

GMELIN HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE

8. AUFLAGE

MOLYBDÄN

ERGÄNZUNGSBAND

TEIL A1

TECHNOLOGIE DES METALLS

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

BEGRÜNDET VON

Leopold Gmelin

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

ACHTE AUFLAGE

begonnen im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft

von R. J. Meyer

E. H. E. Pietsch und A. Kotowski

fortgeführt von

Margot Becke-Goehring

HERAUSGEGEBEN VOM

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie

der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften



Springer-Verlag

Berlin · Heidelberg · New York 1977

ENGLISCHE FASSUNG DER STICHWÖRTER NEBEN DEM TEXT:
ENGLISH HEADINGS ON THE MARGINS OF THE TEXT:

E. LELL, LINZ, ÖSTERREICH

DIE LITERATUR IST BIS ENDE 1976 AUSGEWERTET, IN EINIGEN
FÄLLEN DARÜBER HINAUS

LITERATURE CLOSING DATE: END OF 1976,
IN SEVERAL CASES MORE RECENT DATA HAVE BEEN CONSIDERED

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag von
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 3-540-93348-4 Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York
ISBN 0-387-93348-4 Springer-Verlag, New York · Heidelberg · Berlin

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Gmelin Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.

Printed in Germany.—All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form—by photoprint, microfilm or any other means—without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg 1977

Gesamtherstellung Universitätsdruckerei H. Stürtz AG, Würzburg

Bisher erschienene Bände zu „Molybdän“ (Syst.-Nr. 53)
Volumes published on "Molybdenum" (Syst.-No. 53)

Molybdän Hauptband — 1935

Molybdän Erg.-Bd. A1

Metall, Technologie — 1977 (vorliegender Band)

Molybdän Erg.-Bd. B1

Verbindungen mit Edelgasen, Wasserstoff und Sauerstoff. Wasserfreie Antimon-, Wismut- und Alkalimolybdate — 1975

Molybdän Erg.-Bd. B2

Verbindungen von Molybdänoxiden mit Oxiden anderer Metalle — 1976

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

Main Series, 8th Edition

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften

KURATORIUM (ADVISORY BOARD)

Dr. J. Schaafhausen, Vorsitzender (Hoechst AG, Frankfurt/Main-Höchst), Dr. G. Breil (Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten), Prof. Dr. R. Brill (Lenggries), Dr. G. Broja (Bayer AG, Leverkusen), Prof. H. J. Emeléus, Ph. D., D. Sc., FRS (University of Cambridge), Prof. Dr. G. Fritz (Universität Karlsruhe), Prof. Dr. E. Gebhardt (Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart), Prof. Dr. W. Gentner (Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg), Prof. Dr. Dr. E. h. O. Glemser (Universität Göttingen), Prof. Dr. Dr. E. h. O. Haxel (Heidelberg), Prof. Dr. Dr. E. h. H. Hellmann (Chemische Werke Hüls AG, Marl), Prof. Dr. R. Hoppe (Universität Gießen), Stadtkämmerer H. Lingnau (Frankfurt am Main), Prof. Dr. R. Lüst (Präsident der Max-Planck-Gesellschaft, München), Prof. Dr. E. L. Muetterties (Cornell University, Ithaca, N.Y.), Prof. Dr. H. Schäfer (Universität Münster)

DIREKTOR

Prof. Dr. Dr. E. h. Margot Becke

LEITENDE MITARBEITER (SENIOR MANAGEMENT)

Dr. W. Lippert, Stellvertretender Direktor

Dr. K.-C. Buschbeck, Ständiger Hauptredakteur

HAUPTREDAKTEURE (EDITORS IN CHIEF)

Dr. H. Bergmann, Dr. H. Bitterer, Dr. H. Katscher, Dr. R. Keim, Dipl.-Ing. G. Kirschstein, Dipl.-Phys. D. Koschel, Dr. U. Krüerke, Dr. I. Kubach, Dr. H. K. Kugler, Dr. E. Schleitzer-Rust, Dr. A. Slawisch, Dr. K. Swars, Dr. R. Warncke

MITARBEITER (STAFF)

