

Neuere über Molybdän und seine Verwendung.

Von Dr. H. ALTERTHUM, Berlin.

(Eingeg. 27. Oktober 1928.)

1. Einleitung.

Noch bis vor wenigen Jahren hat man geglaubt, Molybdän in allen Fällen, wo es sich ein, wenn auch noch so bescheidenes, Anwendungsgebiet erobert hatte, durch das reichlicher vorhandene, leichter gewinnbare und deshalb billigere Wolfram ersetzen zu können. Trotzdem man allmählich erkannte, daß die Eigenschaften, die Molybdän als Zusatz zu anderen Metallen oder für sich allein besitzt, durch Wolfram doch nicht so vollständig hervorzurufen sind, wäre seine Verwendbarkeit in größerem Maßstabe doch an seinem verhältnismäßig hohen Preis gescheitert. Erst durch Wiederaufnahme des Abbaues einer großen, in Climax (Colorado) gelegenen Molybdängrube im Jahre 1924, die seit Kriegsende stillgelegt hatte, ist der Preis in den letzten Jahren auf einen Bruchteil des früheren Preises gesunken und hat den der Vorkriegszeit bereits unterschritten. Diese Entwicklung wäre auf die Dauer nicht in dem geschilderten Ausmaß möglich, wenn nicht die molybdänfördernden Gesellschaften gleichzeitig eine sehr intensive Erforschung der Anwendungsmöglichkeiten betrieben und deren Ergebnisse in großzügiger Weise der Allgemeinheit zugänglich gemacht hätten. In Europa sind hauptsächlich die norwegischen Gesellschaften, in den Vereinigten Staaten die Climax Co. die Träger der Entwicklung auf dem Molybdänpreisgebiete. Amerika hat aber noch ein anderes Interesse, die Verwendung von Molybdän gerade auf Kosten des Wolframs zu fördern: die Wolframvorkommen sind in Nordamerika verhältnismäßig selten und sollen deshalb für Zeiten gespart werden, in denen eine ausländische Zufuhr unterbunden sein könnte. Die Molybdänvorkommen allein in Climax werden auf 100 000 t elementaren Molybdäns geschätzt (2).

2. Aufarbeitung (1).

Der geringe Gehalt der Erze an Molybdänglanz, der meist nur bis zu 1% geht, bedingt eine sorgfältige Wahl der Mittel zur Anreicherung, da hierdurch die Gestehungskosten wesentlich beeinflußt werden. Das übliche Flotationsverfahren mit einer Suspension von Öl in Wasser (3) ist bei sehr armen Erzen mit wirtschaftlichem Erfolge nicht mehr anwendbar. Man röstet solche Erze daher ohne vorherige Trennung ab (4), wobei das Sulfid in Sulfat verwandelt wird, und laugt dann mit Soda aus. Aus diesen Laugen kann man das Molybdän entweder direkt als Calciummolybdat fällen oder wieder in Molybdänsulfid zurückverwandeln, das dann in hoher Konzentration anfällt. Beim Flotationsverfahren kann statt mit Öl und Wasser auch mit einem Gemisch von Wasser, Paraffin und Soda verrührt werden, aus dem man durch Stehenlassen das Molybdänsulfid an der Oberfläche zum Absetzen bringt (5).

Man kann schon während der Flotation eine Trennung von anderen Mineralien, insbesondere von Kupfer und Wismut, vornehmen, und zwar durch Einleiten von Chlorgas in den Flotationsapparat. Dadurch bleiben Kupfer- und Wismutmineralien in der Gangart zurück, ohne daß das Schwimmen des Molybdänsulfids geändert wird. Die Wirkung des Chlors ist hierbei wahrscheinlich keine chemische, sondern beruht nur auf Veränderungen der Oberfläche der Teilchen. Verstärkt wird diese Wirkung noch durch Zuführung von Alkali bei oder nach der Chlorierung, die natürlich ebenso wie bei der Flotation auch im Erzkonzentrat vorgenommen werden

kann (6). Bei einem anderen Verfahren erfolgt die Trennung von Kupferkies dadurch (7), daß anschließend an das Schlämmverfahren das Konzentrat mit Druckwasser bespritzt wird, und die Trennung des Molybdänglanzes vom Kupferkies in einem schnell laufenden Schüttelsichter vorgenommen wird.

Das Produkt der Röstung, das im wesentlichen aus 6-Oxyd besteht, wird dann mit Alkali aufgenommen und gelangt als Molybdat zur Weiterverarbeitung auf Säure oder Metall. Die Reinigung kann auf elektrolytischem Wege vorgenommen werden, wenn man darauf verzichtet, das höchste Oxyd zu erhalten, sondern mit einer Mischung der niederen Oxyde vorlieb nimmt. Dies ist dann sogar von Vorteil, wenn es sich um die Weiterverarbeitung zu Metall handelt, weil dabei infolge der hohen Temperatur leicht Verluste an dem verhältnismäßig leicht flüchtigen 6-Oxyd eintreten würden. Diese elektrolytische Reinigung (8), die noch in Laugen bis zu 5% 6-Oxyd-Gehalt herunter vorgenommen werden kann, geschieht mittels Blei- oder Graphitanoden und Kathoden aus Eisen oder Aluminium.

Der Elektrolyt wird zunächst mittels überschüssigen 6-Oxyds oder unmittelbar durch Zusatz von Schwefelsäure sauer gemacht und dann bei 90° mit etwa 0,2 Amp/qdm zersetzt, bis der Gehalt an 6-Oxyd auf 2,5% heruntergegangen ist. An der Kathode scheiden sich dann die niederen Oxyde ab. Diese sind besonders rein, wenn man die Verunreinigungen aus dem Röstprodukt durch vorheriges Auslaugen mit verdünnter Schwefelsäure entfernt hat.

Als Endprodukt gewinnt Calciummolybdat eine immer steigende Bedeutung, weil Molybdän in dieser Form als Zusatz zum Stahl mehr und mehr Anwendung findet. Der Kalk geht dabei in die Schlacke und dasselbe würden auch andere Gangarten tun, so daß es nicht nötig wäre, zur Herstellung von Calciummolybdat die teuren Zwischenreinigungen vollständig vorzunehmen. Man hat daher von jeher versucht, technisch brauchbaren Molybdänkalk schon in einem möglichst frühen Stadium der Verarbeitung zu gewinnen. Vor dem Abrösten Calciumcarbonat zuzusetzen, hat sich als nicht sehr brauchbar erwiesen (9), weil der Schwefel auf diese Weise nicht zu entfernen ist. Man röstet daher heute den Molybdänglanz erst vollständig ab und verkocht ihn dann entweder mit Kalkmilch (10) oder erhitzt ihn mit gebranntem Kalk (11, 12). Zur Weiterverarbeitung auf metallurgischem Wege muß das Calciummolybdat dann durch Glühen von Wasser und auch von Kohlensäure befreit werden.

Zur Herstellung reinen Metalls ist kürzlich ein neuer Weg beschritten worden, und zwar die Reduktion mit Calcium (13). Molybdänoxid wird danach mit der doppelten der berechneten Menge feiner Calciumspäne in einem einseitig geschlossenen eisernen Rohr von 6,5 bis 7 cm lichter Weite und einer Wandstärke von 5 mm mit Rotgußdeckel und vakuumdichtem Metallhahn erhitzt.

Zunächst wird möglichst hoch evakuiert, wobei das untere Rohrende auf 80–90° erwärmt und dann in einen bereits angeheizten Perrotfen gebracht oder frei hängend am Boden mit der Gebläseflamme bis zum Beginn der Reaktion erhitzt wird. Dabei erglühen auch von der Flamme entfernter liegende Teile des Rohres, worauf die Flamme entfernt und das Rohr mit Gebläseluft vorgekühlt und durch Eintauchen in kaltes Wasser abgeschreckt wird. Der Inhalt wird schnell zerkleinert, das überschüssige Calcium mit ausgekochtem kaltem Wasser behandelt und das Molybdän mit möglichst luftfreier Essigsäure bis zur bleibenden sauren Reaktion ausgewaschen.

Das dann durch Verdrängen des Wassers mit Aceton und Heißtrocknen im Vakuum erhaltene Endprodukt ist je nach dem Ausgangsmaterial etwas verschieden. Bestand letzteres aus 4-Oxyd, so erhält man zur Hälfte ein grauschwarzes Pulver, zur anderen geschmolzen gewesene silberweiße Kügelchen. Bei Verwendung von Molybdän-6-oxyd finden sich ausschließlich kompakte Stücke oder Kugeln bis zum Einzelgewicht von 8 g bei einer Ausbeute von fast 92% vor. Die Analyse ergab bei dem ersten Oxyd ein Endprodukt von etwa 99% und bei dem 6-Oxyd ein mehr als 99%iges Molybdän, in dem Eisen die einzige Verunreinigung bildete. In trockener Atmosphäre behält das so dargestellte Molybdän seinen Silberglanz, durch Feuchtigkeit wird es jedoch bald schwarz.

Die Dichte des aus dem Molybdän-4-oxyd gewonnenen Metalls betrug im Mittel 9,87, während das aus dem 6-Oxyd dargestellte mit einem Wert von 10,5 den an gezogenem Draht (14) erhaltenen höchsten Wert von 10,32 sehr nahe kommt.

Im Gegensatz zu der Reduktion mit Calcium ergibt eine solche mit Zinkstaub ein hochkolloidales Molybdän. Die Reduktion mit Zinkstaub ist an sich in der Technik schon längst bekannt; ihre Untersuchung (13) geschah in hessischen oder Eisentiegeln, in denen das Molybdän-4-oxyd oder Molybdän-6-oxyd mit dem anderthalbfachen der berechneten Menge Zinkstaub unter Luftabschluß vor dem Gebläse erhitzt wird.

Das Erhitzen muß nach 4 bis 5 Minuten abgebrochen werden, falls man nicht Rückoxydation erhalten will. Nach dem Erkalten wird das Reduktionsprodukt zerkleinert, gesiebt und abwechselnd mit Wasser, Salzsäure und Natronlauge ausgewaschen. Dabei muß, um das In-Lösung-Gehen der hochkolloidalen Anteile zu vermeiden, vor jedesmaligem Auswaschen eine Spur Ammoniak zugefügt werden, während das Filtrieren zur Vermeidung von Oxydation mit Vorteil in Wasserstoffatmosphäre ausgeführt wird. Nach Verdrängen des letzten Waschwassers mit Aceton und Trocknen im Exsikkator erhält man ein völlig schwarzes Metallpulver, das man vor Ausführung der Analyse bei 360° im Hochvakuum trocknet.

