

se podaci o čvrstoći pojedinih veza i o momentima tromosti pri vrtnji, a iz toga podaci o duljinama veza i kutovima između njih. Na temelju difrakcije elektrona može se izračunati točan relativni položaj atoma u molekuli, u prvom redu u plinovitom stanju. Difrakcijom X-zraka i neutrona takvi se podaci dobivaju i za čvrsto stanje.

O strukturi molekula može se zaključivati i na temelju mjerenja mnogih drugih fizikalnih svojstava, kao što su raspršenje elektromagnetskog zračenja, međudjelovanje sa zračenjem u vidljivom i ultraljubičastom području itd. O tome koje su funkcionalne skupine i u kojem su položaju prisutne u molekuli može se, npr., zaključivati na temelju spektara apsorpcije infracrvenog zračenja, spektara mase i spektara nuklearne magnetske rezonancije. Takva mjerenja daju vrlo dobre rezultate samo upotrebom dodatnih podataka dobivenih drugim eksperimentalnim tehnikama. O rasporedu i povezanosti pojedinih dijelova molekula može se zaključivati i na temelju kemijskih reakcija, posebno za velike, biološki važne molekule. Međutim, danas se struktura molekula najčešće određuje kombinacijom podataka koje daju sve primjenjive metode, od spektroskopskih do kemijskih.

LIT.: L. Pauling, E. Bright Wilson, Introduction to quantum mechanics. McGraw-Hill, New York 1935. — L. Pauling, General chemistry. W. H. Freeman and Co., San Francisco 1953. — W. Kauzmann, Quantum chemistry — An introduction. Academic Press, New York 1957. — P. M. Dirac, The principles of quantum mechanics. Clarendon Press, Oxford 1958. — H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, Quantum chemistry. John Wiley and Sons, New York 1961. — C. A. Coulson, Valence. University Press, Oxford 1961. — F. A. Cotton, Chemical applications of group theory. Interscience Publishers, New York 1964. — E. Clar, Polycyclic hydrocarbons. Academic Press, London 1964. — J. N. Murrell, S. F. A. Kettle, J. M. Tedder, Valence theory. John Wiley and Sons, London 1965. — C. W. Cumper, Wave mechanics for chemists. Heinemann, London 1966. — R. M. Golding, Applied wave mechanics. Van Nostrand Co., London 1969. — M. J. S. Dewar, The molecular orbital theory of organic chemistry. McGraw-Hill, New York 1969. — P. W. Atkins, Molecular quantum mechanics. Clarendon Press, Oxford 1970. — F. C. Goodrich, A primer of quantum chemistry. Wiley-Interscience, New York 1972. — R. J. Gillespie, Molecular geometry. Van Nostrand-Reinhold, London 1972. — F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced inorganic chemistry. Interscience Publishers, New York 1972. — D. Grđenić, Molekule i kristali. Školska knjiga, Zagreb 1973. — I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb 1973. — N. Trinajstić, Molekularne orbitale u kemiji. Školska knjiga, Zagreb 1974. — A. F. Wells, Structural inorganic chemistry. Clarendon Press, Oxford 1975. — W. J. Moore, Physical chemistry. Longman, London 1976. — Z. B. Maksić, Kvantna kemija. Liber, Zagreb 1976. — B. P. Straughan & S. Walker (edit.), Spectroscopy; vols. 1–2. Chapman & Hall, London 1976. — W. H. Miller, H. F. Schaefer, B. J. Berne & G. J. Segal (edit.), Modern theoretical chemistry; vols. 1–8. Plenum Press, New York 1977. — L. Klasinc, Z. B. Maksić, N. Trinajstić, Simetrija molekula. Školska knjiga, Zagreb 1979. — V. Simeon, Termodinamika. Školska knjiga, Zagreb 1980.

B. Rušić N. Trinajstić

MOLIBDEN (molybdaenum, Mo), kemijski element s atomskim brojem 42 i relativnom atomskom masom 95,94. Drugi je po redu u VIA skupini periodskog sustava, između kroma i volframa. Prirodna izotopska smjesa molibdena sadrži 7 stabilnih izotopa: ^{92}Mo (14,8%), ^{94}Mo (9,3%), ^{95}Mo (15,9%), ^{96}Mo (16,7%), ^{97}Mo (9,6%), ^{98}Mo (24,1%), i ^{100}Mo (9,6%). Poznato je i više radioaktivnih izotopa. S iznimkom izotopa ^{93}Mo , kojemu je poluvrijeme raspada oko $3,5 \cdot 10^3$ godina, radioaktivni izotopi molibdena imaju relativno mala poluvremena raspada. Elektronska konfiguracija atoma molibdena jest $[\text{Kr}]4d^5 5s^1$.

Ime mu potječe od jednog od starih grčkih naziva za olovo ($\mu\omicron\lambda\nu\beta\delta\omicron\varsigma$ molybdos olovo). Od vremena Aristotela, oko 350. godine, do druge polovice XVIII stoljeća nazivi molibdaena i molibdoides upotrebljavali su se za olovne i njima slične minerale, za koje se smatralo da sadrže olovo. G. Agricola (pravo ime Georg Bauer, 1494–1555) u svojoj knjizi *De re metallica* (1556) riječ molibdaena upotrebljava alternativno s riječju galena (za mineral galenit, PbS). Poslije Agricole naziv molybdaenum označuje stvari kao što su galenit, grafit i mineral molibdenit (MoS_2), sve dok u XVII stoljeću nije ustanovljeno da molibdenit i grafit ne sadrže olovo. Godine 1778. švedski farmaceut C. W. Scheele proizveo je zagrijavanjem molibdenita s dušičnom kiselinom bijeli prah kiselih svojstava i tako definitivno utvrdio razliku između molibdenita i grafita. Scheele se stoga smatra otkrivačem molibdena, ali je tek 1782.

godine P. J. Hjelm prvi proizveo metalni molibden redukcijom molibden-trioksida drvenim ugljenom. Metalni molibden dobio je u obliku finog crnog praška, ali ga tada nije uspio rastaliti zbog visoka tališta. Prvi rastaljeni molibden dobio je Ruprecht oko 1790. godine. Tek su oko 1910. godine Coolidge i Fink u General Electric Company proizveli duktilni metalni molibden u obliku žice i lima, što je omogućilo širu upotrebu molibdena u proizvodnji žarulja i u elektroničkoj industriji. Proizvodnja molibdena naglo je porasla u razdoblju od 1930–1940. godine kada se on počeo upotrebljavati u proizvodnji avionskih i raketnih motora, i u drugim oblastima u kojima se traže materijali postojani na visokim temperaturama. Najviše molibdena troši se danas u proizvodnji čelika, kojima on već u malim koncentracijama (~0,3%) znatno poboljšava mehanička svojstva.

