



Univerzitet u Nišu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju
Katedra za neorgansku hemiju



Hemija prelaznih metala sa koordinacionom hemijom

Školska: 2018/2019. godina

Prof. dr Nenad S. Krstić

M9_P21

MOLIBDEN I VOLFRAM



➤ *Otkriće:* 1781, Peter Jacob Hjelm

➤ *Ime:* grčka reč „molybdos“ - olovo

Atomski broj	42
Grupa	6
Perioda	5
Kategorija	d-metal
A_r	95.95
Elek. konf.	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹



➤ *Otkriće:* 1783, Juan and Fausto Elhuyar

➤ *Ime:* švedska reč „tung sten“ - teška stena

Atomski broj	74
Grupa	6
Perioda	6
Kategorija	d-metal
A_r	183.84
Elek. konf.	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²



- Prema rasprostranjenosti u Zemljinoj kori ($\sim 10^{-4}$ %), metalurgiji i osnovnim osobinama, molibden (Mo) i volfram (W) su vrlo bliski elementi.
- Najznačajniji mineral molibdena je *molibdenit* – MoS_2 , a potom i molibdati u obliku minerala *vulfenita* – PbMoO_4 i *povelit* – CaMoO_4 .



➤ Volframa ima isključivo u *volframatima*, to su čvrsti rastvori i smeše izomorfnih FeWO_4 i MnWO_4 poznatih kao *volframit*, zatim *šelit* – CaWO_4 , a *stolcit* - PbWO_4 je nešto ređi mineral.



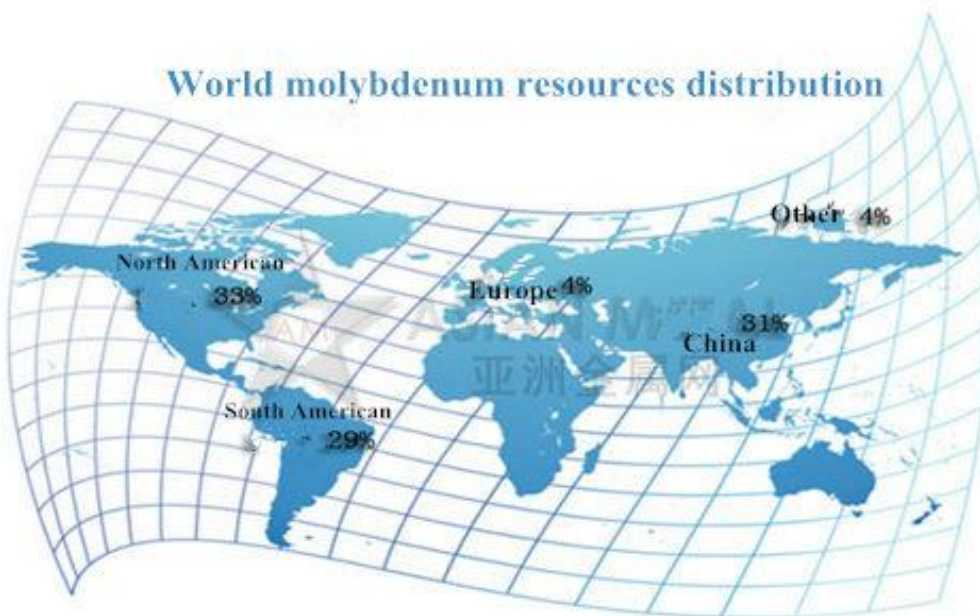
stolcit



Svetske rezerve molibdena

➤ Najviše ga ima u Kini, SAD-u i Čileu.

World molybdenum resources distribution



<http://metalpedia.asianmetal.com>

Country	Reserves(unit: thousand metric tons)	Rank
United States	2,700	2
Armenia	150	8
Canada	220	6
Chile	2,300	3
China	4,300	1
Iran	50	12
Kazakhstan	130	9
Kyrgyzstan	100	10
Mexico	130	9
Mongolia	160	7
Peru	450	4
Russia	250	5
Turkey	100	10
Uzbekistan	60	11
World total (rounded)	11,000	

(Source: Mineral Commodity Summaries, USGS, 2014)

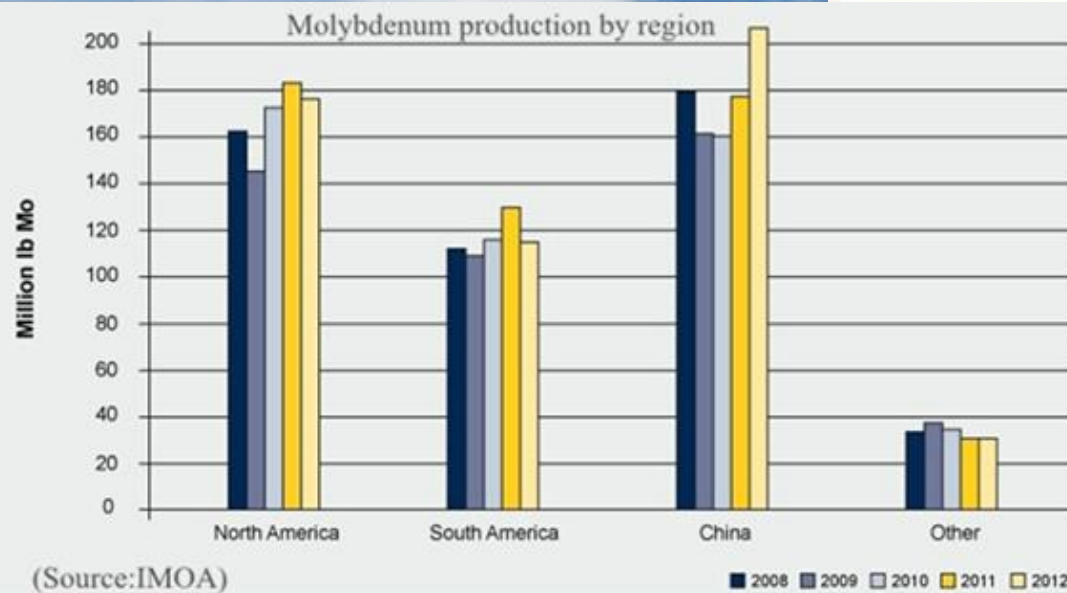
Svetske rezerve volframa

➤ Prema USGS svetske rezerve ovog metala su oko 3,5 miliona tona



➤ Svetska proizvodnja molibdena

Country	Mine production 2011-2013 (unit: metric tons)		
	2011	2012	2013 ^e
United States	63,700	60,400	61,000
Armenia	4,500	4,900	6,500
Canada	8,400	9,010	9,000
Chile	40,900	35,100	36,500
China	106,000	104,000	110,000
Iran	3,700	6,300	6,300
Mexico	10,900	11,000	11,000
Mongolia	1,960	1,900	2,000
Peru	19,100	16,800	16,900
Russia	3,900	3,900	4,800
Turkey		5,000	5,000
Uzbekistan	550	550	550
World total (rounded)	264,000	259,000	270,000



