

## 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。

MoO<sub>3</sub> 的制取：焙烧（在 820-920K 焙烧辉钼矿（MoS<sub>2</sub>），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  $\text{H}_2\text{MoO}_4 \xrightarrow{673-723\text{K}} \text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ）。

WO<sub>3</sub> 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  $\text{MoO}_3 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{WO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 。

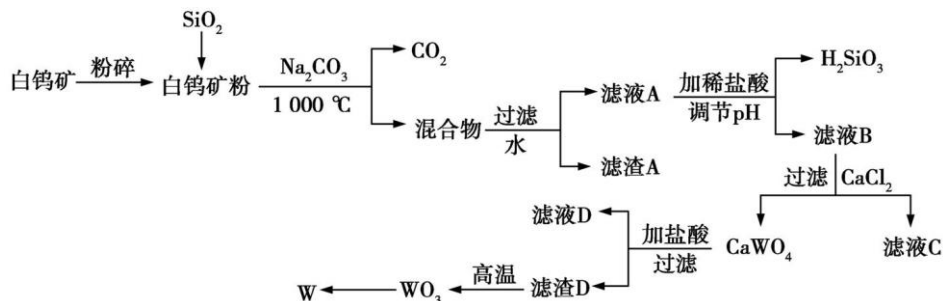
三氧化钼和三氧化钨溶于碱溶液生成更简单的钼酸盐和钨酸盐，化学式是 M<sup>I</sup><sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 和 M<sup>I</sup><sub>2</sub>WO<sub>4</sub>，只有碱金属、铵、铍、镁、铈的简单钼酸盐和无酸盐能溶于水，其他金属的盐都难溶于水。在可溶性盐中，最重要的是钠盐（Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>）和铵盐[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>]。在难溶盐中，PbMoO<sub>4</sub> 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（H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>）；往简单钨酸盐的热溶液中加入强酸，析出黄色的钨酸（H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>），在冷溶液中加入过量酸，则析出白色的胶体钨酸（H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O），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 291 K 时，每升水中大约只能溶解 1 g 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  $\text{CaWO}_4$ (难溶于水)，含少量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ ]为原料冶炼钨的流程如图所示：



已知：①  $\text{CaWO}_4$  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)  $\text{CaWO}_4$  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  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  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”)。

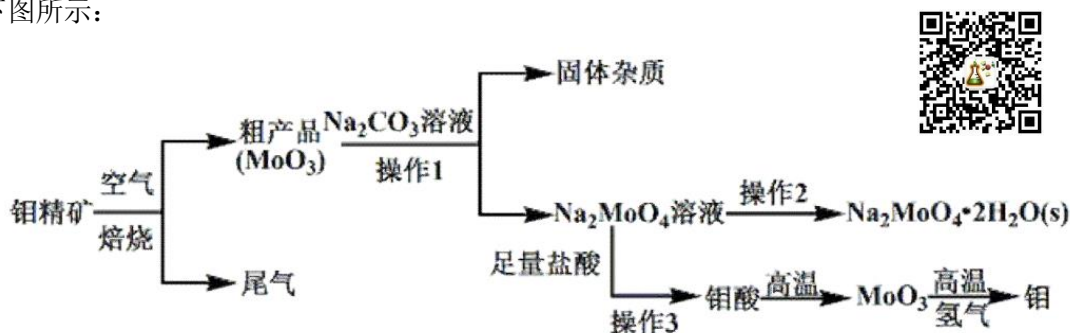
(4) 工业上，可用一氧化碳、氢气或铝还原  $\text{WO}_3$  冶炼 W。理论上，等物质的量的 CO、 $\text{H}_2$ 、Al 作还原剂，可得到 W 的质量之比为\_\_\_\_\_。

(5) 已知：含大量钨酸钙固体的溶液中存在  $\text{CaWO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{WO}_4^{2-}(\text{aq}) \quad \Delta H$ 。  $T_1\text{ K}$  时， $\text{pCa} = -\lg c(\text{Ca}^{2+}) = 5$ ，当温度升高至  $T_2\text{ K}$  时， $\text{pCa} = 5.5$ ，则  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 0 (填“>”“<”或“=”)。  $T_2\text{ K}$  时， $K_{\text{sp}}(\text{CaWO}_4) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(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  $\text{CO}_2$ 。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。

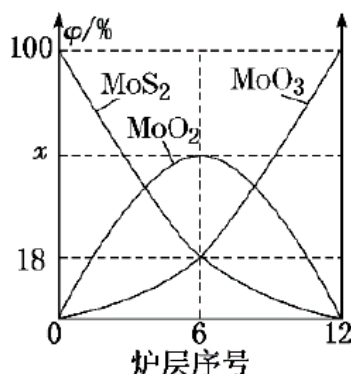
由钼精矿 (主要成分是  $\text{MoS}_2$ ) 制备单质钼和钼酸钠晶体 ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，部分流程如下图所示：



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  $\text{MoO}_3$ ，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  $\text{SO}_4^{2-}$ 。当  $\text{BaMoO}_4$  开始沉淀时， $\text{SO}_4^{2-}$  的去除率是\_\_\_\_\_。[ $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 1.1 \times 10^{-10}$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{BaMoO}_4) = 4.0 \times 10^{-8}$ ，溶液体积变化可忽略不计]
- (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量的百分数 ( $\varphi$ )。



- ①  $x =$ \_\_\_\_\_。
- ② 焙烧炉中也会发生  $\text{MoS}_2$  与  $\text{MoO}_3$  反应生成  $\text{MoO}_2$  和  $\text{SO}_2$ ，还原剂为\_\_\_\_\_。若反应中转移  $3 \text{ mol e}^-$ ，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  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ，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  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  和  $\text{WO}_2$  混合物可以制备钠钨青铜，写出  $\text{WO}_4^{2-}$  在阴极上放电的电极反应式：\_\_\_\_\_。



## 参考答案

1. (1) +6

(2) 增大反应物之间的接触面积，加快反应速率  $\text{CaWO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \xrightarrow{1\,000\text{ }^\circ\text{C}}$

$\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2\uparrow$

(3) 降低

(4) 2 : 2 : 3

(5)  $< 1.0 \times 10^{-11}$

(6)  $\text{WC} - 10\text{e}^- + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + \text{CO}_2\uparrow + 10\text{H}^+$

2. (1)  $2\text{MoS}_2 + 7\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} 2\text{MoO}_3 + 4\text{SO}_2$

(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 $\text{MoS}_2$       ③0.25mol

3.  $\text{WO}_4^{2-} + \text{xe}^- \longrightarrow \text{WO}_3^{x-} + \text{O}^{2-}$