Molibdena ima na Zemlji relativno malo i smatra se rijetkim elementom. Prosječni maseni udio molibdena u Zemljinoj kori iznosi $\sim 1 \cdot 10^{-4}\%$. Istražene rudne rezerve u zapadnim zemljama iznose oko 3 milijuna tona. U malim količinama molibden je raširen uglavnom po cijeloj Zemljinoj kori. Najveća rudna nalazišta molibdena nalaze se u SAD, a veće količine nađene su i u Čileu, Kanadi, na Grenlandu i u SSSR. Najvažnija nalazišta u nas jesu u okolici Mačkatice u jugoistočnoj Srbiji, gdje se molibden pojavljuje gotovo samo kao mineral molibdenit. To rudno ležište veoma je veliko, ali je u njemu koncentracija molibdena neujednačena i u prosjeku malena.

Molibden se u prirodi ne pojavljuje slobodan, već samo u mineralima vezan u svojim spojevima. Najrasprostranjeniji mineral molibdena jest molibdenit MoS_2 . Glavni lokalitet molibdenita je Climax (Colorado, SAD), gdje njegov maseni udio u rudni iznosi ~0,8%. Molibdenit je mek mineral, olovnosive boje i metalnog sjaja. Gustoća mu je $4,6 \dots 4,8 \text{ g/cm}^3$, a Mohsova tvrdoća 1–1,5, heksagonalne je kristalne strukture slojevita tipa, a rjeđe kristalizira u romboedrijskom sustavu.

Vulfenit PbMoO_4 , drugi po važnosti među mineralima za dobivanje molibdena, pojavljuje se uz ostale olovonosne minerale. U prirodi se u manjim količinama nalaze i drugi minerali molibdena, npr. molibdit MoO_3 , pauvelit $\text{Ca}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4$ i drugi.

ELEMENTARNI MOLIBDEN

Svojstva. Metalni molibden može postojati u dva oblika, kao srebrnastobijeli metal ili kao sivocrni prah, što zavisi od načina dobivanja i obrade. Kristalizira u kubičnom kristalnom sustavu s prostorno centriranom rešetkom, a duljina brida jedinične ćelije iznosi 0,314 nm. Atomski mu je polumjer 0,136 nm, ionski polumjer četervalentnog molibdena je 0,068 nm, a šestervalentnoga 0,062 nm. Molibden je paramagnetičan. Tali se na ~2610 °C, vrelište mu je ~5560 °C, a gustoća $10,2 \text{ g/cm}^3$ (20 °C). Toplina taljenja iznosi 28 kJ/mol, toplina isparivanja ~500 kJ/mol (25 °C), specifični toplinski kapacitet (specifična toplina) $0,256 \text{ JK}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (20 °C), termička vodljivost $1,45 \text{ Jcm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ na 17 °C, a $1,084 \text{ Jcm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ na 927 °C, linearni koeficijent termičkog rastezanja $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (20 °C), električna otpornost (specifični električni otpor) $5,7 \mu\Omega \text{ cm}$ (20 °C). Standardni elektrodni potencijal molibdena iznosi $E^\ominus(\text{Mo}^{3+}|\text{Mo}) = -0,2 \text{ V}$, a prvi ionizacijski potencijal 7,1 eV.

Mehanička svojstva molibdena mnogo ovise o načinu njegove proizvodnje i obradbe. Molibden dobio sinteriranjem i pretalivanjem je krt. Nakon plastične obradbe na temperaturama 1000–1300 °C on postaje duktilan, s vlačnom čvrstoćom oko 600 N/mm^2 , Youngovim modulom elastičnosti $\sim 3,3 \cdot 10^5 \text{ N/mm}^2$ i tvrdoćom prema Brinellu 225. Daljim žarenjem na temperaturi 900–1200 °C smanjuje mu se tvrdoća na ~160, vlačna čvrstoća na 480 N/mm^2 , a duktilnost se povećava sa 20% na ~50%. Žarenjem na visokim temperaturama (>1500 °C) molibden rekristalizira i ponovno postaje krt.

Molibden je pri sobnoj temperaturi postojan na zraku. Na povišenim temperaturama (~500 °C) reagira s kisikom iz zraka stvarajući molibden-trioksid:



pa je na povišenim temperaturama njegova primjena ograničena. Da bi se izbjegla opasnost od korozije, molibden se prevlači zaštitnim slojevima molibden-disilicida (MoSi_2) i nikla, što omogućuje njegovu primjenu na zraku do temperatura ~1100 °C. Istraživanja radi pronalaženja legura na osnovi molibdena koje bi bile otporne prema koroziji nisu dala povoljne

rezultate, jer se dodatkom drugih metala smanjuje njegova duktilnost, odnosno sposobnost za obradbu.

S vodenom parom na povišenim temperaturama molibden stvara okside uz oslobađanje vodika. Nitridi molibdena mogu se dobiti reakcijama molibdena s dušikom i amonijakom. Sa sumporovodikom i sumporom molibden stvara sulfide na povišenim temperaturama, a s ugljikom tvori više karbida. S halogenim elementima, osim s jodom, reagira izravno stvarajući halogenide. S fluorom reagira već na sobnoj temperaturi, s klorom na 250 °C, a s bromom tek na temperaturi 800 °C.

