

ノート

モ リ ブ デ ン 精 鉱 に つ い て

八 丁 直 義

序

モリブデンの精製法は次の三つに大別される。

- 三酸化モリブデン(MoO_3)が 600 以上で昇華する性質を利用し, 1000 ~ 1050 で加熱して, 揮発した三酸化モリブデンを煙道等に集め, バッグフィルター等で捕集する。
- 過剰の空気を用い 600 位に調節して焙焼する。
- 硫化モリブデン(MoS_2)を焼いて酸化モリブデンとした後, 水酸化アンモンで処理しバラモリブデン酸アンモニウムとし, これを焼いて純粋な三酸化モリブデンを得る。精製により MoO_3 99.97 5%程度のもので得られる。

従来モリブデン精鉱として輸入されて来たものは, (b)の方法によるもので Roasted Molybdenite Concentrates という品名で輸入され, 主として硫化モリブデン(輝水鉛鉱, MoS_2 , Molybdenites)を反射炉, ロータリーキルン等で焙焼して得たモリブデン酸化物で, 淡緑色ないし淡黄緑色の粉末であり, 輝水鉛鉱と思われる黒色の微粉末も混入して居り, 品位も MoO_3 として 80%以上というものが殆どであったが, 最近淡青色粉末で酸化焙焼後アルカリ処理を行って品位を向上させたと考えられるものが見受けられるようになり, 外見上前記の(c)の方法により得た精製三酸化モリブデン(MoO_3 として 99.8% Moとして 66.5%; 分析月報第2号第3頁参照)と区別のつかないものがあり, 分析月報第9号第4頁にもその一部を報告したが最近の新しい知見を加えて報告する。

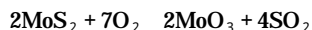
1 従来のモリブデン精鉱

輝水鉛鉱は $\text{Mo}60\%$, $\text{S}40\%$ の理論成分を持つが, 一般に多量の不純物を含む為, 浮遊選鉱によって硫化モリブデンの含量が 70%程度となったものを空气中で焙焼する〔前記の(b)による方法〕

硫化モリブデンは空气中では 550 以上で次式のように

大阪税関分析室 大阪市港区三条通 4 - 55

に反応する。



モリブデンの酸化物は非常に種類が多く, その中でも 4 価, 5 価, 6 価のモリブデンがよく知られて居り, その他にもモリブデン青と称されるペリトリド化合物がある(Table 1)。この内 6 価のものが最も安定で, 空气中で加熱すれば常に 6 価のものが最終生成物になる。従来のモリブデン精鉱は 6 価の三酸化モリブデン(MoO_3)になっているものと考えられる。

Table 1 モリブデン酸化物

	構 造	格 子 常 数 (Å)	色
Mo_2O_7	アンチ B i F ₃ 型		黒内至黒褐色
Mo_2O_8			褐色内至黒色粉末
MoO_2	単斜晶系	$a=5.608$ $b=4.842$ $c=5.517$ $\beta=119^\circ 75'$	暗紫色粉末
Mo_3O_5			
Mo_4O_{11}	単斜晶系と斜方晶系		赤紫色
$\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$	斜方晶系		↑ 青 色
Mo_8O_{28}	単斜晶系		↑ 淡青色
Mo_9O_{26}	単斜晶系と三斜晶系		
Mo_6O_8	斜方晶系	$a=3.962$ $b=13.858$ $c=3.697$	無色(白色) 熱すると黄色

1. 1 化学分析結果

従来のモリブデン精鉱の分析結果は Table 2 に示すとおりで, 三酸化モリブデンの含量は 85% ~ 94% で

Table 2 酸化焙焼によるモリブデン精鉱の分析例

成分	産地	Korea 1	Korea 2	USA 1	USA 2
(Mo)		(58.2)%	(62.8)%	(58.8)%	(58.2)%
MoO ₃		87.4	94.2	88.2	87.3
SiO ₂		5.9	6.5	9.0	9.4
P		0.034	0.019	0.019	0.016
S		0.04	0.05	0.05	0.04
Cu		0.33	0.23	0.09	0.10
H ₂ O		0	0	0.05	—
Total		93.704	100.999	97.407	96.856

MoO₃ 含量が可成り変化し、又水分が非常に少なく 0.1% 以下で、珪酸(SiO₃)は約 6~10%含まれている。更にこの分析はフェロモリブデンの製造を目的としているので、鉄及びタングステンが無視されているが、それらも若干含まれているものと考えてよい。

1. 2 赤外吸収スペクトル

従来のモリブデン精鉱の赤外吸収スペクトルをみると、Fig.1 に示すとおりで、3500CM⁻¹及び 1650CM⁻¹の水による吸収が僅かに認められる外に、MoO₆八面体に起因する吸収が 870CM⁻¹と 995CM⁻¹にみられ、995CM⁻¹の吸収は前者に比しやや吸収強度は弱い、巾は非常にせまい。

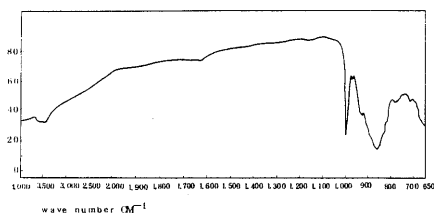


Fig 1 従来のモリブデン精鉱の赤外吸収スペクトル

1. 3 X線回折図形

従来のモリブデン精鉱の X 線回折図形は、Fig.2 に示すとおりで三酸化モリブデンのそれに全く一致する。Table 3 に ASTM.Card による Data を、Table 4 に従来のモリブデン精鉱の測定結果を示す。この結果により従来のモリブデン精鉱は三酸化モリブデンと認められる。

