

**VOLFRAM** (Wolfram, W), kemijski element s atomnim brojem 74 i relativnom atomnom masom 183,84. Nalazi se u 6. periodu i VI. A podskupini periodnog sustava elemenata, pripada skupini prijelaznih elemenata i ubraja se među teške metale. Prirodna izotopna smjesa volframa sadrži pet stabilnih izotopa:  $^{180}\text{W}$  (0,14%),  $^{182}\text{W}$  (26,41%),  $^{183}\text{W}$  (14,4%),  $^{184}\text{W}$  (30,64%) i  $^{186}\text{W}$  (28,41%). Poznato je i 15 radioaktivnih izotopa volframa, od  $^{173}\text{W}$  do  $^{189}\text{W}$ , s vremenima poluraspada od 5,1s do 145 dana. Elektronska je konfiguracija volframova atoma  $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^4$ .

Volfram je otkrio švedski kemičar C. W. Scheele, izdvojivši 1781. oksid novog elementa iz minerala koji je danas poznat po nazivu šelit. Element je dobio ime tungsten, prema švedskom *tung* (težak) i *sten* (kamen), koje se na engleskom govornom području rabi i danas. Ime volfram, od kojega se izvodi simbol elementa i preporuča ga Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju, potječe iz njemačkoga govornog područja, najvjerojatnije iz srednjeg vijeka. Metalni volfram prvi su u obliku smeđe, metalne, lako drobljive pastile pripravili 1783. španjolski kemičari, braća J. J. i F. Elhuyar, reducirajući volframni oksid drvenim ugljenom u loncu za taljenje. R. Oxland je 1847. opisao dobivanje volframa iz natrijeva volframata i volframne kiseline, što je ujedno bio i prvi korak prema tehničkoj uporabi volframa. Tijekom XIX. st. volfram se uglavnom rabio pri proizvodnji čelika. Volframov čelik proizveo je 1855. austrijski kemičar F. Koller. U Engleskoj je 1868. Mushet započeo s proizvodnjom visokougljičnih vanadijsko-mangansko-volframnih alatnih čelika, dok su krajem XIX. st. Taylor i White razvili brzorezne volframno-kromno-vanadijske alatne čelike, kojima se čvrstoća ne mijenja ni pri crvenom usijanju. Čisti, metalni volfram postaje tržišno važan tek početkom XX. st., kada je 1908. godine W. D. Coolidge dobio kombinacijom toplinske i mehaničke obradbe metalnog praška rastezljivi (duktilni) volfram u obliku tanke žice, namijenjene proizvodnji žarnih niti za električne žarulje. Coolidgeov se postupak osniva na patentima koje je 1908. General Electric Company otkupila od F. Hanamana, profesora Tehničke visoke škole u Zagrebu. Volfram je bio ujedno prvi metal proizveden postupkom metalurgije praha.

Danas se volfram, njegove slitine i spojevi, napose volframni karbid, rabe kao iznimno tvrdi i mehanički otporni materijali u metalurgiji, pri proizvodnji raznovrsnih alata, u elektronici, električnoj, avionskoj, raketnoj i nuklearnoj industriji i u metalurgiji praha. Najviše proizvedenog volframa, približno 50%, troši se za proizvodnju volframnog karbida, ~15% za proizvodnju visokotemperaturno otpornih slitina, 15% se rabi kao čisti metalni volfram, dok se preostalih 10% troši za proizvodnju brzoreznih alata i u ostale namjene.

Volfram je relativno rijedak element, rasprostranjen u malim količinama po cijeloj Zemlji. Procjenjuje se da je maseni udio volframa u stijenama Zemljine kore  $1 \cdot 10^{-4} \dots 1,5 \cdot 10^{-4}\%$ . U metalnim meteoritima udio je volframa  $8,2 \cdot 10^{-4}\%$ , a u stjenovitim  $1,8 \cdot 10^{-3}\%$ .

Volfram se u prirodi ne pojavljuje slobodan, već vezan u mineralima, koji su najčešće sastavni dio metamorfnih, pegmatitnih i granitnih eruptivnih stijena. Česti su pratioci volframnih minerala kasiterit, kremen, feldšpat, apatit, kalcit, molibdenit, bizmutinit i sulfidne rude. S iznimkom tungstenita,  $\text{WS}_2$ , svi su ostali volframni minerali po sastavu volframati. Najvažniji su među njima ferberit,  $\text{FeWO}_4$  (sadrži i do 20%  $\text{MnWO}_4$ ), hibnerit,  $\text{MnWO}_4$  (do 20%  $\text{FeWO}_4$ ) i volframit ( $\text{Fe,Mn} \text{WO}_4$ , zajedničkog imena *volframiti*, te šelit,  $\text{CaWO}_4$ . Volframiti su tamnosmeđe do crne boje te se nazivaju crnim rudama. Gustoća im je  $7,1 \dots 7,5 \text{ g/cm}^3$ , tvrdoća po Mohsovoj ljestvici  $5 \dots 5,5$ , a kristaliziraju u monoklinskom sustavu kao dobro oblikovani kristali (ferberit) ili kao nepravilne ili zrakaste kristalne nakupine (hibnerit). Lomljivi su i slabo magnetični. Šelit je često onečišćen izomorfni kalcijevim molibdatom, povelitom, te je, već prema udjelu molibdena, bijele do žute, pa i do smeđe boje. Gustoće je  $5,4 \dots 6,1 \text{ g/cm}^3$ , tvrdoće po Mohsu  $4,5 \dots 5$ , vrlo lomljiv, velikih, sitnozrnatih kristala tetragonskog sustava. Čisti šelit snažno fluorescira pod ultraljubičastim zračenjem plavom bojom.

Najbogatija nalazišta volframa, s više od 50% svjetskih rezervi, nalaze se u NR Kini. Zatim slijede Kanada, područje bivšeg SSSR, SAD, Australija i Sjeverna Koreja, te niz manjih nalazišta raspoređenih po svim kontinentima. Najbogatija nalazišta u Europi nalaze se u Portugalu. Svjetske rezerve volframa procjenjuju se na  $6,8 \cdot 10^6 \text{ t}$ .