Molibden je na sobnoj temperaturi otporan prema koroziji. Slabo se otapa u klorovodičnoj i fluorovodičnoj kiselini, a dobro u vrućoj dušičnoj i fosfornoj kiselini, u zlatotopci i u vrućoj koncentriranoj sumpornoj kiselini. Postojan je prema alkalnim otopinama, ali se može raščiniti u talinama jakih baza.

Fiziološko djelovanje molibdena. Molibden je važan mikroelement u biljnom i životinjskom svijetu. Biljke ga uzimaju iz tla i iz vode već pri koncentracijama ~1 dio na milijardu. Molibden se koncentrira u stabljikama i u plodovima biljaka, a najviše ga ima u klicama žitarica. Primjena umjetnih gnojiva s primjesom molibdena daje dobre rezultate. U životinjskim organizmima najviše se nakuplja u jetrima i bubrezima, a djeluje kao katalizator mnogih redoks-reakcija, npr. oksidacije purina i ksantina, zatim pri vezivanju molekularnog dušika pomoću bakterija itd. U posljednje se vrijeme smatra da molibden doprinosi zdravlju zubi.

Spojevi molibdena nisu posebno otrovni za žive organizme. Prema propisima za zaštitu čovjekova okoliša u 1 m³ zraka dopušteno je do 10 mg molibdenovih spojeva, što je čak 10 puta više od dopuštene količine željeza u zraku.

Sirovine za dobivanje molibdena. Udio molibdena u rudama najčešće je manji od 1%. Glavna sirovina za dobivanje molibdena jest molibdenit MoS₂ (sl. 1). U najvećim nalazištima u Coloradu molibden se nalazi u obliku molibdenita u granitnim stijenama s povećanim udjelom kvarca i s manjim količinama molibdita, piritita i halkopiritita.

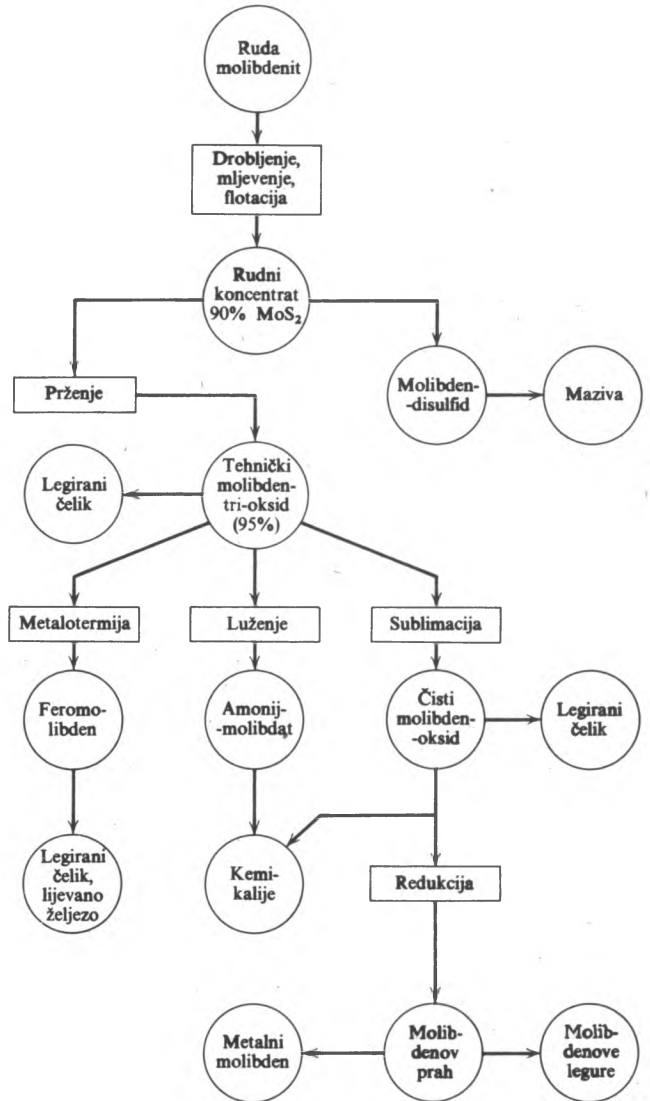
Za ekonomično dobivanje molibdena mora se iz ruda prvo flotacijom pripremiti koncentrat s velikim masenim udjelom molibdenita (~85% MoS₂). Kako je molibdenit u stijenama raspršen u obliku veoma sitnih zrnaca, to se ruda prije flotacije mora drobljenjem i mljevenjem usitniti na veličinu zrna ~0,05 mm. Osim molibdenita, koncentrat većinom sadrži velike količine silicij-dioksida (do 10%) i aluminij-oksida (~1,5%), a nastoji se da koncentrat sadrži što manje bakra (do 0,3%) i željeza (do 0,5%).

Proizvodni postupci. Koncentrat molibdenita najčešće se prvo podvrgava oksidacijskom prženju, pri čemu molibdenit prelazi u molibden-trioksid



Prženje se provodi u jamastim pećima, etažnim pećima ili u pećima s fluidiziranim slojem na temperaturama do 600 °C. Produkt oksidacijskog prženja, tehnički molibden-trioksid (~95% MoO₃), služi kao sirovina za proizvodnju čistog molibden-trioksida, ali se također izravno upotrebljava u proizvodnji feromolibdena za dodavanje molibdena čeliku u proizvodnji legiranih čelika.

Molibden-trioksid visoke čistoće (99,8...99,9% MoO₃) glavna je sirovina za proizvodnju metalnog molibdena i njegovih komercijalno važnih spojeva. Proizvodi se hidrometalurškom obradom ili sublimacijom tehničkog molibden-trioksida. Prema prvom postupku nečisti molibden-trioksid luži se razrijeđenom otopinom amonijaka i prevodi u otopinu u obliku amonij-molibdata (NH₄)₂Mo₂O₇. Prisutni spojevi silicija i aluminija ne otapaju se, a ioni bakra, cinka, nikla i željeza talože se iz otopine dodatkom amonij-sulfida. Nakon filtracije, uparivanja i neutralizacije izlučuje se iz otopine netopljivi amonij-polimolibdat, koji se od otopine odvaja dekantacijom i filtracijom, a zatim se prži na temperaturi do 400 °C, pri čemu se razlaže na čisti molibden-trioksid i amonijak.