Table 3 三酸化モリブデン

5 - 0508 (ASTM)

d (Å)	I/I ₁ × 100	hkl
6.93	34	020
3.81	82	110
3.463	61	040
3.260	100	021
3.006	13	130
2.702	19	101
2.655	35	111
2.607	6	140
2.527	12	041
2.332	12	131
2.309	31	060
2.271	18	150
2.131	9	141
1.996	4	160
1.982	13	200
1.960	17	061
1.849	21	002
1.821	11	230
1.771	5	170
1.756	5	161
1.733	17	080
1.693	8	221
1.663	13	112
1.631	13	042
1.597	15	171

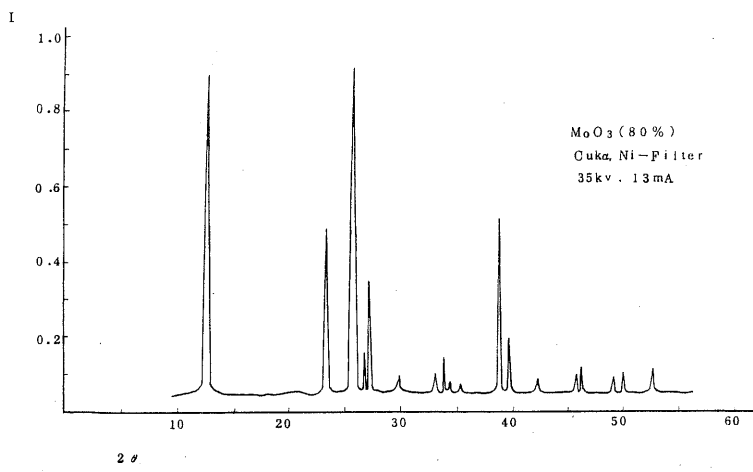


Fig2. 従来のモリブデン精鉱のX線回折図形(Table 4)

Table 4 従来のモリブデン精鉱 (Fig 2)

Cu : Ni Filter

(面指数は三酸化モリブデンとして)

2θ	d value (Å)	I/I_1	h k l
12.7	6.964	0.95	020
23.26	3.822	0.49	110
25.65	3.469	1.00	040
26.56	3.354	0.13	
27.25	3.274	0.36	021
29.6	3.015	0.08	130
33.1	2.704	0.07	101
33.7	2.657	0.12	111
34.35	2.608	0.04	140
35.45	2.530	0.05	041
38.96	2.310	0.54	060
39.65	2.270	0.18	150
42.4	2.130	0.05	141
45.0	2.012	0.03	
45.7	1.983	0.07	200
46.3	1.959	0.11	061
49.2	1.850	0.06	002
50.0	1.823	0.07	230
52.75	1.734	0.08	080
54.05	1.695	0.04	221
55.1	1.665	0.05	112
56.35	1.631	0.06	042
57.65	1.598	0.1	171
58.8	1.569	0.11	081

2 最近のモリブデン精鉱

輝水鉛鉱(硫化モリブデン)は前述のように 550 以上で三酸化モリブデンに変化するが、一方三酸化モリブデンは 550 附近から昇華し始めるため収量が低下する

と同時に珪酸その他の不純物がモリブデン精鉱中にかなり残って来るので、これ等の不純物を除去するためアンモニアあるいは苛性ソーダによって、得られた酸化モリブデンを溶解し、不溶残渣を除いた上で再び酸により酸化モリブデンを沈澱させ、乾燥してモリブデン原料とする方法が試みられて来た。{前記の(c)あるいは(c)に類似した方法。}この場合アルカリとしてアンモニアを用いるのが前記の(c)の方法で、この場合は得られた沈澱を焼くことにより殆んど純粋な三酸化モリブデンが得られる。

そしてアルカリとして苛性ソーダを用いた場合に得られる生成物が本報告の主題であり、後にのべるように最近のモリブデン精鉱もこのようにして得られたものが多いと考えられる。

2.1 化学分析結果

最近におけるモリブデン精鉱(淡青白色のもの)の分析結果は Table 5A ~ C に示すとおりで、従来のモリブデン精鉱の分析結果と比較してみると、 MoO_3 の含量が 90% ~ 92% とかなり高くしかもばらつきが少ない。その上珪酸分が非常に少なく、水分の多い事が特徴的である。更に各成分の合計が 90% ~ 92% とかなり低い値を示しているのも注目値する。

Table 5 - A 最近のモリブデン精鉱の分析例

	Korea 1	Korea 2	Korea 3
	(59.7) %	(60.2) %	(59.7) %
(Mo)			
MoO ₃	89.6	90.2	89.6
SiO ₂	0.03	0.01	0.02
P	Tr	Tr	Tr
S	0.03	0.04	0.03
Cu	Tr	Tr	Tr
H ₂ O	1.25	0.09	—
Total	90.91	90.34	89.65