Estimated)

➤ Svetska proizvodnja volframa

country	Mine production (unit: metric tonnes)			
	2010	2011	2012	2013 ^e
China	59,000	61,800	64,000	60,000
Russia	2,800	3,500	3,000	2,500
Bolivia	1,200	1,100	1,270	1,200
Portugal	1,200	820	763	800
Canada	420	1,970	2,190	2,200
Austria	1,000	1,100	800	800
Other countries	3,200	2,700	—	—
World	68,800	73,100	75,700 ¹	71,000 ¹
total(rounded)				

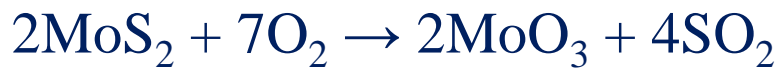
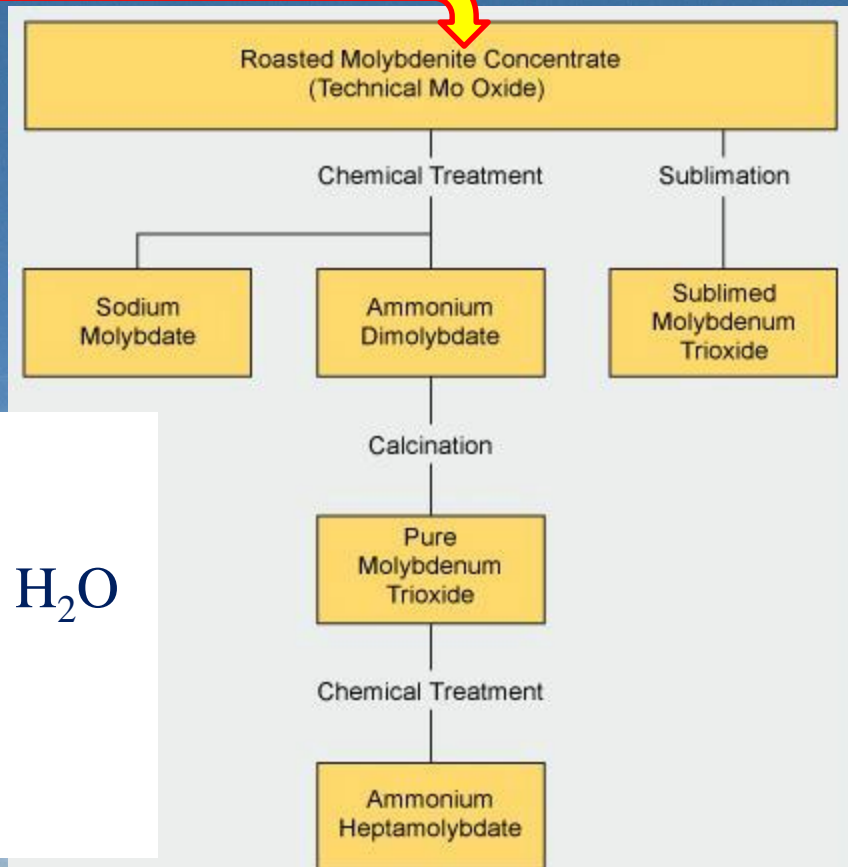
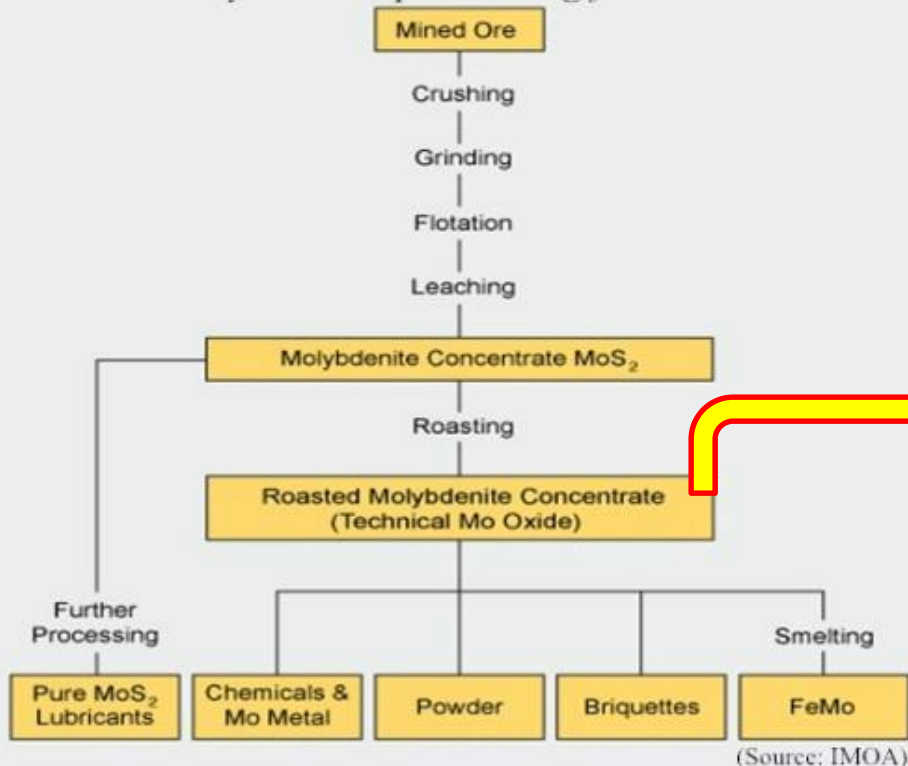
Source: U.S. Geological Survey

¹Does not include U.S. mine production. ; ^eEstimated.

