

化学工艺流程之钼和钨及其化合物



一、知识清单

钼和钨的常见价态：+6、+5、+4，最重要的是价态为+6的化合物。

MoO₃的制取：焙烧（在820-920K焙烧辉钼矿（MoS₂），生成了含有杂质的三氧化钼反应方程式为 $2\text{MoS}_2 + 7\text{O}_2 \xrightarrow{820-920\text{K}} 2\text{MoO}_3 + 4\text{SO}_2$ ）→浸取（将烧结块用氨水浸取，三氧化钼转化为可溶性的钼酸铵进入浸取液，反应方程式为 $\text{MoO}_3 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ）→沉淀（用盐酸酸化钼酸铵溶液，析出钼酸沉淀，反应方程式为 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{MoO}_4 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ）→加热（将钼酸加热至673-723K，即分解产生三氧化钼，反应方程式为 $\text{H}_2\text{MoO}_4 \xrightarrow{673-723\text{K}} \text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ）。

WO₃的制取：碱溶（用碱溶法处理黑钨矿，在空气的参与下发生下述反应： $4\text{FeWO}_4 + 4\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 = 4\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_2$ 、 $6\text{MnWO}_4 + 6\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 = 6\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 6\text{CO}_2$ ）→水浸（用水浸取钨酸钠）→过滤→沉淀（用盐酸酸化钨酸钠溶液，得到黄色的钨酸沉淀，反应方程式为 $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{WO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl}$ ）加热（将钨酸加热脱水则黄色的三氧化钨，反应方程式为 $\text{H}_2\text{WO}_4 \xrightarrow{773\text{K}} \text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ）。

三氧化钼和三氧化钨都是酸性氧化物，难溶于水，作为酸酐，却不能通过他们与水的反应来制备钨酸和钼酸，这一点和三氧化铬不同。三氧化钼和三氧化钨溶于氨水和强碱溶液，生成相应的盐，反应方程式为 $\text{MoO}_3 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{WO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 。

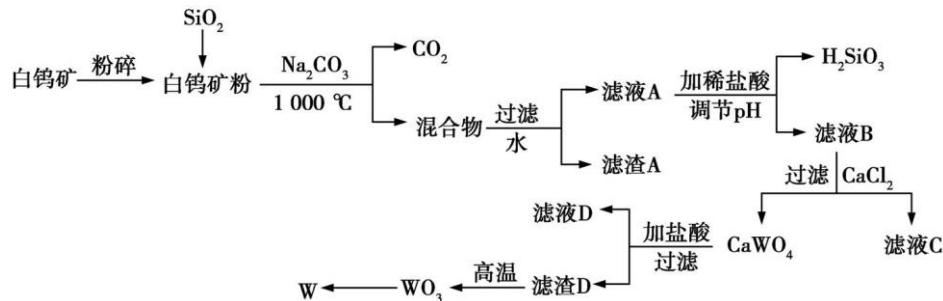
三氧化钼和三氧化钨溶于碱溶液形成更简单的钼酸盐和钨酸盐，化学式是M^{IV}₂MoO₄和M^{IV}₂WO₄，只有碱金属、铵、铍、镁、铊的简单钼酸盐和无酸盐能溶于水，其他金属的盐都难溶于水。在可溶性盐中，最重要的是钠盐（Na₂MoO₄、Na₂WO₄）和铵盐[（NH₄)₂MoO₄]。在难溶盐中，PbMoO₄可用于Mo的重量分析测定。

在浓硝酸溶液中，简单钼酸盐可转化为黄色水合钼酸（H₂MoO₄）；往简单钨酸盐的热溶液中加强酸，析出黄色的钨酸（H₂WO₄），在冷溶液中加过量酸，则析出白色的胶体钨酸（H₂MoO₄·xH₂O），白色的钨酸经过长时间煮沸后，就转变为黄色。与铬酸不同，钼酸和钨酸的重要特点之一就是它们在水中的溶解度较小。例如在291K时，每升水中大约只能溶解1g钼酸。钼酸和钨酸实际上都是水合氧化物。

与铬酸盐不同，钼酸盐和钨酸盐的另一个特性是氧化性很弱。

二、精讲精练

1. 钨是熔点最高的金属，广泛应用于生活和工业生产。工业上，以白钨矿[主要成分是 CaWO_4 (难溶于水)，含少量的 Fe_2O_3 、 SiO_2]为原料冶炼钨的流程如图所示：