Table 5 - B

産地	Korea 4	Korea 5	Korea 6	Korea 7	Korea 8	Korea 9	Korea 10
	(60.52) %	(60.62) %	(60.68) %	(61.30) %	(60.62) %	(60.69) %	(61.04) %
(Mo)							
MoO ₃	90.78	90.93	91.02	91.95	90.93	91.04	91.56
Bi	0.02	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.02
S	0.31	0.24	0.35	0.16	0.32	0.29	0.29
WO ₃	0.12	0.12	0.23	0.10	0.01	0.10	0.16
P	Tr	0.009	0.016	0.032	0.03	Tr	0.031
Cu	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
Total	91.23	91.299	91.616	92.242	91.29	91.43	92.061

Table 5 - C

成分	Korea 11
(Mo)	(60.09) %
MoO ₃	90.135
Fe	0.16
Insoluble	1.24
Non Volatile Residue	1.55
Total	93.085

Table 7 モリブデン、フェイス C の標準成分

	Molybdenum phase C	
	Na ₂ O(MoO ₃ $\frac{4}{10}$ H ₂ O) ₁₀	Na ₂ O(MoO ₃ $\frac{4}{10}$ H ₂ O) ₂₈
(Na)	(2.92) %	(1.00) %
Na ₂ O	3.94	1.35
MoO ₃	91.48	93.95
H ₂ O	4.58	4.70

この場合にもフェロモリブデンの製造を目的としてなされた分析であるので Table 5 - A に於いては鉄およびタングステンが無視されているが、Table 5 - B および Table 5 - C から解るとおりその量は非常に少ないものである。

その他に Table 5 - A には 0.1% ~ 1.3% 程度の H₂O が認められるが、これは通常水分と認められるものの量で、後にのべるようにそれ以外に 4% ~ 5% 程度の H₂O と少量の Na が検出される。

2. 2 赤外吸収スペクトル

最近におけるモリブデン精鉱（淡青白色のもの）の赤外吸収スペクトルは、酸化焙焼により得られた従来のモリブデン精鉱のそれ (Fig 1) と類似しているが、水による 3500 M⁻¹ および 1640CM⁻¹ の吸収がかなり強く現れる。更に MoO₃ 八面体に基因する 995CM⁻¹ および 870CM⁻¹ の吸収が、それぞれ 975CM⁻¹ および 910CM⁻¹ に移行し前者に比し 975CM⁻¹ の吸収強度が減少

Table 6 モリブデン精鉱の赤外吸収スペクトルの差

	Wave Number (CM ⁻¹)	
	従来のモリブデン精鉱	最近のモリブデン精鉱
H ₂ O による吸収	3500 1650	3500 1630
MoO ₃ 八面体に基因する吸収	995 870	975 910

している。更に試料を 100 , 150 , 200 , 250 の各温度に保持して赤外吸収スペクトルの変化をみると、各吸収ピークの位置は全く変化しないが、吸収強度は温度が上るにつれて減少している。特に水による吸収は 200 に於いてわずかに残り、250 附近になると殆ど認められなくなる。従って完全に脱水するには約 300 以上に加熱する必要があると考えられる。975CM⁻¹ および 910CM⁻¹ の吸収強度も、温度の上昇と共に減少するが水のそれ程著しくはない。ただ 975CM⁻¹ の吸収は 910CM⁻¹ のそれよりは減少の度合いが大きいようである。

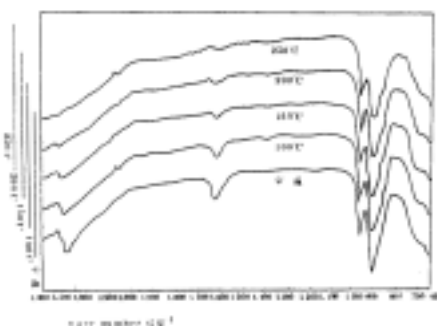
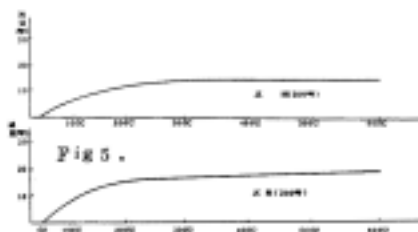


Fig 3. 最近のモリブデン精鉱の赤外線吸収スペクトル（室温および加熱時）

2. 3 熱天秤による測定

赤外吸収スペクトルによる脱水の様子を熱天秤で追跡してみると、Fig.4 および Fig.5 のとおりで約 300 附近で脱水は殆ど完了し、約 400 附近から約 600 前後迄の間においては重量の変化は認められない。更に注意を要する事は通常の乾燥温度と考えられている 100 ~ 110 の前後において、重量の減少の傾向が全く変わらず 250 附近迄この傾向が持続することである。

Fig 4



最近のモリブデン精鉱の熱分解曲線

100 迄における脱水量は約 3% ~ 4% であり、更に 100 以後加熱により恒量に達したと考えられる 400 迄における脱水量は、前にものべたように約 4% ~ 5% にも達するのである。

従って両者を合計するとモリブデン精鉱中には約 7 ~ 9% の H_2O が含まれているわけであり, 化学分析による分析結果に今のべた 7% ~ 9% の H_2O を加え, Na_2O の存在を考慮に入れるならば, Table 5A ~ C における各成分の合計は 100% 前後になるものと考えられる。

2. 4 示差熱分析

最近のモリブデン精鉱の示差熱曲線は, Fig. 6 および Fig. 7 に示すとおりで, 380 ~ 400 において著しい発熱反応を起していることが認められる。試料によっては 300 附近にやや弱い発熱反応の認められるものもあるが, この反応が何によるものであるかは不明である。