Z. Amerl, D. Barthel, I. Baumhauer, R. Becker, Dr. K. Beeker, Dr. W. Behrendt, Dr. L. Berg, Dipl.-Chem. E. Best, Dipl.-Phys. E. Biehemann, M. Brandes, E. Brettschneider, E. Cloos, Dipl.-Phys. G. Czack, I. Deim, L. Demmel, Dipl.-Chem. H. Demmer, R. Dombrowsky, Dipl.-Chem. A. Drechsler, Dipl.-Chem. M. Drößmar, I. Eifler, M. Engels, V.-F. Fabrizek, Dr. H.-J. Fachmann, I. Fischer, J. Füssel, Dipl.-Ing. N. Gagel, Dipl.-Chem. H. Gedschold, E. Gerhardt, Dipl.-Phys. D. Gras, Dr. V. Haase, E. Hamm, H. Hartwig, B. Heibel, Dipl.-Min. H. Hein, G. Heinrich-Sterzel, H. W. Herold, U. Hettwer, Dr. I. Hinz, Dr. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. K. Holzapfel, Dr. L. Iwan, Dr. W. Kästner, E.-M. Kaiser, Dipl.-Chem. W. Karl, H.-G. Karrenberg, Dipl.-Phys. H. Keller-Rudek, Dr. E. Koch, H. Koch, Dipl.-Chem. K. Koeber, H. Köppe, Dipl.-Chem. H. Köttelwesch, R. Kolb, E. Kranz, L. Krause, Dipl.-Chem. I. Kreuzbichler, Dr. P. Kuhn, M.-L. Lenz, Dr. A. Leonard, Dipl.-Chem. H. List, E. Meinhard, Dr. P. Merlet, K. Meyer, M. Michel, Dr. A. Mirtsching, K. Nöring, C. Pielenz, E. Preißer, I. Ragnow, Dipl.-Phys. H.-J. Richter-Ditten, Dipl.-Chem. H. Rieger, E. Rudolph, G. Rudolph, Dipl.-Chem. S. Ruprecht, Dipl.-Chem. D. Schneider, Dr. F. Schröder, Dipl.-Min. P. Schubert, Dipl.-Ing. H. Somer, E. Sommer, Dr. P. Stieß, M. Teichmann, Dr. W. Töpfer, Dr. B. v. Tschirschnitz-Geibler, Dipl.-Ing. H. Vanecek, Dipl.-Chem. P. Velić, Dipl.-Ing. U. Vetter, Dipl.-Phys. J. Wagner, R. Wagner, Dipl.-Chem. S. Waschk, Dr. G. Weinberger, Dr. H. Wendt, H. Wiegand, Dipl.-Ing. I. v. Wilucki, C. Wolff, K. Wolff, B. Wullert, Dr. A. Zelle, U. Ziegler, G. Zosel

FREIE MITARBEITER (CORRESPONDENT MEMBERS OF THE SCIENTIFIC STAFF)

Dr. A. Bohne, Dr. G. Hantke, Dr. L. Roth, Dr. K. Rumpf, Dr. U. Trobisch

AUSWÄRTIGE WISSENSCHAFTLICHE MITGLIEDER
(CORRESPONDENT MEMBERS OF THE INSTITUTE)

Prof. Dr. Hans Bock

Prof. Dr. Dr. Alois Haas, Sc. D. (Cantab.)

Prof. Dr. Dr. h.c. Erich Pietsch

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

Main Series, 8th Edition

Molybdän

Ergänzungsband

Teil A 1

Metall, Technologie

Mit 21 Figuren

Von Friedrich Benesovsky

BEARBEITER
(AUTHOR)

Friedrich Benesovsky, Metallwerk Plansee A.G.,
Reutte/Tirol, Österreich

REDAKTEUR
(EDITOR)

Kurt Swars, Gmelin-Institut, Frankfurt am Main,
Bundesrepublik Deutschland

System-Nummer 53



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1977

Vorwort

Seit der letzten Auflage des Bandes Molybdän im Jahre 1934 hat die Metallurgie dieses hochschmelzenden Metalles eine ungewöhnlich stürmische Entwicklung erfahren. Dies war durch den sprunghaft ansteigenden Bedarf in den verschiedensten Zweigen der Technik und durch neue Anwendungsgebiete bedingt. Zu nennen sind hier die Elektrotechnik und Elektronik, der Hochtemperaturofenbau, die Glasindustrie, die Spritztechnik (Automobilteile und Maschinenreparatur) und die Kernenergietechnik.