Ein Erhitzen auf 1000° ändert das Analysenergebnis nicht, das ein Metall mit 92,96% Mo, 0,20% Fe und 0,18% Si zeigt. Die restlichen 6—7% sind auf einen Gehalt an Sauerstoff zurückzuführen, da Zink nicht mehr nachweisbar ist. Der Sauerstoff kann zwar durch eine Nachreduktion in Wasserstoff auch noch entfernt werden, das Metall verliert dabei jedoch seinen kolloidalen Charakter.

Durch Peptisieren des im Exsikkator getrockneten Metalls in bekannter Weise erhält man das Hydrosol, das unter Luftabschluß sehr beständig ist.

Auch gegen Wasserstoffionen ist das Hydrosol verhältnismäßig unempfindlich, während alkalische Elektrolyten sehr schnell und neutrale wesentlich langsamer ausflocken. Daß das „amorphe“ Molybdän empfindlicher ist gegen Reagenzien als das kompakte, ist wohl selbstverständlich, immerhin ist es verhältnismäßig nicht so viel empfindlicher, wie man aus der Vergrößerung der Oberfläche schließen sollte. Konzentrierte Schwefelsäure greift allerdings, insbesondere unter Zugabe von rauchender Salpetersäure, das frisch hergestellte Metall unter Funkensprühen an.

Das amorphe Metall läßt sich durch hohen Druck in Stahlformen zu Stangen pressen, die man bei etwa 1000° in neutraler oder reduzierender Atmosphäre zusammenfritten lassen kann (15). Die auf diese Weise kompakt gemachten Stäbe haben metallisches Aussehen und lassen sich z. B. als Elektroden in Lichtbogenöfen verwenden.

Die Darstellung von Ferromolybdän geschieht heute möglichst unter Ausschluß von Kohlenstoff, da man beim fertigen Stahl den Kohlenstoff genau dosiert haben muß. Immerhin ist ein Kohlenstoffgehalt bis zu 2% bei Ferromolybdän als Handelsware zulässig; bei der Herstellung anderer molybdänreicher Legierungen erhält

man dann weniger als 1% Kohlenstoff (16). Vom Gebrauch des aluminothermischen Verfahrens ist man mehr und mehr abgekommen, da schon 0,35% Aluminium im Stahl schädlich wirken. Trotzdem ist in neuerer Zeit ein Verfahren geschützt worden (17), Molybdänoxid und Aluminiumstaub in fein verteiltem Zustande unter Einwirkung heißer reduzierender Gase nach dem Gegenstromprinzip miteinander reagieren zu lassen, wobei auch noch Kontaktstoffe zugesetzt werden sollen. Ausichtsreicher erscheint schon die Reduktion von Mischungen von Molybdänoxid mit Eisenoxyd mittels Silicium in Form von Ferrosilicium (18). Das Oxyd kann in bekannter Weise durch Abrösten von gereinigtem Molybdänglanz gewonnen werden. Bei der exotherm verlaufenden Reduktion soll als reduzierendes Agens Natriumnitrat oder -chlorat zugesetzt werden, das zur Einleitung der Reaktion dienen soll. Ein anderes Gesicht jedoch gewinnt die aluminothermische Gewinnung von Molybdänlegierungen, wenn man nicht von der Säure, sondern vom Calciummolybdat ausgeht, das getrocknet und fein gemahlen angewendet wird (19). Zur Herstellung von Ferromolybdän kann man z. B. folgende Mischung verwenden: 300 Teile Fe_2O_3 , 30 Teile MoO_3 in Form von Calciummolybdat und 78 Teile Aluminiumpulver, woraus man ein Ferromolybdän mit 46% Molybdängehalt erhält.

Für die elektrothermische Gewinnung ist ein Reduktionsofen mit sich automatisch öffnender Klappe in nebenstehender Zeichnung (Abb. 1) dargestellt. Eine

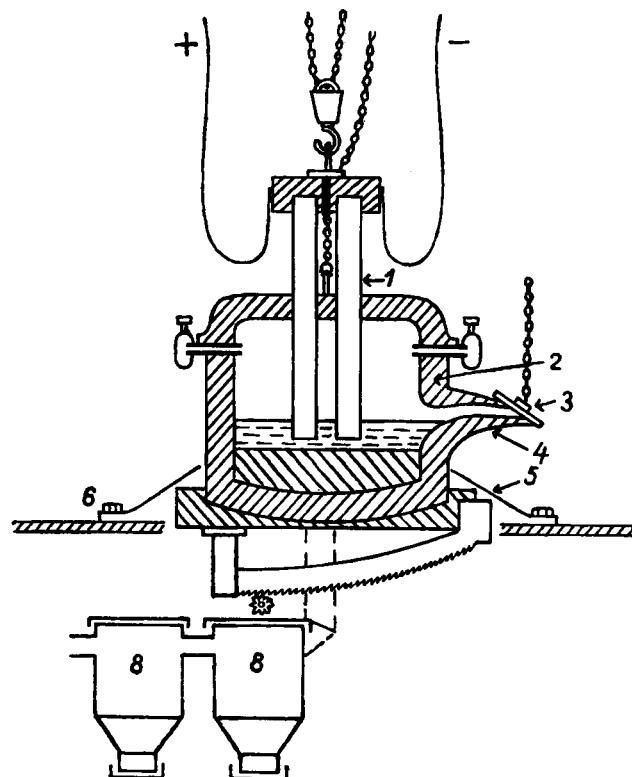


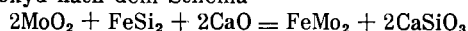
Abb. 1.

flache zylindrische Stahlglocke 4, die mit einem Gemisch 2 von Aluminium, Fluorcalcium und Teer ausgekleidet ist, besitzt eine Öffnung zur Einfuhr des Materials, die mit einer eisernen Platte 3 verschließbar ist. Die Klappe öffnet sich beim Kippen des Ofens von selbst, sie darf während des Betriebes nicht offen gehalten werden, da sonst die entstehenden Arsendämpfe entweichen. Diese werden vielmehr mit den übrigen Gasen aus einer besonderen an der Seite befindlichen Öffnung mit einem beweglichen Knie abgelassen und gelangen durch die Stahlkammern 8 in den Gasabzug 7.

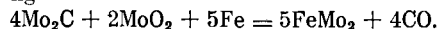
Durch den aufgeschraubten Deckel sind vier Elektroden hindurchgeführt, von denen die beiden positiven dicker sind als die negativen, da sie schneller verbraucht werden.

Der Ofen wird mit einer Charge, z. B. von Magnesiummolybdat, eisenhaltigem Bauxit und Kohlenstoff beschickt, deren Einwirkung nach der Gleichung abläuft:

$3\text{MgMoO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 18\text{C} = 3\text{Fe}_2\text{Mo} + \text{Mg}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 18\text{CO}$.
Ferrosilicium kann mit Molybdänoxid und Kalk bei einem Leistungsverbrauch von 500 kW.Std. für die halbe Tonne Molybdänoxid nach dem Schema



verarbeitet werden. Zum Schluß muß man etwas geschmolzenes Eisen mit 2% Wolfram zufließen lassen, die Elektroden zurückziehen und die Charge ausgießen. Das Produkt hat dann je nach der Reinheit der Ausgangsmaterialien eine Zusammensetzung von etwa 16,69% Mo, 76,34% Fe, 1,53% W, 4,20% C, 0,39% Si, 0,37% Mn, 0,08% S, 0,06% P und 0,14% As. Will man ein siliciumfreies Ferromolybdän darstellen, so muß man statt des Ferrosiliciums andere Reduktionsmittel, z. B. Eisen und Kohlenstoff zusetzen, die aber wieder einen wenig erwünschten Kohlenstoffgehalt des Endproduktes bedingen. Ein kohlenstoffreies Endprodukt erhält man durch Verwendung von Molybdäncarbid an Stelle von Kohlenstoff nach der Gleichung:



Das Eisen kann bei diesem Vorgang in Form von Eisenerz angewandt und die Reduktion in einem Zuge durchgeführt werden, als Charge wählt man z. B. 200 Teile Molybdänsäure, 80 Teile gepulvertes schwedisches Eisenerz hoher Qualität, 60 Teile Holzkohle und 18 Teile Kreide und 8 Teile Flußspat als Flußmittel. Man rührt mit roher Chlormagnesiumlauge an, brikettiert und erhitzt in einem großen Eisenkessel unter Luftabschluß auf 700°. Durch hierbei etwa frei werdendes Chlor wird Arsen als Arsenchlorid entfernt. Die gebrochenen Briketts werden in einem Ofen, der zweckmäßig vom Induktionsofentyp ist, reduziert, wobei die stark basische Schlacke den größten Teil des Phosphors aufnimmt. Das hierbei entstandene rohe Ferromolybdän wird dann durch mehrstündiges Schmelzen mit etwas Eisenerz, Kalk und Flußspat weiter gereinigt (raffiniert), wobei man bei fünfständigem Schmelzen etwa 2 kW.Std. für das Kilogramm raffinierten Metalls an Strom verbraucht. Die Wirkung der Raffination ist aus folgenden Analysenreihen zu ersehen:

	Rohes Ferro- molybdän in %	Raffin. Ferro- molybdän in %
Molybdän	58,0	56,0
Eisen	40,0	43,3
Kohlenstoff . . .	1,8	0,5
Arsen	0,08	0,4
Phosphor	0,05	0,03
Schwefel	0,1	0,1

Weitere Fortschritte hat ferner die elektrolytische Herstellung von Molybdän gemacht (20), die in geschmolzenem Bauxit als Elektrolyt und einem Gemisch von Calciummolybdat und Molybdäncarbid mittels Kathoden aus Ferromolybdän und Anoden aus Kohle vorgenommen wird. Bequemer ist jedoch die Elektrolyse von Molybdännatriumdoppelchlorid, das man durch Erhitzen von Molybdänchlorid, Kieselsäure und Kochsalz und Leiten der daraus entstehenden Dämpfe durch Chlornatrium erhält.

