымыздық қышқылдың ерітіндісінде сутек пероксиді (30%-тік ерітіндісі) қатынасында ериді, бұл жағдайда вольфрамның қымыздық қышқылымен комплексті қосылысы түзіледі. Сілтілердің ерітіндісі вольфрамға әсер етпейді, бірақ тотықтырғыш қосқанда, мысалы, сутек пероксиді немесе аммонийдің пероксосульфаты, вольфрам аммиактың ерітіндісінде ериді, себебі тотықтырғыш қосқанда жақсы еритін вольфрамның оксиді түзіледі:



Сілтілердің балқымасында ауа қатысында вольфрам жай ериді:

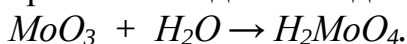


Тотықтырғыштардың қатынасында вольфрам сілтілермен немесе содамен жақсы балқиды, бұл жағдайда вольфрамды қышқылдың тұздары түзіледі.

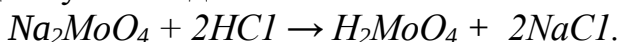
MoO_3 – тің балқу температурасы 795°C , қайнау температурасы 1151°C .

Суда молибден оксиді аздап ериді. Әдебиетте ерігіштік туралы әр түрлі мағлұматтар бар 0,4г/л, 1,07г/л, 2 г/л. Ыстық суда (79°C) молиден оксидінің ерігіштігі 21,06 г/л.

Молибден оксиді сумен әрекеттескенде молибден қышқылы түзіледі:



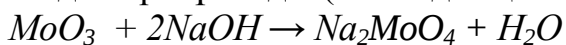
Сонымен қатар молибден қышқылын молибдаттардың ерітіндісіне қышқылдарды қосқанда алуға болады:



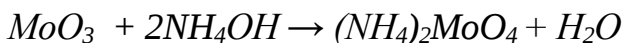
Молибден қышқылы екі гидрат түзеді: дигидрат $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ немесе $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, сары түсті және моногидрат $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ немесе H_2MoO_4 ақ түсті. Қыздырғанда (60°C) дигидрат моногидратқа ауысады, $115-130^\circ\text{C}$ температурада қыздырғанда моногидрат ангидридке алмасады:



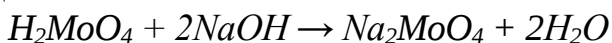
Молибден қышқылы және молибден оксиді амфотерлі қасиеттер көрсетеді (вольфрамнан айырмашылығы), сілтілер мен әрекеттескенде молибдаттар түзіледі (молибден қылының тұздары):

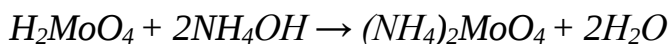


Натрий молибдаты

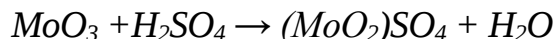


Аммоний молибдаты

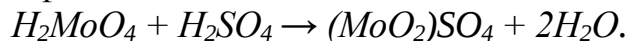




Олар сондай-ақ минералды қышқылдарда да ериді, бұл оның вольфрам қосылыстарынан айырмашылығы; осы айырмашылықты тәжірибеде пайдаланады:

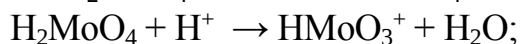
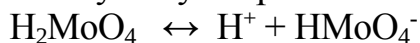


Молибдениль сульфаты



Молибден қышқылы амфотерлі қасиетіне байланысты сілтілі және бейтарап ерітінділерде MoO_4^{2-} - молибдат анион, әлсіз қышқылды ерітінділерде $Mo_2O_7^{2-}$ - парамолибдат анион, ал күшті ерітінділерде MoO_2^{2+} - молибдениль катион түрінде өмір сүреді.

Молибден қышқылы және молибден (VI) иондарының ерітіндідегі күйі туралы бірнеше пікір бар. Екі мысал келтірейік. Ю.В.Морачевский және Л.И.Лебедева осындай қорытындыға келді: ерітіндіде бірдей молибденнің (VI) катиондық және аниондық түрлері өмір сүреді. Олардың арасында сутек иондарының қатысуымен әрекеттесу болуы мүмкін:



К.Б.Яцимирский және И.И.Алексеева осындай пікірге келді: молибден қышқылының концентрациясы 10^{-4} М сапасынан төменірек болса, әлсіз қышқылды ерітінділерде ол жай молекула түрінде өмір сүре алады, ал жоғары концентрацияда молибден қышқылының полимерленуі басталады. Полимерлену рН-қа байланысты: қышқылды ерітінділерде (рН<4) гомонуклеарды комплекстер түзіледі - $(H_2MoO_4)_n$ рН 4-6 аралығында - $(H_2MoO_4)_{n-1}(MoO_4)^{(n+1)-}$ қосылыстар түзіледі, рН>6,5 болғанда полимерлену жоқ.

Техникалық молибден оксиді молибдентті $NMoS_2$ (табиғаттағы молибденнің минералы) күйдіру арқылы алынады:

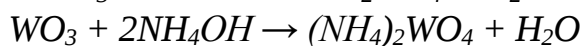
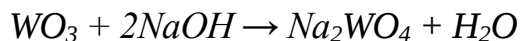


Таза молибден (вольфрам) оксиді техникалық оксидінен (ұшқыш қасиеттерін пайдаланып) және аммоний молибдатынан күйдіру арқылы алынады:



Вольфрам оксиді немесе вольфрам ангидриді WO_3 – сары ұнтақ зат, қыздырғанда сарғыш-қызыл түске айналады. Бу қысымы $1357^\circ C$ температурада бір атмосфераға тең, бірақ вольфрам оксидінің ұшуы төменгі температурада басталады. Сондықтан вольфрам оксидін вольфрам қышқылынан алып күйдіргенде температура $800-850^\circ C$ аспау керек.