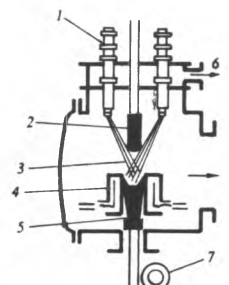


Sl. 1. Preradba molibdenovih ruda u proizvode

Čisti molibden-trioksid može se dobiti iz prženog koncentrata i destilacijom (sublimacijom), zahvaljujući relativno niskom vrelištu (1155 °C) i velikom tlaku njegovih para na temperaturi (~1000 °C), na kojoj su prisutne nečistoće stabilne i slabo hlapljive. Destilira se u električnim pećima s okretnim dnom uz dodatak kvarca.

Metalni molibden proizvodi se od čistog molibden-trioksida redukcijom pomoću vodika u okretnim cijevnim pećima. To se može provesti jednim prženjem na temperaturi do 1100 °C ili prženjem u dva stupnja, prvo na temperaturi ~600 °C redukcijom trioksida do dioksida, a zatim na 1000 °C konačnom redukcijom do metala. Ostalim načinima redukcije molibden-trioksida, kao što je npr. redukcija ugljikom, ne dobiva se metalni molibden dovoljne čistoće.

Sl. 2. Shema peći za pretalijavanje molibdena elektronskim snopom. 1 izvor elektrona, 2 molibden namijenjen pretalijavanju, 3 elektronski snop, 4 kristalizator, 5 pretopljeni blok molibdena, 6 priključak na vakuum, 7 uređaj za izvlačenje molibdenskog bloka



Redukcijom proizvedeni metalni molibden nalazi se u praškastom obliku i potrebno ga je preraditi. Redukcijom u dva stupnja dobiva se molibdenov prah s mnogo sitnijim zrnima, pa se lakše preraduje. Manji komadi molibdena pripravlja se metodama metalurgije praha, prešanjem i sinteriranjem na temperaturi do 2300 °C u atmosferi vodika, a veći komadi, koji služe za dalju plastičnu obradbu, dobivaju se iz praškastog molibdena u pećima za taljenje elektronskim snopom (sl. 2) ili taljenjem u vakuumu u elektrolučnim pećima. Posljednja metoda osobito je prikladna za pripremu molibdenovih legura jer se u procesu upotrebljavaju elektrode načinjene od molibdenova praha, u koje se po volji može dodati potrebna količina drugog metala.

Plastična obradba većih komada molibdena provodi se kovanjem, a manjih valjanjem. Temperatura kovanja je 1200...1400 °C, temperatura valjanja je mnogo niža, dok se tanke žice i limovi proizvode izvlačenjem na hladno. Valjani i vučeni proizvodi omekšavaju se žarenjem na 800...1200 °C. Molibden koji je proizveden metalurijom praha raste gustoća sa stupnjem preradbe, pri čemu se istodobno povećava njegova čvrstoća i tvrdoća. Prilikom obradbe molibdena na visokim temperaturama treba paziti da se ne prekorači temperatura rekristalizacije (1500 °C) kako molibden ne bi postao krt.

Molibden se može *površinski obrađivati* tokarenjem, brušenjem i drugim postupcima strojne obradbe. Alat mora biti čvrst, a njegovi kutovi i nagibi slični kao pri obradbi željeznog lijeva.

Komadi molibdena spajaju se zavarivanjem i lemljenjem. Varovi molibdena obično su krti, ali, ako se dobro i pažljivo izvedu, mogu biti čisti i dovoljno čvrsti za mnoge namjene. Za lemljenje se načešće upotrebljavaju legure na osnovi nikla, kobalta, srebra i paladija, s talištima 1200...1500 °C.

Upotreba molibdena. Molibden se upotrebljava u čistom, metalnom stanju, ali mnogo više u obliku svojih brojnih legura. Njegovo visoko talište, velika čvrstoća na višim temperaturama, veliki modul elastičnosti, otpornost prema koroziji, dobra toplinska i električna vodljivost i mali koeficijent termičkog rastezanja čine ga vrlo vrijednim i korisnim materijalom u mnogim područjima tehničke prakse. Procjenjuje se da se od ukupne količine potrošenog molibdena ~76% troši za proizvodnju legiranih čelika, 7% za lijevano željezo, 4% za metalni molibden, 3% za specijalne legure, a 9% u proizvodnji molibdenovih kemikalija.

Molibden se mnogo primjenjuje u elektrotehnici i elektronici. Molibdenska žica upotrebljava se u proizvodnji žarulja, a od molibdenskog lima prave se anode, i rešetke elektronskih cijevi. Kako između koeficijentata rastezanja molibdena, silicija i germanija postoji samo neznatna razlika, molibden se upotrebljava kao nosač za poluvodičke elemente. Molibden služi i kao najčešći materijal za stvaranje električnog otpora u dijelovima izloženim visokim temperaturama. Od molibdena se izrađuju i specijalne posude, dijelovi peći za taljenje stakla, ventili i slični dijelovi kemijskih tehnoloških postrojenja izloženi izrazito korozivnom djelovanju itd. U nuklearnoj tehnici molibden također služi kao vrlo prikladan materijal za mnoge dijelove uređaja koji rade na visokim temperaturama, npr. visokotemperaturnih reaktora.

MOLIBDENOVE LEGURE

Velike količine molibdena troše se u metalurgiji jer molibden kao osnovni ili kao legirni element ulazi u sastav mnogih tehnički važnih legura s vrlo različitim primjenom.

Molibden se dobro legira s volframom i drugim teškim i teško taljivim metalima, stvarajući s njima čvrste otopine i intermedijarne faze. Dobro su poznati svi binarni i većina ternarnih i kvaternarnih sustava s molibdenom. Binarni sustavi s molibdenom mogu se razvrstati u tri grupe: a) sustavi u kojima molibden stvara čvrste otopine u svim omjerima, npr. s kromom, volframom, tantalom i titanom; b) sustavi u kojima se u području bogatom molibdenom stvaraju peritektici, npr. Mo_3Al , FeMo i NiMo ; c) sustavi u kojima se stvaraju eutektici kao što su MoBe_2 , Mo_2B , Mo_2C i Mo_3Si .