## ELEMENTARNI VOLFRAM

**Svojstva.** Metalni je volfram srebrnosivog metalnog sjaja, vrlo tvrd i na sobnoj temperaturi lomljiv poput stakla. Pojavljuje se vjerojatno u dvije alotropske modifikacije: kao stabilni  $\alpha$ -volfram s prostorno centriranom rešetkom i kao metastabilni  $\beta$ -volfram s plošno centriranom rešetkom, kojeg postojanje nije sa

sigurnošću dokazano. Volfram ima najviše talište ne samo među metalima nego i među svim elementima, osim ugljika. Zbog toga se volfram proizvodi i obrađuje metodom metalurgije praha, te njegova fizikalna i mehanička svojstva uvelike ovise o uvjetima i načinu pripreme i obradbe. Volfram također pokazuje i najniži tlak para među svim metalima, veliki modul elastičnosti, veliku toplinsku provodnost i neobičajeno veliku gustoću (tabl. 1). Već prema uvjetima proizvodnje i obradbe, metalni volfram postaje rastezljiv na temperaturi od  $150 \dots 500^\circ\text{C}$ . Njegova se rastezljivost sa stupnjem obradbe povećava, te su žice i tanki limovi rastezljivi i na sobnoj temperaturi.

Tablica 1  
ATOMNA I FIZIKALNA SVOJSTVA VOLFRAMA

Svojstvo	Vrijednost
Duljina veze $d(\text{W}-\text{W})$ u metalu	274,1 pm
Duljina brida elementarne ćelije	316,5 pm
Metalni polumjer	139 pm
Ionski polumjer: $\text{W}^{4+}$	68 pm
$\text{W}^{6+}$	62 pm
Prva energija ionizacije	7,98 eV
Druga energija ionizacije	17,7 eV
Standardni elektroodni potencijal: $\text{E}^\ominus(\text{W}^{4+} \text{W})$	-0,12 V
$\text{E}^\ominus(\text{W}^{6+} \text{W})$	-0,09 V
Elektronegativnost	1,7
Talište	$3410 \pm 20^\circ\text{C}$
Vrelište	$\sim 5930^\circ\text{C}$
Gustoća: lijevana šipka	$17 \dots 19,2 \text{ g/cm}^3$
izvučena žica	$19,3 \text{ g/cm}^3$
Entalpija taljenja	$35,17 \text{ kJ/mol}$
Entalpija isparivanja	$850 \text{ kJ/mol}$
Specifični toplinski kapacitet ( $25^\circ\text{C}$ )	$0,134 \text{ J/(g K)}$
Toplinska provodnost ( $0^\circ\text{C}$ )	$129,5 \text{ J/(m s K)}$
( $1000^\circ\text{C}$ )	$112,5 \text{ J/(m s K)}$
( $2000^\circ\text{C}$ )	$96,0 \text{ J/(m s K)}$
Koeficijent linearnog toplinskog rastezanja ( $25^\circ\text{C}$ )	$4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Električna otpornost ( $20^\circ\text{C}$ )	$5,55 \mu\Omega \text{ cm}$
( $1000^\circ\text{C}$ )	$33 \mu\Omega \text{ cm}$
( $2000^\circ\text{C}$ )	$65,5 \mu\Omega \text{ cm}$
( $3000^\circ\text{C}$ )	$140 \mu\Omega \text{ cm}$
Tvrdoća prema Vickersu: sinterirana šipka	255
lijevana šipka	$400 \dots 480$
Tlačna čvrstoća (sinterirani metal)	$1150 \text{ N/mm}^2$
Modul elastičnosti (obrađena šipka)	$3,8 \cdot 10^5 \text{ N/mm}^2$

Volfram je, zahvaljujući sposobnosti pasivacije, kemijski otporan metal. S obzirom na elektronsku konfiguraciju i slabiji utjecaj jezgre na elektrone  $5d$ , stupanj oksidacije volframa većinom je +6, iako može biti od -2 do +6. Stupanj oksidacije od -2 do +1 susreće se samo u organometalnim spojevima i spojevima s  $\pi$ -akceptorским ligandima. Metalni je volfram na sobnoj temperaturi otporan prema atmosferskoj koroziji. Na zraku ili u atmosferi kisika metalna se površina na  $400^\circ\text{C}$  prevlači plavocrnim zaštitnim slojem volframnog(VI) oksida, koji na  $700 \dots 800^\circ\text{C}$  sublimira te se zaštitna svojstva gube, a volfram izgara uz nastajanje tog istog oksida. Volfram je korozijski otporan prema vodi do  $600^\circ\text{C}$ , kada burnom reakcijom prelazi u volframni(VI) oksid. Vrlo fino razdijeljeni volfram je zapaljiv.

Na povišenim i visokim temperaturama volfram izravno reagira sa svim nemetalima i silicijem, osim s vodikom i plemenitim plinovima, dajući pripadne binarne spojeve, a također i sa  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , ugljikovodicima,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$ , tvoreći karbide, nitride i okside. S fluorom stupa u reakciju već na sobnoj temperaturi.

Volfram se na sobnoj temperaturi ne otapa u uobičajenim mineralnim kiselinama i zlatotopci, ali se brzo otapa u smjesi fluorovodične i dušične kiseline. U vrućim mineralnim kiselinama otapa se polagano, a u vrućoj zlatotopci brzo. Ne otapa se ni u uobičajenim lužinama, osim uz dodatak oksidirajućih agensa kao što su kalijev nitrat ili klorat te vodikov peroksid. Rastaljeni kalijev hidroksid i natrijev hidroksid otapaju volfram sporo, a uz dodatak oksidansa brzo. Taline oksidirajućih soli, kao što je natrijev

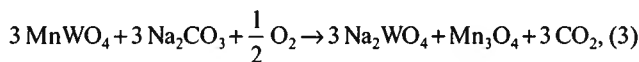
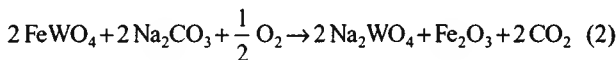
nitrit, otapaju volfram brzo. S vatrootalnim materijalima i rastaljenim metalima volfram reagira samo na povišenim i visokim temperaturama (600...2200 °C).

U vodenim se otopinama volfram ne nalazi kao samostalni kation, već u obliku kompleksnih kationa i aniona. Kemija vodenih otopina volframa vrlo je složena zbog mnogih kompleksa koji se međusobno razlikuju i po svojoj stereokemiji i po oksidacijskom stupnju volframa u njima. Tako volfram tvori kompleksne katione i anione s anorganskim ligandima, a također i kompleksne dvo-soli. S mnogim organskim spojevima tvori samostalne i miješane kompleksne organometalne spojeve, te spojeve s  $\pi$ -ligandima. Volfram stvara izopolikiseline i heteropolikiseline i pripadne soli.