Вольфрам оксиді суда және қышқылдарда ерімейді, бірақ кейбір әдебиеттерде оның суда ерігіштігі 0,02г/л деп көрсетілген. Өте концентрлі тұз қышқылында WO_3 коллоидты ерітінділер береді. Сілтілерде және аммиакта жақсы ериді:



Көміртек және сутектің қатысында қыздырса вольфрам оксиді тотықсызданып, карбит немесе таза метал түзеді. Тотықсыздану процесі жүргенде алдымен бірнеше төменгі оксидтер түзіледі (400-700°C).

WO₃ – Вольфрам қышқылының ангидридi, бiрақ тура әдiспен – суда ерiтiп алуға болмайды (WO₃ суда ерiмейдi). Алу жағдайына байланысты әр түрлi фольфрам қышқылдары түзiледi:

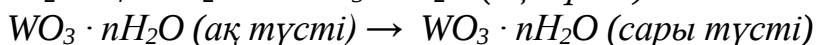
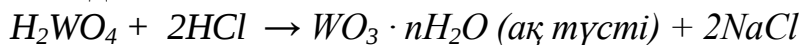
1) Нормальдiк вольфрам қышқылы H₂WO₄ немесе WO₃ · xH₂O ,бұл қышқыл вольфраматтар күштi қышылдармен әрекеттескенде түзiледi:



H₂WO₄ – сары түстi кристалды зат, күйдiргенде су бөлiнiп вольфрам оксидi түзiледi:

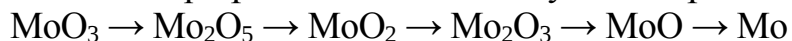


3) WO₃ · nH₂O– ақ аморфты тұрақсыз модификациясы. Бұл қышқыл вольфраматтардан гидролиздеу арықылы немесе сұйытылған қышқылдары қосқанда, ақ түстi тұнба түрiнде бөлiнедi, қыздырғанда сары түстi модификацияға айналады:



4) Суда еритiн метафольфрам қышқылы 4WO₃ · H₂O бұл қышқылдың изополиқышқылдары қатынасы бар деп қарастыруға болады. Изополиқышқылдардың жалпы формуласы – уЭО₃ · xH₂O (y>x). Вольфрам қышқылдары сәйкес тұздар түзедi – нормальды вольфраматтар (Me₂WO₄) және метавольфраматтар (Me₂O·4WO₃). Сонымен қатар белгiлi тұрақты паравольфраматтар(5Me₂O·12WO₃) – паравольфрам қышқылдың тұздары, бұл қышқыл таза түрiнде белгiсiз. Технологияда және анализде ең маңыздысы нормальды вольфраматтар және паравольфраматтар болып табылады.

Молибден оксидiн МоО₃ сутекпен тотықсыздандырғанда молибденнiң төменгi валенттiлiгiне сәйкес оксидтер түзiледi.Тотықсыздану сызбанұсқасы мынадай:



Глемзердiң жұмыстарында алты және бес валенттi молибденнiң арасында бiрнеше оксидтердiң түзiлуi көрсетiлген: Мо₄О₁₁ Мо₈О₂₃, Мо₉О₂₆.

Басқа жұмыстарда — молибден оксидiнiң сутекпен тотықсыздануы төрт сатылы өтетiнi туралы (360-690°C) айтылған:



Молибденнiң диоксидi МоО₂ - қара-қоңыр-күлгiн түстi, суда және сiлтiлерде ерiмейдi. Сiлтiлi қасиеттерi болғандықтан жай ғана минералды қышқылдарда еридi, әсiресе күкiрт қышқылында жақсы еридi. Молибдат ерiтiндiсiнен сiрке немесе әлсiз күкiрттi қышқыл ортада электролиз өткiзгенде МоО₂ катодта қара түстi тұнба түрiнде бөлiнедi.

Молибдат ерiтiндiсiнде тотықсыздандырғыштардың әсерiнен "көк тотық" немесе "молибден көгi" деп аталатын молибденнiң бес валенттi оксидi түзiледi.

Бұл реакция өте сезімтал (сезімталдығы вольфрамға тән реакциядан да артық), сондықтан аналитикалық химияда молибденді анықтағанда қолданылады.

$\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ жұптың тотығу-тотықсыздану потенциалы +0,5В тең, сондықтан тотықсыздандырғыш ретінде екі валентті қалайы немесе үш валентті титанның ерітінділерін қолдануға болады (олармен салыстырғанда $E^\circ \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ және $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ терістеу). Сонымен қатар әр түрлі потенциалдары теріс металдарды - қалайы, висмут, қорғасын, кадмий, мырыш және әрбір органикалық қосылыстарды, мысалы глюкозаны пайдалануға болады.

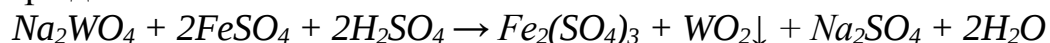
Вольфрамның төменгі оксидтеріне "көк тотық" деп аталатын қосылыстары жатады. Көк тотықтың формуласы W_2O_5 , бірақ оның құрамы күрделілеу. WO_3 және WO_2 арасында $\text{WO}_{2.72}$ немесе $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ және $\text{WO}_{2.9}$ немесе $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ оксидтер түзіледі деп саналады.

Көк тотықты кейде вольфрамо-вольфраматтар $(\text{WO}_2)_2\text{WO}_4$ (вольфрам қышқылының вольфрам тұзы) деп қарастырады. Катионның рөлінде вольфрамил ион - WO_2^+ .