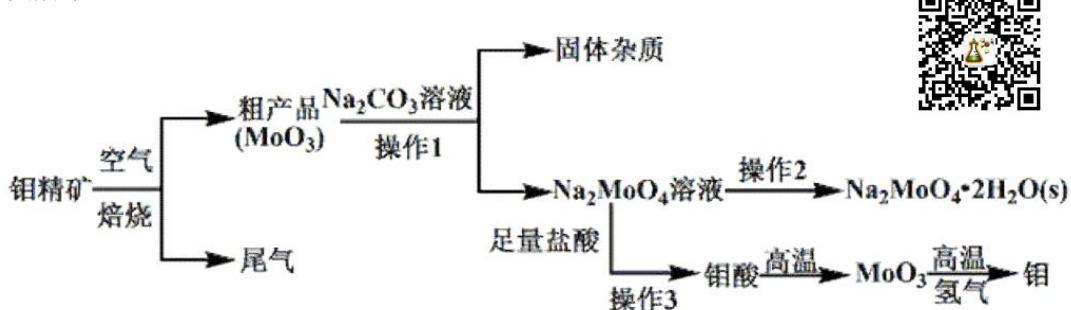
已知：① CaWO_4 与碳酸钠共热发生复分解反应。

②钨在高温下可与C(碳)反应生成硬质合金碳化钨(WC)。



- (1) CaWO_4 中W的化合价为_____。
- (2) 粉碎白钨矿的目的是_____ (写两条)。加入碳酸钠并加热至1000 °C发生的反应有_____、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \xrightarrow{1000\text{ }^\circ\text{C}} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$ 。
- (3) 向滤液A中加入稀盐酸调节pH时，如果pH太低，钨的产率_____ (填“升高”“降低”或“不变”)。
- (4) 工业上，可用一氧化碳、氢气或铝还原 WO_3 冶炼W。理论上，等物质的量的CO、 H_2 、Al作还原剂，可得到W的质量之比为_____。
- (5) 已知：含大量钨酸钙固体的溶液中存在 $\text{CaWO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(aq) + \text{WO}_4^{2-}(aq)$ $\Delta H = T_1$ K时， $p\text{Ca} = -\lg c(\text{Ca}^{2+}) = 5$ ，当温度升高至 T_2 K时， $p\text{Ca} = 5.5$ ，则 ΔH _____0 (填“>”“<”或“=”) $。T_2$ K时， $K_{sp}(\text{CaWO}_4) =$ _____。
- (6) 工业上，可用电解法从碳化钨废料中回收钨。碳化钨作阳极，不锈钢作阴极，盐酸为电解质溶液，阳极析出滤渣D并放出 CO_2 。写出阳极的电极反应式：_____。

2. 金属钼（Mo）在工业和国防建设中有重要的作用。钼的常见化合价为+4、+5、+6。由钼精矿（主要成分是 MoS_2 ）制备单质钼和钼酸钠晶体（ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），部分流程如下图所示：

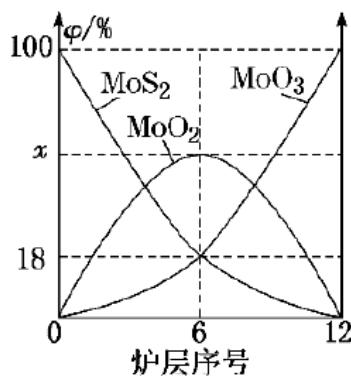


已知：钼酸微溶于水，可溶于碱溶液。

回答下列问题：

- (1) 钼精矿在空气中焙烧时，发生的主要方程式为_____。
- (2) 钼精矿焙烧时排放的尾气对环境会产生危害，请你提出一种实验室除去该尾气的方法_____。
- (3) 操作 2 的名称为_____。
- (4) 实验室由钼酸经高温制 MoO_3 ，所用到的硅酸盐材料仪器的名称是_____。
- (5) 操作 1 中，加入碳酸钠溶液充分反应后，碱浸液中 $c(\text{MoO}_4^{2-})=0.80\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、
 $c(\text{SO}_4^{2-})=0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，在结晶前需加入 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 固体以除去溶液中的 SO_4^{2-} 。当 BaMoO_4 开始沉淀时，
 SO_4^{2-} 的去除率是_____。
 $[\text{K}_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)=1.1\times 10^{-10} \text{, } \text{K}_{\text{sp}}(\text{BaMoO}_4)=4.0\times 10^{-8}]$

- (6) 焙烧钼精矿所用的装置是多层焙烧炉，下图为各炉层固体物料的物质的量的百分数 (Φ)。



- ① $x=$ _____。
- ② 焙烧炉中也会发生 MoS_2 与 MoO_3 反应生成 MoO_2 和 SO_2 ，还原剂为_____。若反应中转移 3 mol e^- ，则消耗的还原剂的物质的量为_____。

3. 钠钨青铜是一类特殊的非化学计量比化合物，其通式为 Na_xWO_3 ，其中 $0 < x < 1$ ，这类化合物具有特殊的物理化学性质，是一种低温超导体。应用惰性电极电解熔融的 Na_2WO_4 和 WO_2 混合物可以制备钠钨青铜，写出 WO_4^{2-} 在阴极上放电的电极反应式：_____。



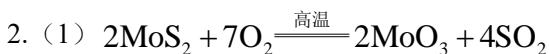
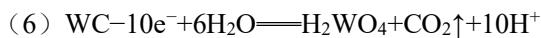
参考答案

1. (1) +6



(3) 降低

(4) 2 : 2 : 3

(5) < 1.0×10^{-11} 

(2) 可用氨水或氢氧化钠溶液吸收等其他合理答案

(3) 蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥

(4) 坩埚

(5) 95.6%

(6) ①64 ② MoS_2 ③0.25mol