**Toksičnost i fiziološko djelovanje.** Volfram i njegovi spojevi relativno su neotrovni; nema zabilježenih trovanja među radnicima koji su izravno izloženi njihovu djelovanju. Mnogobrojni slučajevi pneumokonioze pri proizvodnji volframnog karbida najvjerojatnije su posljedica štetnog djelovanja kobaltnih para i prašine. Općenito, zdravstveni su rizici najviše vezani uz štetno djelovanje tvari koje prate proizvodnju i uporabu volframa i njegovih spojeva, a to su arsen, antimon, olovo i druge primjese u volframnim rudama, te npr. torijev oksid u elektrodama za lučno zavarivanje. Oprez je, međutim, potreban pri radu sa spojevima kao što je volframni heksafluorid, koji reakcijom s vodom oslobađa fluorovodik i uzrokuje oštećenja sluznice, dišnih organa i bubrega. Ispitivanja, pak, na miševima i štakorima pokazala su da volframni spojevi štetno djeluju na krvnu sliku, dišne organe i bubrege, te da volfram smanjuje djelovanje i količinu potrebnog molibdena u organizmu ispitivanih životinja. S obzirom na otrovnost, dopuštena je koncentracija volframa u obliku u vodi topljivih spojeva 5 mg/m<sup>3</sup> zraka, a u obliku netopljivih spojeva 1 mg/m<sup>3</sup> zraka.

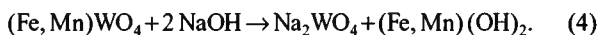
**Sirovine za dobivanje volframa.** Od dvadesetak volframnih minerala tržišno su važna samo četiri: ferberit sa 76,3%, volframit sa 76,5%, hibnerit sa 76,6% i šelit sa 80,6% WO<sub>3</sub>. Maseni udio WO<sub>3</sub> u rudama iznosi od 0,1...2%, a vrlo rijetko do 3%.

**Proizvodni postupci.** Već prema kemijskom sastavu i veličini zrna, volframna se ruda nakon drobljenja i usitnjavanja koncentrira gravitacijskim ili magnetnim metodama uz iskorištenje od 80...90% (sl. 1). Vrste i udio primjese u koncentratu ovise o nalazištu i metodi koncentracije rude, a najčešće su to sumpor, fosfor, arsen, silicij, kositar, olovo, bor, molibden te tvari zaostale nakon obradbe šelita flotacijom. Primjese se djelomice uklanjaju kiselinom izluživanjem (šelitni koncentrat) ili prženjem koncentrata na 600...800 °C (volframitni i šelitni koncentrat). Tako predobrađen, bilo šelitni, bilo volframitni koncentrat raščinjava se natrijevim karbonatom na 800...900 °C i prevodi u topljivi natrijev volframat čistoće 98...99%:



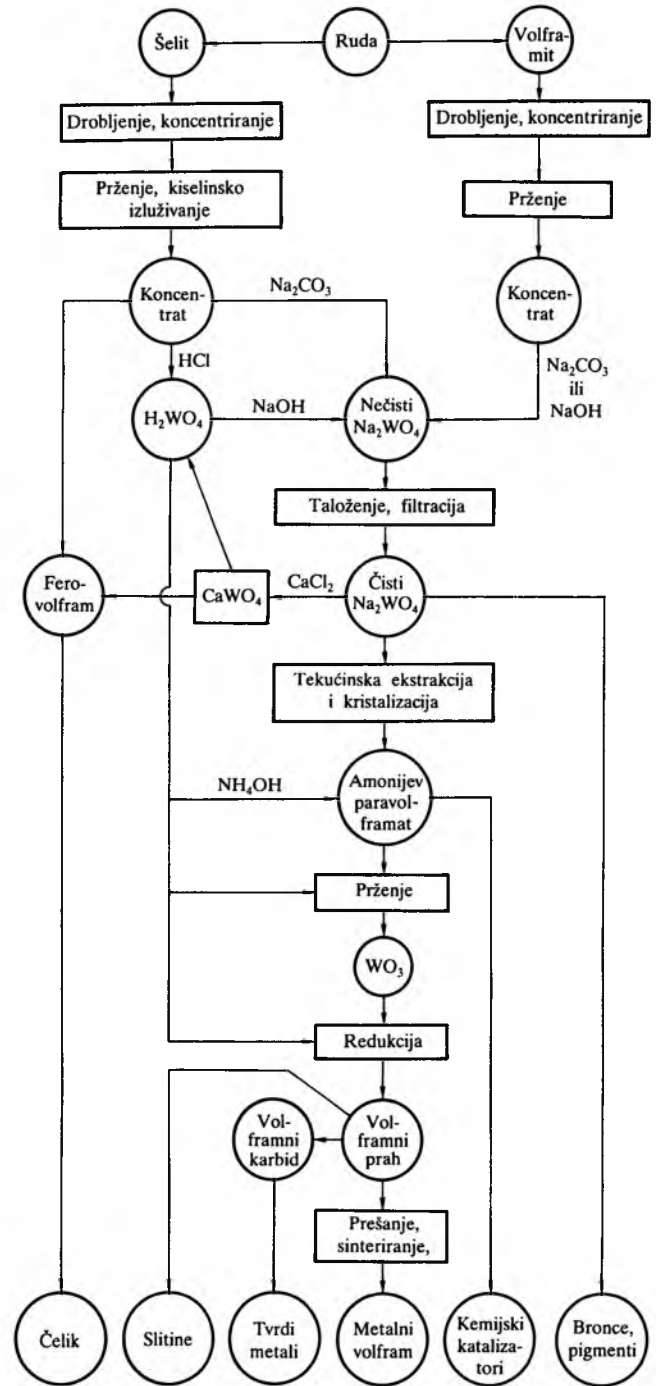
koji se nakon protustrujnog ispiranja vrućom vodom odvaja filtriranjem od mulja koji sadrži CaCO<sub>3</sub>, odnosno Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Šelit s manjim masenim udjelom volframnog(VI) oksida raščinjava se natrijevim karbonatom u autoklavu na 200 °C i pod tlakom većim od 12 bar. Volframitni koncentrat može se raščinjavati i natrijevom lužinom na 190 °C i pod tlakom od 8...12 bar, pri čemu se dobije otopina natrijeva volframata čistoće 95...98%:



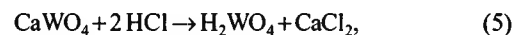
Natrijev volframat dobiven opisanim postupcima selektivnim se taloženjem i filtracijom odvaja od nečistoća i rabi kao ishodna tvar za proizvodnju volframnih bronci, pigmenta i sl., dok se za potrebe industrije čelika i proizvodnju ortovolframatne kiseline prevodi u teško topljivi kalcijev volframat, CaWO<sub>4</sub> (*umjetni šelit*). Za ostale namjene, prije svega za proizvodnju volframnog(VI) oksida, volfram se iz čiste otopine natrijeva volframata izdvaja tekućinskom ekstrakcijom pomoću sekundarnih ili terci-

jarnih amina u pogodnu otapalu kao što je smjesa kerozina i izodekanola. Iz organske se faze ispire deioniziranom vodom te se otopinom amonijaka prevodi u otopinu amonijeva izopolivolframata, iz koje uparivanjem kristalizira kao teško topljivi *amonijev paravolframat*, (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub> · 5 H<sub>2</sub>O, u kojem maseni udio metalnih primjese iznosi od 10...50 ppm (dijelova na milijun).