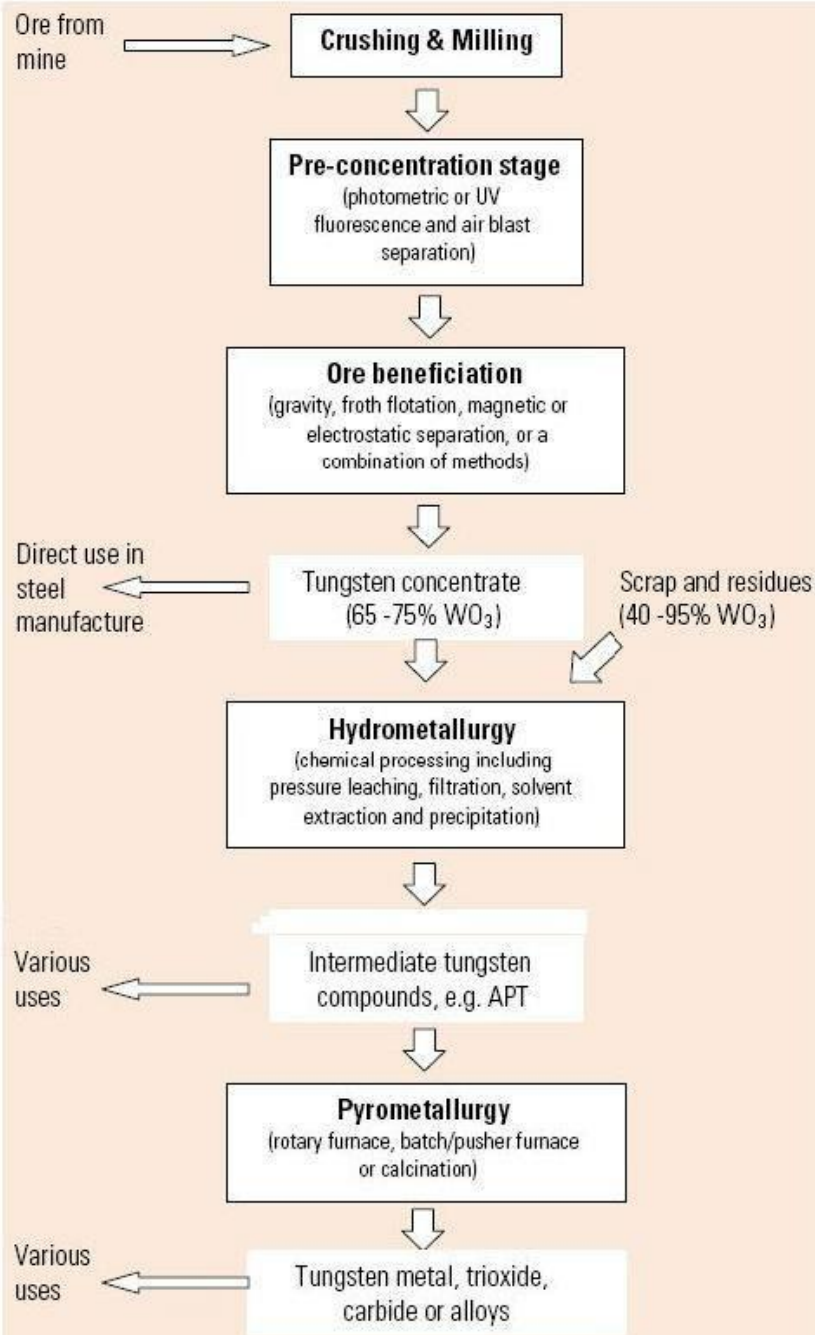
Dobijanje

- Rude ovih metala su relativno siromašne mineralima, pa je postupak dobijanja istih relativno komplikovan i skup.
- Molibden se u procesu prerade rude dobija redukcijom oksida MoO_3 vodonikom,
- volfram iz oksida WO_3 na isti način; pošto ovi metali sa mnogo jeftinijim redukcionim sredstvom, ugljenikom, grade karbide.

Molybdenum processing flowsheet



Overview of processes to upgrade Molybdenite Concentrate
(Source: IMO)



Simplified flow chart illustrating the general steps in processing tungsten. (Source: British Geological Survey—tungsten.)

Primena

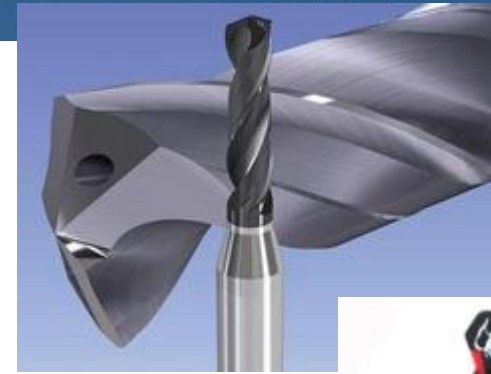
➤ *Molibden:*

- Legure,
- Jedinjenja kao katalizaotri i lubrikanti
- Elektronski delovi
- Nutritijent za biljke - đubrivo (sastavni deo enzima nitrogenaze)
- U medicini (radioaktivni izotop ^{99}Mo koristi se za dobijanje ^{99}Tc koji služi za medicinska snimanja (slikanja))



➤ *Volfram:*

- Tvrđi metali „cemented carbides“
- Legure
- Elektronska industrija
- Hemijska jedinjenja (sulfidi, oksidi, kiseline)
- Industrija nakita (slična gustina sa zlatom i platinom)



Fizičke osobine

▼ Molibden ?