Abbildung 2 zeigt eine Zersetzungszelle, in deren oberen Teil ein Satz Kohleelektroden 3 und ein Absaugerohr 2 für Chlor die wichtigsten Teile sind. Unten befindet sich ein auf Schienen 11 beweglicher Karren, der am Boden eine Kupferplatte 10 und an den Seitenwänden Stahlplatten 7 besitzt, die nach innen zu mit feuerfestem Material 6 und einer Ton-schicht 5 ausgekleidet sind; der Boden des Gefäßes wird jedoch unmittelbar durch die oben erwähnte Kupferplatte gebildet, auf der gekörntes MoO_3 angebracht ist, das die Kathode bildet, darauf schwimmt der oben erwähnte Elektrolyt 4, in den der Kohlensatz 3 mittels des Motors 1 eingetaucht werden kann. Die zur Elektrolyse nötige Stromstärke beträgt 1 bis 1,5 Amp./qcm der Anodenoberfläche bei einer Spannung von 9–10 Volt.

3. Verwendung zur Oberflächenbehandlung.

Zur Oberflächenveredlung kann Molybdän für alle die Metalle und auf alle die Arten angewandt werden, die beim Wolfram bereits bekannt (21) sind. Verhältnismäßig neu ist ein Verfahren der Zementation von Eisen und anderen Metallen, z. B. auch Kupferlegierungen mittels Ferromolybdän (22). Beim Einsetzen eines Stahles mit 0,15% Kohlenstoffgehalt in pulverisiertes Ferromolybdän zeigten sich bei mikrophotographischer Untersuchung zwei deutlich verschiedene Zonen, und zwar war die innere eine feste Lösung geworden, die auf dem Verschwinden des Perlits beruhte, und die äußere ein glänzender Mantel, der aus einer festen Lösung und einer darin kristallisierten Verbindung bestand, als

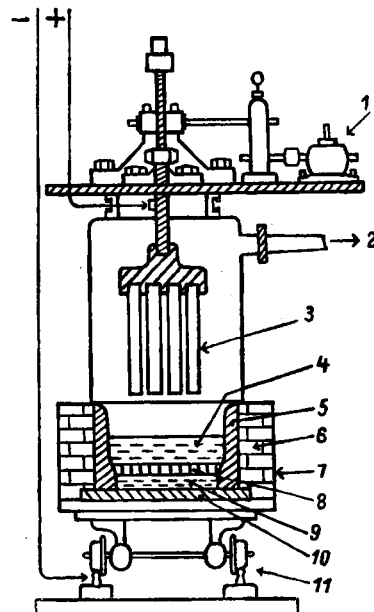


Abb. 2.

welche wahrscheinlich Fe_3Mo_2 anzusehen ist. Die Dicke dieser Zonen nimmt mit steigender Erhitzungsdauer und Temperaturerhöhung bei der Zementation deutlich zu. Dieselbe Abhängigkeit zeigte sich beim Einsetzen von Elektrolytkupfer und 71-Messing, die Mikrostruktur dieser Schichten war jedoch nicht aufzulösen, sodaß in diesen Fällen über die der Zementation zugrunde liegenden Vorgänge nichts ausgesagt werden kann. Wieweit Überzüge aus Molybdän solchen aus Wolfram überlegen sind, ist nicht bekannt. An Stelle von Molybdän oder Ferromolybdän können auch Calciummolybdat oder andere Molybdate zur Oberflächenveredlung von Eisen, Kupfer und Nickel verwandt werden. Gegenstände aus diesen Metallen werden in die geschmolzenen Molybdate eingetaucht (23).

4. Verwendung in der Elektrotechnik.

Über das Verhalten von Molybdänband als Heizkörper in elektrischen Vakuum- oder Niederdruckschmelzöfen sind eingehende Untersuchungen angestellt worden (24). Die Lebensdauer solcher Öfen ist im wesentlichen bedingt durch das Ofenmaterial, das Isoliermaterial und die Gase, die mit dem Molybdän in Berührung kommen. Als Einbettungsmaterial kommt vor allem Magnesit und Tonerde mit geringem Kaolingehalt in Frage. Durch geringe Verunreinigungen dieser Stoffe durch Kohlenstoff oder Silicium wird das Molybdän unter Bildung von Carbid bzw. Silicid schnell angegriffen und damit spröde. Auch Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd, roter Phosphor und sauerstoffhaltiger Stickstoff verderben die Molybdänwicklung, wenn sie durch Diffusion aus dem Ofeninnern an das Molybdän

gelangen. Wasserdampf, schweflige Säure und Schwefeldämpfe sind verhältnismäßig unwirksam, während Wasserstoff und sauerstofffreier Stickstoff völlig unschädlich sind. Am besten verhalten sich bei dem späteren Gebrauch Molybdänbänder, deren erste Erhitzung in Wasserstoff von hohem Druck vorgenommen wurde und die man in ein Material einbettet, das aus reiner Tonerde mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ als Bindemittel, bei 1500° gebrannt, besteht. Ist Molybdän durch Kohlenstoffaufnahme spröde geworden, so kann man es durch Erhitzen in Berührung mit Oxyden hoher Oxydationsstufen bis zu einem gewissen Grade regenerieren, wobei man das entstehende Kohlenoxyd durch Abpumpen dauernd entfernen muß. Nach neuesten Erfahrungen (25) kann man jedoch gerade eine kohlenstoff- und sauerstoffhaltige organische Verbindung als Schutzgas für die Molybdänentwicklung kleinerer Öfen anwenden, ohne eine Oxydation oder Carburierung befürchten zu müssen, und zwar erweist sich Methylalkohol dafür als geeignet.

Eine merkwürdige Form der Bogenentladung entsteht bei Verwendung eines dünnen Molybdändrahts als einer Elektrode eines Elektrodenpaares, wenn man einen Wechselstrom von 5 k.V Spannung und sehr hoher Frequenz, nämlich mehr als 10 Millionen pro Sekunde, anlegt (26). Ist der Draht höchstens ein Zehntel Millimeter stark, so zündet der Bogen von selbst, andernfalls muß die Zündung erst durch Berührung der Elektrode mit einem Glasstab bewirkt werden. Die Entladung ist am ehesten zu vergleichen mit einer durch Teslaströme bewirkten, sie gleicht einer Flamme mit Zungen, die bis zu 15 cm lang und vom Elektrodenmaterial sehr schwach gefärbt sind. Die im Bogen aufgewandte große Energie äußert sich darin, daß das Ende des Drahtes langsam abschmilzt und dort eine Kugel bildet, von der aus der Bogen sich fortzubewegen scheint. Eine praktische Anwendung dürfte dieser Art der Entladung wegen der dazu benötigten Stromarten vorläufig kaum beschieden sein.

Eher anwendbar ist das Molybdän zur Imprägnation des zwischen Kohlestäben übergehenden gewöhnlichen Lichtbogens, da sein Bogenspektrum im sichtbaren Gebiet verhältnismäßig viele Linien aufweist. Unter Hinzunahme von Titan- und Vanadinoxyd erhält man zwischen 6678 und 3990 Å ein enggestreiftes Linienspektrum, in dem alle Linien außer zweien von annähernd gleicher Intensität sind. Die Herstellung der imprägnierten Kohlen (27) ist verhältnismäßig einfach, z. B. werden 6 mm starke Graphitstäbe an den Enden auf Rotglut erhitzt und in ein trockenes Gemisch der gepulverten Oxyde gesteckt (5 Teile MoO_3 , 8 Teile V_2O_5 und 2 Teile TiO_2). Nach dem Herausziehen erhitzt man die Stäbe erneut und schmilzt dadurch das an ihnen hängengebliebene Oxydgemisch. Diesen Vorgang wiederholt man so lange, bis die Enden beider Stäbe auf etwa 1 cm Länge mit einer schweren schwarzen Oxydkruste bedeckt sind. Für Spektrographenaufnahmen ordnet man die beiden Graphitstäbe in 1 cm Abstand voneinander an und zündet mit 15 000 Volt; die Expositionszeit beträgt bei einer Schlitzbreite des Spektrographen von 0,03 mm etwa 26 Minuten. Um das sehr linienreiche und gleichmäßige Spektrum zu identifizieren, wird empfohlen, ein zweites unmittelbar darüber zu photographieren, das von einer Bogenentladung gebildet wird, die mit Elektroden aus folgender Legierung entsteht: 35 Teile Cd, 35 Teile Zn, 73 Teile Pb und 30 Teile Zn. Im Funkenspektrum des Bogens dieser Legierung heben sich folgende scharfe Linien besonders ab: 6439,1 Å Cd, 6362,75 Zn, 4680,43 Cd, 4768,42 Zn, 4062,30 und 4058,00 Pb.

Eine neue Anwendung hat Molybdän in allen mit Glühkathoden arbeitenden Apparaten erfahren, und zwar insbesondere in Gleichrichtern. Man arbeitete dort bisher entweder mit Oxydkathoden, mit solchen aus reinem Wolfram oder solchen aus sogenanntem thoriierten Wolfram. Die ersteren erfordern stets einen Kern aus Edelmetall, ihre Anwendung ist deshalb verhältnismäßig teuer. Kathoden aus reinem Wolfram bedingen

eine hohe Heiztemperatur, damit Strahlungs-, d. h. Energieverluste, und erfordern starke Zuführungen für den Heizstrom bei geringer Ausbeute. Kathoden aus thoriiertem Wolfram (28) wirken bekanntlich in der Weise, daß das Thoroxyd sich im Innern des Drahtes allmählich zersetzt, durch Diffusion an die Oberfläche wandert und dort eine aktive Schicht von Thoriummetall bildet, das der eigentliche Träger der Elektronenemission ist. Da diese Thoriumschicht an der Oberfläche allmählich verdampft, kann sie überhaupt nur dann aufrechterhalten werden, wenn es eine Temperatur gibt, bei der die Diffusionsgeschwindigkeit des Thoriums aus dem Innern mindestens gleich ist seiner Verdampfungsgeschwindigkeit. Einen solchen Temperaturbereich gibt es zwar, er liegt aber nur wenig höher als die Temperatur, bei der überhaupt eine merkliche Diffusion aus dem Innern heraus stattfindet, so daß die Arbeitstemperatur solcher Kathoden nach oben und unten begrenzt ist: Hat man eine Röhre mit einer thoriierten Wolframkathode überheizt, so verdampft die Thoriumschicht zu schnell, und man muß ihr wieder ihr altes Emissionsvermögen verleihen, sie „regenerieren“. Etwas anders verhalten sollen sich in dieser Beziehung Glühkathoden aus thoriiertem Molybdän (29). Die auf dem Molybdän befindliche aktive Schicht ist, wie Untersuchungen ergeben haben (30), unempfindlicher gegen Temperaturschwankungen von mehreren hundert Grad und ebenso gegen das Bombardement von positiven Ionen als thoriiertes Wolfram. Natürlich darf es sich bei den Gasen, von denen letztere gebildet werden, nicht um solche handeln, die chemisch mit dem Molybdän oder Thorium reagieren, doch hat das thoriierte Molybdän diese Eigenschaft mit dem thoriierten Wolfram gemeinsam. Es erfordert also genau so wie letzteres eine weitgehende Entfernung aller aktiven Gase aus der Röhre. Ein Unterschied ist darin zu erblicken, daß thoriiertes Molybdän keiner besonderen Aktivierung durch hohe Erhitzung bedarf, sondern sofort bei der Betriebstemperatur aktiv wird, so daß stärkere Zuleitungen fortfallen können.