熱天秤による測定の結果からみて 300 ~ 400 に於いては, わずかな重量の減少が連続的に認められるのみにて示差熱分析による発熱ピークに対応する重量変化は認められない。

更に加熱時 500 附近に於いて二段の吸熱反応が認められ, 低温型から高温型への転移が, 二つの過程を経て行われていると考えられる。

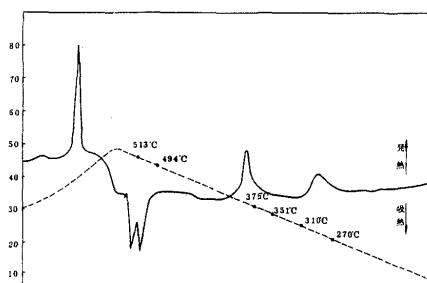


Fig 6. 最近のモリブデン ———— 示差熱曲線
精鉱の示差熱曲線 ----- 温度勾配

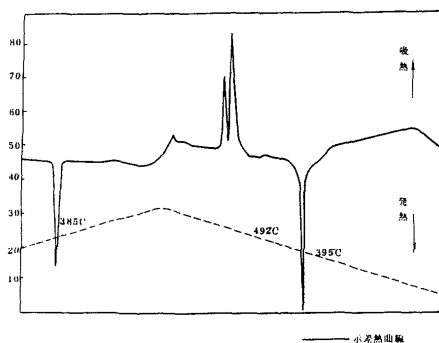


Fig7. 最近のモリブデン精鉱の示差熱曲線

冷却時に於いては, 500 附近の転移に対応する発熱ピークが 1 本認められるのみであることより考え, モリブデン精鉱が加熱により酸化モリブデンに変化する反応は, 不可逆であると考えられ, 400 附近の発熱及び 500 附近の二段階の反応は, 試料に特有のものと考えられる。

2. 5 X 線回折図形

最近のモリブデン精鉱の X 線回折図形は, Fig. 8 に示すとおりで, 化学分析の結果最も近いと考えられる三酸化モリブデンのそれと異なり, 又 Table 1 に掲げるモリブデン酸化物, 或は, それらの混合物とも考えられない。

Table 8 最近のモリブデン精鉱(Fig.8)

Cu K

測 定 値			計 算 値	
2θ	d value (Å)	I/I_1	hkl	d value (Å)
9.6	9.21	0.52	010	9.21
16.6	5.34	0.05	100	5.34
19.3	4.60	0.32	020	4.605
23.1	3.847	0.01	012	3.77
25.6	3.477	1.00	120	3.487
25.8	3.450	0.61		
29.3	3.046	0.60	030	3.069
30.8	2.901	0.01	031	2.878
33.7	2.657	0.04	130	2.662
35.3	2.540	0.35	201	2.540
41.7	2.164	0.01	123	2.160
42.8	2.111	0.06	140	2.114
45.1	2.009	0.14	042	2.011
46.4	1.955	0.07	231	1.957
48.9	1.861	0.10	213	1.877
49.6	1.836	0.02	050	1.836
51.6	1.770	0.01	223	1.770
52.0	1.757	0.01	310	1.748
52.6	1.739	0.01	{ 301 150 }	{ 1.740 1.741 }
53.0	1.726	0.01	—	—
55.6	1.652	0.06	320	1.660
56.0	1.641	0.13	302	1.634
57.6	1.599	0.07	152	1.605
58.5	1.576	0.04	105	1.577