■ Group	6	■ Melting point	2622°C, 4752°F, 2895 K
■ Period	5	■ Boiling point	4639°C, 8382°F, 4912 K
■ Block	d	■ Density (g cm ⁻³)	10.2
■ Atomic number	42	■ Relative atomic mass	95.95
■ State at 20°C	Solid	■ Key isotopes	⁹⁵ Mo, ⁹⁶ Mo, ⁹⁸ Mo
■ Electron configuration	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	■ CAS number	7439-98-7
■ ChemSpider ID	22374	ChemSpider is a free chemical structure database	

■ Atomic radius, non-bonded (Å)	2.17			■ Covalent radius (Å)			1.46	
■ Electron affinity (kJ mol ⁻¹)	72.171			■ Electronegativity (Pauling scale)			2.16	
■ Ionisation energies (kJ mol ⁻¹)	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th	8 th
	684.316	1559.2	2617.65	4476.9	5257.49	6640.854	12124.734	13855.3

Volfram



Group	6	Melting point	3414°C, 6177°F, 3687 K
Period	6	Boiling point	5555°C, 10031°F, 5828 K
Block	d	Density (g cm ⁻³)	19.3
Atomic number	74	Relative atomic mass	183.84
State at 20°C	Solid	Key isotopes	¹⁸² W, ¹⁸⁴ W, ¹⁸⁶ W
Electron configuration	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	CAS number	7440-33-7
ChemSpider ID	22403	ChemSpider is a free chemical structure database	

Atomic radius, non-bonded (Å)	2.18				Covalent radius (Å)	1.50		
Electron affinity (kJ mol ⁻¹)	78.757				Electronegativity (Pauling scale)	1.7		
Ionisation energies (kJ mol ⁻¹)	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th	8 th
	758.764	1553.4	-	-	-	-	-	-

Hemijske osobine

- Pod običnim uslovima, to su postojani metali, na temperaturi crvenog usijanja reaguju sa kiseonikom, halogenima, borom i ugljenikom.
- Njihova osnovna primena je u metalurgiji za izradu specijalnih čelika visoke tvrdoće i izdržljivosti.
- **Molibden** se primenjuje i kao katalizator u nekim oksidnim sistemima.
- Molibden je postojan na vazduhu pod običnim uslovima, kao i prema kiselinama koje nisu oksidaciona sredstva.
- Rastvara se u koncentrovanoj sumpornoj i razblaženoj azotnoj kiselini, a u koncentrovanoj HNO_3 se pasivizira.

- Prema hemijskoj postojanosti, *volfram* je sličan molibdenu, ali je slabije otporan na dejstvo alkalija.
- Volfram se lako rastvara u smeši rastopa $\text{NaOH}/\text{NaNO}_3$.
- Najveće količine volframa troše se za proizvodnju svetlećih niti u sijalicama.
- Molibden i volfram imaju malo sličnih osobina sa hromom, analogom iz I prelazne serije, osim u jedinjenjima kompleksnog tipa sa ligandima π -kiselinama.
- U hemiji ovih metala nema jedinjenja sa stepenima oksidacije +2 i +3, za njih su karakteristična visoka oksidaciona stanja, koja su inače vrlo postojana.

- Raznovrsna stereochemija i brojna oksidaciona stanja čine hemiju molibdena i volframa najsloženijim delom hemije prelaznih metala.
- Neka površna analogija može se uočiti poređenjem sa jedinjenjima urana, jer ovi elementi grade isparljive heksafluoride, oksohalogenide i oksoanjone:

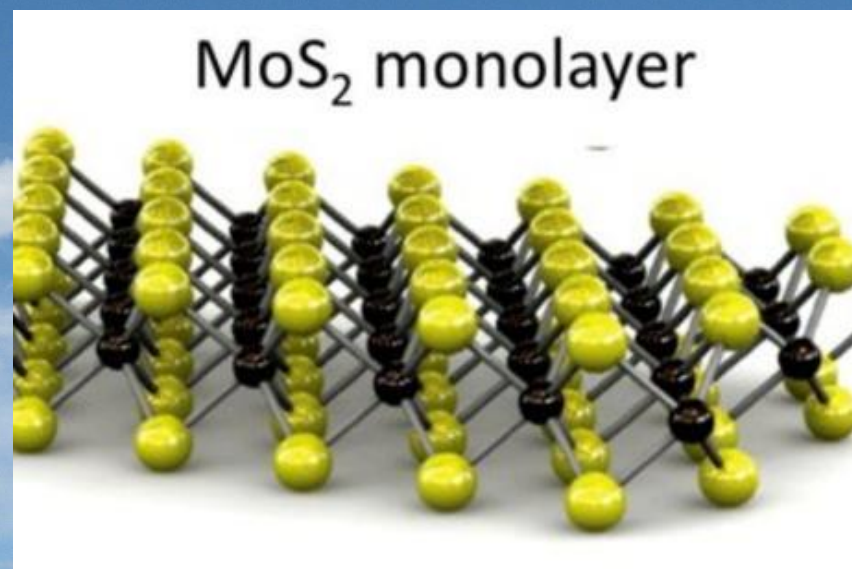


Jedinjenja postojana samo u čvrstom stanju

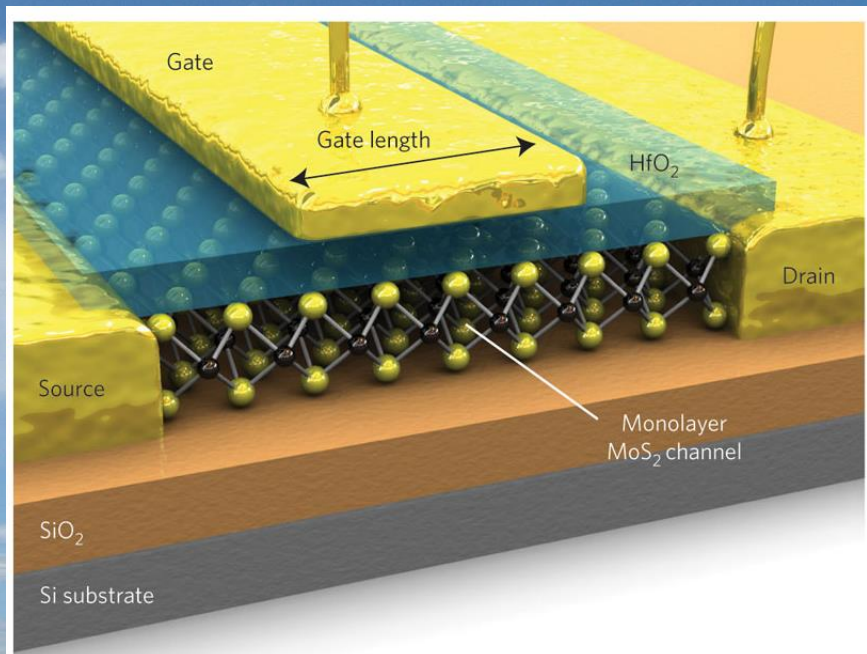
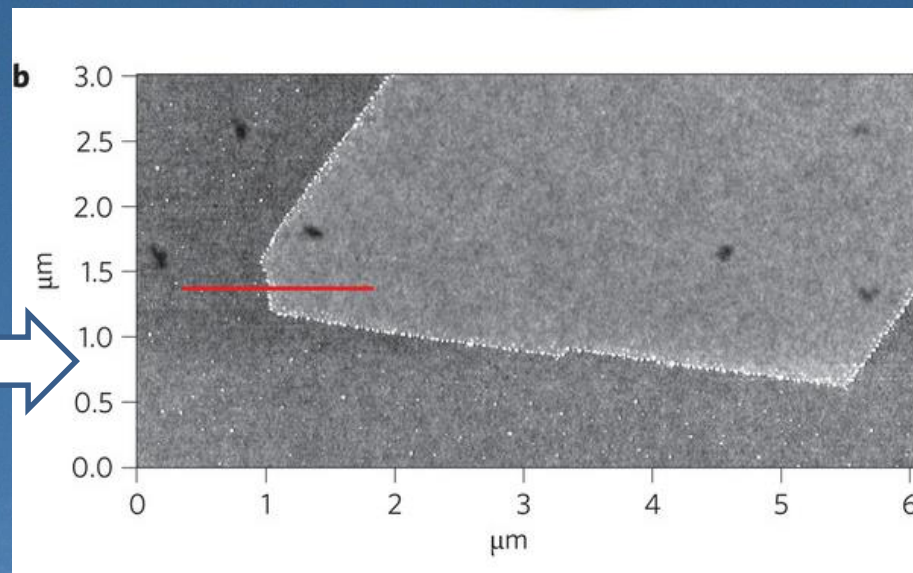
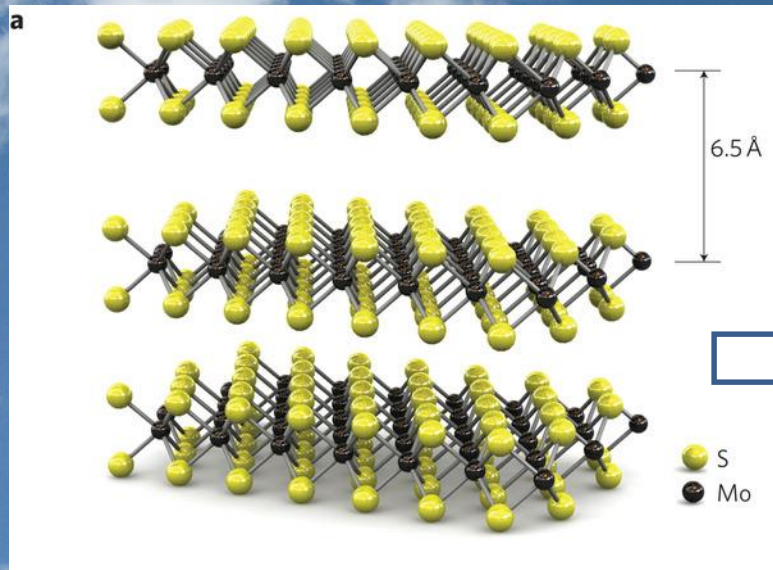
- U hemiji Mo i W, široko su proučeni oksidi, karbidi i sulfidi. To su brojna jedinjenja, često nestehiometrijskog sastava i intenzivno obojena.
- Najznačajniji *oksidi* su MoO_3 , WO_3 , Mo_2O_3 , MoO_2 i WO_2 . Trioksidi su konačni proizvodi reakcije metala i njihovih sulfida sa kiseonikom. To su čvrste supstance, oksid molibdena je bele boje, a volframa limunžute.
- To su u vodi nerastvorna jedinjenja, ne reaguju sa kiselinama, a u reakcijama sa bazama grade rastvorne molibdate i volframate.
- Poznat je veći broj *sulfida* molibdena: Mo_2S_2 , MoS_4 , Mo_2S_5 , MoS_3 i MoS_2 i dva sulfida volframa: WS_2 i WS_3 koji su potpuno analogni odgovarajućim sulfidima molibdena.

- Hlor i kiseonik na povišenoj temperaturi reaguju sa MoS_2 i grade MoCl_3 .
- MoS_2 jedinjenje ima slojevitú strukturu tipa "sendviča" u kome se šestougaona ravan od atoma Mo nalazi između dve takve ravni od atoma S. Ove ravni su tako raspoređene da se svaki atom Mo nalazi u centru trigonalne prizme koju čine atomi sumpora.

- Međumolekulske privlačne sile između slojeva su relativno slabe, pa se ovaj sulfid, kao i grafit, primenjuje kao sredstvo za podmazivanje.