Sl. 1. Shema postupaka za proizvodnju volframa i sirovih proizvoda koji sadrže volfram

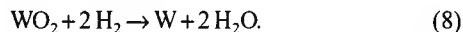
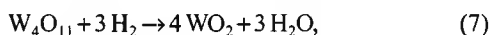
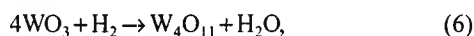
Šelitni koncentrat može se obradom koncentriranom solnom kiselinom na 80 °C izravno prevesti u netopljivu ortovolframatnu kiselinu čistoće 95...98%:



koja se daljim raščinjavanjem otopinom amonijaka prevodi u topljivi amonijev izopolivolframat. Nakon pročišćavanja uobičajenim fizikalno-kemijskim metodama, iz otopine uparivanjem kristalizira amonijev paravolframat. Netopljiva ortovolframatna

kiselina može se također višestrukim otapanjem s natrijevim hidroksidom prevesti u otopinu natrijeva volframata, koja se zatim dalje obrađuje kao i u postupku raščinjavanja natrijevim karbonatom i natrijevim hidroksidom.

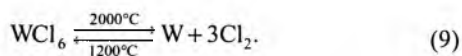
*Metalni volfram* proizvodi se u obliku metalnog praha stupnjevitom redukcijom amonijeva paravolframata vodikom ili ugljikom u pećima od visokotemperaturno otpornih slitina. Amonijev paravolframat najprije se prženjem na zraku na 400...700 °C prevodi u žuti volframni(VI) oksid, koji se zatim u cjevastim ili okretnim pećima dalje prži na 500...700 °C i reducira vodikom preko plavog  $W_4O_{11}$  i smeđeg  $WO_2$  do metalnog praha na temperaturi 800...1000 °C:



Peći se griju plinom ili strujom, a radi bolje kontrole procesa podijeljene su u tri zone. Čvrsti se materijal kroz njih kreće u protustruji s vodikom. Podešavanjem količine oksida i protoka vodika te temperature i trajanja redukcije, a i pravilnim dimenzioniranjem peći, može se postići da veličina zrna metalnog praha bude u granicama od 0,3...15  $\mu m$ . U suvremenijim pećima prženje amonijeva paravolframata i redukcija volframnog(VI) oksida provodi se kontinuirano. Redukcija do metalnog volframa može se postići i izravnim prženjem amonijeva paravolframata na 1000 °C, ali se veličina zrna bolje nadzire prženjem u dva stupnja. Redukcijom volframnog(VI) oksida ugljikom dobije se vrlo onečišćen metalni prah, kojemu se veličina zrna tijekom postupka ne može nadzirati.

Volfram se može dobiti i ponovnom obradbom otpadnih materijala koji sadrže volfram, a ostaju nakon metalurških postupaka, nakon proizvodnje čistog volframa ili završne obradbe metalnih površina. Kako je takav otpadni prah vrlo onečišćen, oksidira se i zatim dalje kemijski prerađuje do volframova praha kao i koncentrat dobiven obradbom ruda. Strugotine se, već prema stupnju onečišćenja, prvo oksidiraju ili odmah reduciraju do praškastog metala, ili se najprije kemijski obrađuju kao i otpadni prah. Na jednak se način postupa i s otpadnim volframom od proizvodnje čistog volframa, te se dobiveni metal izravno rabi pri proizvodnji superslitina, karbida, čelika i ferovolframa.

*Čisti volfram* u malim se količinama dobiva termičkom razgradnjom hlapljivih volframnih spojeva kao što su karbonili ili halogenidi u van Arkelovu postupku:



Zagrijavanjem volframne žice i plinovitoga klora u evakuiranoj reakcijskoj posudi nastaje hlapljivi volframni(VI) klorid, koji se u dodiru s drugom žicom zagrijanom na višu temperaturu raspada, taložeći na žici čisti volfram. Zagrijavanjem, pak, i redukcijom volframnog(VI) fluorida vodikom na 250...2000 °C



te taloženjem volframa na bakrenu ili grafitnu podlogu dobije se sitnozrnati metalni talog teorijske gustoće, s manje od 50 ppm intersticijskih i manje od 100 ppm metalnih primjesa. Taloži li se pritom volfram na unutarnju površinu bakrene cijevi, koja se zatim otopi u dušičnoj kiselini, može se dobiti volframna cijev željene duljine i debljine stijenke.

Volfram se većinom obrađuje metodama metalurgije praha, a manjim dijelom lučnim taljenjem i taljenjem elektronskim snopom. Metalni prah mehanički se preša, a već prema namjeni i daljoj obradbi može se predsinterirati na 1200 °C te zatim sinterirati na 2900 °C, ili izravno sinterirati na 1800...2100 °C. Temperatura sinteriranja u posebnim se prilikama može sniziti dodatkom nikla ili paladija na 1500 °C, ali se time povećava krtost metala. Sinteriranje je ujedno i vrlo djelotvoran način pročišćavanja, jer se time velik dio primjesa uklanja iz metala ishlapljivanjem. Za razliku od molibdena, svi su postupci taljenja za volfram bez većeg tehničkog značenja, jer se tako dobiveni metal zbog velikih

kristala teško obrađuje. Volfram se nadalje obrađuje uobičajenim postupcima plastične obradbe na temperaturama višim od temperature prijelaza iz krstoga u rastezljivo stanje, a nižim od temperature rekristalizacije. Nakon sinteriranja ili potpune rekristalizacije metalni je volfram na sobnoj temperaturi krt kao staklo. Zbog toga su početne temperature plastične obradbe 1500 do 1700 °C, a zatim se, već prema vrsti obradbe, snizuju do 300 do 1200 °C. Kako se gustoća i rastezljivost volframa sa stupnjem plastične obradbe povećavaju, tanki limovi i žice mogu se iz metalnih komada dobivenih kovanjem na visokim temperaturama proizvoditi izvlačenjem na hladno.

Volfram se može oblikovati i površinski obrađivati uobičajenim postupcima strojne obradbe. Volframni se dijelovi spajaju mehanički međusobno ili s dijelovima od drugih metala zakivanjem, lemljenjem ili zavarivanjem u vakuumu ili atmosferi vodika. U novije doba primjenjuje se i zavarivanje laserom.