Көк тотықтар вольфраматтар ерітіндісіне немесе вольфрамның құрғақ қосылыстарына әр түрлі тотықсыздандырғыштарды қосқанда түзіледі. $\text{W}^{\text{VI}}/\text{W}^{\text{V}}$ жұптың тотығу-тотықсыздану потенциалы +0,26В.

Алты валентті вольфрамды тотықсыздандыру үшін қалайы хлориді, фосфоритті қышқыл, хром (II), титан (III) ерітінділерін және металдарды: мырыш, қалайы, қорғасын, темір, алюминий және әр түрлі амальгамаларды қолдануға болады.

Тотықсыздандырғыштарға байланысты алты валентті вольфрамды бес-, төрт- және үш- валентті күйіне тотықсыздандыруға болады. Натрий вольфраматы ерітіндісіне темір (II) сульфатының ерітіндісін қосқанда, вольфрам (VI) вольфрам (IV)-ге дейін тотықсызданып, тұнбаға қоңыр түсті вольфрам диоксиді түседі:

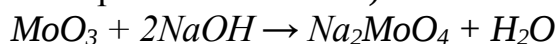


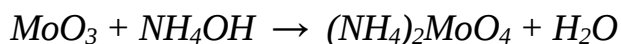
Вольфрамның диоксиді суда ерімейді. Ол ауада қыздырғанда оңай тотығып, WO_3 түзіледі.

Вольфрам диоксиді вольфрам металын WO_3 -ге дейін тотықтырғандағы аралық өнімі немесе керісінше WO_3 -ті сутекпен металға дейін тотықсыздандырғанда түзіледі. Вольфрам диоксиді әлсіз негіз қасиет көрсетеді. Күкірт қышқылында еріткенде қызыл түсті тұз түзіледі $\text{W}(\text{SO}_4)_2$. Ауада сілтілермен әрекеттескенде вольфрам диоксиді WO_3 -ке дейін тотығып, сілтілерде еріп, вольфраматтар түзеді.

Молибдаттар және вольфраматтар

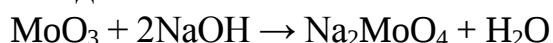
Молибден оксиді MoO_3 сілтілердің ерітінділерінде немесе аммиакта еріп, молибден қышқылының тұздарын - молибдаттарды түзеді. Сілтілердің немесе аммиактың артық мөлшерінде жай (нормальдік) молибдаттар түзіледі, жалпы формуласы Me_2MoO_4 (Me — бір валентті катион):





Сілті және молибден оксидінің арасында қатынасы төмендеген сайын тұздардың құрамы күрделеніп, жалпы формуласы $x\text{Me}_2\text{O}y\text{MoO}_3$ ($y > x$) тұздар түзіледі. Осы қосылыстар — изополиқышқылдардың тұздары деп саналады, оларды комплексті қосылыстар деп қарастыруға болады. Изополимолибдаттар арасында ең белгілі: димолибдаттар $\text{Me}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, парамолибдаттар $3\text{Me}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, немесе $5\text{Me}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, метамолибдаттар $\text{Me}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ немесе $\text{Me}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 10-молибдаттар (Me_2O -ның бір молекуласына MoO_3 -тің 10 молекуласы дәл) және 16-молибдаттар және т.б. Тәжірибеде нормальды молибдаттар және парамолибдаттар, соның ішінде аммоний парамолибдаты пайдаланылады.

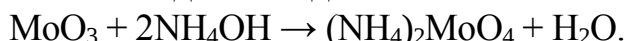
Натрий молибдатын K_2MoO_4 молибден оксидін натрий гидроксиді ерітіндісінде ерітіп алуға болады:



Нормальды натрий молибдаты ақ түсті, екі түрлі зат. Біріншісінің құрамында екі молекула су бар - $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, екіншісі - сусыз Na_2MoO_4 . Сусыз натрий молибдаты 687°C температурада балқиды, судағы молибдаттың ерігіштігі келесі: 0°C температурада - 44,3г/100г суда, 100°C температурада - 83,8г ериді. Дигидраттың ерігіштігі көбірек: 20°C температурада 86г/100г суда, 100°C температурада - 118 г.

В.И. Спицын және И.М. Кулешов сілті металдардың изополимолибдаттарын толық зерттеді, соның ішінде термиялық анализбен калий, рубидий, цезий молибдаттарын зерттеді. Изополимолибдаттарды $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ температурада қыздырғанда олар тұздардың ажыратылуы MoO_3 мөлшеріне байланысты екенін дәлелдеді. Мысалы, үшмолибдат (құрамында үш молекула MoO_3) ажыратылмай ұшып кетеді, тетрамолибдаттар ажыратылғанда тек қана MoO_3 ұшып кетіп, соның нәтижесінде қарапайым молибдаттарға айналады.

Аммоний молибдаты $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ концентрлі аммиактың ерітіндісі молибден оксидімен әрекеттескенде алынады:

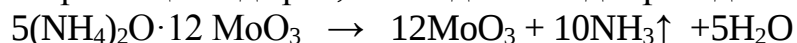


Аммоний молибдаты ерітіндісінен аммоний парамолибдатының кристалдары $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ бөлінеді, егер аммиактың және молибден оксидінің арасында қатынасы 1:1 аздау болса, ерітінділерді буландырғанда немесе жайлап бейтараптандырғанда осы жағдайға жетуге болады.

