

МОЛИБДЕН



■ Молибдѐн — элемент побочной подгруппы шестой группы пятого периода периодической системы химических элементов

Д. И. Менделеева, атомный номер 42.

Обозначается символом **Mo**
(латин. *Molybdaenum*).

Простое вещество **молибден** (CAS-номер: 7439-98-7) — переходный металл светло-серого цвета. Главное применение находит в металлургии.

Нахождение в природе

- Содержание в земной коре $3 \cdot 10^{-4}\%$ по массе. В свободном виде молибден не встречается. В земной коре молибден распространён относительно равномерно. Меньше всего содержат молибдена ультраосновные и карбонатные породы (0,4 — 0,5 г/т). Концентрация молибдена в породах повышается по мере увеличения SiO_2 . Молибден находится также в морской и речной воде, в золе растений, в углях и нефти. Содержание молибдена в морской воде колеблется от 8,9 до 12,2 мкг/л для разных океанов и акваторий. Общим является то, что воды Молибден в породах находится в следующих формах: молибдатной и сульфидной в виде микроскопических и субмикроскопических выделений, изоморфной и рассеянной (в породообразующих минералах). Молибден обладает большим сходством с серой, чем с кислородом, и в рудных телах образуется сульфид четырёхвалентного молибдена — молибденит

- В поверхностных условиях образуются преимущественно кислородные соединения Mo^{6+} . В первичных рудах молибденит встречается в ассоциации с вольфрамитом и висмутином, с минералами меди (медно-порфировые руды), а также с галенитом, сфалеритом и урановой смолкой (в низкотемпературных гидротермальных месторождениях). Хотя молибденит считается устойчивым сульфидом по отношению к кислым и щелочным растворителям, в природных условиях при длительном воздействии воды и кислорода воздуха молибденит окисляется и молибден может интенсивно мигрировать с образованием вторичных минералов. Этим можно объяснить повышенные концентрации молибдена в осадочных отложениях — углистых и кремнисто-углистых сланцах и углях.
- Известно около 20 минералов молибдена. Важнейшие из них: молибденит MoS_2 (60 % Mo), повеллит CaMoO_4 (48 % Mo), молибдит $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (60 % Mo) и вольфенит PbMoO_4 .



получение

Промышленное получение молибдена начинается с обогащения руд флотационным методом. Полученный концентрат обжигают до образования оксида MoO_3 :



который подвергают дополнительной очистке.

Далее MoO_3 восстанавливают водородом:



Полученные заготовки обрабатывают давлением (ковка, прокатка, протяжка).

Физические свойства

Молибден — светло-серый металл с кубической объёмноцентрированной решёткой типа α -Fe ($a = 3,14 \text{ \AA}$; $z = 2$; пространственная группа $Im\bar{3}m$), парамагнитен, шкала Мооса определяет его твердость 4.5 баллами. Механические свойства, как и у большинства металлов, определяются чистотой металла и предшествующей механической и термической обработкой (чем чище металл, тем он мягче). Обладает крайне низким коэффициентом теплового расширения. Молибден является тугоплавким металлом с температурой плавления $2620 \text{ }^\circ\text{C}$ и температурой кипения — $4639 \text{ }^\circ\text{C}$.



Химические свойства

При комнатной температуре на воздухе молибден устойчив. Начинает окисляться при 400 °С. Выше 600 °С быстро окисляется до триоксида MoO_3 . Этот оксид получают также окислением дисульфида молибдена MoS_2 и термолизом молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

- Мо образует оксид молибдена (IV) MoO_2 и ряд оксидов, промежуточных между MoO_3 и MoO_2 .
- С галогенами Мо образует ряд соединений в разных степенях окисления. При взаимодействии порошка молибдена или MoO_3 с F_2 получают гексафторид молибдена MoF_6 , бесцветную легкокипящую жидкость. Мо (+4 и +5) образует твердые галогениды MoHal_4 и MoHal_5 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). С иодом известен только диiodид молибдена MoI_2 . Молибден образует оксигалогениды: MoOF_4 , MoOCl_4 , MoO_2F_2 , MoO_2Cl_2 , MoO_2Br_2 , MoOBr_3 и другие.
- При нагревании молибдена с серой образуется дисульфид молибдена MoS_2 , с селеном — диселенид молибдена состава MoSe_2 . Известны карбиды молибдена Mo_2C и MoC — кристаллические высокоплавкие вещества и силицид молибдена MoSi_2 .