Die Mo erzeugende Industrie mußte sich auf diese Forderungen durch Einführung neuer großtechnischer Herstellungsverfahren und vor allem durch Vergrößerungen der Verarbeitungseinrichtungen auf fast stahlwerkartige Dimensionen einstellen. Hand in Hand damit ging auch die Entwicklung verbesserter Erzaufbereitungsverfahren und die Bereitstellung höchstreiner Ausgangsmaterialien in Mengen von tausenden Tonnen. Das bis zum zweiten Weltkrieg ausschließlich angewendete pulvermetallurgische Herstellungsverfahren für Reinmolybdän (Matrizenpressen von Pulver und Sinterung im direkten Stromdurchgang) wurde auf neuartige Preßverfahren für Großblöcke und Indirektsinterung in Hochtemperaturöfen umgestellt. Eine weitere Erzeugungsmöglichkeit für sehr große Molybdänblöcke und damit großformatiges Halbzeug brachte die Einführung des Lichtbogen- und Elektronenstrahlschmelzens im Vakuum. Heute wird allerdings immer noch mehr gesintert als geschmolzen.

Alle diese Entwicklungen haben nun auch zu einer fast unübersehbaren Zahl von Veröffentlichungen, Berichten und Patenten geführt, sowohl in der Grundlagenforschung als auch der technologischen Entwicklung und den Anwendungsgebieten dieses Metalles.

Während wir auf dem Gebiete der Grundlagenuntersuchungen, welche allerdings bei einem technischen Metall meist technologisch ausgerichtet sind, das Schrifttum möglichst vollständig zu erfassen suchten, wurde das Gebiet der Verarbeitungstechnologie nicht berücksichtigt. Ein besonderes Problem bereitet die Auswertung des umfangreichen Patentschrifttums. Obgleich nur bei wenigen Patenten eine technische Auswertungsmöglichkeit besteht und es unmöglich ist, alle Schutzrechte in allen Ländern zu erfassen, werden am Schluß vieler Abschnitte Patentlisten zusammengestellt.

An vielen Stellen wird auf wichtige Zusammenhänge mit Molybdän-Legierungen eingegangen. Im Hinblick auf den Elementbegriff ist dabei zu berücksichtigen, daß das Molybdän, wie auch die anderen Metalle der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodensystems, hartnäckig kleinatomige Zwischengitterverunreinigungen wie Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff zurückhält, so daß auch das reinste technische Metall (neben anderen Verunreinigungen) ppm-Mengen dieser Elemente enthält. Diese Mikrolegierungselemente wirken sich sehr stark auf die Verarbeitbarkeit und die physikalischen Eigenschaften aus.

Bei der oft schwierigen Beschaffung der Literatur waren uns einige in- und ausländische Bibliotheken und Archive behilflich. Insbesondere möchten wir der Metallwerk Plansee A.G. und ihrem Vorstandsvorsitzenden, Herrn Dipl.-Ing. W.-M. Schwarzkopf, für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten danken.

Preface

Since the last edition of the volume "Molybdän" in 1934 the metallurgy of this high-melting metal underwent an unusually vigorous development, generated by a rapidly increasing demand in diverse branches of industry and by new scopes of application. To name a few: electrical and electronics industry, high-temperature furnaces, glass industry, spray techniques (automobile parts, machinery repair), and nuclear technology.

The Mo producing industry had to meet these demands by introducing new, large-scale manufacturing processes and, above all, by enlarging production facilities to almost steel-mill-size dimensions. This was accompanied by the development of improved ore dressing processes and the availability of starting materials of the highest purity in quantities of thousands of tons. The powder-metallurgical production method for pure molybdenum (die pressing of powder and sintering by resistance heating), used exclusively up to World War II, was converted to new pressing techniques for big ingots and indirect sintering in high-temperature furnaces. The introduction of arc and electron-beam melting in vacuum created new possibilities for the manufacture of big molybdenum blocks and hence large semifinished parts. Up to this date, however, more molybdenum is produced by sintering than by melting.