Нормальды аммоний молибдаты үй температурасында жарым-жартылай аммиакты бөліп шығарады, 90°C температурадан жоғары болса — су бөлінеді, ал 150°C температурадан жоғары болса — тұз толық ыдырап, молибден оксиді MoO_3 түзіледі:

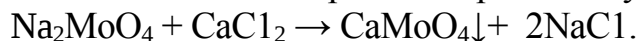


Парамолибдаттан үй температурасында аммиак бөлінбейді, ал 150°C температурадан жоғары - оңай ыдырап, молибден оксиді түзіледі:



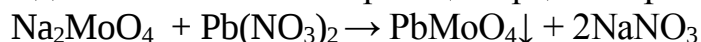
Аммоний парамолибдаты — молибденнің ең маңызды тұзы және молибденнің шикізаттарды өңдегендегі аралық өнімі.

Кальций молибдатын CaMoO_4 мына реакция арқылы алуға болады:



Кальций молибдаты – ақ түсті кристалды зат, суда ерімейді ($\text{ЕК}_{\text{CaMoO}_4} =$) В. И. Спицын және И. А. Савич кальций молибдатының суда әр түрлі температурада ерігіштігін зерттеді. Кальций молибдатының ерігіштігі мен температураның байланысы 5-суретте келтірілген: тұздың максимальды ерігіштігі 80°C температурада байқалады, ерігіштігі 10,9 мг молибден 100 г ерітіндіде. 50°C температурадан төмен кальций молибдатының ерігіштігі 80°C температураға қарағанда бес есе аздау.

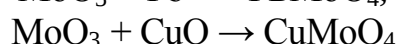
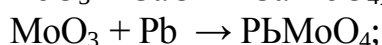
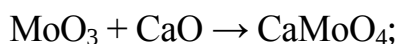
Қорғасын молибдаты PbMoO_4 келесі реакция арқылы түзіледі:



Молибденді гравиметрлік әдіспен анықтағанда қорғасын молибдатын пайдаланады. Қорғасын молибдаты сары түсті зат, 1089°C температурада балқиды, суда ерімейді ($\text{ЕК}_{\text{PbMoO}_4} = 4,0 \cdot 10^{-6}$).

Молибден табиғатта кальций және қорғасын молибдаттары түрінде кездеседі.

Молибдаттардың басқа алыну жолы - қатты фазалы реакция: молибден оксидінің басқа металдардың оксидтерімен немесе тұздармен әрекеттесуі арқылы:



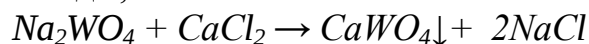
Кейбір молибдаттардың алынуы және олардың қасиеттері 6-кестеде келтірілген.

Молибдаттардың суда ерігіштігі шамалы (г/л):

Тұздар	20°C	100°C
CaMoO_4	0,061	0,08
CuMoO_4	0,162	1,61
Zn MoO_4	1,57	1,94
Fe MoO_4	0,034	0,16
Pb MoO_4	0,08	-

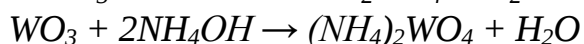
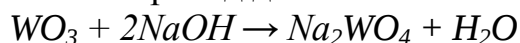
Нормальды вольфраматтар — тұздар, жалпы формуласы MeWO_4 . Бұл тұздардың вольфрамның химиясында және технологиясында маңызы зор.

Суда тек қана сілтілі металдардың және магнийдің вольфраматтары ериді. Осы қасиетті вольфрамның технологиясында және анализде пайдаланады: сілтілі вольфрамат ерітіндісінен ерімейтін сілтілі жер немесе ауыр металдардың вольфраматтарын алуға болады, мысалы:

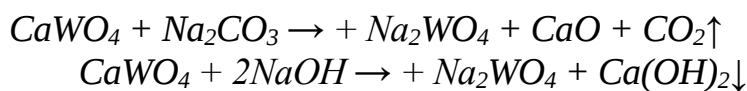


Сілті металдардың вольфраматтарын алу үшін:

1) Вольфрам оксидін сілтілі ерітіндіде немесе аммиакта ерітеді:



2) Сілтімен немесе содамен ерімейтін вольфраматтарды балқытады,
мысалы:



Балқымаға су қосқанда вольфраматының ерітіндісі пайда болады.

Вольфраматтар әдеттегі температурада тұрақты, табиғатта вольфрам әр түрлі вольфраматтар түрінде кездеседі. Нормальды вольфраматтың ұшқындығы тек қана жоғары температурада байқалады:



Молибдаттардың түзілу жағдайлары

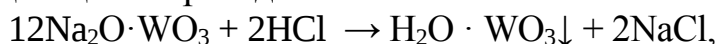
Реагент	Реакция басталу температурасы	Жылдам әрекеттесу температура аралығы	Реакция өнімдерінің құрамы және қасиеттері
CuO	390	480-685	CaMoO ₄ - ақ түсті, 1000 °C температурадан жоғары балқиды, аммиак ерітіндісінде ыдырамайды.
CaCO ₃	300	500-685	-
CuO	300	500-600	CuMoO ₄ - жасыл-сары түсті, 820°C температурада балқып ыдырайды. Аммиак ерітіндісінде ериді.
CuSO ₄	400	600-700	-
FeO	300	500-600	FeMoO ₄ - қара түсті, 150°C температурада балқиды, ауада қыздырғанда ыдырап Fe ₂ O ₃ және MoO ₃ түзіледі. Аммиак ерітіндісінде баяу ериді.
PbO	340	500-600	PbMoO ₄ , - ақ түсті, 1065°C температурада балқиды, аммиак ерітіндісінде ерімейді.
ZnO	400	600-700	ZnMoO ₄ - қызыл түсті, 700°C температурада балқиды, аммиак ерітіндісінде ериді.