➤ MoS₂ u tranzistorima



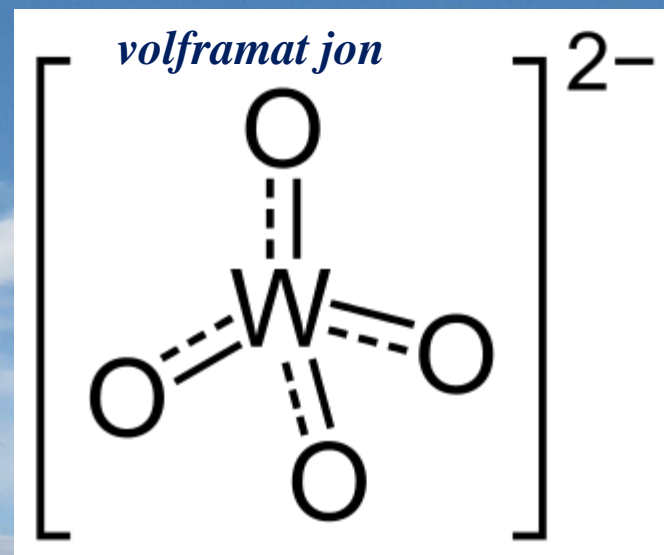
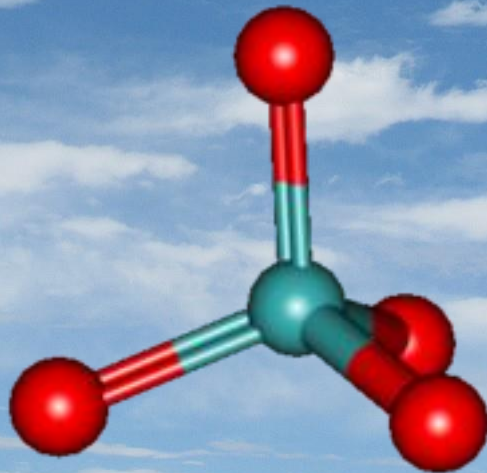
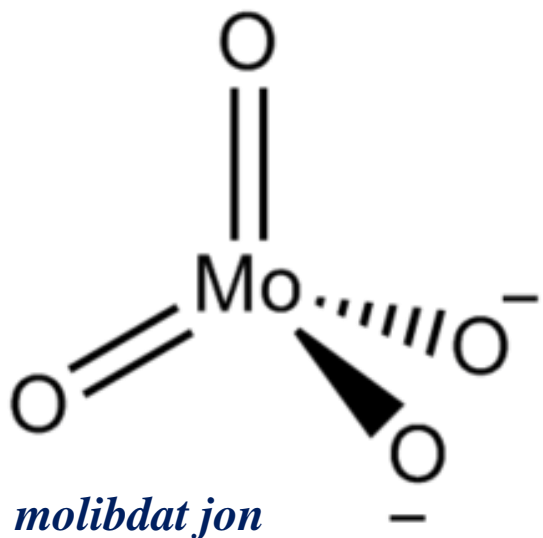
- Sa *nemetalima* Mo i W grade tvrda, teško topljiva inertna jedinjenja, a posebno su važna ona sa B, C, N i Si.
- Zbog svojih dobrih osobina, ta jedinjenja se primenjuju za izradu obloga peći za topljenje, za izradu turbina, reaktora i drugih delova industrijskih postrojenja.

High-Temperature Furnaces with Molybdenum Disilicide Heating Elements with Fiber Insulation up to 1800 °C



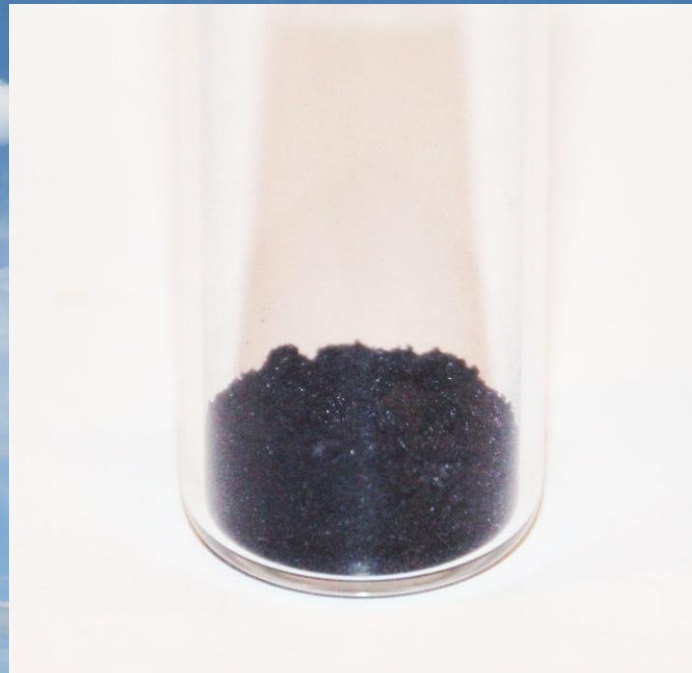
Hemija vodenih rastvora kiseoničnih jedinjenja Mo i W

- Mo(VI) i W(VI) grade anjone MO_4^{2-} , tetraedarske strukture, a njihove soli sa alkalnim metalima se rastvaraju u vodi.
- Ovi anjoni nastaju rastvaranjem trioksida MO_3 u alkalnim hidroksidima.
- Opšta formula molibdata i volframata je $\text{M}_2'\text{Mo(W)O}_4$, i u kristalnom stanju, ove soli alkalnih metala imaju pravilnu geometrijsku strukturu.



- Mada se molibdati i volframati mogu redukovati iz rastvora, oni **nisu** **jaka oksidaciona sredstva**, kao što je to slučaj sa hromatima.
- Slabim zakišeljavanjem rastvora molibdata i volframata nastaju polimerni anjoni, a u jako kiselj sredini nastaju tzv. *molibdenova i volframova kiselina*.
- Pod običnim uslovima iz takvih rastvora kristališu $\text{MoO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{WO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$.
- Metodom NMR utvrđeno je da su u ovim jedinjenjima svi protoni vezani u molekulima H_2O , što znači da ova jedinjenja ne sadrže molekule H_2MO_4 .
- Rendgeno-strukturnom analizom je utvrđeno da $\text{MoO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ sadrži slojeve međusobno povezanih oktaedara MoO_6 .

- Redukcijom kiselih rastvora molibdata sa cinkom, gvoždem ili aluminijumom nastaje koloidni rastvor tzv. **molibdensko plavo** opšte formule $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \times n\text{H}_2\text{O}$ sa molibdenom u oksidacionim stanjima +5 i +6.
- U prisustvu tiocijanata od molibdenskog plavog nastaje tiocijanantni kompleks ovog metala tamno crvene boje i ta reakcija je osetljiv kvalitativni dokaz za molibden.