All these developments have led to a vast number of publications, reports, and patents, in basic research as well as in technological development and application of the metal.

While we tried to cover the literature in the field of basic research—which for a technical metal is mainly oriented towards application—as completely as possible, the field of processing technology has not been considered. A special problem presented the evaluation of the voluminous patent literature. Although the possibility of technical exploitation exists in only few patents and although it is impossible to consider protective laws in all countries, lists of patents are compiled at the end of many sections.

Important relationships to molybdenum alloys are discussed in many places. Regarding the element one has to keep in mind that molybdenum, as well as other group IVb to VIb metals, tenaciously retains small interstitial impurities such as oxygen, carbon, nitrogen, and hydrogen; even the purest technical metal contains (in addition to other impurities) ppm amounts of these elements. Workability and physical properties are strongly affected by these micro-alloying elements.

Procuring the literature, which was often difficult, we received help from some domestic and foreign libraries and archives. In particular we want to express our thanks to Metallwerk Plansee, A.G. and its president, Dipl.-Ing. W.M. Schwarzkopf, for the generous support of this work.

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page IV)

	Seite		Seite
Technologie des Metalls		1.1.3 Schmelzverfahren	47
1 Gewinnung von Molybdän aus Erzen und Nebenprodukten	1	Übersicht	47
Übersicht	1	Schmelzen mit Soda	47
1.1 Aufbereitung von Molybdän-erzen	2	Übersicht	47
1.1.1 Feststoffverfahren	2	Schmelzen mit Natriumsulfid oder Natriumsulfat	49
Übersicht	2	Schlackenschmelzverfahren	49
Flotation	2	1.1.4 Trennverfahren	50
Übersicht	3	Übersicht	50
Flotation von Molybdänit-erzen	3	Extraktionsverfahren	51
Übersicht	3	Übersicht	51
Flotation von MoS ₂ enthal-ten Kupfererzen	9	Alkylamine	51
Übersicht	9	Tributylphosphat	54
Flotation von Wolframerzen	15	Di-2-äthylhexylphosphat	55
Flotation verschiedener MoS ₂ -haltiger Erze	15	Dialkylbenzylammoniumchlorid	56
Rösten	16	Weitere Extraktionsmittel	57
Übersicht	16	Adsorptionsverfahren	58
Sublimation	22	Ionenaustausch	58
Übersicht	22	Übersicht	58
Chlorieren	23	Kohleadsorption	63
Übersicht	26	Zementation	64
1.1.2 Hydrometallurgische (naßchemische) Verfahren	26	1.2 Wiedergewinnung aus Abfällen (Schrott) und Rückständen	65
Übersicht	26	Übersicht	65
Behandlung mit Ammoniak und Ammoniumsalzlösungen	26	1.2.1 Reinmolybdän, Molybdänlegierungen und molybdänhaltige Legierungsabfälle	65
Behandlung mit Alkalihydroxiden	31	Legierungsabfälle	65
Übersicht	31	1.2.2 Verbrauchte Katalysatoren	67
Behandlung mit Alkalicarbonaten	34	1.2.3 Kernbrennstoffe	69
Laugen mit Hypochlorit	37	1.2.4 Kohleaschen	69
Laugen mit Alkalisulfid-Lösungen	38	1.2.5 Flugstaub	70
Behandlung mit Salzsäure oder Chloriden	39	1.2.6 Schlacken	70
Behandlung mit Schwefelsäure	41	1.2.7 Wasser	70
Behandlung mit Salpetersäure	43	2 Bildung und Darstellung des Metalls	72
Druckreduktion mit Wasserstoff	45	2.1 Reduktion von Molybdänverbindungen	72
Elektrolytische Laugung	46	2.1.1 Reduktion mit Wasserstoff	72
Biologische oxidative Laugung	47	Grundlagen	72
		Übersicht	72
		Reduktion von MoO ₃ zu MoO ₂	72