Әрбір вольфраматтар өзіне сәйкес температурада ыдырайды:

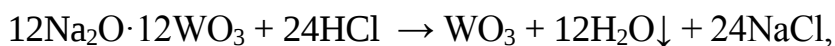
Li ₂ WO ₄	Na ₂ WO ₄	K ₂ WO ₄	Pb ₂ WO ₄	Cs ₂ WO ₄
1200°C	1200°C	1000°C	950°C	900°C

Сілтілі металдар молибдаттары вольфрамға ұқсас ыдырайды.

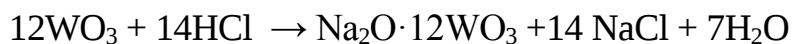
Паравольфраматтар. Егер сілтілі вольфрамат ерітіндісін тұз қышқылымен бейтараптандырса, онда қышқылдың эквиваленттік мөлшерін қосқанда вольфрам қышқылы түзіледі:



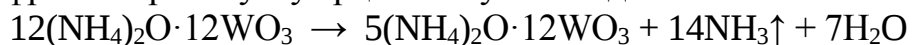
немесе



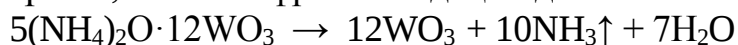
Егер қышқылдың мөлшері кем болса, онда бейтараптану реакциясы аяғына дейін жетпейді, паравольфрамат түзіледі:



Яғни паравольфраматтар нормальды вольфраматтардан сілтілі металдың оксидінің мөлшері аз болуымен ерекшеленеді. Сондықтан аммиактың ұшқыштылығын пайдаланып, аммоний паравольфраматтарын нормальды аммоний вольфраматтарын булау арқылы алуға болады:



Паравольфраматтардың суда ерігіштігі аз болғандықтан тәжірибеде маңызы зор; аммоний вольфраматының сілті ерітіндісін қышқылмен бейтараптандырса паравольфраматтың құрылуын вольфрамның таза қосылыстарын алу өндірісінде пайдаланылады. Аммоний паравольфраматын күйдіргенде аммиак ұшып, таза вольфрам оксиді қалады:



Жалпы түрде паравольфраматтардың формуласы $5\text{R}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (R – сілтілі метал немесе аммоний).

Пероксид қосылыстары

Сутек пероксидін молибден қышқылы ерітіндісіне қосқанда асқын молибден қышқылы H_2MoO_6 бөлінеді – сары түсті, кристалды зат. Бұл қосылыс асқын қышқыл қосылыстарға жатады. Молибденнің аналогы – хром сутек пероксидін қосқанда асқын хром сутек пероксидін қосқанда асқын хром қышқылымен салыстырғанда эфирмен экстракцияланбайды. Пероксид тұздары – пермолибдаттады немесе асқын молибдаттары Me_2MoO_x сілті молибдаттар ерігінділеріне 30%-ті сутек пероксидін қосу арқылы алуға болады. Натрий молибдаты қаныққан ерітіндісінен суықта (0°) пермолибдат Na_2MoO_8 бөлінеді. Үй температурасында Na_2MoO_8 біртіндеп сары түсті құрамы Na_2MoO_8 пермолибдатқа алмасады, ал қыздырғанда жарылып ыдырайды. Сары пермолибдат тұрақтылау, тек 200°C температурада жарылады. Су ерітінділерінде пермолибдаттар біртіндеп ыдырап, оттекті бөледі.

Пероксид қосылыстарының жалпы формуласы Me_2MoO_x (x-тің өзгеруі 5-тен 8-ге дейін).

Әдебиеттерде келесі пероксидтердің алынғаны туралы айтылған: $\text{SrMoO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - ақ сары түсті зат, $\text{SrMoO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — сары түсті, $\text{SrMoO}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - қызыл түсті, SrMoO_8 - бордо түсті. Сутек пероксидін CaMoO_4 -ке қосқанда сары түсті $(\text{CaMoO}_6)_2\text{O} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, сонымен қатар қызыл түсті $\text{CaMoO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ алынған. Егер суытқан (-50°C) кобальт хлоридінің ерітіндісіне натрий пермолибдатын Na_2MoO_8 (қызыл) қосса, сосын температурасын баяу көтерсе, қара түсті тұнба түзіледі $\text{Co}_2(\text{MoO}_6)_3$, сонымен қатар $\text{Co}_2(\text{MoO}_5)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ алынған.

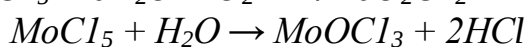
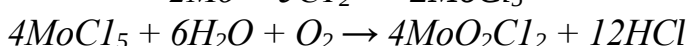
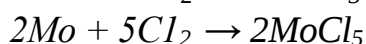
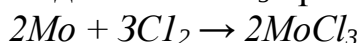
Вольфрам молибден сияқты сутек пероксидімен пероксид қосылыстарын түзеді (аталуы асқын вольфраматтар, первольфраматтар немесе вольфрамның пероксидтері). Жалпы формуласы Me_2WO_x (x-тің өзгеруі 5-тен 8-ге дейін). Құрамы $\text{Na}_2\text{WO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сары түсті первольфрамат белгілі. Бұл первольфрамат суда жақсы ериді және төменгі температурада сулы ерітінділерде тұрақты. Первольфраматтардың ерітіндісі калий иодидін бос иодқа дейін тотықтырады, ал үй температурасынан жоғары спиртті және альдегидті тотықтырады /140/. Ақ

түсті первольфрамат - Na_2WO_6 , сары түсті дымқыл ауада 1-2 күн сақтағанда первольфраматтан түзіледі.

Ақ первольфрамат $60^\circ\text{--}70^\circ\text{C}$ температурада ыдырап Na_2WO_4 ке айналады.

