

# 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  $\text{SiO}_2$ . 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

- ▣ В поверхностных условиях образуются преимущественно кислородные соединения  $\text{Mo}^{6+}$ . 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  $\text{MoS}_2$  (60 % Mo), повеллит  $\text{CaMoO}_4$  (48 % Mo), молибдит  $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (60 % Mo)





# получение

Промышленное получение молибдена начинается с обогащения руд флотационным методом.

Полученный концентрат обжигают до образования оксида  $\text{MoO}_3$ :



который подвергают дополнительной очистке. Далее  $\text{MoO}_3$  восстанавливают водородом:



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

# Физические свойства

Молибден — светло-серый металл с кубической объёмноцентрированной решёткой типа  $\alpha$ -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



# Химические свойства

При комнатной температуре на воздухе молибден устойчив. Начинает окисляться при 400 °С. Выше 600 °С быстро окисляется до триоксида  $\text{MoO}_3$ . Этот оксид получают также окислением дисульфида молибдена  $\text{MoS}_2$  и термолизом молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

- Mo образует оксид молибдена (IV)  $\text{MoO}_2$  и ряд оксидов, промежуточных между  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MoO}_2$ .
- С галогенами Mo образует ряд соединений в разных степенях окисления. При взаимодействии порошка молибдена или  $\text{MoO}_3$  с  $\text{F}_2$  получают гексафторид молибдена  $\text{MoF}_6$ , бесцветную легкокипящую жидкость. Mo (+4 и +5) образует твердые галогениды  $\text{MoHal}_4$  и  $\text{MoHal}_5$  ( $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ). С иодом известен только диiodид молибдена  $\text{MoI}_2$ . Молибден образует оксигалогениды:  $\text{MoOF}_4$ ,  $\text{MoOCl}_4$ ,  $\text{MoO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{MoO}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{MoOBr}_3$  и другие.
- При нагревании молибдена с серой образуется дисульфид молибдена  $\text{MoS}_2$ , с селеном — диселенид молибдена состава  $\text{MoSe}_2$ . Известны карбиды молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{MoC}$  — кристаллические высокоплавкие вещества и силицид молибдена



- Особая группа соединений молибдена — молибденовые сини. При действии восстановителей — сернистого газа, цинковой пыли, алюминия или других на слабокислые ( $\text{pH}=4$ ) 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  $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .
- Mo образует молибдаты, соли не выделенных в свободном состоянии слабых молибденовых кислот,  $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{MoO}_3$  (парамолибдат аммония  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  — встречаются в природе). Молибдаты металлов I и III групп содержат тетраэдрические группировки  $[\text{MoO}_4]$ .
- При подкислении водных растворов нормальных молибдатов образуются ионы  $\text{MoO}_3\text{OH}^-$ , 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  $\text{MoO}_3$  с оксидами металлов.
- Существуют двойные молибдаты, в состав которых входят сразу два катиона, например,  $\text{M}^{+1}\text{M}^{+3}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{M}_5^{+1}\text{M}^{+3}(\text{MoO}_4)_4$ . 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.

# 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,  $\text{MoS}_2$  используется как твердая высокотемпературная смазка. Мо входит в состав микроудобрений. Радиоактивные изотопы  $^{93}\text{Mo}$  ( $T_{1/2}$  6,95ч) и  $^{99}\text{Mo}$  ( $T_{1/2}$  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. Дисилицид 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.