	Seite		Seite
Kinetik. Auftretende Oxidphasen	72	Reinheit und Vorbehandlung ...	108
Thermodynamische Daten. Gleichgewichtskonstanten ..	75	Physikalische Eigenschaften ...	111
Reduktion von MoO_2 zu Mo ...	76	Ultrafeine Pulver	113
Kinetik. Thermodynamische Daten	76	Kugelige und grobe Pulver	115
Katalytische Beeinflussung der Reduktion	79	3.1.2 Das Pressen	116
Technologie der Wasserstoffreduktion von Molybdänverbindungen	80	Übersicht	116
Übersicht	80	Pressen in Matrizen	117
2.1.2 Verschiedene Reduktionsmittel	84	Hydrostatisches Pressen	120
Übersicht	84	Heißpressen	120
Kohlenstoff	85	Kontinuierliches Pressen. Strangpressen	121
Fester Kohlenstoff	85	Pulverwalzen	122
Kohlenstoff enthaltende Gase ...	87	Weitere Preßverfahren	122
Silicium	88	Schlickerguß	123
Alkalimetalle	89	3.1.3 Das Sintern	124
Erdalkalimetalle (und Verbindungen)	90	Übersicht	124
Reduktion durch Magnesium ...	90	Sintertemperatur. Sinterzeit	125
Reduktion durch Calcium, Strontium und Barium	90	Einfluß der Pulverkorngröße ...	125
Zink	91	Einfluß des Preßdrucks	127
Aluminium	92	Sinteratmosphäre	130
Cer	93	Aktiviertes Sintern	132
Zinn	93	Reinigung beim Sintern	133
Blei	94	3.2 Schmelzen von Molybdän ...	136
Kupfer	94	Übersicht	136
2.2 Zersetzung von Molybdänverbindungen	94	3.2.1 Lichtbogenschmelzen	136
2.2.1 Molybdänglanz	94	3.2.2 Elektronenstrahlschmelzen	147
Übersicht	94	Elektronenstrahlschmelzen in Tieglern	147
2.2.2 Molybdänhalogenide	95	Zonenschmelzen	150
Übersicht	95	4 Besondere Formen von Molybdän	154
2.2.3 Molybdäncarbonyl	98	4.1 Einkristalle	154
Übersicht	98	4.2 Fadenkristalle (Whiskers) ...	160
2.3 Schmelzelektrolyse	99	4.3 Molybdänschichten auf verschiedenen Grundwerkstoffen ..	160
3 Die Technologie der Molybdänherzeugung	105	Übersicht	160
3.1 Das Sinterverfahren	105	4.3.1 Herstellung durch Elektrolyse	161
Übersicht	106	Abscheidung aus wäßrigen Lösungen	161
3.1.1 Die Ausgangspulver	108	Abscheidung durch Schmelzelektrolyse	163
Technische Pulver	108	4.3.2 Herstellung durch Abscheidung aus der Dampfphase ...	165
		Übersicht	165
		Abscheidung durch Halogenidzersetzung	167

	Seite		Seite
Abscheidung durch Carbonyl- zersetzung	172	5.1 Glühlampen und Elektronen- röhren	202
4.3.3 Aufdampfen und Aufstäuben (Sputtern)	176	5.2 Ofenbau	203
Übersicht	177	5.3 Glasindustrie	203
4.3.4 Flammsspritzen	182	5.4 Maschinen- und Automobilbau ..	204
Übersicht	182	5.5 Chemische Industrie	204
4.3.5 Plasmaspritzen	187	5.6 Strangpreßdüsen	205
Übersicht	187	5.7 Formguß	205
4.3.6 Diffusionsüberzüge	190	5.8 Turbinenschaufeln	205
4.3.7 Plattieren	192	5.9 Kontakte und Elektroden	206
Übersicht	192	5.10 Thermoelemente	206
4.3.8 Elektrophorese	195	5.11 Raumfahrt	206
4.3.9 Metallisieren	195	5.12 Kernenergietechnik	207
5 Verwendung des Metalls	202		
Übersicht	202		

Table of Contents

(Inhaltsverzeichnis s. S. I)