Галогендермен қосылыстары

Молибден ұнтақ металл күйінде үй температурасында фтормен әрекеттеседі. Хлормен молибден бірқатар хлоридтер түзеді, олардың құрамы температураға және басқа жағдайларға байланысты. Мысалы, молибден хлормен немесе фосгенмен 600°C температурада әрекеттескенде MoCl_3 түзіледі, ал төмен температурада — MoCl_5 . Дымқыл ауада MoCl_5 тотығып, оксихлорид MoO_2Cl_2 түзіледі, ал суда гидролизденіп MoOCl_3 түзіледі:



Алты валентті молибденнің хлориді MoCl_6 тұрақсыз сияқты. 2 кестеде молибден хлоридтерінің балқу және қайнау температурасы келтірілген.

2 кесте. Молибден хлоридінің балқу және қайнау температурасы

Хлорид	Температура, $^\circ\text{C}$	
	Балқу	қайнау
MoCl_5	194	268
MoCl_4	320	325
MoCl_3	Қайнау температурасына жетпей ыдырайды	
MoO_2Cl_2	170 (1,5 атмосферада) сублимируется	156

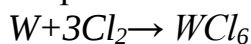
Молибденнің оксихлориді оңай айдалатын қасиетін молибден оксидін вольфрамнан және басқа элементтерден тазалау үшін пайдаланады $600^\circ\text{--}700^\circ\text{C}$ температурада MoO_3 натрий хлоридімен әрекеттеседі:



ал WO_3 бұл жағдайда натрий хлоридімен әрекеттеспейді. Молибденнің оксихлориді айналып, сары түсті зат түрінде конденсацияланады.

Тұз қышқылды ерітінділерде бес валентті молибден тұз қышқылының концентрациясына байланысты үш әр түрлі қосылыстар түзеді: қышқылдың концентрациясы 2н төмен болғанда — MoO_2Cl_2 түзіледі, 3н-тен жоғары болғанда — MoOCl_3 , ал өте қышқылды ортада — комплексті ион (MoOCl_5).

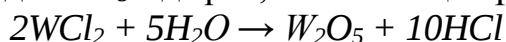
Сондай-ақ вольфрам галогендермен әр түрлі қосылыстар түзеді. Олардың арасында ең маңыздысы хлоридтер. Вольфрам ұнтақ металл түрінде 500°C температурада қыздырғанда хлормен әрекеттесіп WCl_6 түзеді.



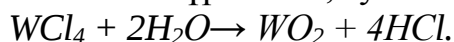
Жоғары температурада WCl_6 диссоциацияланып WCl_5 түзеді. WCl_6 - кара-көк түсті кристалдар, суық суда ерімейді, бірақ қыздырғанда оңай гидролизденіп оксихлоридтер WOCl_4 және WO_2Cl_2 түзіледі /36/. WCl_6 әр түрлі

органикалық еріткіштерде - спиртке, эфирде, төрт хлорлы көміртекте CCl_4 , күкірткөміртекте т.б. ериді.

Вольфрамның төменгі валенттілігіне сәйкес хлоридтер де белгілі. WCl_5 - кара-жасыл түсті кристаллды зат, балқу температурасы 248°C , қайнау температурасы $275,6^\circ\text{C}$. Суда WCl_5 ыдырап, «көк тотық» түзеді:

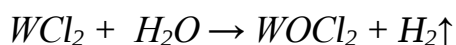


WCl_4 — ақшыл-қоңыр жайылып тұрған зат, сумен әрекеттесіп ыдырайды:



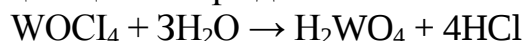
WCl_3 — бос түрінде бөлінген жоқ, бірақ көк-сары түсті қос тұздары $2\text{WCl}_3 \cdot 3\text{MeCl}$ белгілі.

WCl_2 — сұр түсті аморфты зат, ауада тұрақсыз, белсенді түрде әрекеттеседі. WCl_2 күшті тотықсыздандырғыш болғандықтан судан сутекті бөліп шығарады:



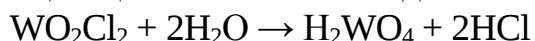
WCl_4 -ті WCl_5 -тің буларын сутекпен қыздыру арқылы алуға болады, ал WCl_2 -ні - WCl_4 -ті көмір оксиді газбен қыздырғанда алуға болады.

Вольфрамның хлоридтерін алу үшін әр түрлі вольфрамның қосылыстарын пайдалануға болады, хлорлы агент ретінде газды хлормен, сонымен қатар әр түрлі хлордың қосылыстарын пайдалануға болады: сутек хлориді, фосген, төрт-хлорлы көміртек, фосфор хлориді және т.б. Алынған қосылыстарға және реакцияның жағдайына байланысты әр түрлі вольфрамның хлоридтері түзіледі, сонымен қатар хлоридтермен бірге вольфрамның оксихлоридтері – WOCl_4 және WO_2Cl_2 түзілуі мүмкін. WOCl_4 - ұзын қызыл ине тәрізді кристалдар. Балқу температурасы 209°C - 211°C , қайнау температурасы $227,5^\circ\text{C}$. Суды қосқанда WOCl_4 ыдырап вольфрам қышқылын түзеді:



WOCl_4 бензолда, күкірткөміртекте, күкіртхлоридта (SCl_2) ериді.

Оксихлорид - WO_2Cl_2 -вольфрамил хлориді - ақшыл-сары кристалдар, балқу температурасы 259°C , қайнау температурасы 266°C . Су қосқанда WO_2Cl_2 ыдырап, вольфрам қышқылы бөлініп шығады:



Вольфрам хлоридтерінің және оксихлоридтерінің төменгі температурада оңай түзілуі вольфрамның технологиясында және анализінде пайдаланады.