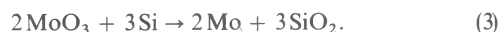
Legure na osnovi molibdena pripremaju se metalurgijom praha ili taljenjem u elektrolučnim pećima (u vakuumu ili u inertnoj atmosferi). Već mali dodatak drugih metala, posebno titana i cirkonija u količini do 1%, ima bitan utjecaj, pa se, s obzirom na nelegirani molibden, poboljšavaju mnoga tehnički važna svojstva, posebno mehanička svojstva na višim temperaturama. Legure molibdena upotrebljavaju se za izradbu dijelova izloženih osobito teškim radnim uvjetima u plinskim turbinama, mlaznim i raketnim motorima, svemirskim letjelicama i sl. Molibdenske legure važne su u proizvodnji osobito tvrdih materijala. Sinterirani titan-molibden-karbid vrlo je prikladan za izradbu bitnih dijelova reznih uređaja. Od molibdenovih legura koje ne sadrže željezo najvažnije su legure na osnovi nikla. One obično sadrže nekoliko postotaka molibdena, ali ga može biti i do 30%. Među najpoznatijima je legura tipa hasteloy sa 28% molibdena, koja je vrlo otporna prema korozivnom djelovanju kiselina, posebno solne i sumporne kiseline.

Molibden je bitan sastojak legiranih čelika. Iako se u mnogima od njih nalazi u količini manjoj od 1%, u te se svrhe troši oko 3/4 ukupno proizvedenog molibdena. Dodatak molibdena nisko legiranim čelicima, obično u kombinaciji s kromom, niklom i manganom, veoma povećava njihovu prokaljivost, o čemu, između ostalog, ovisi i tvrdoća, zatim žilavost, mogućnost obradbe u hladnom, strojne obradbe i zavarivanja. U alatnim čelicima molibden mnogo doprinosi povećanju čvrstoće na višim temperaturama i postojanosti prema čestim promjenama temperature. Dodatkom molibdena (1,5...6%) povećava se korozijska otpornost nerđajućih kromovih i krom-niklovih čelika, njihova čvrstoća na povišenim temperaturama i mogućnost zavarivanja. I lijevano željezo s primjesom molibdena, npr. željezo za izradbu blokova automobilskih motora, mnogo je čvršće i otpornije prema abraziji, a svojstva građevnih i konstrukcijskih čelika veoma se poboljšavaju već dodatkom svega 0,25% molibdena.

Feromolibden je legura molibdena i željeza, koja najčešće sadrži 55...65% molibdena te manje količine ugljika (~0,2%), silicija (do 1%) i drugih primjesa. Feromolibden služi u metalurgiji kao oblik u kojemu se molibden dodaje čelicima u proizvodnji legiranih čelika. Prednost je upotrebe feromolibdena prema čistom molibdenu u tome što je feromolibden jeftiniji i što se u čelicima lakše otapa.

Feromolibden može se proizvesti na dva načina, karbotermijskom ili metalotermijskom redukcijom oksida. Prema prvom postupku, koji se danas rijetko provodi zbog većih investicijskih i proizvodnih troškova, smjesa prženoga rudnog koncentrata (~90% MoO_3), reducensa (drveni ugljen ili koks), željezne rude i taljiva (CaO , Al_2O_3 , CaF_2) prvo se briketira, a zatim se uz dodatak željeznih strugotina reducira u električnoj peći.

Danas se feromolibden proizvodi uglavnom silikotermijskim postupkom prema veoma egzotermnoj reakciji:



Reakcijska se smjesa sastoji od molibden-trioksida dobivenog prženjem koncentrata molibdenita, zatim od ferosilicija, željezne rude i željeznih strugotina. Smjesa se stavlja u metalni cilindar obložen šamotnom opekom i pali se posebnom smjesom od magnezijeve legure, granuliranog aluminija i natrij-nitrata.

MOLIBDENOVI SPOJEVI

Kemija molibdenovih spojeva veoma je složena. Molibden se pojavljuje u više stupnjeva oksidacije (0, +2, +3, +4, +5, +6). U prirodi je najčešće četverovalentan (molibdenit MoS_2) i šesterovalentan (molibdati MoO_4^{2-}). U otopinama nisu nađeni jednostavni molibdenovi kationi. Međutim, zbog sklonosti molibdena polimerizaciji i stvaranju agregata, poznato je u otopinama mnoštvo različitih kompleksnih aniona. Sastav i struktura tih iona ovisi o njihovoj koncentraciji i o kiselosti otopine. Molibdenov koordinacijski broj obično je 4, 6 ili 8. Taj se broj lako mijenja s promjenom stanja u otopini.

Kisik i fluor tvore najstabilnije spojeve sa šesterovalentnim molibdenom, klor s peterovalentnim, a brom i sumpor sa četverovalentnim molibdenom. Promjenom uvjeta molibden se u spoju može disproporcionirati i tvoriti smjesu različitih spojeva.

Molibdenovi spojevi upotrebljavaju se u različitim industrijskim procesima, a i izravno se primjenjuju u mnogim područjima tehničke prakse. Među najvažnije ubraja se upotreba njegovih spojeva kao katalizatora i njihovih promotora u mnogim organskim reakcijama, osobito u industriji nafte, kao što su krekiranje, alkilacija, hidrogenacija, oksidacija, redukcija, polimerizacija te reakcije u kojima se uklanjaju sumpor, dušik i neki metali. Mogućnost lake izmjene kisika i sumpora u molibdenovim spojevima vrlo je važna, jer se zbog toga molibdenovi katalizatori ne mogu onesposobiti tragovima sumpora, što se često događa i što je jedan od velikih nedostataka mnogih drugih katalizatora.

Molibdenovi halkogenidi, posebno molibden(IV)-sulfid, posjeduju izvanredna podmazujuća svojstva i upotrebljavaju se u te svrhe u obliku suhog filma ili kao dodaci mazivima.