	Page		Page
Technology of the Metal		Electrolytic Leaching	46
1 Recovery of Molybdenum from Ores and By-products	1	Biological Oxidative Leaching	47
Review in English	1	1.1.3 Melting Processes	47
1.1 Processing of Molybdenum Ores	2	Review in English	47
1.1.1 Solid State Processes	2	Melting with Sodium Carbonate ..	47
Review in English	2	Review in English	48
Flotation	2	Melting with Sodium Sulfide or Sulfate	49
Review in English	3	Slag Melting Processes	49
Flotation of Molybdenite Ores ..	3	1.1.4 Separation Processes	50
Review in English	3	Review in English	50
Flotation of Copper Ores		Extraction Processes	51
Containing MoS_2	9	Review in English	51
Review in English	9	Alkylamines	51
Flotation of Tungsten Ores	15	Tributyl Phosphate	54
Flotation of Various Ores		Di-2-ethylhexyl Phosphate	55
Containing MoS_2	15	Dialkylbenzylammonium Chloride	56
Roasting	16	Other Extracting Agents	57
Review in English	16	Adsorption Processes	58
Sublimation	22	Ion Exchange	58
Review in English	22	Review in English	58
Chlorination	23	Carbon Adsorption	63
Review in English	23	Cementation	64
1.1.2 Hydrometallurgical (Wet Chemical) Methods	26	1.2 Recovery from Scrap and Residues	65
Review in English	26	Review in English	65
Treatment with Ammonia and Ammonium Salt Solutions	26	1.2.1 Pure Molybdenum, Molybdenum Alloys, and Alloy Residues	
Treatment with Alkali		Containing Molybdenum	65
Hydroxides	31	1.2.2 Exhausted Catalysts	67
Review in English	32	1.2.3 Nuclear Fuels	69
Treatment with Alkali		1.2.4 Coal Ashes	69
Carbonates	34	1.2.5 Flue Dust	70
Leaching with Hypochlorite	37	1.2.6 Slags	70
Leaching with Alkali Sulfide Solutions	38	1.2.7 Water	70
Leaching with Hydrochloric Acid or Chlorides	39	2 Formation and Preparation of the Metal	72
Leaching with Sulfuric Acid	41	2.1 Reduction of Molybdenum Compounds	72
Leaching with Nitric Acid	43	2.1.1 Reduction with Hydrogen	72
Pressure Reduction with Hydrogen	45	Fundamentals	72
		Review in English	72

	Page		Page
Reduction of MoO_3 to MoO_2 . . .	72	3.1.2 Pressing	116
Kinetics. Occurring Oxide		Review in English	117
Phases	72	Pressing in Dies	117
Thermodynamic Data.		Hydrostatic Pressing	120
Equilibrium Constants	75	Hot-Pressing	120
Reduction of MoO_2 to Mo	76	Continuous Pressing. Extruding . . .	121
Kinetics. Thermodynamic Data	76	Powder-rolling	122
Catalytic Effects on Reduction . .	79	Other Pressing Methods	122
Technology of Hydrogen Reduction		Slip-casting	123
of Molybdenum Compounds . . .	80	3.1.3 Sintering	124
Review in English	80	Review in English	124
2.1.2 Various Reducing Agents	84	Temperature and Time of	
Review in English	85	Sintering	125
Carbon	85	Effect of Powder Grain Size	125
Solid Carbon	85	Effect of Pressure	127
Gases Containing Carbon	87	Sintering Atmosphere	130
Silicon	88	Activated Sintering	132
Alkali Metals	89	Purification during Sintering	133
Alkaline Earth Metals (and		3.2 Melting of Molybdenum	136
Compounds)	90	Review in English	136
Reduction with Magnesium	90	3.2.1 Arc Melting	136
Reduction with Ca, Sr, and Ba . .	90	3.2.2 Electron Beam Melting	147
Zinc	91	Electron Beam Melting	
Aluminum	92	in Crucibles	147
Cerium	93	Zone Melting	150
Tin	93	4 Special Forms of Molybdenum	154
Lead	94	4.1 Single Crystals	154
Copper	94	4.2 Whiskers	160
2.2 Decomposition of Molybde-		4.3 Molybdenum Layers on Vari-	
num Compounds	94	ous Base Materials	160
2.2.1 Molybdenite	94	Review in English	160
Review in English	95	4.3.1 Preparation by Electrolysis . . .	161
2.2.2 Molybdenum Halides	95	Deposition from Aqueous Solutions	161
Review in English	96	Deposition by Fused Salt	
2.2.3 Molybdenum Carbonyl	98	Electrolysis	163
Review in English	98	4.3.2 Preparation by Chemical Vapor	
2.3 Fused Salt Electrolysis	99	Deposition	165
3 Technology of Molybdenum		Review in English	166
Production	105	Deposition by Halide Decomposi-	
3.1 Sintering	105	tion	167
Review in English	106	Deposition by Carbonyl Decomposi-	
3.1.1 Starting Powders	108	tion	172
Technical Powders	108	4.3.3 Vapor Deposition and	
Purity and Pretreatment	108	Sputtering	176
Physical Properties	111	Review in English	177
Ultrafine Powders	113		
Globular and Coarse Powders . . .	115		