Die Lebensdauer z. B. von Gleichrichtern mit Kathode aus thoriiertem Molybdän soll zufriedenstellend sein, sie beträgt mehrere 1000 Stunden. Die Elektronenemission des thoriierten Molybdäns genügt ebenso wie bei Wolfram, um ein sofortiges Zünden des Niedervoltlichtbogens bei Anlegen der erforderlichen Spannung zu bewirken. Eine Hilfszündung ist demnach nicht nötig. Glühkathodengleichrichter sind wie die entsprechenden aus thoriiertem Wolfram mit Argon als Füllung versehen. Der Spannungsabfall beträgt 8–10 Volt.

Molybdän kommt ferner als Legierungsbestandteil für Thermoelemente in Frage, und zwar zum Ersatz des teuren Platin-Platinrhodium-Elements (31). Der Hauptbestandteil dieser Ersatzlegierungen ist Nickel oder Chromnickel; systematische Untersuchungen mit Molybdän, Wolfram, Kupfer und anderen Metallen zeigten, daß von verarbeitbaren Legierungen mit eindeutigen Thermokraftkurven solche mit etwa 10 Atom-% dieser Zusatzmetalle Legierungen mit maximaler Thermokraft ergeben, und zwar gegen reines Platin als Normalelektrode. Eine günstige Kombination zweier solcher Nickellegierungen ist eine von 16% Molybdängehalt mit einer solchen von 70% Kupfer, die für 1000° eine Thermokraft von etwa 85 Millivolt ergibt. In Abb. 3 ist der Verlauf der Thermokraft dieser Legierungen in Kurve 1 dargestellt, während Kurve 2 die eines Platin-Platinrhodium-Elementes zeigt. Gegen Sauerstoff ist die Legierung jedoch nur bis etwa 800° beständig, so daß sie beim Gebrauch oberhalb dieser Temperatur eines besonderen Schutzgases bedarf.

Für höhere Temperaturen sind Thermoelemente von Molybdän gegen Wolfram bereits seit längerer Zeit bekannt, sie erlauben aber nicht, über höhere Temperaturen als den Schmelzpunkt des Molybdäns (32) hinauszugehen. Will man eine Schmelze von Molybdän als Temperaturfixpunkt für höchste Temperaturen verwenden (33), so muß man außer Wolfram noch eine zweite Legierung mit höherem Schmelzpunkt als Molybdän verwenden. Als solche erweist sich 75% Wolfram mit 25% Molybdän geeignet, die oberhalb 3000° schmilzt und beim Molybdänschmelzpunkt eine Thermokraft von etwa 5,8 Millivolt entwickelt. Unterhalb 1200° ist die

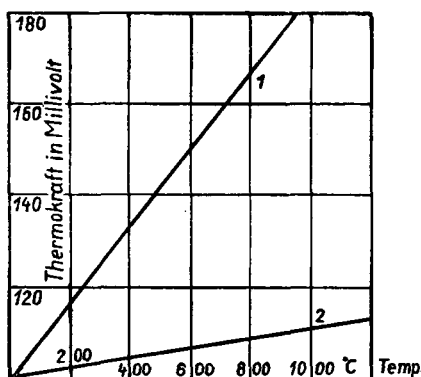


Abb. 3.

Thermokraft an der heißen Lötstelle von Wolfram nach der Molybdänlegierung gerichtet, bei 1200° kehrt sie sich um und steigt auf etwa 6 Millivolt bei 3000°. Von 2700° an treten Unregelmäßigkeiten auf, deren Ursache noch nicht geklärt ist, auch zeigen verschiedene aus demselben Material hergestellte Elemente noch keine genaue Übereinstimmung. Zur Kontrolle des Schmelzpunktes sind sie aber trotzdem als Halte- und Anzeigeelement geeignet. Das Schmelzen des Molybdäns wird dabei in einem Wolframrohrföfen (34) ausgeführt, dessen eines Ende mit Wolframwolle verstopft ist. Das Rohr weist in der Mitte eine seitliche Durchbohrung auf, durch die das Thermoelement eingeführt wird, während von der anderen Seite des Rohres mit einem Pyrometer die Temperatur optisch bestimmt wird.

Die Thermokraft von Molybdän gegen Wolfram ist neuerdings auch von anderer Seite (35) bestimmt worden, es zeigte sich, daß bei 1900° C. ein Vorzeichenwechsel eintritt und daß die Thermokraft bis zum Schmelzpunkt des Molybdäns verhältnismäßig klein ist; sie übersteigt nicht 7 Millivolt pro Grad. Schon aus diesem Grunde dürfte dem Paar keine praktische Bedeutung zukommen, allerdings wurde die Temperaturbestimmung bei diesen Messungen nur roh ausgeführt; trotzdem zeigen letztere unzweifelhaft eine beträchtliche Abweichung von den bisherigen Untersuchungen, über deren Ursache noch nichts gesagt werden kann.

5. Verwendung in der Analysetechnik.

Über die Darstellung des Molybdänphosphorsäurereagens sind neue Vorschriften ausgearbeitet worden (36). Danach soll man nur reine kristallisierte Phosphorsäure verwenden, da Lösungen zuweilen, besonders wenn sie farblos und konzentriert sind, eine oxydierende Substanz zu enthalten scheinen. Man stellt eine 1%ige Lösung in destilliertem Wasser her, von der 200 ccm für einen Liter Reagens dienen. Das Molybdän kann in Form von Molybdänsäure oder Ammonmolybdat Verwendung finden, man muß aber in beiden Fällen die Lösung von 20 bzw. 40 g in 300 ccm Wasser unter Zusatz von 10 g Natriumhydroxyd aufkochen lassen, um jede Spur Ammoniak, das auch in der Säure meist noch vorhanden ist, zu entfernen. Nach dem Erkalten fügt man noch 3–400 ccm Wasser und dann die Phosphorsäurelösung hinzu und

läßt eine Viertelstunde sieden. Bei Gegenwart organischer oder anderer reduzierender Substanzen fügt man noch Kaliumpermanganatlösung bis zum Bestehenbleiben der Rosafärbung hinzu, ebenso das für die Bestimmung von Eisen oder Kobalt nötige Kupfercarbonat, beseitigt nach dem Erkalten das überschüssige Permanganat durch Zugabe von Ferrosalz und füllt zum Liter auf.

Die aus den zahlreichen Analysen verworfenen Molybdänreste können häufig lohnend wieder als Ammonmolybdat verarbeitet werden. Eine brauchbare Vorschrift (37) beruht auf der Fällung der Molybdänsäure mit Salpetersäure, Auflösen in wässrigem Ammoniak und Auskristallisierenlassen des Ammoniamolybdats. Die Dichten von Ammonmolybdat in reinem Wasser (Temp. 18/19°) betragen bei 15% 1,109, bei 30% 1,205, bei 55% 1,375.

Eine neue Anwendung hat das Phosphormolybdänsäurereagens für den Nachweis und die Unterscheidung von Harzen gefunden, die als sehr wichtiges Erkennungsmittel von Verfälschungen des Leinöls mit Harzen dienen kann (38). Dieser Nachweis war bisher besonders schwierig bei Anwesenheit von Kolophonium, da auch Leinöl die für den Nachweis des Kolophoniums übliche Liebermann-Morawskische Reaktion gibt. Mit Phosphorammonmolybdat gibt Leinöl nur eine schwach maigrüne Färbung, während die Anwesenheit einer Spur von Harz die ätherische Lösung stark tiefblau färbt. Diese Reaktion geben sowohl Naturharze als auch Kunstharze, wenn letztere Phenolkondensationsprodukte sind. Dies legte die Vermutung nahe, daß auch die in den Naturharzen vorhandene phenolische Hydroxylgruppe die Reaktion bedingt (39). Dies wurde dadurch bestätigt, daß sowohl Phenol selbst wie auch die drei Di- und Trioxybenzole und andere Phenolderivate die Reaktion gaben. Man kann aber darüber hinaus noch durch die Art der Reaktion die Stellung der Hydroxylgruppen bei den drei Dioxibenzen Hydrochinon, Brenzcatechin und Resorcin und den drei Trioxybenzen Pyrogallol, Oxyhydrochinon und Phloroglucin erkennen. Dazu dienen die Färbungen, die bei aufeinanderfolgendem Versetzen mit Phosphormolybdänsäure und mit Ammoniak eintreten. Die Reaktion ist äußerst empfindlich und darf nicht mit größeren Mengen ausgeführt werden, weil dann die Empfindlichkeit wie bei allen Farbreaktionen leidet, sie kann sowohl in ätherischer Lösung als auch in einer ätherischen Aufschwemmung der Phenole ausgeführt werden, zu der nur wenige Tropfen Phosphormolybdänsäure bzw. Ammoniak zuzusetzen sind. Die Farbreaktionen sind aus nachstehender Aufstellung ersichtlich:

Färbung mit	Phosphormolybdänsäure	+ Ammoniak
o-Dioxybenzol	grün	blau
p-Dioxybenzol	blau	blau
m-Dioxybenzol	—	blau
v-Trioxibenzenzol	grün	blau
a-Trioxibenzenzol	blau	blau
s-Trioxibenzenzol	—	blau