Molibdati se kao sredstva za zaštitu od korozije dodaju u medije za rashladne sustave, postrojenja i klimatizacijske uređaje građene od željeznih i čeličnih cijevi. Antikorozivno djelovanje molibdata temelji se na stvaranju kompleksa od željezo-molibdata i željezo-oksida, koji djeluje kao pasivirajući i zaštitni površinski sloj. Zbog takvih svojstava i zbog neotrovnosti molibdati se upotrebljavaju i kao vrlo stabilni, antikorozivni pigmenti namijenjeni za zaštitu čeličnih konstrukcija (mostovi i sl.), dijelova vozila (automobilske karoserije, vagoni) itd. Poznati su i molibdenovi obojeni pigmenti. Koprecipitacijom olovo-molibdata i olovo-kromata nastaje narančasti pigment koji služi za bojenje staklenih i keramičkih proizvoda. Molibdati se dodaju staklu i radi povećanja njegove adhezijske sposobnosti prema metalima. Površine bakra, željeza i njihovih legura prevlače se tankim slojem crnog molibden-oksida u dekorativne i antikorozivne svrhe. Otopine soli trovalentnog molibdena upotrebljavaju se pri štavljenju kože.

Molibden-disilicid MoSi_2 veoma je otporan prema koroziji i dobro provodi električnu struju, pa služi za izradbu grijaćih tijela za postizanje temperatura 1600–1700 °C. Na osnovi molibden-disilicida i silicij-dioksida izrađuju se grijaća tijela pod nazivom superkantala za temperature do 1600 °C. Karbidi molibdena služe za izradbu grijaćih tijela za temperature do 1400 °C. U kombinaciji s volfram-karbidom i titan-karbidom upotrebljavaju se za izradbu tvrdih metala.

Oksidi. Molibden stvara okside svih oksidacijskih brojeva od +2 do +6. Najbolje su ispitani i najčešće se pojavljuju molibden(IV)-oksid i molibden(VI)-oksid.

Molibden(IV)-oksid MoO_2 kristalni je prah olovnosive ili ljubičastosmeđe boje, gustoća mu je 6,47 g/cm³. Netopljiv je u vodi, slabo se topi u kiselinama i alkalijama. S tetraklorugljikom reagira na temperaturi 250 °C dajući molibden(IV)-klorid MoCl_4 . Dobiva se opreznom redukcijom molibden(VI)-oksida vodikom na temperaturama nešto nižim od 440 °C. Može se dobiti i nepotpunom oksidacijom metalnog molibdena kisikom ili vodenom parom.

Molibden(VI)-oksid (molibden-trioksid) MoO_3 najvažniji je spoj molibdena. To je bijeli ili svijetložuti kristalni prah, kris-

talizira u rompskom sustavu, gustoća mu je 4,69 g/cm³, talište na temperaturi 795 °C, vrelitište na 1155 °C, ali sublimira već na mnogo nižim temperaturama (~700 °C). U vodi je slabo topljiv i sklon je stvaranju slabo topljivih hidrata $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. U sumpornoj se kiselini otapa stvarajući kompleksne katione kao što su MoO_2^{2+} i MoO^{4+} . I u alkalijama se dobro otapa i stvara molibdate i polimolibdate. S vodikom, natrijem, aluminijem, magnezijem i silicijem reducira se do metalnog molibdena. Industrijski se proizvodi prženjem molibdenita, pročišćuje se sublimacijom i služi kao polazna sirovina za dobivanje molibdena i njegovih spojeva. Osim toga, izravno se primjenjuje i u keramičkoj industriji, zatim kao katalizator, u prvom redu u naftnoj industriji itd.

Kiseline i njihove soli. Molibdenska kiselina H_2MoO_4 (ili $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) stvara niz soli, tzv. normalnih molibdata, tipa M_2MoO_4 , $\text{M}^{\text{II}}\text{MoO}_4$ i $\text{M}_2^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_3$, od kojih je većina, osim molibdata amonija, magnezija, kalcija i alkaljskih metala, netopljiva u vodi. Netopljivost molibdata barija i olova služi u analitici prilikom njihova dokazivanja. Molibdat-ion MoO_4^{2-} stabilan je samo u lužnatim otopinama. Neutralizacijom, a osobito zakiseljavanjem otopina molibdata, molibdat-ion teži prema polimerizaciji. U neutralnim otopinama nastaju uglavnom heptamolibdat-ioni $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Daljim zakiseljavanjem stvoreni ioni i pripadne soli sve su kompleksnijeg sastava, pa nastaju oktamolibdati $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, dodekamolibdati i sl. Među polimolibdatima i njima pripadnim polimolibdatnim kiselinama razlikuju se oni sa samo jednim metalnim atomom, tj. molibdenom, u anionu (izopolimolibdati) i oni s više različitih metalnih atoma u anionu (heteropolimolibdati).

Blagom redukcijom kiselih molibdatnih otopina ili postepenom oksidacijom otopina niževalentnog molibdena nastaje *molibdensko modriilo*, otopina intenzivno plave boje. Sastav mu nije točno poznat, ali se vjeruje da je to koloidna otopina molibdenovih spojeva u kojima je on peterovalentan i šesterovalentan. Molibdensko modriilo služi u nekim kolorimetrijskim metodama analitičke kemije.

Amonij-heptamolibdat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bijeli je kristalni prah i od svih spojeva molibdena ima najbolje definiran udio molibdena jer se može pripremiti u vrlo čistom stanju. Dobro je topljiv u vodi, a veoma često služi kao laboratorijski analitički reagens u pripremi otopina s točnim udjelom molibdena. Taj se spoj upotrebljava i kao izvor vrlo čistog molibden-trioksida.

Dodekamolibdatofosforna kiselina (fosfomolibdenska kiselina) $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ žućkasti je kristalni prah. Većina njenih soli, osim amonij-fosfomolibdata, dobro je topljiva u vodi. U analitičkoj se kemiji pri određivanju fosfora često primjenjuje reakcija u kojoj se fosfor taloži u obliku amonij-fosfomolibdata $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$.