Вольфрамның галогенидті қосылыстарының арасындағы ең қызықтысы — гексафторид WF_6 , әдеттегі түссіз газ, балқу Температурасы $19,5^\circ\text{C}$. Газ түрінде WF_6 ауадан 10 есе ауырлау. Сумен WF_6 әрекеттеспейді, ал біршама органикалық ерігіштермен бояулы ерітінділер береді.

Вольфрамның гексафторидін алу жолы келесі: никельдеп жасалған реакторда ұнтақ вольфрам металын фтормен (газ түрінде) әрекеттесеу арқылы алынады.

Қолданылуы. Молибден - ыстыққа, коррозияға төзімді болаттың құрамды бөлігі. Одан конструкциялар, аспаптар жасайды. Ол электр лампаларын жасауда қолданылады.

Молибден өсімдіктің азотты сіңіру, фосфорорганикалық қосылыстар синтезінің жақсы жүруі, кальцийдің жақсы сіңірілуі үшін қажет. Ол -

микроэлемент. Молибден өсімдік пен жануардың жақсы өсіп-жетілуі үшін қажет. Өсімдікке молибден жетіспеген кезде, ол әр түрлі ауруларға бейім болады, жеміс бермейді, қурап кетеді. Сондықтан ауыл шаруашылығында құрамында молибден бар тыңайтқыш қолданылады.

Вольфрам электр лампалар сымдарын жасау үшін, кескіш, тескіш аспаптар мен құралдар жасау үшін қолданылады. Вольфрам карбиді өте қатты болады, одан үлгілік материалдар жасайды.

Хром. Атомдық номері 24, атомдық массасы 51,996. Тұрақты төрт изотобы ^{50}Cr (4,31%), ^{52}Cr (83,76%), ^{53}Cr (9,55%), ^{54}Cr (2,38%) бар. Олардың ішіндегі маңыздысы жасанды жолмен алынған радиоактивті изотопы ^{51}Cr ($T_{1/2} = 27,8$ күн).

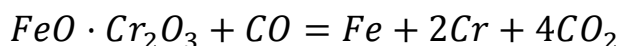
Хром – ақ- сұр түсті, өте қатты, ауыр балқитын металл, балқу температурасы 1857°C , қайнау температурасы 2672°C , тығыздығы $7,19\text{ г/см}^3$. Хром – соғылғыш, созылғыш болат түстес сұр металл. Әдетте оның бетін оксид қабаты қаптап тұрады. Бұл хромды коррозиядан және ауа мен ылғал әсерінен сақтайды.

Хром элементі басқа элементтерге қарағанда Жер бетінде біршама жақсы тараған, жер қыртысындағы мөлшері 0,014%.

Өнеркәсіптік маңызды минералдарына – хромит, магнохромит, хромпикотит, крокоит, алюмохромит жатады. Оның бай кендері Солтүстік Оралда, Кавказда, Батыс Қазақстанда орналасқан. Батыс Қазақстандағы кені Ақтөбедегі хром қосылыстары заты мен ферроерітінді затын хроммен қамтамасыз етеді. Оның ішінде Хромтау қаласындағы (Дөң кең байыту комбинаты) Қазақстанға ең үлкен мөлшерде хромды қамтамасыз етеді.

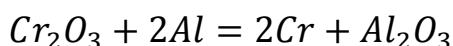
Хромды 1797 жылы француз химигі Луи-Николя Воклен крокоит минералының құрамынан ашқан.

Хромды теміртасты тотықсыздандыру арқылы темір мен хром корытпасын (60-65% Cr) алады:



Бұл корытпа феррохром деп аталды.

Таза хромды оның тұздарының ерітінділерін электролиздеп алуға болады. Сонымен қатар оны алюмотермия әдісімен де алады:



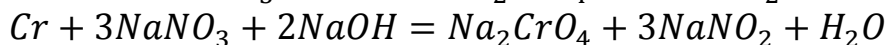
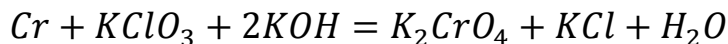
Сұйытылған күкірт және тұз қышқылдары хром әсерінен сутегін бөледі. Ал азот қышқылы хромға әсер етпейді, оны пассивтендіреді.

Жоғары температурада хром галогендермен (CrF_5 , CrF_4 , CrBr_3 , CrI_3), азотпен (CrN , Cr_2N), кремниймен (Cr_3Si), көміртегімен (Cr_4C , Cr_7C_3) және күкіртпен (Cr_2S_3) қосылыстар түзеді. Ол оттегімен бес оксид түзеді: CrO , Cr_2O_3 , CrO_2 , Cr_2O_5 , CrO_3 .

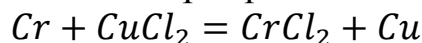
Қыздырғанда концентрлі күкірт қышқылымен және азот қышқылымен әрекеттеседі:



Хром тотықтырғыштардың сілтілі балқымаларымен әрекеттеседі:



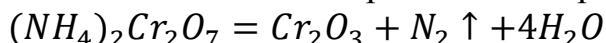
Хром өзінен активсіз металды тұздарынан ығыстырады:



Алайда, CrO_2 және Cr_2O_5 оксидтері тұрақсыз. Маңызды оксидтеріне тоқталайық.

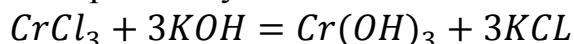
Хром (II) оксиді CrO – негіздік оксид, хром (III) оксиді Cr_2O_3 – қышқылдық оксид. Хромның тотығу дәрежесі +2 болатын қосылыстары оңай тотығады және көп қолданылмайды.

Хром (III) оксидін Cr_2O_3 аммоний дихроматын ыдыратып алады:



Ол - жасыл түсті, балқу температурасы жоғары қатты зат. Оны бояулар алу үшін, шыны, фарфорға қосу үшін қолданады. Хром (III) оксид амфотерлі болғандықтан сілтіде де және қышқылда да ериді.