Zur Unterscheidung verschiedener Harze voneinander ist das Ammonmolybdat allein nicht geeignet, wohl aber unter Zusatz von Schwefelsäure (38). Dazu werden 0,1 bis 0,2 g Ammonmolybdat fein gepulvert in 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und kräftig durchgeschüttelt. Beim Versetzen der Harze mit diesem Reagens ergeben sich dann deutlich verschiedene Färbungen, die Grün und Blau in verschiedenen Abstufungen und Tönungen umfassen. Diese Färbungen ändern sich auch nach viertelstündigem Stehen nicht, wohl aber unterscheiden sie sich in charakteristischer Weise, wenn man die Lösungen wieder vorsichtig mit Ammoniak

neutralisiert. Einige Harze ergeben dann einen Farbumschlag, während andere wieder ein Farbloswerden der Lösung zeigen. Nachstehende Aufstellung gibt diese Farbreaktionen wieder:

Art des Harzes	Ammonmolybdat + Schwefelsäure	+ Ammoniak
Bernstein	hellgrün (maigrün)	farblos
Dammar	dunkelblau	grünlichgelb, obere Schicht
Drachenblut	dunkelgrün (russischgrün)	rot
Kolophonium	preussischblau	gelb, gallertartig erstarrend
Borneo-Kopal	blaugrün	farblos
Manila-Kopal	grünblau	schwach gelb
Sansibar-Kopal	grüngrau	farblos
Mastix	marineblau	gelb, untere Schicht
Schellack	hellgrün (jadegrün)	lila

Wie man aus dieser Aufstellung ersieht, kann man insbesondere Schellack durch den charakteristischen Farbumschlag in Lila mit Sicherheit von allen anderen Harzen unterscheiden. Übrigens ergibt Phosphorwolframsäure mit Ammoniakzusatz bei Schellack ebenfalls eine Lilafärbung. Daß die Färbungen mit dem schwefelsauren Phosphormolybdatreagens nicht etwa durch die Schwefelsäure allein hervorgerufen werden, zeigten besondere Versuche, nach denen die letztere nur wenig charakteristische, bräunliche Färbungen gibt.

6. Verwendung in der präparativen Technik.

An Verwendungsmöglichkeiten von Molybdänoxid für die katalytische Beschleunigung chemischer Umsetzungen ist Neues nicht bekannt geworden. Dagegen ist die katalytische Einwirkung von molybdän-saurem Natrium auf die Zersetzung des Wasserstoff-superoxyds Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gewesen (40). Dabei ergab sich, daß das Natriummolybdat sich als Katalysator sehr verschieden verhält, je nachdem es sich im stabil- oder instabil-katalytischen Zustand befindet. Die Bildung zahlreicher, für sich katalytisch wirksamer Zwischenprodukte zeigt sich in Färbungen an, die während der Einwirkung auftreten und wieder verschwinden. Die weiteren Untersuchungen liefern wertvolle Einblicke in die Kinetik der homogenen Katalyse, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

7. Verwendung in chemisch beständigen Legierungen.

Mehr und mehr erobern sich Molybdänlegierungen Anwendungsgebiete, die bisher Edelmetallen allein vorbehalten schienen. Ein Verfahren (41) schützt eine Legierung mit Molybdän als Hauptbestandteil, die für die Spitzen von Füllfederhaltern geeignet ist und sogar bei gleich geringer Angreifbarkeit durch Tinte noch elastischer sein soll als die bisher dazu benutzten Spitzen aus einer Iridium-Osmium-Legierung. Die neue Legierung enthält 60% Molybdän, 10% Wolfram, 10% eines Platinmetalls und 20% einer Kupfer-Nickel-Legierung im Verhältnis von drei Teilen Kupfer und sieben Teilen Nickel, in deren Schmelze wohl die anderen Bestandteile eingetragen werden sollen.

Die Säurebeständigkeit, die ein Molybdänzusatz dem Nickel verleiht, kann durch weitere Zusätze noch gesteigert werden. Eine Reihe von Molybdän-nickellegierungen mit Siliciumzusatz (42) zeigte außer guten Festigkeitseigenschaften und Verarbeitbarkeit auch Widerstandsfähigkeit gegen chemische Reagenzien, denen sie 48 Stunden lang ausgesetzt wurden. Gegen 16% Salzsäure war jedoch nur eine Legierung mit 7% Molybdän und 3% Silicium widerstandsfähig, gegen Weinsäure eine solche mit je 3% Molybdän und Silicium, während gegen Magnesiumchlorid keine der untersuchten Legierungen beständig war. Auch gegen 50%iges Ammoniak sind die Legierungen kaum beständig zu nennen.

Untersucht wurde ferner die Reihe der Chrom-Nickel-Molybdänlegierungen (43). Nur die wenigsten der Legierungen dieser Reihe lassen sich genügend plastisch verformen, die meisten enthalten spröde Kristallarten, die eine praktische Verwendbarkeit unmöglich machen dürften. Eine Nickellegierung mit 20% Molybdän und 20% Chrom wurde in würfelförmigen Stücken von annähernd gleicher Oberfläche je eine Stunde lang der Einwirkung von Königswasser, Mineralsäuren von verschiedener Konzentration in der Wärme ausgesetzt und die prozentische Gewichtsabnahme bestimmt. Folgende Tabelle gibt die erhaltenen Zahlen wieder.

Reagens	Konzentration	proz. Gewichts- abnahme
Königswasser	konz.	29
HNO ₃	Dichte 1,3	2,3
HNO ₃	1:1 verd.	1,5
H ₂ SO ₄	1:1 verd.	0,8
HCl	konz.	0,8
HCl	1:1	0,5

Gegen Mineralsäuren ist die Legierung verhältnismäßig beständig, und zwar gegen Salzsäure beständiger als gegen Salpetersäure, gegen Königswasser allerdings versagt sie.

Eine weitere Reihe von Untersuchungen (44) beschäftigt sich in umfassender Weise mit dem Molybdänzusatz zu Ein-, Zwei- und Mehrstofflegierungen und der Beständigkeit dieser Legierungen gegen Atmosphären und chemische Reagenzien. Zunächst bewirkte ein Zusatz von 20% Molybdän zu Eisen eine Beständigkeit gegen Schwefelsäure und Natronlauge, die aber durch Zusatz von Vanadin wieder rückgängig gemacht wird, das dagegen Schutz gegen Schwefelalkalien verleiht. Von 1–30% steigende Molybdänzusätze zu Nickel, einem chemisch sehr leicht angreifbaren Metall, verleihen ihm Schutz gegen Schwefelsäure, Ammoniak, Natriumsulfid und bei Zusätzen von 1 und 2% Molybdän auch gegen Sublimat. Von systematisch vorgenommenen Zusätzen von Aluminium, Zinn und Silicium zu Molybdännickel ergibt nur ein Zusatz von Silicium eine erhöhte Beständigkeit gegenüber Salzsäure, Seewasser, Essigsäure und anderen organischen Säuren, macht aber ebenso wie auch die anderen Zusätze gegen Ammoniak die Legierung stark angreifbar. Schon diese wenigen Angaben zeigen zur Genüge, wie schwer es ist, eine gegen alle Chemikalien gleich beständige Legierung zu finden. Man wird sich vorläufig darauf beschränken müssen, je nach der Art der zur Einwirkung gelangenden Reagenzien Gefäße und Apparaturteile aus verschiedenen Legierungen herzustellen.

Ein weiterer Fortschritt ergab sich dagegen bei Nickelchromeisenlegierungen mit weniger als 10% Molybdän (45), die eine Reihe von säurefesten Legierungen aufweisen, die unter dem Namen „Contracid“ bekannt sind.

Nachfolgende Aufstellung ergibt die Gewichtsabnahme in Milligramm pro Quadratdezimeter Oberfläche, die die Legierungen nach 1-, 2- oder 24stündigem Verweilen in kalter Säure bzw. 1- oder 24stündigem Verweilen in heißer Säure erleiden. Die Legierungen waren im Vakuum geschmolzen und gegossen und in den ersten Stufen heiß, zum Schluß kalt gewalzt. Die Hälfte der Proben wurde in ungeglühtem, die andere Hälfte nach Ausglühen bei etwa 1000° C. untersucht, nachdem die Oberfläche blank geschmiegelt, aber nicht poliert worden war. Zum Vergleich sind am Kopf der Aufstellung die entsprechenden Zahlen für einige reine Metalle angegeben. Die Legierungen hatten folgende Zusammensetzung:

Bezeichnung	Nickel	Eisen	Chrom	Molybdän	Mangan
B 2,5 M (1)	61	19,5	15	2,5	2
B 4 M (2)	61	18	15	4	2
— (3)	61	20	15	4	—
B 7 M (4)	61	15	15	7	2
— (5)	51	15	25	7	2

Gewichtsabnahme von Metallen und Contracidlegierungen in mg/dm².

Reagens	Zeit	Temperatur	Nickel	Molybdän	Contracid				
					1	2	3	4	5
10%ige Salpetersäure	24 Std.	kalt	650	5200	18 20	3 13	8 11	50 10	3
	1 Std.	heiß	3700	1800	3 20	5 5	25 2,5	20 0	50
	24 Std.	heiß	—	—	3 4	5 5	—	53 56	—
10%ige Schwefelsäure	24 Std.	kalt	40	6	24 40	15 20	5 9	60 10	0
	1 Std.	heiß	40	1,5	27 50	10 13	25 27	30 20	45
	24 Std.	heiß	80	30	80 120	80 60	—	120 50	—
10%ige Salzsäure	24 Std.	kalt	25	10	50 50	30 43	40 30	70 10	0
	1 Std.	heiß	470	1,5	27 30	37 27	80 50	60 20	560
	24 Std.	heiß	—	80	—	—	> 1000	—	—
10%ige Essigsäure	24 Std.	kalt	0	20	8 8	3 8	— —	8 2	— —
	1 Std.	heiß	12	3	20 0	5 2	— —	4 6	— —
10%ige Phosphorsäure	24 Std.	kalt	4	30	12 16	5 8	— —	20 12	— —
	1 Std.	heiß	36	9	2 0	2 5	— —	20 16	— —

Man ersieht daraus, daß die Legierungen 1, 2 und 4 sich besonders günstig verhalten, während 3 und 5 gegen Mineralsäuren empfindlicher sind. Für eine Verwendung als Platinersatz kommt jedoch noch ihre Beständigkeit in Königswasser in Frage. Hierin ist Legierung 2 am günstigsten, und zwar ungefähr Feingold in bezug auf konzentriertes Königswasser gleichwertig, während sie gegen 10%iges Königswasser sich etwa viermal so schlecht wie Feingold verhält.