Halogenidi. Molibden tvori niz halogenida i oksihalogenida, koji se razlikuju prema svojoj molekularnoj strukturi i stabilnosti. Većina tih spojeva ne nalazi se u monomernom stanju. Osjetljivi su prema djelovanju kisika i vlage, pa se pripravljavaju u inertnoj atmosferi. Neki su od njih plinoviti i njihovom se izravnom redukcijom pomoću vodika može pripremiti vrlo čist metalni molibden.

Molibden(III)-klorid MoCl_3 je tamnocrveni ili crvenkastosmeđi prah gustoće 3,58 g/cm³, netopljiv u hladnoj vodi, u toploj vodi hidrolizira, otapa se u koncentriranoj sumpornoj

Tablica 1
PROIZVODNJA KONCENTRATA MOLIBDENOVE RUDE (t)

Zemlja	Godina											
	1967.	1968.	1969.	1970.	1971.	1972.	1973.	1974.	1975.	1976.	1977.	1978.
SAD	40867	42400	45272	50508	49710	50865	52553	50808	48072	51362	54600	57600
Kanada	9696	10190	13450	15319	10279	12925	13786	13942	13026	14415	14100	14500
Čile	4740	3853	4841	5701	6321	5885	4940	9757	9091	10898	10500	11300
SSSR	7000	7000	7500	7700	8000	8200	8500	8800	9060	9350		
Kina	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500		
Azija (bez SSSR)	2241	2050	2145	2047	1994	1851	1774	1753	1804	1794		
Evropa (bez SSSR)	965	912	961	976	1005	930	853	834	817	833		

i dušičnoj kiselini. U prisutnosti vlage oksidira se na zraku do trioksida. Može se dobiti prevođenjem molibden(V)-klorida preko metalnog molibdena ili njegovom redukcijom vodikom.

Molibden(V)-klorid MoCl_5 je sivocrni kristalni prah gustoće $2,93 \text{ g/cm}^3$. U vodi se ne otapa, a topljiv je u bezvodnim organskim otapalima. Dobiva se kloriranjem metalnog praškastog molibdena. Najvažniji je halogenid molibdena, a služi za pripremu vrlo čistog molibdena i kao međuprodukt u proizvodnji heksakarbonilmolibdena.

Molibden(VI)-fluorid MoF_6 tali se na $17,5^\circ\text{C}$, vrelište mu je na 35°C , a gustoća $2,55 \text{ g/cm}^3$ (17°C). Jedinu je definirani fluorid molibdena. Postojan je na zraku i prema kloru. Dobiva se izravnom reakcijom fluora s finim prahom molibdena.

Halkogenidi. Molibden tvori seriju homolognih spojeva sa sumporom, selenom i telurom, koji su donekle slični oksidima. Seskvihalkogenidi općenite formule Mo_2X_3 (X = halkogeni element S, Se ili Te) mogu se pripremiti izravnom reakcijom elemenata na povišenoj temperaturi. Izomorfni dihalkogenidi, MoX_2 , kristaliziraju u heksagonalnom kristalnom sustavu i posjeduju sposobnost podmazivanja metalnih površina.

Molibden(IV)-sulfid (molibden-disulfid) MoS_2 najvažniji je molibdenov mineral (molibdenit) i glavni je izvor molibdena u proizvodnji feromolibdena, čistog molibdena i njegovih spojeva. Tamnosive je boje i metalnog sjaja. S kisikom se oksidira u molibden-trioksid, s klorom prelazi u pentaklorid, s fluorom u heksafluorid, vodik ga reducira djelomično u metalni molibden. Čisti molibden-disulfid izvrsno je sredstvo za podmazivanje u obliku suhog filma ili kao dodatak uljima ili mastima za maziva. Taj spoj zadržava sposobnost dobrog podmazivanja i u vrlo različitim i ekstremnim uvjetima, pa su neki kritični dijelovi modula kojim se 1969. godine prvi čovjek spustio na Mjesec bili njime podmazani. Osim toga, molibden (IV)-sulfid služi kao punilo u proizvodnji umjetnih vlakana a također i kao katalizator u reakcijama hidrogenacije i dehidrogenacije.

Kompleksni spojevi molibdena. Osim niza kompleksnih spojeva koji se odvode od molibdenskih kiselina, molibden stvara više kompleksa s halogenima, vodom, hidroksidnom, cijanidnom i tiocijanatnom skupinom kao ligandima. U tim se kompleksima molibden pojavljuje kao središnji atom s različitim koordinacijskim brojevima (4, 6 i 8) i u nižim valentnim stanjima. Veće značenje imaju oktacijano-kompleksi, u kojima je molibden četverovalentan ili peterovalentan, $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ i $\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-}$.

Heksakarbonilmolibden $\text{Mo}(\text{CO})_6$ krutina je bijele boje s gustoćom $1,96 \text{ g/cm}^3$. Na temperaturi 150°C raspada se bez taljenja, a na nižim temperaturama je stabilan i otrovan. U vodi je netopljiv, a otapa se u organskim otapalima (eter, aceton). Dobiva se iz molibden(V)-klorida reakcijom s ugljik-monoksidom i cinkovim prahom pod povišenim tlakom u eteru. Primjenjuje se za nanošenje molibdena na metale i keramiku.

Organomolibdenovi spojevi. Poznati su mnogi organomolibdenovi spojevi, a neki se od njih i praktički primjenjuju. Molibden tvori kelate s dušikom, sumporom i kisikom, estere s alkoholima, fenolima i hidroksi-kiselinama, a također alkilne i arilne derivate. Molibden-acetilacetat upotrebljava se kao katalizator u polimerizaciji etilena i proizvodnji poliuretanskih pjena, molibden-oksalat primjenjuje se u nekim fotokemijskim sustavima, a molibden-ditiokarbamat je dodatak mazivima.