- Особая группа соединений молибдена — молибденовые сини. При действии восстановителей — сернистого газа, цинковой пыли, алюминия или других на слабокислые (рН=4) суспензии оксида молибдена образуются ярко-синие вещества переменного состава: $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.
- Мо образует молибдаты, соли не выделенных в свободном состоянии слабых молибденовых кислот, $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{MoO}_3$ (парамолибдат аммония $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$; CaMoO_4 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ — встречаются в природе). Молибдаты металлов I и III групп содержат тетраэдрические группировки $[\text{MoO}_4]$.
- При подкислении водных растворов нормальных молибдатов образуются ионы MoO_3OH^- , затем ионы полимолибдатов: гепта-, (пара-) $\text{Mo}_7\text{O}_{26}^{6-}$, тетра-(мета-) $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$, окта- $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ и другие. Безводные полимолибдаты синтезируют спеканием MoO_3 с оксидами металлов.
- Существуют двойные молибдаты, в состав которых входят сразу два катиона, например, $\text{M}^{+1}\text{M}^{+3}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{M}^{+1}_5\text{M}^{+3}(\text{MoO}_4)_4$. Оксидные соединения, содержащие молибден в низших степенях окисления — молибденовые бронзы, например, красная $\text{K}_{0,26}\text{MoO}_3$ и синяя $\text{K}_{0,28}\text{MoO}_3$. Эти соединения обладают металлической проводимостью и полупроводниковыми свойствами.

Применение

- Молибден используется для легирования сталей, как компонент жаропрочных и коррозионностойких сплавов. Молибденовая проволока (лента) служит для изготовления высокотемпературных печей, вводов электрического тока в лампочках. Соединения молибдена — сульфид, оксиды, молибдаты — являются катализаторами химических реакций, пигментами красителей, компонентами глазурей. Гексафторид молибдена применяется при нанесении металлического Мо на различные материалы, MoS_2 используется как твердая высокотемпературная смазка. Мо входит в состав микроудобрений. Радиоактивные изотопы ^{93}Mo ($T_{1/2}$ 6,95ч) и ^{99}Mo ($T_{1/2}$ 66ч) — изотопные индикаторы.
- Молибден — один из немногих легирующих элементов, способных одновременно повысить прочностные, вязкие свойства стали и коррозионную стойкость. Обычно при легировании одновременно с увеличением прочности растет и хрупкость металла. Известны случаи использования молибден
- Молибден-99 используется для получения технеция-99, который используется в медицине при диагностике онкологических и некоторых других заболеваний. Общее мировое производство молибдена-99 составляет около 12 000 Кюри в неделю (из расчёта активности на шестой день), стоимость молибдена-99 — 46 млн долларов за 1 грамм (470 долларов за 1 Ки).
- Известны случаи использования молибдена при изготовлении в Японии холодного оружия в XI—XIII вв.

- В 2005 году мировые поставки молибдена (в пересчёте на чистый молибден) составили, по данным «Sojitz Alloy Division», 172,2 тыс. тонн (в 2003—144,2 тыс. тонн). Чистый монокристаллический молибден используется для производства зеркал для мощных газодинамических лазеров. Теллурид молибдена является очень хорошим термоэлектрическим материалом для производства термоэлектрогенераторов (термо-э.д.с 780 мкВ/К). Трёхокись молибдена (молибденовый ангидрид) широко применяется в качестве положительного электрода в литиевых источниках тока.
- Молибден применяется в высокотемпературных вакуумных печах сопротивления в качестве нагревательных элементов и теплоизоляции. Дисульфид молибдена применяется в качестве нагревателей в печах с окислительной атмосферой, работающих до 1800 °С.
- Из молибдена изготавливаются крючки-держатели тела накала ламп накаливания, в том числе ламп накаливания общего назначения.