Хром (III) оксидіне Cr_2O_3 хром (III) гидроксиді $\text{Cr}(\text{OH})_3$ сәйкес. Оны хром (III) тұздарына сілтімен әсер етіп алуға болады:



Хром (III) гидроксиді – жасыл сұр түсті тұнба береді. Ол тұнба қышқылда және сілтінің артық мөлшерінде ериді.

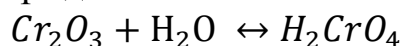


калийдің

гексагидроксохромиті (III)

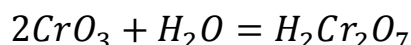
Хром (III) тұздарының ішінде маңыздысы ашудастар $\text{K} \cdot \text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Тоқыма, былғары өнеркәсіптерінде кеңінен қолданылады.

Хром (VI) оксиді CrO_3 – қызыл сары түсті кристалл зат. Ол суда еріп, тұрақсыз хром қышқылын түзеді.



Хром қышқылы тек ерітіндіде белгілі. Алайда оның тұздары тұрақты. Оларды хроматтар дейді. K_2CrO_4 калий хроматы, Na_2CrO_4 натрий хроматы. Хроматтары CrO_4^{2-} ионы салдарынан ашық сары түсті болады.

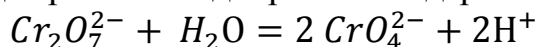
Хром (VI) оксидіне, сонымен қатар, дихромқышқылы да сәйкес келеді. Ол 2 моль оксидпен 1 моль су қосылғанда түзіледі.



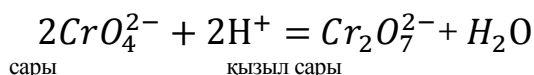
Дихром қышқылы да тұрақсыз, тек судағы ерітіндіде белгілі.

Оның дихроматтар деп аталатын тұздары тұрақты болады. Натрий дихроматы, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, калий дихроматы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Әдетте, бұлар хромпик деген атпен белгілі. Дихроматтардың түсі $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионының түсіне орай қызыл сары болады.

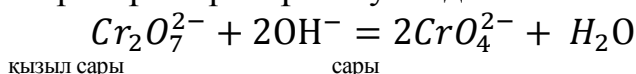
Судағы ерітіндіде хромат пен дихромат иондар тепе-теңдікте болады:



Ерітіндінің ортасына (H^+ , OH^-) байланысты тепе-теңдік ығысуы мүмкін. Қышқыл (H^+) ортада хромат ион дихроматқа айналады.



Ал сілтілік ортада дихромат ион хромат ионға айналатындықтан ерітіндінің қызыл-сары түсі сары түске ауысады:



Хроматтар мен дихроматтар - аса күшті тотықтырғыштар. Калий дихроматы мен концентрлі күкірт қышқылы қоспасы «хром қоспасы» деген атпен химиялық ыдыстарды тазарту үшін қолданылады.

Барий және қорғасын хроматтары мал және адам үшін улы.

Таза хром аса берік, жоғары температураға, қышқылға тұрақты, таттанбайтын болат алу үшін қажет. Таттанбайтын болат құрамында 12% дейін хром болады. Болаттан істелген бұйымдарды хромдау оларға коррозияға беріктік және күмістей ақ түс береді.

Әдебиеттер тізімі:

1. Шоқыбаев Ж. Ә. Бейорганикалық химия: оқу құралы / Ж. Ә. Шоқыбаев. - Алматы : Kemel kitap, 2023. - 408 б.
2. Құлажанов, Қ. С. Бейорганикалық химия : Оқулық / Қ. С. Құлажанов, М. Ш. Сүлейменова, Қ. И. Иманбеков. - Алматы: Дәуір, 2011. - 256 б.
3. Шрайвер Д. Бейорганикалық химия : Екі томдық. Оқулық / Алматы: Полиграфкомбинат ЖШС. Т. 1/П.Эткинс.- 2012.-749б.
4. Шрайвер, Д., Эткинс П. Бейорганикалық химия: Оқулық: 2-томдық. 1-том/Қазақ тіліне ауд. Р.Г.Рысқалиева, А.И. Ниязбаева; ҚР Білім және ғылым министрлігі, ҚР Жоғары оқу орындарының қауымдастығы. - Алматы: Полиграфкомбинат, 2012. - 760 б.
5. Шолақтегі Ә. Бейорганикалық химия : оқу құралы / Алматы : Alem book, 2023. - 188 б.
6. Ж.Ә.Шоқыбаев, Д.Ә. Қаражанова, М.А.Оразбаева Бейорганикалық химияның теориялық негіздері және элементтер химиясы практикумы // Оқу құралы. Волкова Н.А. Алматы. 2013.-248 б.,
7. Ж.Ә.Шоқыбаев, Д.Ә. Қаражанова Д.Ә., М.А.Оразбаева. Химия есептері мен жаттығулары: Оқу құралы. – Алматы : Абай атындағы ҚазҰПУ «Ұлағат», Алматы - 2020ж. -242 б.

Қосымша әдебиеттер:

1. Н. К. Ахметов Неорганическая химия. – Алматы:КазНПУ им.Абая «Ұлағат».Ч. 1.– 2017.–220 с.

2. Керімбаева К.З. Бейорганикалық химия. Оқу құралы.- Шымкент. 2015. - 154 б.

Интернет ресурстары:

1. <https://elib.kz/ru/search/>
2. <https://rmebrk.kz/book/69458>
3. <https://onlinelibrary.wiley.com/>
4. <https://academic.oup.com/books?login=true>