PROIZVODNJA MOLIBDENA U SVIJETU

Najviše se molibdena proizvodi u Zapadnim zemljama, od toga oko 3/4 u SAD, a velike se količine proizvode i u Kanadi i Čileu (tabl. 1). U SAD proizvelo se 1943. godine 28000 t molibdenovih rudnih koncentrata, poslije rata (1949. godine) proizvodnja je opala na 10200 t, da bi tek 1955. godine dosegla godišnju proizvodnju u vrijeme drugoga svjetskog rata. Međutim, tu količinu proizvelo je već 1974. godine samo jedno poduzeće vezano uz najveći svjetski rudnik molibdena u Climaxu (Colorado, SAD). U Zapadnim zemljama oko 70% ukupno proizvedenog molibdena dobiva se iz rudnika i postro-

jenja za preradbu molibdenovih ruda, a 30% kao sporedni proizvod prilikom preradbe bakrenih ruda.

LIT.: R. S. Archer, Molybdenum, u djelu: C. A. Hampel, Rare metals handbook. Van Nostrand Reinhold, Co., New York 1961. — A. J. Herzog, J. Z. Briggs, Molybdenum, u djelu: C. A. Hampel, Encyclopedia of the chemical elements. Van Nostrand Reinhold Co., New York 1968. — H. Morrow, Molybdenum, u djelu: McGraw-Hill Encyclopedia of science and technology. McGraw-Hill, New York 1977. — W. E. Lauprecht, R. Q. Barr, R. M. Fichte, M. Kuhn, Molybdän, Molybdän-Legierungen und -Verbindungen, u djelu: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim-New York 1979.

M. Horgas

MONTAŽNO GRAĐENJE, gradnja prethodno proizvedenim elementima koji se na gradilištu postavljaju i spajaju (montiraju). Za razliku od konvencionalnog građenja, kad se zida opekama, kamenom, kamenim blokovima i kad se betonira na gradilištu, montažnom gradnjom nastaju građevine sastavljanjem prethodno izrađenih krupnih građevnih elemenata. Montažno građenje i proizvodnja elemenata (prefabrikacija) osnova je industrijalizacije građevinarstva. Dosađajne iskustvo s montažnim građenjem pokazuje da ne postoje građevine koje se ne bi mogle graditi montažnim postupkom.

Gradnje gotovim elementima nije novo. U najstarije doba građevni su elementi pripremani na nalazištu (kameni blokovi u kamenolomima), prevoženi su često na veliku daljinu i tamo ugrađivani u piramide i hramove. Od XVII do XIX stoljeća građene su montažne drvene zgrade za smještaj vojnika u Engleskoj, Njemačkoj i Austriji, te za smještaj kolonijalne uprave u britanskim kolonijama. Prvi put je 1838. godine organizirana u Njemačkoj industrijska proizvodnja elemenata od cementa, a 1849. godine industrijska proizvodnja armiranobetonskih elemenata, kada je francuski vrtlar J. Monier (1823—1906) izradio različito oblikovane posude za cvijeće. Već poslije nekoliko godina (1852) proizveden je prvi montažni nosač u obliku slova T za valjaoničku halu u Njemačkoj. Potkraj XIX i početkom XX stoljeća sve se više primjenjuju prefabricirani elementi: nosiva konstrukcija nad kasinom u Biarritzu (1891), prvi velikoplošni betonski krovni elementi (Brooklyn, SAD, 1900), prednapregnuti betonski stropovi (sustav Lund, 1905), armiranobetonska rešetkasta konstrukcija (sustav Visintini, 1906), prva lijepljena drvena konstrukcija (1910), prve montažne stambene zgrade u Evropi (1918), serijska proizvodnja nosača od prednapregnutog armiranog betona za stropove i krovove (sustav Hoyer, 1937), montažni armiranobetonski nosači za most (raspon 33 m, 1938) i za hangar u blizini Rima (raspon 36 m, 1939), montažni most preko rijeke Marne (raspon 78 m, 1942). R. Camus (1953) ostvario je u Francuskoj ideju o gradnji stambenih zgrada od prethodno izrađenih elemenata koji se na gradilištu samo montiraju.

Posljednjih tridesetak godina ostvaren je velik napredak u razvoju montažnog građenja, pa se može reći da mnoge građevine ne bi ni bile izgrađene, odnosno ne bi bile tako uspješno izgrađene da se nije razvila montažna gradnja.

U nas su se, poslije prvoga svjetskog rata, pojavile obrtničke radionice u kojima su se proizvodili gotovi betonski elementi (stupovi, kanalizacijske cijevi, stropne grede, rubnjaci i sl.). U Zagrebu su se u to doba proizvodili i elementi od prednapregnutog armiranog betona. Poslije drugoga svjetskog rata, već 1947. godine, razvijaju se prvi montažni sustavi za gradnju stambenih zgrada, a 1953. godine počinje serijska proizvodnja elemenata za stambene zgrade (Jugomont, Zagreb). Početak je bio skroman, primjenjivane su vlastite konstrukcije. Sustav građenja stalno se usavršavao, pa se poslije 1960. godine grade mnoge stambene i industrijske zgrade od montažnih elemenata.

Svrha montažne gradnje. Osnovna je svrha prijelaz na industrijske postupke građenja, jer se tako postiže veća produktivnost. Osim toga, takvo građenje ima mnoge prednosti: a) montažni elementi proizvode se u optimalnim uvjetima, pa se postiže bolja kvaliteta proizvoda, bolje iskorištenje materijala, a osigurava se i uspješna kontrola kvalitete, b) ostvaruje se neprekidna proizvodnja elemenata neovisno o vremenskim prilikama (rad na skelama, na visini i na slobodnom zamijenjen je radom pod krovom), c) obrtnička proizvodnja zamijenjena je industrijskom, uz bolje iskorištenje strojeva i uređaja, s mogućnošću serijske proizvodnje, te primjene mehanizacije i automatizacije, d) smanjenom upotrebom skela i oplata snižuju se troškovi gradnje i štete šume, e) smanjeno je stezanje konstrukcije, jer su se montažni elementi već stabilizirali prije montaže, f) elementi se najčešće montiraju suhim postupkom, pa se manje vlage unosi u građevinu, g) gradi se brže, a može se ostvariti istodobnost grubih i završnih radova, čime se smanjuju troškovi na gradilištu (gradilišna režija) i h) potrebno je manje kvalificiranih radnika na gradilištu, koji se