計算値は斜方晶系

$$a = 5.34$$

$$b = 9.21$$

$$c = 8.26$$

と仮定した場合

モリブデン精鉱について

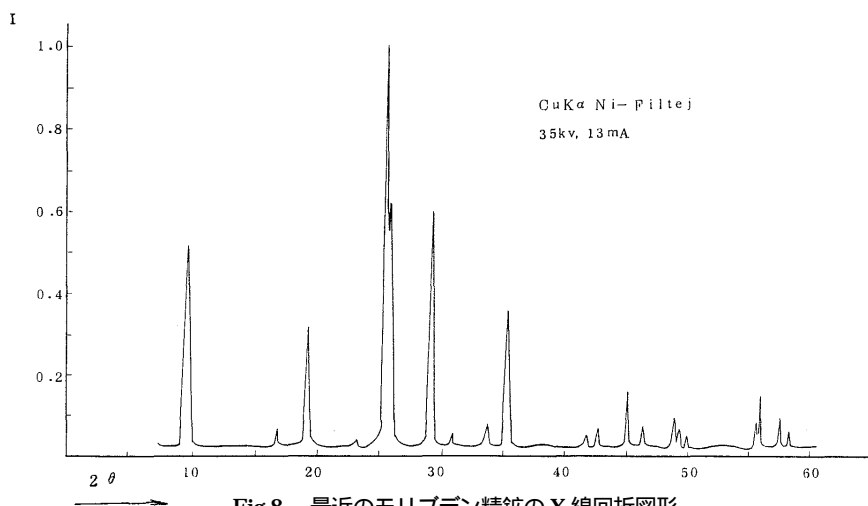


Fig 8. 最近のモリブデン精鉱の X 線回折図形

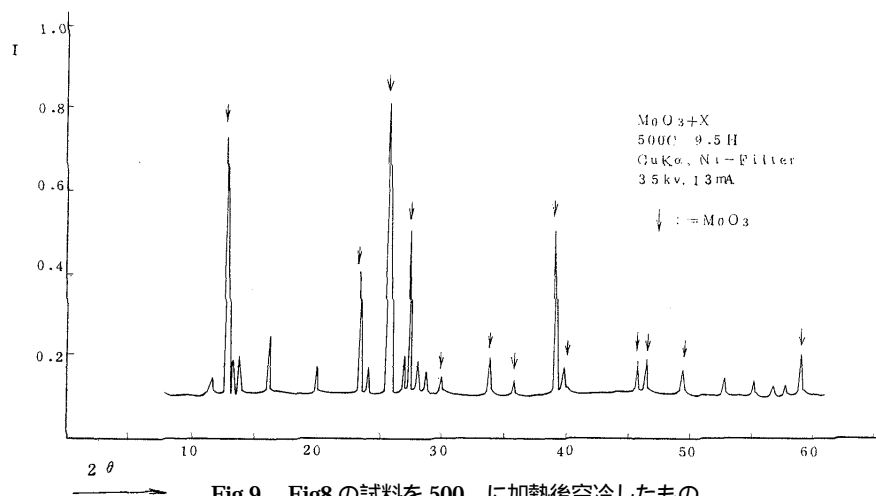


Fig 9. Fig8 の試料を 500 に加熱後空冷したもの

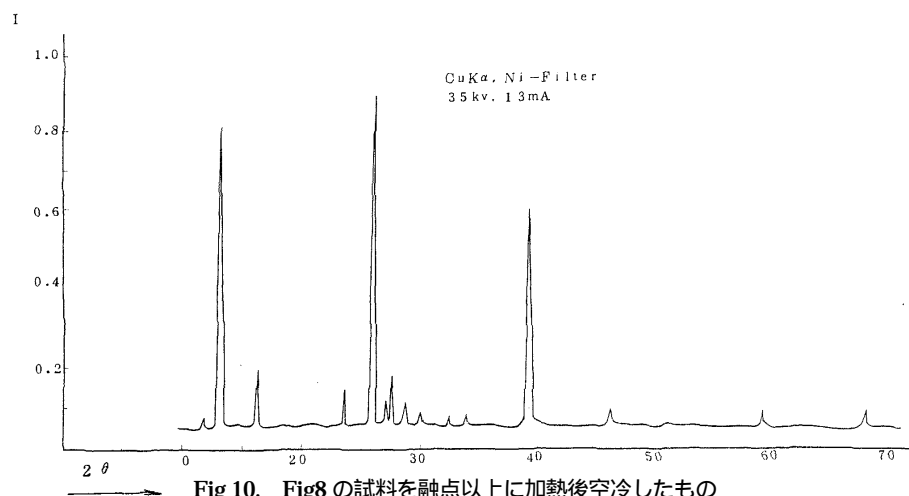


Fig 10. Fig8 の試料を融点以上に加熱後空冷したもの

Table 9 最近のモリブデン精鉱を 500 に
加熱後空冷したもの(Fig.9)
Cu K (面指数は三酸化モリブデンとして)

2θ	d value (Å)	I/I_1	h k l
11.7	7.557	0.09	
12.9	6.857	0.93	020
13.35	6.627	0.12	
13.95	6.343	0.12	
16.2	5.467	0.19	
20.0	4.436	0.08	
23.5	3.782	0.41	110
24.15	3.682	0.10	
25.85	3.444	1.00	040
27.1	3.288	0.13	
27.5	3.241	0.55	021
28.0	3.184	0.12	
28.7	3.108	0.1	
30.0	2.976	0.1	130
33.95	2.696	0.10	101
35.7	2.51	0.05	041
39.2	2.296	0.55	060
39.9	2.257	0.09	150
45.95	1.973	0.06	160
46.5	1.951	0.09	061
49.5	1.840	0.07	230
52.9	1.7293	0.04	
55.3	1.6598	0.04	
56.7	1.6221	0.04	
57.9	1.5913	0.05	
59.1	1.562	0.14	081

そして後にのべるモリブデン Phase C のそれと一致する。この試料を 500 以上に加熱すれば, Fig.9 に示すとおり明らかに三酸化モリブデンの回折図形が得られ試料が三酸化モリブデンに変化することを示している。更に融点 795 以上に加熱した後, 空气中に放冷すれば, Fig.10 に示すとおり三酸化モリブデンの (0.2n,0) の回折線強度が著しく増加する。又試料を 300 迄加熱しても X 線回折図形は変化しない。この事は, 試料を 300 迄加熱してもその構造が全く変化しない事を示しており, 赤外吸収スペクトル及び熱天秤による測定結果と考え合せて, 試料中には, 通常水分と考えられる 100 ~ 110 で除かれる H_2O 以外に結晶構造の変化を伴わずに 100 ~ 300 の間に於いて失われる H_2O があり, この H_2O が結晶格子内の空間に浸入した沸石水で

Table 10 最近のモリブデン精鉱を融点以上に
加熱後空冷したもの(Fig.10)
Cu K (面指数は三酸化モリブデンとして)