**Uporaba čistog volframa.** Iako se veći dio proizvedenog volframa rabi za proizvodnju volframnog karbida i slitina, čisti je volfram zbog svojih fizikalnih i mehaničkih svojstava našao široku primjenu i u mnogim područjima tehnike. Dopiran s kalijem, silicijem i aluminijem služi kao materijal za žarne niti u žaruljama, što je ujedno i najpoznatija uporaba čistog volframa. Čisti volfram rabi se također pri izradbi termoparova i električnih kontakata ili kao dodatak pri izradbi elektroda za elektrolučno zavarivanje te kao materijal za elektrokemijske elektrode. Velika otpornost i trajnost na visokim temperaturama čine volfram vrlo pogodnim materijalom za izradbu peći, posebice za taljenje stakla i za izradbu uređaja koji rade na visokim temperaturama u nuklearnoj tehnologiji. Kako mu je toplinski koeficijent rastezanja vrlo sličan toplinskom koeficijentu rastezanja tvrdog borosilikatnog stakla i silicija, čisti je volfram vrlo prikladan za zataljivanje u staklo, te kao nosač za poluvodičke elemente.

## VOLFRAMNE SLITINE

Slitine na osnovi volframa proizvode se postupcima metalurgije praha ili taljenjem u elektrolučnim pećima, u vakuumu. Već malim dodatcima renija, titana, vanadija, cirkonija, niobija i ugljika poboljšavaju se mehanička i druga svojstva volframa, posebno na visokim temperaturama. Slitine volframa s *renijem* (3...10% Re), najvažnije iz te skupine, upotrebljavaju se za izradbu termoparova i žarnih niti za žarulje, te prilikom izradbe rentgenskih cijevi za medicinsku dijagnostiku.

Slitine volframa s *niklom*, *željezom*, *bakrom* i *molibdenom* (do 7%) u različitim kombinacijama, velike su gustoće (17 do 19 g/cm<sup>3</sup>) i nazivaju se teškim slitinama. Zbog dobre apsorpcije rentgenskih i gama-zraka, odličnih mehaničkih svojstava te dobre obradivosti rabe se za izradbu spremnika za radioaktivni otpad, kao protutezi u avionskoj industriji, rotoru za giroskope te za izradbu alata i dijelova strojeva otpornih na habanje. Sličnih su svojstava i pseudoslitine volframa s 10...80% srebra ili 20...50% bakra, koje se dobiju infiltracijom bakra ili srebra u porozni volfram. Zahvaljujući velikoj toplinskoj i električnoj provodnosti primjenjuju se za izradbu električnih kontakata i raketnih mlaznica.

Dopiranjem volframa s malim količinama *aluminija*, *kalija* i *silicija* dobije se tzv. *non-sag volfram*, koji se odlikuje velikom otpornošću prema puzanju na visokim temperaturama i korozijskom otpornošću prema mnogim rastaljenim metalima. Stoga služi za proizvodnju žarnih niti za žarulje i za metaliziranje u vakuumu.

Dodatkom oksida *cirkonija*, *itrija* i *torija* povećava se elektronska emisivnost volframa, te takvi materijali i kompozitni materijali s barijevim i stroncijevim spojevima nalaze primjenu u izradbi elektronskih cijevi.

Volfram se kao dodatak najčešće rabi pri proizvodnji čelika. Tvoreći u čelicima stabilne karbide i sitnozrnatu strukturu, volfram povećava čvrstoću, tvrdoću, obradivost i postojanost čelika, napose na visokim temperaturama. Stoga se *volframni čelici* upotrebljavaju za izradbu brzoreznih alata te postrojenja i dijelova postrojenja izloženih visokim temperaturama. Već prema namjeni, maseni je udio volframa u čelicima 1...18%. Volfram se čeliku dodaje u obliku *ferovolframa*, slitine volframa i željeza s naj-

manje 75% volframa, koja je jeftinija i topljivija u čeliku od čistog volframa. Ferovolfram se proizvodi redukcijom volframnog(VI) oksida dobivenog iz rudnog koncentrata. Koncentrati s većim udjelom kositra i arsena kao nečistoća reduciraju se karbotermijski, tako da se smjesa volframitnog koncentrata, reducensa (drveni ili kameni ugljen, otpatci smeđeg koks) i taljiva (vapno, kremen, boksit) briketira te zatim u lučnoj peći pali posebnom smjesom rastaljenog metala, koks i troske bogate volframnim(VI) oksidom. Tok redukcije nadzire se kontinuiranim dodavanjem rastaljene smjese.

Čistiji rudni koncentrati reduciraju se egzotermno silicijem i aluminijem u metalotermijskoj peći s vatrostalnom oblogom. Toplina reakcije mora biti dovoljna za taljenje reakcijskih produkata, te se zbog visokog tališta ferovolframa i radi većega toplinskog učinka reakcije redukcija najčešće provodi smjesom aluminija i silicija u masenom omjeru 7:3. Reakcijska smjesa, koja se sastoji od volframnog rudnog koncentrata, aluminijskog praha i silicija (metalnog ili u obliku ferosilicija), inicijalno se pali smjesom barijeva peroksida i aluminijskog praha ili magnezija. Ferovolfram se također može dobiti elektroaluminotermijski iz šelita.

Od slitina u kojima je volfram prisutan kao dodatak, a ne sa drže željezo, najvažnije su *superslitine kroma* i *volframa* te *slitine na osnovi nikla* i *kobalta* uz dodatak kroma, tantala i ugljika (stelit, hastelolj). Zahvaljujući velikoj mehaničkoj i korozivnoj otpornosti na visokim temperaturama, te se slitine rabe za izradbu postrojenja izložena utjecaju korozivnih kemikalija, te za izradbu alata za obradbu užarenih metala. Proizvode se aluminotermijski ili taljenjem i sinteriranjem u vakuumu.

## VOLFRAMNI SPOJEVI

Oksidacijski je stupanj volframa u spojevima od -2 do +6. Spojevi oksidacijskog stupnja -2, 0 i +3 pretežno su kompleksni, kao što je, npr., volframni heksakarbonil,  $W(CO)_6$ , oksidacijski stupanj +2 obuhvaća uglavnom dihalogenide, oksidacijski stupanj +4 halogenide i halkogenide te oktacijano-komplekse, dok oksidacijskom stupnju +5 pripada mnoštvo kompleksa, posebno oksohalogenidi i oktacijanokompleksi. Spojevi volframa s oksidacijskim stupnjem +6 najstabilniji su, najmnogobrojniji i najraznovrsniji. To su halogenidi i oksohalogenidi tipa  $WO_2Cl_2$  ili  $WOF_4$ , zatim oksid  $WO_3$ , kiseline i njihove soli, izopolikiseline i heteropolikiseline i njihove soli te mnogobrojni kompleksni spojevi. Najveći koordinacijski broj volframa jest 8.