	Page		Page
4.3.4 Flame Spraying	182	5.3 Glass Industry	203
Review in English	182		
4.3.5 Plasma Spraying	187	5.4 Engineering and Automotive	
Review in English	187	Industry	204
4.3.6 Diffusion Coatings	190	5.5 Chemical Industry	204
4.3.7 Plating	192	5.6 Extrusion Nozzles	205
Review in English	193	5.7 Shape Casting	205
4.3.8 Electrophoresis	195	5.8 Turbine Blades	205
4.3.9 Metallizing	195	5.9 Contacts and Electrodes	206
5 Uses of the Metal	202	5.10 Thermoelements	206
Review in English	202	5.11 Space Technology	206
5.1 Incandescent Lamps and		5.12 Nuclear Technology	207
Electron Tubes	202		
5.2 Furnace Construction	203		

Technologie des Metalls

1 Gewinnung von Molybdän aus Erzen und Nebenprodukten

Allgemeine Literatur:

- W. McInnis, Molybdenum, a Materials Survey, U.S. Bur. Mines Inform. Circ. Nr. 7784 [1957] 77 S.
- M.A. Fishman, D.S. Sobolev, Praktika Obogashchenya Rud Tsvetnykh i Redkikh Metallov, Gostekhnizdat, Moskva 1963.
- G.I. Abashin, G.M. Pogosian, Tekhnologia Polucheniya Wolframa i Molibdena, Metallurgizdat, Moskva 1960.
- A. Sutulov, Molybdenum Extractive Metallurgy, Univ. of Concepcion, Chile, 1965.
- A. Sutulov, Molybdenum and Rhenium. Recovery from Porphyry Copper, Univ. of Concepcion, Chile, 1970.
- A. Sutulov, Molybdenum and Rhenium 1778–1977, Concepcion, Chile, 1976.
- H. Haag (Z. Erzbergbau Metallhüttenw. **15** [1962] 229/34).
- R. Fichte, H.J. Retelsdorf (in: K. Winnacker, L. Küchler, Chemische Technologie, Bd. 6, C. Hanser, München 1973, S. 461/97, 474/7).
- W. Aschenbrenner (in: F. Benesovsky, Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe, Metallwerk Plansee, Reutte 1973, S. 59/73, 65/9).
- W. Schreiter (Seltene Metalle, Bd. 2, VEB Verlag Grundstoffindustrie, Leipzig 1961, S. 115/63, 125/40).

*Recovery
of Molyb-
denum
from Ores
and By-
products*

Übersicht. Für die Erzeugung des Metalls sind reinste Ausgangsmaterialien, vorzugsweise Molybdäntrioxid und Ammoniummolybdate erforderlich. Der erste Verfahrensschritt besteht darin, aus den natürlichen Molybdänerzen diese Ausgangsmaterialien in großen Mengen mit höchster Reinheit zu erzeugen. Da die wichtigsten natürlichen Mo-Erze nur einige Zehntelprozente MoS_2 enthalten, erfolgt zuerst eine Anreicherung durch Flotation. Das Sulfidkonzentrat wird durch Röstoperationen in Oxid übergeführt und dieses durch naß-chemische Verfahren, sog. hydrometallurgische Behandlung, von den Begleitelementen gereinigt. Trotz der Vielfalt der Möglichkeiten sowohl des alkalischen als auch des sauren Aufschlusses (Laugung) haben sich nur ganz wenige Verfahren großtechnisch eingeführt. Sie müssen den spezifischen Anforderungen (im Hinblick auf die Zusammensetzung der Erze) und der Art und dem Gehalt an Begleitelementen angepaßt werden. Es existiert daher ein sehr umfangreiches Schrifttum, welches nur im Zusammenhang mit der Bereitstellung der Ausgangsrohstoffe für die Produktion von Reinsmolybdän berücksichtigt wird. Gewisse praktische Bedeutung haben auch Verfahren zur Wiedergewinnung aus Abfällen der Mo-Produktion, Mo-haltigen Sonderlegierungen, Katalysatoren, Flugstäuben, Aschen, Waschwässern und sonstigen Rückständen. Wegen der meist komplexen Zusammensetzung sind zur Abtrennung der Begleitmetalle Sonderverfahren entwickelt worden, welche nur zusammenfassend behandelt werden.