An Verarbeitbarkeit lassen diese Legierungen nichts zu wünschen übrig, wie aus Abb. 4 hervorgeht, die die mechanischen Eigenschaften der Legierung 4

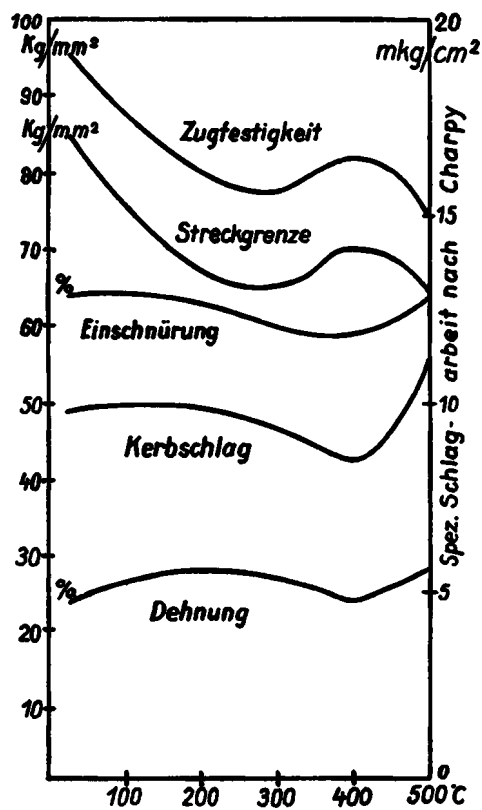


Abb. 4.

(B 7 M) bis 500° hinauf zeigt. Hinzu kommt, daß die Legierungen gegen Wärmebehandlung vollkommen unempfindlich sind, die Kerbzähigkeiten dieser Legierungen unterscheiden sich nur um 5%, je nachdem ob sie abgeschreckt oder langsam abgekühlt werden. Auch im Dauerbetriebe haben sich aus ihnen hergestellte Apparaturen durchaus bewährt, z. B. wurden Wasserbadringe aus Legierung 4 einer hunderttägigen Korrosion unter dem Abzug des chemischen Laboratoriums ausgesetzt, wobei sie, im Gegensatz zu anderen, molybdänfreien Legierungen unangegriffen blieben. Eine Verwendung dieser Legierungen in der chemischen Apparatechnik erscheint daher durchaus vorteilhaft. Welche Legie-

rung im einzelnen zu wählen ist, wird im wesentlichen von dem Zweck abhängen, dem das daraus hergestellte Gefäß oder der Apparateteil zu dienen hat.

Es sind auch noch Legierungen mit höherem Molybdängehalt, z. B. solche, die aus gleichen Teilen Nickel, Molybdän und Chrom bestehen, vorgeschlagen worden, doch ist anzunehmen, daß ein derartig hoher Molybdängehalt die Verarbeitbarkeit wesentlich beeinträchtigt; es ist nicht ausgeschlossen, daß mit Molybdängehalten von 10–20% noch andere brauchbare Legierungen erzeugt werden können (46).

Natürlich muß man beim Einschmelzen von molybdänhaltigem Material die Schmelze sorgfältig vor Oxydation schützen, da sonst schnell eine Verflüchtigung der zunächst sich bildenden Molybdänsäure und damit eine Verarmung an Molybdän eintritt. Man kann sich vor einer solchen Oxydation z. B. dadurch schützen, daß man das Schmelzen unter einer Decke von wasserfreiem Chlorcalcium oder Chlormagnesium, dem etwas Kohle beigemischt ist, vor sich gehen läßt und so eine Art künstlicher Schlacke schafft.

Will man auf Bearbeitbarkeit nach dem Gießen vollständig verzichten, so kann man natürlich mit dem Molybdängehalt beliebig hoch gehen, muß dann aber die Formstücke im endgültigen Zustande schon während des Gusses erzeugen. Auf diese Weise können durch direkte Widerstandserhitzung von Molybdänpulver mittels elektrischen Stromes Körper beliebiger Gestalt aus Molybdän hergestellt werden, dem nur als Flußmittel geringe Mengen anderer Metalle zugesetzt zu werden brauchen (47). Solche Formkörper sind ebenfalls sehr beständig gegen Säuren und besonders widerstandsfähig gegen Salzsäure.

8. Molybdänstahl.

Der steigenden Verwendung von Molybdänstahl in den letzten Jahren verdankt das Molybdän, wie bereits eingangs erwähnt wurde, den weitaus größten Teil seiner von Jahr zu Jahr wachsenden Verbrauchszunahme. Diese Verwendung ist im wesentlichen von amerikanischen Stahlproduzenten gefördert worden und hat ihren Anfang während des Krieges genommen. Folgende Aufstellung gibt einen ungefähren Überblick über die jährliche Produktion von molybdänhaltigem Stahl und Eisen während der letzten zehn Jahre (48):

(in tausend Tonnen)

Jahr	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927
Produktion	30	25	12	8	20	30	40	150	190	250

Kennzeichnend für Molybdänstähle ist, daß sie außer Molybdän stets noch ein oder mehrere andere Zusatzmetalle, z. B. Chrom, Nickel oder Mangan enthalten, und daß das Molybdän stets nur in sehr kleinem Betrage, etwa von ¼% und darunter, anwesend ist. Die Eigenschaften, die das Molybdän dem Stahl verleiht, sind hohe Elastizitätsgrenze und vor allem Kontraktion beim Zerreißen.

versuch, hoher Schlagwert und großer Abnutzungswiderstand (49). Diese Eigenschaften machen es verständlich, daß Molybdänstähle dieser Art nicht als Schnelldrehstähle, sondern im wesentlichen als Konstruktionsstähle verwandt werden, wo sie insbesondere als Ersatz für die bisher ausschließlich dafür verwandten Nickelstähle dienen. Da die Automobilindustrie an solchen Konstruktionsstählen wesentlich interessiert ist, ist in den Vereinigten Staaten eine Reihe solcher Stähle vom dortigen Verband der Automobilingenieure genormt worden, deren Zusammensetzung folgende Aufstellung wiedergibt:

Stahl Nr.	Kohlenstoff	Mangan	P	S	Chrom	Molybdän
4130	0,25—0,35	0,40—0,70	0,04	0,045	0,50—0,80	0,15—0,25
4140	0,35—0,45	0,40—0,70	0,04	0,045	0,80—1,10	0,15—0,25
4150	0,45—0,55	0,40—0,70	0,04	0,045	0,80—1,10	0,15—0,25

Die Verwendungsgebiete dieser drei Stähle sind folgende: Für Nr. 4130: zähe Teile von Automobilen und anderen Maschinen, die in Wasser abgeschreckt werden müssen, z. B. Steuergelenke, Achsen, Kurbelwellen, Bolzen, Schubstangen; für Nr. 4140: für dieselben Zwecke, wenn Ölhärtung vorgenommen werden soll; für Nr. 4150: für ölgeschmierte Teile, bei denen auf hohe Festigkeit, Härte und Widerstand gegen Abnutzung gleichzeitig gesehen werden muß, z. B. Zahnräder, Steuerungen, Federn, Rollen. Für im Einsatz zu härtende Teile wird ein Stahl mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt, dafür aber mit etwa 1½% Nickel an Stelle des Chroms und etwa ¼% Molybdän verwandt, durch Herausgehen mit dem Molybdängehalt auf 0,25—0,40% in den oben genannten genormten Chrom-Molybdän-Stählen kann deren Festigkeit und Zähigkeit noch weiter gesteigert werden.

Geht man mit dem Kohlenstoffgehalt auf 1,0%, so eignen sich diese Stähle vorzüglich für die Herstellung von Kugellagern, und zwar sowohl für Kugeln selbst als auch für die als Unterlage dienenden Lageringe. Sie sollen den dafür gewöhnlich benutzten Chromkugellagerstählen an Lebensdauer um etwa 50% überlegen sein. Ein gewöhnlicher Molybdänkohlenstoffstahl ohne weiteren Zusatz als Mangan, z. B. mit 0,5% Kohlenstoff, 0,5% Mangan und 0,8% Mo, ist für Schweißzwecke besonders geeignet und findet für Schaufelbleche stets dann besonders vorteilhafte Anwendung, wenn die Lebensdauer der damit ausgerüsteten Schaufeln für die Wirtschaftlichkeit des jeweiligen Betriebes wesentlich ins Gewicht fällt, wie es z. B. in Bergwerken, beim Eisenbahn- und Straßenbau der Fall ist.

Weiter findet Molybdänstahl ein großes Anwendungsgebiet als Walzenmaterial. Hier dient das Molybdän ebenfalls zur Erhöhung der Zähigkeit, Festigkeit und Verschleißfestigkeit und verhindert außerdem das Entstehen von sog. Brandrissen beim Betrieb der Walzen. Je nach dem Gebrauch werden hoch- oder niedriggekohlte Walzen verwendet. Eine besondere Art sind die Hartgußwalzen mit einem Kohlenstoffgehalt von 3,15%, Silicium von 1,14%, Chrom von 1,10% und Molybdän von 0,35%. Solche Walzen werden im Flammofen erschmolzen, sie weisen einen besonderen Grad von Härte auf (Skleroskop 70—80) und unterscheiden sich in der Struktur wesentlich von der des gewöhnlichen Hartgußeisens. Außer zum Walzen von Stahl und anderen Metallen haben sie sich auch in der Papierfabrikation bereits bewährt.

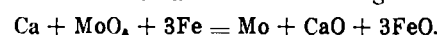
Auch in der Hochdrucktechnik zeigen Stücke, wie z. B. Hochdruckventile aus Molybdängußstahl, besondere Festigkeit, und zwar auch dann, wenn solche Stücke ihrer Größe oder ihrer Form wegen nur in Luft abgekühlt werden können. Die Hitzebehandlung eines solchen Nickelchrommolybdänstahls ist trotzdem verhältnismäßig einfach, sie erfordert nur ein zweimaliges Erhitzen auf 980° bzw. 840° mit jedesmaliger Luftkühlung und einem Anlassen von 560° bis 670°. Ein Versuchs-

stück von 76,2 mm Kantenlänge bei quadratischem Querschnitt zeigte eine Zugfestigkeit von 64 kg/qmm, eine Elastizitätsgrenze von 50 kg/qmm, eine Dehnung von 23% und eine Kontraktion von 52%.