S halogenim elementima volfram tvori halogenide sa stupnjem oksidacije od +2 do +6, osim  $WF_2$ ,  $WF_3$ ,  $WI_5$  i  $WI_6$ , te oksidhalogenide sa stupnjem oksidacije +5 i +6. Svi halogenidi, osim fluorida, na sobnoj su temperaturi obojene krutine, na povišenoj temperaturi podložne termičkom raspadu, lako hidroliziraju i reagiraju s kisikom iz zraka, a prijavljaju se u inertnoj atmosferi halogeniranjem nižih ili redukcijom viših halogenida, njihovom termičkom razgradnjom, ili izravnom reakcijom volframa s odgovarajućim halogenim elementom.

**Halogenidi**, osim heksahalogenida, većinom nisu u monomernom obliku, već su to klasteri ili asociirane molekule poput dimera i tetramera. Heksfluorid i heksaklorid tržišno su važni spojevi.

**Volframni(VI) fluorid**,  $WF_6$ , do tališta na 1,9°C bijela krutina, do vrelišta na 17,08°C mutna, žuta tekućina gustoće 3,44 g/cm<sup>3</sup>, na sobnoj temperaturi bezbojni plin gustoće 12,9 g/dm<sup>3</sup>, topljiv je u benzenu, cikloheksanu i dioksanu, a već s vlagom potpuno hidrolizira do volframatne kiseline. Gradi adicijske spojeve poput  $WF_6 \cdot 4,5 SO_3$ ,  $WF_6(NH_3)_4$  te  $WF_6(CH_3NH_2)_3$ . Najčešće se priprema izravnom fluoriranjem volframa na 400°C. Rabi se kao ishodišna tvar za dobivanje vrlo čistoga metalnog volframa ili njegovih prevlaka na drugim metalima.

**Volframni(VI) klorid**,  $WCl_6$ , crno-plavoljubičastih, heksagonskih kristala, gustoće 3,52 g/cm<sup>3</sup>, vrelišta na 275°C i tališta na 346,7°C, vrlo je topljiv u ugljičnom(IV) sulfidu, s vlagom daje  $WOCl_4$ , s vodom hidrolizira do volframatne kiseline. Lako se reducira vodikom na niže kloride ili čisti volfram, s aminima daje primarne alifatske i aromatske adicijske spojeve te adicijske spojeve tipa  $(R_2NH_2)_2WCl_6$ . Najčešće se priprema izravnom reakcijom

práškastog volframa zagrijanog do crvenog usijanja i suhog klora. Pri hlađenju je potreban oprez, jer na temperaturi od ~170°C, zbog faznog prijelaza, može čvrsta faza eksplozivno expandirati. Rabi se u iste svrhe kao i  $WF_6$ , zatim za pripremu katalizatora potrebnih pri preradbi nafte i proizvodnji polimernih materijala i detergenata.

Volframni halogenidi, već prema oksidacijskom stupnju volframa i halogenom elementu, grade mnoštvo kompleksnih spojeva s alkalijskim metalima, talijem te organskim spojevima, posebno s aminima, npr.  $Tl_3[W_2Cl_9]$ ,  $K_2[WBr_6]$ ,  $Rb[WCl_6]$ ,  $Cs[WF_7]$ ,  $Na_2[WF_8]$ ,  $WCl_6(NHR)_4$ .

**Oksidhalogenidi**,  $WOF_2$ ,  $WOCl_3$  i  $WOBr_3$  te  $WOX_4$  ( $X = F, Cl, Br$ ) i  $WO_2X_2$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ), nastaju kao primarni produkti hidrolize volframnih halogenida te se najčešće susreću pri njihovoj neprimjerenoj pripremi (prisutnost vlage i zraka). Većinom su to obojene krutine niskog tališta i vrelišta, vrlo podložne hidrolizi. Pripravljaju se raznim postupcima oksigenacije i halogenacije, a kao i volframni halogenidi, grade mnoštvo kompleksnih spojeva s alkalijskim metalima i raznim organskim spojevima.

**Oksidi**. Volfram tvori s kisikom nekoliko stabilnih oksida. Najvažniji je *volframni(VI) oksid*,  $WO_3$ , koji se pojavljuje u nekoliko alotropnih modifikacija; na niskoj i sobnoj temperaturi stabilna je monoklinska, a na povišenoj i visokoj temperaturi ortorombska, odnosno tetragonska modifikacija. Volframni(VI) oksid žute je boje, teorijske gustoće 7,29 g/cm<sup>3</sup>, tališta na 1470°C, sublimira na 1100°C, netopljiv je u vodi i kiselinama, osim u fluoridnoj, topljiv u vrućim lužinama, a najčešće se priprema dehidratacijom volframatne kiseline ili prženjem amonijeva paravolframata. Rabi se kao ishodišni materijal pri proizvodnji práškastog volframa i volframnog karbida, kao pigment za uljene i vodene boje, te kao osnovni sastojak mnogih katalizatora. Zagrijavanjem volframnog(VI) oksida u vakuumu ili s metalnim prašcima u inertnoj atmosferi, ili redukcijom vodikom, nastaju stehiometrijski definirani oksidi, intermedijeri između  $WO_3$  i  $WO_2$ :  $W_{40}O_{119}(WO_{2,98})$ ,  $W_{50}O_{148}(WO_{2,96})$ , plavoljubičasti  $W_{20}O_{58}(WO_{2,9})$  i crvenoljubičasti  $W_{18}O_{49}(WO_{2,72})$ . Plavoljubičasti oksid vrlo je važan katalizator za industrijske procese hidratacije, dehidratacije, hidroksilacije i epoksidacije.

**Volframni(IV) oksid**,  $WO_2$ , smeđi je kristalični (monoklinski) prah teorijske gustoće 10,82 g/cm<sup>3</sup>, tališta na 1500·1600°C (u atmosferi dušika), hlapljiv na temperaturi višoj od 1050°C, netopljiv u vodi, otapa se u vrućim kiselinama i lužinama. Nastaje kao međuprodukt pri redukciji volframnog(VI) oksida vodikom do metalnog volframa ili zagrijavanjem stehiometrijske smjese volframa i volframnog(VI) oksida u inertnoj atmosferi ili vakuumu na 950°C.