2θ	d value (Å)	I/I_1	h k l
11.75	7.525	0.11	
12.9	6.857	0.91	020
16.15	5.484	0.16	
23.5	3.782	0.12	110
25.8	3.450	1.00	040
27.0	3.300	0.1	
27.5	3.241	0.16	021
28.1	3.108	0.09	
30.0	2.976	0.04	130
32.4	2.761	0.04	
33.9	2.642	0.03	
39.2	2.296	0.68	060
46.1	1.967	0.05	160
59.1	1.562	0.08	081
67.8	1.381	0.09	

あるか, それとも結合水であるか議論の分れる所と思うが, 示差熱曲線を見るに, 常温から 380 迄に於いて結合水の脱水を思わせる吸熱ピークが見られず, 熱天秤による測定結果も 100 ~ 400 迄の間に於いて一様な重量変化を示し赤外吸収スペクトルも又自由な形の H_2O の存在を予想させる事よりみて沸石型の水と考える方がよいと思われる。又 X 線回折図形及び熱天秤による測定結果よりみて 300 から 500 迄の間に於いて殆んど重量の変化を伴う事なく試料が三酸化モリブデンに変化していること及び示差熱曲線に見られる吸熱及び発熱のピークが, この間にみられる事よりみて, 試料が, この間に於いて常温形より三酸化モリブデンに変化していると考えて良い。300 ~ 500 迄の間に於ける X 線回折図形の変化は, Fig.11 ~ Fig.17 に示す通りで, 示差熱曲線にみられる吸熱, 或いは, 発熱反応に対応した X 線回折図形の変化がみられる。

その測定値は Table 11 に示すとおりで, 加熱後空冷した場合の測定値 Table 9,10 とはかなり違い違っているが, Table 11 のそれは高温時における測定値であるので温度による影響を考慮すべきであろう。

500 以上に加熱して, 試料が三酸化モリブデンに変化した後の X 線回折図形を詳細にみると, 三酸化モリブデン以外の新しい相の生成が認められる。この新しい相は加熱により試料が次式に示すような脱水及び熱分解反応をして, 生成した Na_2MoO_4 と考えられる。