➤ Molibden gradi **heteropolikiseline** tj. kiseline koje pored centralnog atoma nemetala sadrže i centralni atom metala: $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, a nastaju od izopolikiseline molibdena i neke slabe neorganske kiseline:

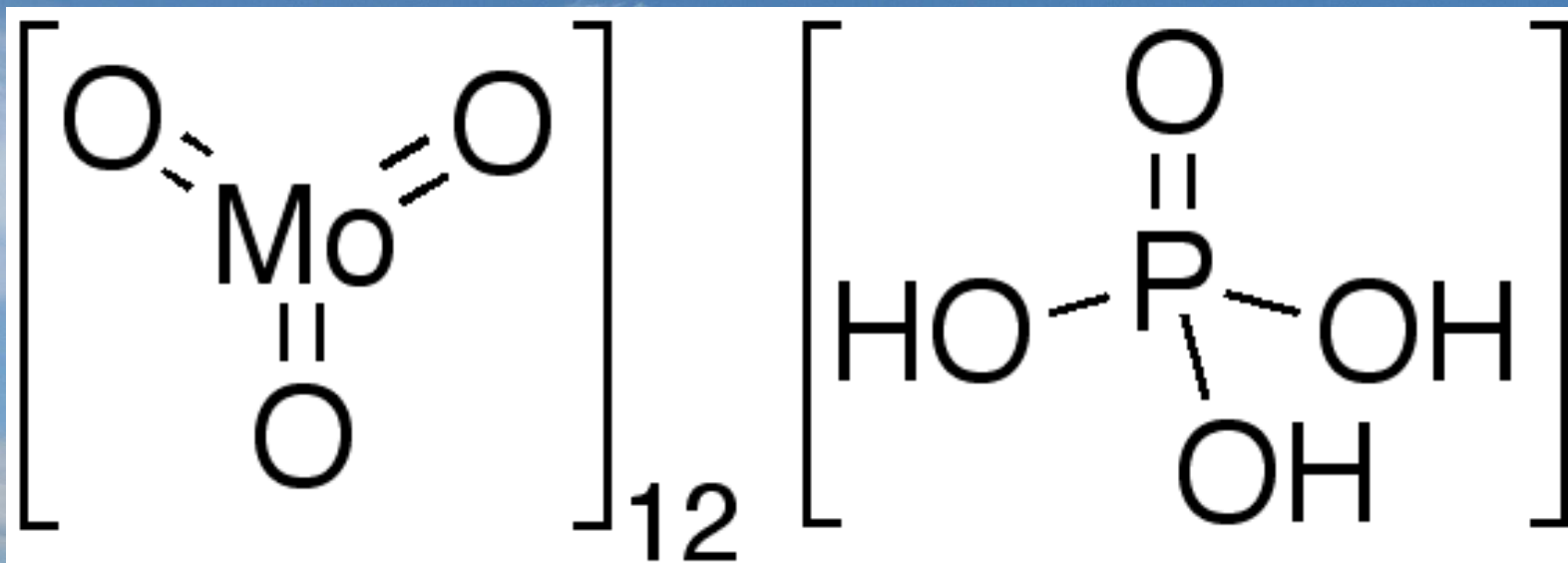


dodekamolibdenova

dodekamolibdatofosforna

kiselina

kiselina



- Amonijumova so te kiseline $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \times 6\text{H}_2\text{O}$ je poznati **žuti talog** koji nastaje dejstvom amonijumheptamolibdata na fosforu kiselinu u prisustvu HNO_3 , koji se u analitičkoj praksi primenjuje za *kvantitativno određivanje fosfora*

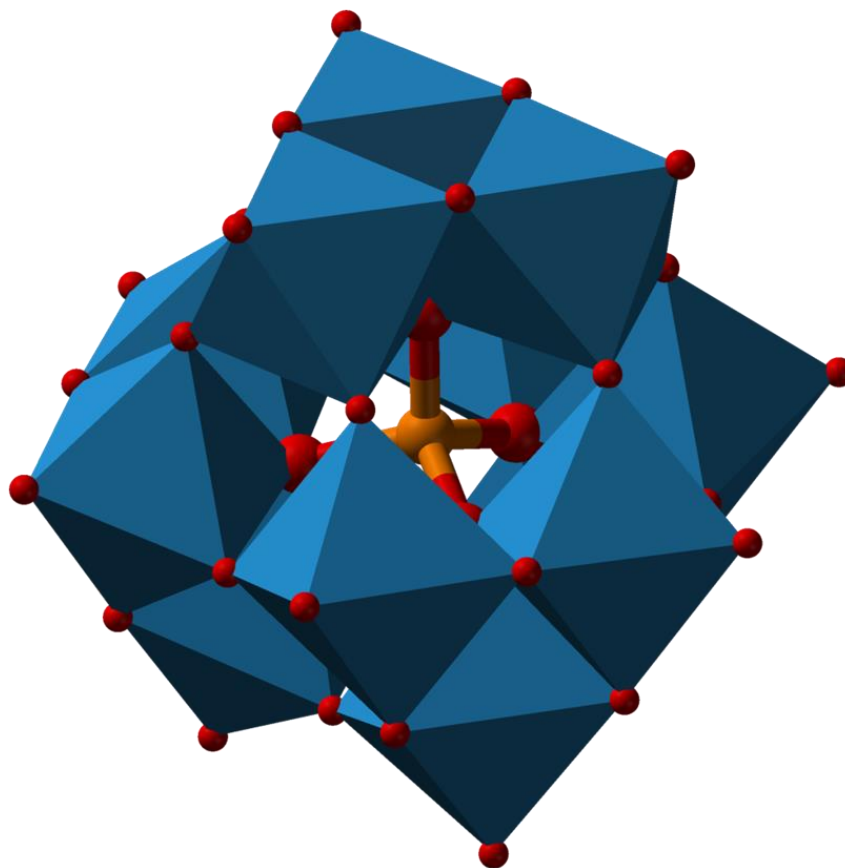


- Volfam takođe gradi, osim volframatne kiseline H_2WO_4 (žuti talog), izopolikiseline i heteropolikiseline:



metavolframatna

dodekavolframosilicijumova kiselina



➤ Reakcijom alkalnih volframata sa elementarnim volfaramom uz zagrevanje, nastaju intenzivno obojeni proizvodi metalnog izgleda koji dobro provode struju, a poznati su pod imenom **volframove bronze**.

➤ Njihova opšta formula je M_xWO_3 (M = Li, Na, K) pri čemu je $x < 1$.

➤ Boja ovih supstanci zavisi od vrednosti x i menja se od zlatnožute za $x \approx 0,9$, preko crvene ($x \approx 0,6$) do intenzivno ljubičaste za $x \approx 0,3$.