**Volframne bronce** točno su definirani nestehiometrijski spojevi empirijske formule  $M_xWO_3$ , u kojima je  $x < 1$ , M je najčešće alkalijski metal, a oksidacijski je stupanj volframa između +5 i +6. Metalnog su sjaja i, već prema vrijednosti x, intenzivne zlatnožute do plavocrne boje. Zahvaljujući delokaliziranim elektronima metala M, kojega su atomi nasumce smješteni u središtu nekih od jediničnih, najčešće kubičnih ćelija, volframne su bronce vodiči ili poluvodiči električne struje. Kemijski su vrlo inertne, pripravljaju se na povišenim temperaturama redukcijom volframata ili reakcijom  $WO_2$  ili  $WO_3$  s odgovarajućim metalnim kloridom, a rabe se kao pigmenti.

**Volframna plavila**. Redukcijom otopine volframata ili suspenzije  $WO_3$  u vodi ili kiselini, npr. pomoću Sn(II), nastaju intenzivno plavi, najvjerojatnije koloidni produkti zajedničkog naziva volframna plavila, koji sadrže W(VI) i W(V) u različitim omjerima, npr.  $H_{0,5}WO_3$  ili  $WO_{2,67}(OH)_{0,33}$ . Heteroplavila se mogu dobiti blagom redukcijom heteropolivolframata, a upotrebljavaju se u analitičkoj kemiji i industriji boja i pigmenta.

**Kiseline i njihove soli**. Otapanjem volframnog(VI) oksida u lužinama ili drugim prikladnim metodama dobivaju se *ortovolframati*, opće formule  $M(I)_2WO_4$ ,  $M(II)WO_4$  i  $M(III)_2(WO_4)_3$ , koji se lako reduciraju, iako su slabi oksidansi. Osim alkalijskih volframata te volframata amonija, magnezija i talija(I), ortovolframati su netopljivi u vodi. Iz vruće otopine ortovolframata s jakim se mineralnim kiselinama taloži žuti, amorfni prah *ortovolframatne kiseline*,  $H_2WO_4$  ( $WO_3 \cdot H_2O$ ), netopljive u vodi i kiselim otopinama, a topljive u lužnatim otopinama. Iz hladne

otopine ortovolfamatata s jakim se kiselinama taloži bijeli, voluminozni, nestabilni oblik hidratirane ortovolfamatne kiseline  $H_2WO_4 \cdot xH_2O$ , gdje je  $x \approx 1$ , koja zagrijavanjem lako prelazi u žuti oblik. Postupnim zakiseljivanjem otopine ortovolfamatata, volframati ion polimerizira dajući izopolianione, najprije *paravolfamatni ion*,  $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ , a zatim *metavolfamatni ion*,  $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ . Njihova struktura i struktura pripadnih soli nije do kraja razjašnjena, a stupanj polimerizacije ovisi o pH, koncentraciji i temperaturi otopine, te o vremenu potrebnom za prijelaz jednoga ionskog oblika u drugi. Volframati i polivolfamatati rabe se kao katalizatori ili promotori drugih katalizatora u kemijskoj i petrokemijskoj industriji, isodišne su tvari pri proizvodnji boja i pigmenta za tinte, keramiku, staklo, tekstil, kožu i obojene smole, služe kao sredstva za štavljenje kože i postizanje vatrootpornosti tekstila, zatim kao korozijski inhibitori i reagensi u analitičkoj kemiji te u elektroničkoj i optičkoj industriji.

*Natrijev volframat*,  $Na_2WO_4$ , bijelih rompskih kristala, gustoće 4,18 g/cm<sup>3</sup>, tališta na 692 °C, priprema se u bezvodnom obliku taljenjem  $WO_3$  s NaOH, a iz vodenih otopina kristalizira kao dihidrat. Rabi se kao isodišna tvar pri proizvodnji heteropoliboja, volframnih katalizatora i vatrootpornih vrsta tekstila te kao reagens pri određivanju mokračne kiseline.

*Volframati kalcija, barija i magnezija* primjenjuju se najviše u proizvodnji fosforescentnih boja i luminiscirajućih izvora svjetlosti.

*Amonijev paravolfamat*, tržišno najvažniji paravolfamat, topljiv u vodi, razgradljiv u kiselim i lužnatim otopinama, dobiva se polaganom kristalizacijom na sobnoj temperaturi u obliku finih, bijelih kristala  $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$ . Rabi se kao isodišna tvar pri proizvodnji vrlo čistog, praškastog volframa, volframnog oksida i volframnog karbida te kao katalizator. *Amonijev metavolfamat*,  $(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40})$ , vrlo topljiv u vodi, tržišno je važan kao isodišna tvar pri proizvodnji drugih volframnih spojeva, katalizatora, korozijskih inhibitora te u nuklearnoj tehnologiji.

**Heteropolikiseline i njihove soli.** Volframati ion tvori s drugim anionima (silikatni ion, fosfatni ion, arsenatni ion, molibdatni ion) heteropolikiseline kao što su *fosfovolframata* i *silikovolframata* kiseline,  $H_3[P(W_{12}O_{40})_x \cdot xH_2O]$  i  $H_4[Si(W_{12}O_{40})_x \cdot 26H_2O]$ . Od njih se odvođe pripadne soli, *heteropolivolfamatati*, spojevi tipa  $[Te(VI)W_6O_{24}]^{6-}$ ,  $[Be(II)W_3O_{31}]^{6-}$ ,  $[P(V)W_{12}O_{40}]^{3-}$  i  $[P_2(V)W_{18}O_{62}]^{3-}$ , a dobiju se zagrijavanjem i zakiseljavanjem otopine volframata i soli jednog od mnogih elemenata koji mogu biti središnji (hetero)atomi. Heterovolfamatati su većinom vrlo topljivi u vodi i nekim organskim otopalima, jaki su oksidansi u vodenim otopinama, razgradljivi u jako baznim otopinama. Volframe heteropolikiseline i njihove soli rabe se zbog izrazite obojenosti u proizvodnji pigmenta, boja, tinte i obojenih smola, važni su katalizatori u petrokemijskoj industriji, reagensi u analitičkoj kemiji i biokemiji, ionski izmjenjivači u nuklearnoj tehnologiji, dodatci za poboljšanje svojstava pri proizvodnji polimernih materijala, cementa, tekstila i kože te inhibitori korozije (pasivatori čelika).