モリブデン精鉱について

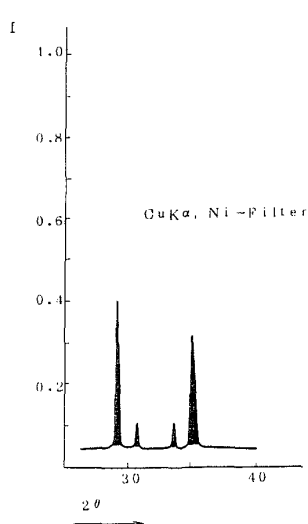


Fig 11. 341 における X 線回折図形

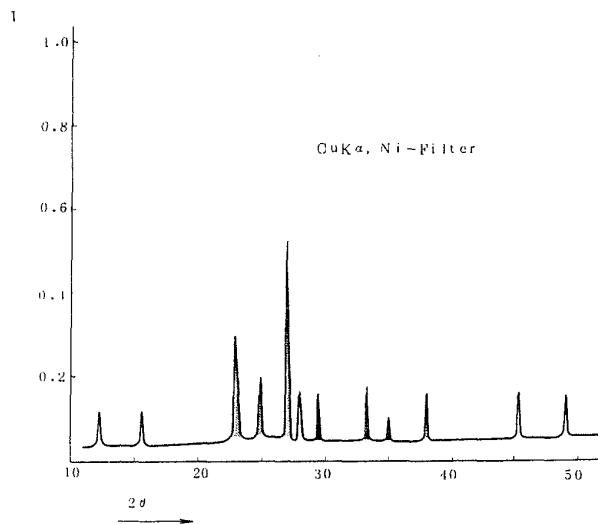


Fig 12. 391 における X 線回折図形

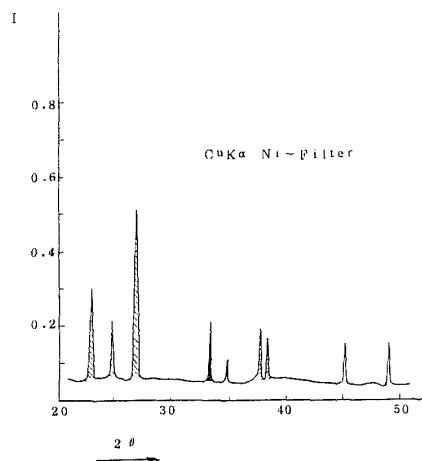


Fig 13. 467 における X 線回折図形

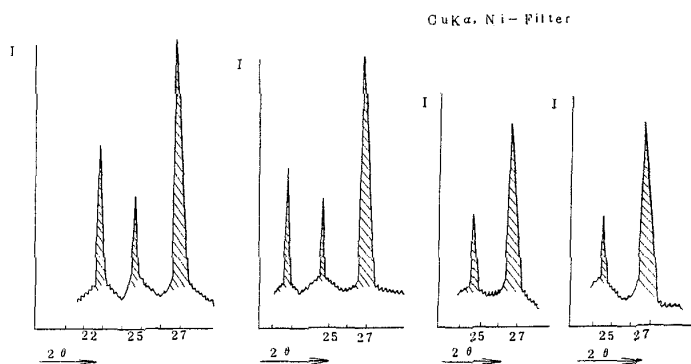
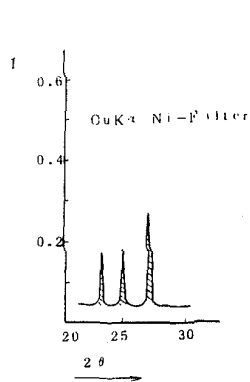
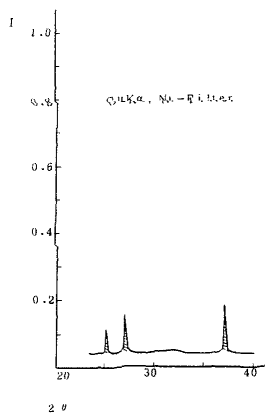
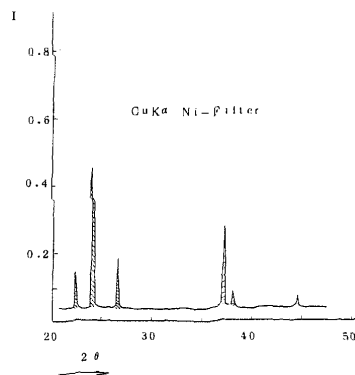
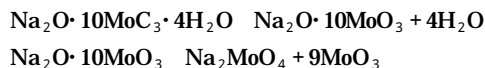
Fig 14. 505 における X 線回折強度の変化
($2\theta = 23.0 \sim 27.0$)Fig 15. 595 における
X 線回折図形Fig 16. 595 ~ 600 にお
ける X 線回折図形

Fig 17. 647 における X 線回折図形

ノート : 八 丁



3 モリブデン Phase C

モリブデン酸塩の溶液に硝酸あるいは塩酸を加えることによって、 MoO_3 、 $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等が得られることはよく知られているが、反応の条件によって、これらのモリブデン酸以外に、水に不溶なモリブデン Phase C とよばれるポリモリブデン酸塩が得られる。モリブデン Phase C の生成には陽イオン(Na^+ 、 K^+ 、 Ba^{2+})あるいはアンモニウム塩の存在が不可欠である。

Table 12 はその 1 例であり、溶液中のモリブデンイオンとこれら生成物の間の関係を図示すれば次のようになる。

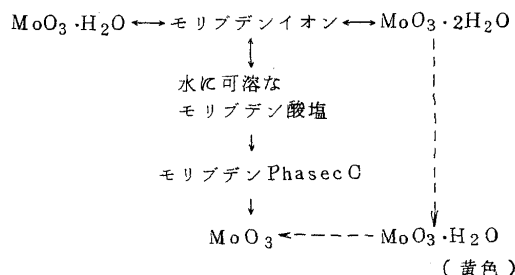


Table 11 最近のモリブデン精鉱の加熱時における X 線回折強度の変化(Fig.11 ~ Fig.17)

Cu K

341°C		391°C		467°C		505°C		595°C		595°C~600°C		647°C	
2 θ	I/I ₁	2 θ	I/I ₁	2 θ	I/I ₁	2 θ	I/I ₁	2 θ	I/I ₁	2 θ	I/I ₁	2 θ	I/I ₁
		12.3	0.17										
		15.6	0.18										
		23.0	0.54										
		23.5	0.14										
		25.0	0.34										
		25.2	0.12										
		25.0	0.34										
		24.8	0.34										
		24.8	0.37										
		24.7	0.60										
24.8	1.00												
27.0	1.00	26.9	1.00	27.0	1.00	27.0	1.00	27.1	0.90	26.6	0.31		
28.0	0.17												
29.4	0.22												
29.1	1.00												
30.7	0.16												
33.7	0.17												
33.4	0.27												
33.3	0.25												
34.9	0.10	34.7	0.10										
38.0	0.27												
37.7	0.25												
38.5	0.15												
45.4	0.20												
45.2	0.16												
49.1	0.18												
49.1	0.16												

Table 12 硝酸によるモリブデン酸ソーダよりの生成物^③

No	Compound	MoO ₃ , M	HNO ₃ , N	Temp, °C	Time	H ₂ O, % ¹	Na ₂ O, % ¹	H ₂ O, % ²	Yield, %
1	MoO ₃	0.1	0.8	100	10 min.	2.90	0.00	2.07	64
2	MoO ₃ · H ₂ O	0.1	0.8	70	2 days	11.10	0.09	10.07	74
3	MoO ₃ · H ₂ O	0.18	3.3	100	1 hour	10.08	0.04	10.02	13
4	Phase C	0.4	2.5	100	5 min.	7.37	2.02	4.57	71
5	MoO ₃ · 2H ₂ O	0.4	2.5	25	3 wks	20.07	0.00	1.84	68
6	MoO ₃ · H ₂ O	0.4	2.5	70	2 days	11.35	0.03	10.41	87
7	Amorphous	1.0	1.0	25	1 hour	14.62	2.38	4.84	18
8	Phase C	1.0	1.0	100	5 min.	14.05	2.70	3.62	86
9	Phase C	Solid	14.7	100	30 min.	7.04	2.39	5.68	95

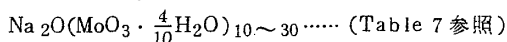
1. Sample dried at 25

2. Sample dried at 100

モリブデン精鉱について

水に可溶なモリブデン酸塩は $xM\frac{1}{2}O \cdot yMoO_3 \cdot zH_2O$ の一般式で示される種々な形のものがありオルトモリブデン酸塩($x:y=1:1$)、パラモリブデン酸塩($x:y=3:7$)、8 モリブデン酸塩($x:y=1:8$)等がよく知られている。これらの水に可溶なモリブデン酸塩から、水に不溶なモリブデン Phase C が得られるわけである。