Kristali Na-volframove bronze

- Okso anjoni relativno lako grade komplekse sa glicerinom, vinskom kiselinom i šećerima.
- U alkalnim rastvorima sa H_2O_2 nastaju perokso-anjoni, verovatne formule $\text{M}_2\text{O}_{11}^{2-}$.
- Sa amin-ligandima nastaju kompleksi i soli čija se struktura teško može utvrditi, a sa dietilentriaminom nastaje kompleks $\text{MoO}_3 \times \text{dien}$ sa atomima kiseonika u *cis*-položaju.
- Kompleksi Mo(VI), d^0 -elektronske konfiguracije su relativno dobro proučene hemijske vrste, verovatno iz razloga što je Mo važan mikroelement u biološkim sistemima (u bakterijama i fermentima), koji mogu da vrše fiksaciju atmosferskog azota.

- Redukcijom kompleksa Mo(VI) i W(VI) u vodenim rastvorima nastaju različita kiseonična jedinjenja ovih metala.
- Za njih su karakteristična jedinjenja tog tipa sa vezama $M=O$ i $M-O-M$. Rastvori Mo(V) i W(V) su uglavnom nestabilni na vazduhu, ali se zato ovi joni stabilizuju u prisustvu određenih liganada.
- U vodenom rastvoru mogu nastati i kompleksi četvorovalentnih i trovalentnih Mo i W, no i ta jedinjenja su složenog sastava i na vazduhu su nepostojana.
- Ovi joni ne grade katjonske komplekse.

Hemija nevodnih rastvora

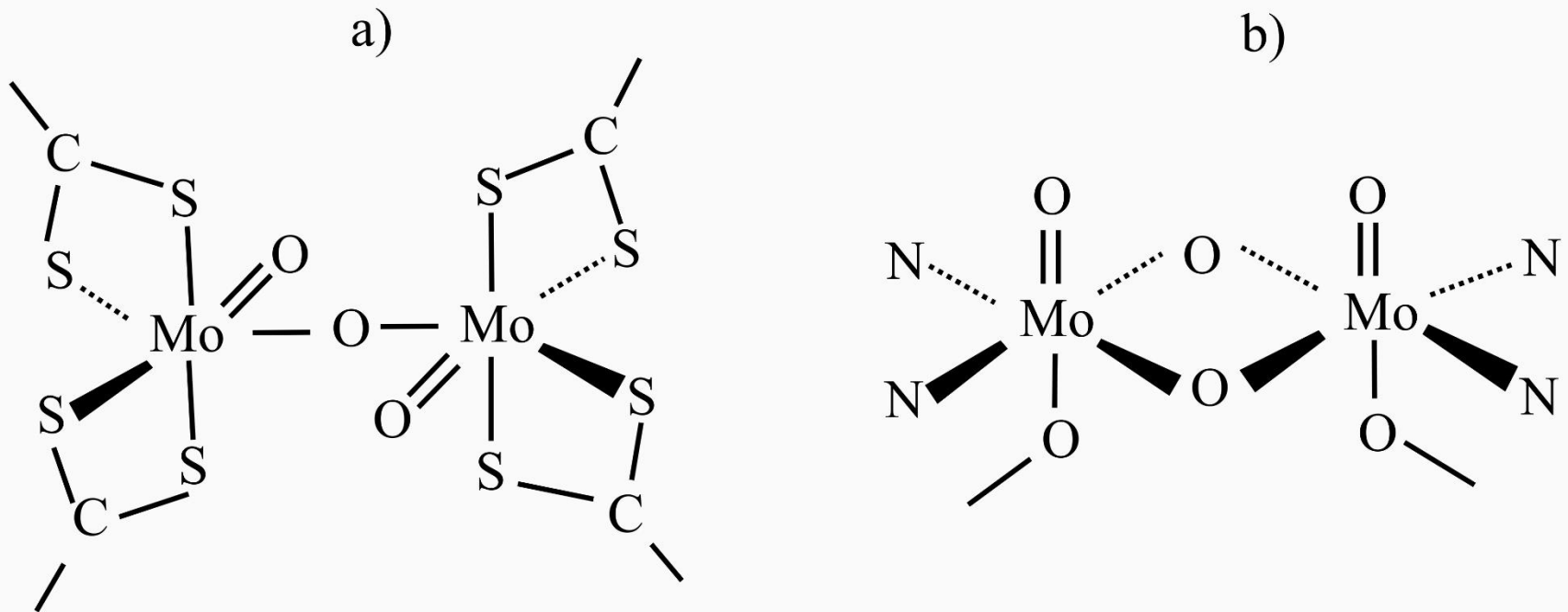
- Molibden i volfram grade brojna jedinjenja sa halogenim elementima i to: halogenide, oksihalogenide i njihove derivate.
- Polazne supstance za njihovo dobijanje su MoCl_5 i WF_6 , stabilni halogenidi u rastvaračima tipa acetonitrila ili benzena.
- Halogenidi se redukuju aminima do oksihalogenida.
- Oksihalogenid MoOCl_3 može da gradi binuklearne komplekse u rastvoru piridina $\text{MoOCl}_3(\text{dipy})_2$, a takođe i kompleks sa oksalatnim anjonom.
- Postoje i okso anjoni ovih elemenata: $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$, $[\text{MoOCl}_4]^-$, $[\text{WOCl}_4]^-$ i $[\text{WOCl}_5]^{2-}$ u rastvoru 12M HCl a takođe i njihove soli.

Kompleksi Mo i W u nižim oksidacionim stanjima

- U najnižem oksidacionom stanju Mo i W grade komplekse sa π -ligandima opšte formule $[M(NO)_2Cl_2L_2]$.
- Ako se ova jedinjenja posmatraju kao proizvodi nitrozil-katjona NO^+ , onda su u njima metali Mo(0) i W(0).
- Oba metala grade brojne komplekse u svim stepenima oksidacije, od II do VI.
- U reakcijama karbonila $Mo(CO)_6$ sa karbonskim kiselinama nastaju dimeri, $Mo_2(OCOR)_4$ sa četverostrukim vezama Mo–Mo, slični Cr(II)-acetatu, ali sa mnogo jačim metal–metal vezama.



- Molibden(V) gradi značajne komplekse sa mostom Mo–O–Mo.
- Najvažniji od njih su kompleksi sa organskim S-donor ligandima, sa cisteinom i amino kiselinama uopšte, koji su model sistemi za proučavanje fermentacionih sistema tipa ksantinoksidaze.



Kompleksi Mo sa ksantatom $\text{MoO}_3(\text{S}_2\text{COEt})_4$ i histidinski kompleks Mo(V)