**Halkogenidi.** *Volframni disulfid*,  $WS_2$ , tehnički je najvažniji volframni halkogenid, prirodni sastojak volframnih ruda, sivocrni, kristalični prah gustoće 7,5 g/cm<sup>3</sup>. Netopljiv je u vodi, alkalijama, solnoj kiselini i organskim otopalima, razgradljiv u rastaljenim hidroksidima, zlatotopci i smjesi dušične i fluorovodične kiseline. Oksidira se na zraku, vodikom se reducira na 900 °C do praškastog volframa, na 1250 °C se raspada. Priprema se izravnom reakcijom elemenata na visokoj temperaturi. Slojevit je strukture, te se u obliku suhog praška ili suspenzije rabi kao sredstvo za podmazivanje različitih materijala pri visokoj temperaturi, opterećenju i vakuumu te kao važan katalizator u naftnoj industriji. Slične su strukture i svojstava i  $WSe_2$  i  $WTe_2$ , a poznati su još i  $WS_3$  i  $WSe_3$ . Volfram sa sumporom gradi i tiovolframate, u kojima su 1, 2, 3 ili sva četiri kisikova atoma zamijenjena sumporom.

**Karbidi.** *Volframni(II) karbid*,  $W_2C$ , gustoće 17,2 g/cm<sup>3</sup>, tališta na 2850 °C, i *volframni(IV) karbid*,  $WC$ , gustoće 15,6 g/cm<sup>3</sup> i tališta > 2600 °C, sivi su kristalični prašci tvrdoće blizu tvrdoći dijamanta (>9 po Mohsu), netopljivi u vodi, razgradljivi u koncentriranoj smjesi dušične i fluorovodične kiseline. Pripravljaju

se izravnom reakcijom elemenata na visokoj temperaturi. Rabe se kao isodišni materijal pri proizvodnji tvrdih metala, koji osim kobalta kao dodatka za smanjenje krtosti, mogu sadržavati i karbide titana, niobija i tantala (v. *Tvrđi metali*).

Sličnih su svojstava i volframni silicidi  $WSi_2$ ,  $W_2Si_3$  i  $WSi_3$ , fosfidi  $WP_2$ ,  $WP$  i  $W_2P$  i boridi  $W_2B$ ,  $WB$ ,  $W_2B_5$  i  $WB_4$ , koji se većinom pripravljaju izravnom reakcijom elemenata na visokim temperaturama. Boridi su vrlo tvrdi, gotovo metalne provodnosti, a sastavni su dio kompozitnih materijala za svemirske letjelice i zrakoplove. Od nitrida, svojstvima sličnih karbidima, poznati su  $W_2N$ ,  $WN$  i  $WN_2$ .

**Kompleksni spojevi.** Osim kompleksnih spojeva koji se odvođe od volframnih kiselina i halogenida, važni su spojevi s  $\pi$ -akceptorskim ligandima kao što su karbonili i odgovarajući derivati u kojima je jedna ili više molekula CO zamijenjena drugim sličnim ligandima, te miješani kompleksi tipa  $[W_2(CO)_{10}Sn_2]^{2-}$ . *Volframni heksakarbonil*,  $W(CO)_6$ , bijela je i hlapljiva krutina koja se bez taljenja raspada na 150 °C na volfram i ugljični(II) oksid, netopljiv je u vodi, slabo topljiv u organskim otopalima, razgradljiv u jakim bazama. Priprema se redukcijom volframnog(VI) klorida aluminijem u bezvodnom eteru i atmosferi ugljičnog(II) oksida. Rabi se kao dodatak mazivima te kao isodišna tvar za dobivanje volframa i njegovih spojeva. Poznati su također i oktacijanokompleksi volframa(IV) i volframa(V) te cijeli niz organometalnih spojeva, volframnih i miješanih ciklopentadienila i njihovih derivata, važnih za istraživanje strukture i svojstava kemijskih, posebno kelatnih i klusterskih spojeva. Kompleksi polivolfamatata s organskim aminima važni su u hidrometalurgiji volframa pri tekućinskoj ekstrakciji.

**Svjetska proizvodnja volframa.** Najveći je svjetski proizvođač volframnog koncentrata NR Kina sa ~15 000 t od ukupno 50 000 t svjetske godišnje proizvodnje. Zahvaljujući stabilnom tržištu, u visokorazvijenim zemljama otvaraju se novi rudnici, te se i udio tih zemalja u svjetskoj proizvodnji volframa povećava od 49% u 1970. na 69% u 1990. godini. Procjenjuje se da će godišnji porast potražnje za volframom do 2000. godine iznositi na zapadnom tržištu 4...4,5%, a za ostatak svijeta 3,2%.

LIT.: J. C. Bailar, Comprehensive Inorganic Chemistry. Pergamon Press, Oxford 1975. – S. W. H. Yih, C. T. Wang, Tungsten: Sources, Properties and Applications. Plenum Press, New York 1979. – E. Lassner, H. Orner, R. M. Fichte, H. U. Wolf, Wolfram, Wolfram-Legierungen und -Verbindungen, u djelu: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 24. Verlag Chemie, Weinheim 1983. – Van Nostrand Reinhold Encyclopedia of Chemistry. Van Nostrand Company Inc., New York 1984. – N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements. Pergamon Press, Oxford 1988. – I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb 1991.

B. Borovnjak-Zlatarić

**VOSKOVI**, prirodne i sintetske organske tvari različita podrijetla, kemijskog sastava i građe, ali s točno određenim preradbenim i uporabnim svojstvima. Ta svojstva definiraju voskove kao čvrste tvari, većinom lomljive, grubo do fino kristalične, prozirne do opake, ali ne staklaste, koje se pri 20 °C mogu obrađivati gnjetenjem. Konzistencija i topljivost u otopalima za masti jako im ovisi o temperaturi, pri temperaturi višoj od 40 °C i većinom nižoj od vrelišta vode tale se bez raspadanja, viskoznost je njihovih talina niska već pri temperaturi malo višoj od tališta, a mogu se lako polirati.

Prema toj definiciji u voskove se ubrajaju ne samo prirodni esteri viših karboksilnih kiselina i viših alkohola, koji su jedini bili prvobitno smatrani voskovima, nego i dugolančasti alifatski ugljikovodici, alkoholi, karboksilne kiseline i amidi.

Već oko 2000. godine Egipćani su upotrebljavali pčelinji vosak za balzimiranje, a poslije kao vezivo za boje, za zaštitu slika u grobovima, za kalupe u lijevanju bronce, te u tiskanju tekstila. Višestruka upotreba voska bila je poznata i Babiloncima i Asircima.

Stari su Grci i Rimljani upotrebljavali pčelinji vosak u izradi puhačkih glazbala, za brtvljenje i zaštitu materijala u brodogradnji, poliranje u kiparstvu, oblaganje tablica za pisanje i za proizvodnju svijeća.

U XIX. st., u početku razvoja klasične kemije, utvrđeno je da su glavni sastojci pčelinjeg voska esteri viših masnih kiselina i alkohola. *Parafinske svijeće* počele su