Review. The production of the metal requires starting materials, preferably molybdenum trioxide and ammonium molybdates, of the highest purity. In the first processing step, these materials are produced in large quantities and of highest purity

*Review
in English*

from natural molybdenum ores. Since the most important natural Mo ores contain only several tenth of one percent of MoS_2 , the initial enrichment is by flotation. The sulfide concentrate is converted by roasting to the oxide which is then separated by wet chemical processes—so-called hydrometallurgical treatment—from accompanying elements. Despite many possibilities of alkaline as well as acid treatment (leaching), only very few processes have been technically accepted. They have to be adapted to the specific requirements (e.g. composition of ores) and to the type and concentration of accompanying elements. The existing voluminous literature is taken into account only in connection with the availability of raw material for the production of pure molybdenum. Of certain practical significance are further processes for the recovery from wastes of the molybdenum production, Mo containing special alloys, catalysts, flue dusts, ashes, rinse waters and other residues. Due to the frequently complex composition, special processes have been developed for the separation of accompanying metals. These processes are dealt with only in review.

*Processing
of Molyb-
denum
Ores*

1.1 Aufbereitung von Molybdänerzen

*Solid State
Processes*

1.1.1 Feststoffverfahren

Übersicht. Nach der bergwerksmäßigen Gewinnung werden die Molybdänerze durch Mahlen, Flotieren und Rösten aufbereitet. Bei diesen Operationen, bei denen das Material im wesentlichen in fester Form vorliegt, können mit dem verwendeten Wasser und Chemikalien auch Oberflächenreaktionen eintreten; trotzdem kann man diese Feststoffverfahren von den anschließenden naßchemischen Verfahren (hydrometallurgische Verfahren) gut abgrenzen. Eine Unterteilung der Flotierverfahren kann im Zusammenhang mit der Zusammensetzung der Erze erfolgen. An erster Stelle stehen dabei die Verfahren für Molybdänit-erze; es folgen die für MoS_2 -haltige Kupfererze (z.B. Kupferporphyrite, Chalkopyrite u.a.) sowie komplexe Erze und endlich solche für Wolframerze (Scheelit, Powellit).

*Review
in English*

Review. After mining the molybdenum ores are dressed by grinding, flotation and roasting. During these operations, the material is present essentially in a solid form, and surface reactions may occur with process water and chemicals; in spite of this, these solid state processes may be distinguished from the following wet chemical processes (hydrometallurgical processes). The flotation methods may be divided according to the composition of the ores. The first place is taken by methods for molybdenite ores, followed by MoS_2 containing copper ores (e.g. copper porphyries, chalcopyrites and others) as well as complex ores and finally tungsten ores (scheelite, powellite).

Flotation

1.1.1.1 Flotation

Allgemeine Literatur:

A.M. Gaudin, Flotation. 2. Aufl., Mac Graw Hill, New York 1957.

W. McInnis, Molybdenum. A Materials Survey, U.S. Bur. Mines Inform. Circ. Nr. 7784 [1957] 77 S.

S.I. Mitrofanov, Selektivnaya Flotatsia, Teoriya i Praktika, Metallurgizdat, Moskva 1958.

S.V. Dudenkov, S.I. Mitrofanov, Osnovy Teorii i Praktika Primèneniya Flotatsionnykh Reagentov, Nedra, Moskva 1969.

A. Sutulov, Molybdenum Extractive Metallurgy, Univ. of Concepcion, Chile, 1965.

A. Sutulov, Molybdenum and Rhenium Recovery from Porphyry Coppers, Univ. of Concepcion, Chile 1970.

A. Sutulov, Molybdenum and Rhenium, Concepcion, Chile 1976.