Auch Siederohre aus Nickelmolybdänstahl (niedrig gekohlter Stahl mit 1—2% Nickel und 0,2—0,4% Molybdän) zeigen selbst bei Speisung mit hartem Wasser und dauernder Beanspruchung, z. B. in Lokomotiven, eine wesentlich längere Lebensdauer als Rohre aus anderen Materialien.

Ein gegen Rost und Korrosion besonders widerstandsfähiges Material ist in der allerletzten Zeit in Gestalt des sog. „Toncan“ auf dem Markt erschienen, das unter diesem Namen ohne Zusatz bereits seit 1921 bekannt war, aber seit 1927 mit einem Zuschlag von Kupfer versehen wird (50). Ausgangsmaterial ist hierbei reines, herdgeschmolzenes Eisen mit einem Minimum von Verunreinigungen und ebenso reine Zuschläge von Kupfer und Molybdän; das Kupfer geht in feste Lösung in das Eisen und scheidet sich darin auch beim Abkühlen nicht aus. Toncaneisen hat eine feinkörnige Struktur, die es auch bei Kaltbearbeitung nicht verliert, ebensowenig leidet der Korrosionswiderstand, der bei allen anderen Materialien durch Bearbeitung wesentlich herabgesetzt wird. Es kann wie jedes andere Eisen am offenen Kohlenfeuer, mit Gas oder Öl geschmiedet werden und eignet sich besonders für den Betrieb von Boilern in Lokomotiven und anderen Dampfkesselbetrieben. Ein Vergleichsversuch mit Rohren derselben Abmessungen, aber aus verschiedenem Material, ergab sogar eine höhere Widerstandsfähigkeit gegen 20%ige Salzsäure. Während Rohre aus Stahl oder Gußeisen innerhalb zweier Wochen die Hälfte ihres Gewichtes verloren, wies ein Rohr aus Toncan in derselben Zeit nur 1,3% Gewichtsabnahme auf. Über die genaue Zusammensetzung dieses auch für die chemische Industrie wertvollen Materials ist bisher nicht viel bekanntgeworden, man weiß nur, daß das als Ausgangsmaterial dienende reine Eisen nicht mehr als ¼% Verunreinigungen (Kohlenstoff, Mangan, Schwefel, Phosphor und Silicium zusammen) enthalten darf, und daß mehr als 0,4% Kupfer und mindestens 0,07% Molybdän zulegiert sind.

Der Zusatz des Molybdäns zu Stahl und zu Gußeisen kann nach wie vor in drei Formen erfolgen, in der von reinem Molybdän, als Ferromolybdän und als Calciummolybdat CaMoO_4 . Wo es, wie bei den niedrig gekohlten Stählen, auf Genauigkeit des Kohlenstoffgehalts ankommt, müßte man statt des üblichen Ferromolybdäns, das stets kohlenstoffhaltig ist, das teure Reimolybdän zulegieren. Man nimmt dann Calciummolybdat, das direkt aus dem Erz hergestellt werden kann, das aber natürlich schwefelfrei sein muß. Ein besonders einfacher Weg zu seiner Darstellung ist (51), den Molybdänit in Mischung mit gelöschtem Kalk so lange bei Temperaturen von etwa 750° oxydierend zu rösten, bis die Hauptmenge des Schwefels in CaSO_4 verwandelt ist, während das Molybdän dabei in Calciummolybdat übergeht. Der dann noch darin befindliche, nicht völlig oxydierte Schwefel geht wahrscheinlich in die Schlacke, jedenfalls kann das Produkt unmittelbar dem zu legierenden Stahlbad zugesetzt werden. Ein längeres Schmelzen ist stets erforderlich, da das Molybdän selbst natürlich nicht schmilzt, sondern nur langsam in Lösung geht. Reduziert wird das Calciummolybdat zum Teil durch das Eisen selbst nach der Gleichung:



In Deutschland hat man im wesentlichen höher legierte Molybdänstähle als Schnelldrehstähle aus-

gebildet, doch kann abschließend noch nicht gesagt werden, ob diese anderen, z. B. den Wolframstählen, gleichwertig sind. Der höhere Preis des Molybdäns wird dadurch zum Teil ausgeglichen, daß der zur Erzielung nötige Zusatz bei Molybdän nur einen Bruchteil von dem des bei Verwendung von Wolfram erforderlichen beträgt, was zum Teil schon durch das Verhältnis der Atomgewichte erklärt wird (52). Diese Tatsache bringt es auch mit sich, daß die mechanischen Eigenschaften des Stahls nicht wesentlich in Mitleidenschaft gezogen werden, allerdings dürfte die Grenze der Bearbeitbarkeit bei 9% Molybdän erreicht sein. Ein neues Anwendungsgebiet für mittellegierte Molybdänchromstähle (1–5% Molybdän) ergibt sich aus der Tatsache einer hohen Säure- und Rostbeständigkeit solcher Stähle, deren Zusammensetzung zum erstenmal bereits vor zehn Jahren in einer deutschen Patentschrift geschützt worden ist (53). Den Wirkungsgrad der einzelnen Bestandteile dieser Stähle, für die ein Gehalt an Silicium an Stelle des teuren Nickels kennzeichnend ist, haben jedoch erst kürzlich erfolgte Untersuchungen an vergleichbaren Materialien klargelegt (54). Von den umfangreichen Ergebnissen sollen hier nicht diejenigen, die sich auf die mechanischen Eigenschaften beziehen, mitgeteilt werden, sondern nur die sich mit der chemischen Widerstandsfähigkeit beschäftigenden. Diese wurde geprüft durch Einwirkung von

1. 5%iger Salzsäure (1,01), Einwirkungszeit 3 Tage,
2. 5%iger Salpetersäure (1,025), Einwirkungszeit 3 Tage,
3. 25%iger Essigsäure (1,035), Einwirkungszeit 13 Tage,
4. Meerwasser, Einwirkungszeit 30 Tage,
5. 0,3%iger Sublimatlösung, Einwirkungszeit 2 Tage.

Die Prüflinge waren 50 g schwere Probezylinder von 18 cm Durchmesser und 26 cm Höhe, die mit einer Längsbohrung versehen und außen bis zum feinsten Schmirgelpapier abgeschmirgelt wurden. Zum Vergleich wurde Flußstahl eingehängt, der ebenso wie die anderen Proben im geglühten Zustande verwendet wurde. Die Menge der Prüflüssigkeit betrug $\frac{1}{4}$ Liter, sie wurde während der Versuche nicht nachgefüllt. Die Ergebnisse werden in Gewichtsverlusten Gramm pro 100 qcm Oberfläche angegeben, die nicht polierte Fläche der Innenbohrung hat zwar einen anderen Wert der Angreifbarkeit, doch brauchte der dadurch hervorgerufene Fehler als konstant nicht berücksichtigt zu werden.

Gegen Salzsäure waren alle Stähle ziemlich unbeständig, jedoch zeigten die mit Molybdän legierten den verhältnismäßig geringsten Gewichtsverlust, der im Optimum dem des Flußstahls gleichkam. Ebenso wie Molybdän wirkt in diesem Falle übrigens auch Vanadin.

Gegen Salpetersäure waren dagegen die mit Molybdän und Silicium legierten Proben um ein Vielfaches beständiger als der Flußstahl, sie wiesen einen Gewichtsverlust zwischen 0,004 und 1,63 g gegenüber 17,48 g bei Flußstahl auf, hatten also noch im ungünstigsten Falle eine zehnfache größere Beständigkeit als letzterer.

Gegen Essigsäure ist es einzig und allein der Molybdänzusatz, der erhöhte Beständigkeit im Vergleich mit Flußstahl bewirkt. Silicium wirkt hier so gut wie gar nicht, und nicht besonders legierte Stähle sind sogar weit unbeständiger als Flußstahl.

Dieselbe Vorzugsstellung verleiht Molybdän dem Stahl in bezug auf das Meerwasser, das ja zur Korrosionsbeurteilung häufig der gegebene Maßstab ist.

Sublimatlösung fraß vor allen Dingen die nicht geglättete Innenfläche der Bohrung an, während die Außenoberflächen bis auf kleine Flecke und Löcher blank blieben. Der Flußstahl zeigte dagegen eine stark poröse Oberfläche, deren Unebenheiten zum Teil mit Quecksilber gefüllt waren, so daß der wirkliche Gewichtsverlust nicht zur Geltung kam. Sublimat dient also mehr als Kennzeichen von Fehlstellen der Oberfläche, das

übrigens auch im Anfang bei den legierten Stählen eine Abscheidung von grauem Quecksilber hervorgerufen hatte, die jedoch bei fortgesetzter Einwirkung nicht weiter in die Tiefe ging.

Ebenso wie Beständigkeit gegen die oben genannten Reagenzien verleiht Molybdän dem Siliciumstahl auch eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Verzungung, wie sie sonst nur den bekannten Chromstählen eigen ist. Die Prüfung geschah in folgender Weise: Bleche von etwa 180 qcm Oberfläche wurden bei konstanter Temperatur von 900° im gasbeheizten Muffelofen 48 Stunden der Verzungung ausgesetzt und nach ihrem Aussehen geordnet, da eine gewichtsmäßige Feststellung nicht möglich war. Während nichtlegierte Kohlenstoffstähle zwar mit steigendem Kohlenstoffgehalt widerstandsfähiger werden und silicierte Stähle erst mit mehr als 1% Silicium glatt bleiben, genügt ein Zusatz von mindestens 1% Molybdän, um Kohlenstoffstähle mit mindestens 0,47% Kohlenstoff verzunderungsfest zu machen. Silicierte Stähle waren in jedem Fall mit Molybdänzusätzen von 1–3,4% verzunderungsfest, auch wenn der Gehalt an Silicium geringer als 1% war. Die Verfasser sind nicht mit Unrecht der Meinung, daß sich auf Grund der Untersuchungen dem siliciumhaltigen Stahl insbesondere mit Molybdänzusatz ein neues weites Anwendungsgebiet erschließt.