モリブデン Phase C は溶液中の陽イオンの種類により、



等が知られている。

その特徴は次のとおりである。

- 1) アルカリにはよくとけるが水には不溶である。
- 2) 溶液中に NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ba^{++} の陽イオンが含まれる場合にのみ沈澱として生成し、分子中にこれらの陽イオンおよびかなりの量の H_2O を含む。
- 3) X線回折図形は陽イオンを置換しても殆ど変らない。すなわち上記の4種のモリブデン Phase C のX線回折図形は殆ど同一であり、又成分がかなり変っ

ても殆ど変化しない。たとえば $Na_2O \cdot 10MoO_3 \cdot 4H_2O$ と $Na_2O \cdot 30MoO_3 \cdot 12H_2O$ の X 線回折図形は同一である。更に $Na_2O \cdot 10MoO_3 \cdot 4H_2O$ については H_2O を除いた $Ma_2O \cdot 10MoO_3$ の X 線回折図形とも合致する。Table 8 に Na - モリブデン Phase C の格子定数と dvalue の計算値を示す。

4 結 論

三酸化モリブデンの純粋なものは白色であるが、精製三酸化モリブデン(ex. MoO_3 ; 99.98%)はその一部が還元されて淡青白色を示す場合が多く、又最近のモリブデン精鉱の中にも淡青白色で、外観上精製三酸化モリブデンと区別のつかないものがある。このようなモリブデン精鉱は、モリブデン鉱石を処理して得たモリブデンのアルカリ溶液に、硝酸等のような強酸を添加して得られたモリブデン Phase C と呼ばれる水に不溶なポリモリブデン酸塩であり、焙焼法により得られた Roasted Molybdenite Concentrate (三酸化モリブデン)とも異なる。

これら三者の相違点は Table 13 に示すとおりで、こ

Table 13 三酸化モリブデンと Na⁺モリブデン Phase C の相違点

		Roasted Molybdenite Concentrate	Molybdenum Trioxide	Molybdenite Concentrate
色 彩		MoO_3	MoO_3	$Na_2O(MoO_3 \cdot \frac{4}{10}H_2O)_{10-30}$
化 学 式		淡 黄 緑 色	淡 青 白 色	淡 青 白 色
分 析 値	MoO_3 (%)	87 ~ 94	99.98	90 ~ 92
	SiO_2 (%)	6 ~ 10	—	0.01 ~ 0.4
	H_2O (%)	0.05 以下	—	4 ~ 5
	Na (%)	—	—	1 ~ 3
示 差 熱	吸熱ピーク	500°C 附近に 1 本	500°C 附近に 1 本	500°C 附近に 2 本
	発熱ピーク	—	—	380°C ~ 400°C に 1 本
赤外吸収スペクトル (CM^{-1})		995	995	975
		870	870	910
結 晶 系		斜 方 晶 系	斜 方 晶 系	斜 方 晶 系
格 子 定 数 (\AA)	a :	3.962	a : 3.962	a ; 5.34
	b :	13.858	b ; 13.858	b ; 9.21
	c :	3.697	c ; 3.697	c ; 8.26
主 要 回 折 X 線 (\AA)		6.93 , 3.81	6.93 , 3.81	9.21 , 4.60
		3.463 , 3.26	3.463 , 3.26	3.477 , 3.450
		2.655 , 2.309	2.655 , 2.309	3.046 , 2.540
そ の 他		水 に 不 溶 アルカリに易溶	水 に 不 溶 アルカリに易溶	水 に 不 溶 アルカリに易溶

(示差熱は昇温時のもの)

ノート : ハ 丁

れらを区別するには赤外吸収スペクトル, 示差熱曲線, およびX線回折図形があり, 現在の段階では回折X線によるものがもっとも迅速であり又確実でもある。簡便な一応の目安をたてるためにはモリブデン Phase C の生成に不可欠な陽イオンを調べるのも良いと思われる。

最後に本報告をまとめるにあたって大阪大学産業科学研究所桐山研究室の方々, 当関の居垣鑑査官および当分析室の諸兄より, いろいろと御指導御援助頂いた事を感謝します。

なお Na - モリブデン Phase C の格子定数は, 筆者が斜方晶系として定めたもので, 測定値と可なりよく一致するが, 一部意にみたぬ点もあるので機会を得て検討したい。現在この種の化合物はいわゆるモリブデンブロンズとして, タングテンブロンズ, バナジウムブロンズ等と共に急速に解明されつつあることを附記する。

文 献

- 1) 滝本清 “ 金属鉬業鉬物 ” 朝倉書店 P220 ~ 228 (1954)。
- 2) 千谷利三 “ 新版無機化学中巻 ” 産業図 P862 ~ 879 (1959)。
- 3) Meyer.L.Freedman; Journal of Chemical And Engineering Data, 8, 113 (1963)。
- 4) M.L.Freedman And S.Leber; J.Less-Common Metals, 7, 427 (1964)。
- 5) 化学大辞典 9 巻 共立出版
- 6) 構造無機化学 vol 1, P 136, 142, 263 (1964)。

The Investigation of Molybdenum Concentrates

NAOYOSHI HATTCHO
(Osaka Customs Laboratory 4 - 55,
Sanjo- dori Minato-Ku Osaka City)

(Received May 31, 1966)