Ähnliche Wege schlägt auch ein amerikanisches Verfahren ein (55), das neben den üblichen Mengen Silicium einen Zusatz von 1–1,25% Molybdän zu einem Stahl mit 0,85–2,5% Kohlenstoff vorschreibt, wodurch dem Stahl außer hoher Härte eine besonders große Beständigkeit bei hohen Temperaturen verliehen wird. Bemerkt sei jedoch, daß unter hohen Temperaturen bei Molybdänstählen niemals solche, die wesentlich über 1200° liegen, verstanden werden dürfen, und daß auch die Härtung nicht bei höherer Temperatur vorgenommen werden darf, weil sonst eine starke Vergrößerung des Korns und damit eine Verschlechterung sämtlicher Eigenschaften eintritt (56).

Bekannt ist, daß im übrigen der Härtungs- und Abschreckungsbereich bei Molybdänstählen ein ziemlich weites Temperaturgebiet umfaßt. Die genaue Bestimmung des Einflusses von Molybdänzusatz auf die Lage der hierbei in Betracht kommenden Umwandlungspunkte von Nickel- und Chromstählen (57) ergab, daß der A_{c1} -Punkt durch steigenden Molybdängehalt etwas erhöht, der A_{r1} -Punkt entsprechend erniedrigt wird, wobei die quantitative Seite dieser Verschiebungen jedoch innerhalb eines größeren Bereiches schwankt. Die Wirkung der Abkühlungsgeschwindigkeit bestand bei 0,5° pro Minute darin, daß bei einem Nickelchromstahl (0,29% C, 2,47% Ni, 0,64% Cr und 0,47% Mo) der A_{r1} -Punkt, der normal bei 470° liegt, sich in der A_{r1} -Punkt-Lage bei 650° befand. Auch aus diesen Untersuchungen geht wieder eindeutig hervor, daß Molybdän ein stärkeres Mittel ist als Nickel oder Chrom, um die Neigung zu unvollkommener Härtung bei langsamer Abkühlung zu vermindern. Ebenso wird durch Molybdän die weichmachende Wirkung des Temperns weitgehend zurückgedrängt.

Mit der strukturellen Deutung dieser Verhältnisse ist erst der Anfang gemacht worden, da es bisher nicht gelungen ist, das in Frage kommende Molybdäneisendoppelcarbid isoliert darzustellen. Röntgenographische Untersuchungen haben zunächst ergeben (58), daß im System Molybdän-Kohlenstoff bei etwa 30% Kohlenstoffgehalt eine Kristallart auftritt, die jedoch wahrscheinlich nicht als Verbindung, sondern als feste Lösung aufzufassen ist, und zwar ist das raumzentrierte kubische Gitter des Molybdäns dabei in die hexagonale dichteste Kugelpackung übergegangen. Aus der Tatsache, daß das Gitter dieser Phase sich mit steigendem Kohlenstoffgehalt vergrößert, kann geschlossen werden,

daß das hexagonale Gitter ausschließlich mit Metallatomen besetzt ist, zwischen denen die Kohlenstoffatome eingesprengt sind. Die Struktur dieser festen Lösung ähnelt also der des Kohlenstoffs im γ -Eisen, d. h. dem Austenit.

In Weiterführung der Arbeiten mittels mikroskopischer und röntgenographischer Untersuchungen (59) ergab sich dann in Übereinstimmung mit den bisherigen Annahmen, daß das Molybdäneisendoppelcarbid der Schnelldrehstähle die Zusammensetzung $\text{Fe}_3\text{Mo}_2\text{C}$ hat, in dem wahrscheinlich ähnlich wie bei dem entsprechenden Wolframeisendoppelcarbid die Eisen- und Molybdänatome sich gegenseitig bis zu einem gewissen Grade ersetzen können, so daß die Formel nur die Grenze des Homogenitätsbereiches auf der Eisen-
[A. 207.]

Literatur.

1. Vgl. dazu Bräuer-d'Ans, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie.
2. Mineral Resources of the United States 1918.
3. Pokorny, „Molybdän“, Halle 1927, S. 7.
4. Svensson, Trans. Amer. electrochem. Soc. 51, 8 [1927].
5. Rideout, Amer. Pat. 1 562 125.
6. Pokorny, D. R. P. 425 364 u. 426 431.
7. Norske Mol. Prod. A. S., Norw. Pat. 41 615.
8. van Arsdale, R. T. u. H. A. Sill, Amer. Pat. 1 508 629.
9. Pokorny, „Molybdän“, S. 91.
10. Pokorny, D. R. P.-Anm. P. 49 853.
11. Pokorny, D. R. P.-Anm. P. 50 502.
12. Kisson, Engl. Pat. 280 240.
13. Wedekind u. Jochem, Ztschr. angew. Chem. 40, 434 [1927].
14. Fink, Amer. electrochem. Soc. 17, 232 [1919].
15. Wedekind, LIEBIGS ANN. 395, 116 [1912].
16. Landgraeber, Metallbörse 15, 2862 [1925].
17. Gewerkschaft Wallram, Engl. Pat. 253 161.
18. Skelley, Merson u. Continuous Reaction Co. Ltd., Engl. Pat. 184 843 (D. R. P. 421 153).
19. Metallbörse 18, 1099 [1928].
20. Metallbörse 18, 1155 [1928].
21. Vgl. Alterthum, wird demnächst erscheinen.
22. Laissus, Compt. rend. Acad. Sciences 182, 1152 [1926].
23. Weintraub u. Soc. Als. de Constr. mech., Franz. Pat. 600 744.
24. Lindemann u. Miller, Journ. Franklin Inst. 203, 713 [1927].
25. Heräus G. m. b. H., D. R. P. 457 516.
26. Davis u. Burch, Nature 117, 342 [1926].
27. Eppley, Journ. Franklin Inst. 201, 333 [1926].
28. Langmuir, Phys. Rev. 22, 357 [1923].
29. Kurtz u. Schwarzkopf, Engl. Pat. 234 435.
30. Gehrts, Helios 33, 471 [1928].
31. Rohn, Ztschr. Metallkunde 16, 297 [1924].
32. Pirani u. Alterthum, Ztschr. Elektrochem. 29, 5 [1923].
33. Pirani u. v. Wangenheim, Ztschr. techn. Physik 6, 358 [1925].
34. Fehse, ebenda 5, 473 [1924].
35. Morugina, ebenda 7, 486 [1926].
36. Fontès u. Thivolle, Bull. Soc. Chim. biol. 8, 982 [1926].
37. Holynski, Mem. de L'Inst. Nat. Pol. d'écon. rur. à Pulawy 6, A, 2133 [1925].
38. Brauer, Chem.-Ztg. 50, 371 [1926].
39. Brauer, ebenda 50, 553 [1926].
40. Spitalsky u. Funck, Ztschr. physikal. Chem. 126, 1 [1927].
41. Ledig, Amer. Pat. 1 647 301.
42. Pfautsch, Ztschr. Metallkunde 17, 48 [1925].
43. Siedschlag, ebenda 17, 53 [1925].
44. Guertler u. Liepus, ebenda 17, 310 [1925].
45. Rohn, ebenda 18, 387 [1926].
46. Kelly, Engl. Pat. 277 170.
47. Kurt, Österr. Pat. 106 973.
48. Climax Molybdenum Co., „Molybdenum in 1928“.
49. Ges. f. Elektrometallurgie, „Über Molybdän im Stahl“.
50. Centr. Alloy Steel Corp., „Toncan“.
51. F. u. M. Becket, Amer. Pat. 1 615 501.
52. Pokorny, „Molybdän“, S. 178.
53. Walter, D. R. P. 340 067.
54. Oertel u. Würth, Stahl u. Eisen 47, 742 [1927].
55. Weizenkorn, Amer. Pat. 1 601 787.
56. Hohage u. Grützner, Stahl u. Eisen 45, 1126 [1925].
57. Jones, Chem. Age, monthly met. Sect., 16, 17—19 [1927].
58. Westgren u. Phragmen, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 156, 27 [1926].
59. Westgren u. Phragmen, Trans. Amer. Soc. Steel Treating 13, 539 [1928].

Studien über die Abwässer der Cellulosefabriken.

Von Prof. Dr. A. HEIDUSCHKA und Dr. E. MUNDs.

Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Sächsischen Technischen Hochschule Dresden.

(Eingeg. 7. Sept. 1928.)

Die Abwasserfrage in der Zellstoffindustrie kann auch heute trotz vieler darauf verwendeter Mühe und Arbeit nicht als gelöst bezeichnet werden. Das beweisen mancherlei Mißstände, die sich auch jetzt noch in den Vorflutern unterhalb der verschiedenen Betriebe bemerkbar machen und häufig zu langwierigen Klagen und Einsprüchen der Unterlieger Veranlassung geben.

Die Schädlichkeit dieser Abwässer beruht in der Hauptsache auf den darin mitgeführten Kocherablaugen. Diese gehen leicht in Zersetzung und Fäulnis über und rufen dann typisches Pilzwachstum von *Leptomit* lacteus und *Sphaerotilus natans* hervor. Diese weitverbreiteten Pilze entwickeln sich auf Kosten der in den Kocherablaugen und Waschwässern enthaltenen Zuckerarten und organischen Verbindungen und rufen in den Vorflutgewässern all die unliebsamen Begleiterscheinungen hervor, mit ihren lästigen Folgen wie Pilztreiben, Schlamm- und Fäulnisbildung und Gärung und dadurch Schädigung des gesamten Gemeinverbrauches des betroffenen Wassers, insbesondere für die Fischerei und Fischzucht. Alle bisher aufgewendeten Mühen, diesen

Pilzwucherungen Einhalt zu tun, sind leider vergeblich gewesen.

Es war daher von Interesse, diese Fragen erneut zu bearbeiten, um zu ihrer Klärung beizutragen.

Als Rohstoff für die Fabrikation des Sulfat-Zellstoffes kommt bis jetzt fast ausschließlich Fichten- und teilweise in geringem Ausmaße Tannenholz zur Verwendung. Der Verbrauch an Laubholz ist ganz minimal. Das aus den Wäldern kommende Holz, welches bei uns in Deutschland fast durchgängig in ein oder zwei Meter langen Stämmen abgeliefert wird, durchläuft in den Zellstofffabriken folgende Fabrikationsstufen:

1. Die mechanische Vorbereitung des Holzes zum Kochprozeß in der Holzputzerei,
2. durch den Kochprozeß die chemische Aufschließung des Holzes,
3. die mechanische Aufbereitung des dadurch gewonnenen Zellstoffes in der Separation und Sortierung,
4. die Entwässerung und Trocknung des stark mit Wasser verdünnten Zellstoffbreies auf der Entwässerungsmaschine zur versandfertigen Cellulose.