

Wolfram als chemisch-technischer Werkstoff.

Von Dr. H. ALTERTHUM, Berlin.

(Eingeg. 6. Dez. 1928.)

(Fortsetzung aus Heft 11, Seite 278.)

4. Anwendung von Wolframlegierungen.

a) Allgemeines.

Die Einwirkung von Wolfram auf andere Metalle, mit denen es sich legiert, besteht in der Übertragung seiner wertvollsten mechanischen Eigenschaft, der Härte. Aber noch eine andere Eigenschaft verleiht es, wenigstens zum Teil, und zwar seine Beständigkeit gegen Chemikalien, besonders gegen Säuren, die unsere gebräuchlichen Nutzmetalle gerade besonders angreifen. Seine Anwendbarkeit als Zusatzmetall ist einmal begrenzt durch die Zahl der Metalle, mit denen es legierbar ist (35), und von diesen fallen zum anderen noch diejenigen fort, die zur Durchführung des Legierungsprozesses eine Temperatur erfordern, bei denen zu starke Verdampfung des zweiten Metalles eintritt. Legierungen mit den Alkalimetallen, mit Calcium, Magnesium und Cadmium sind nicht bekannt, solche mit den Edelmetallen Gold, Platin sowie Titan, Cer, Vanadin, Chrom, Mangan, Kupfer ebenfalls nicht, während mit Eisen, Kobalt, Nickel und Molybdän weitgehende, mit Quecksilber, Thallium, Blei, Wismut, Zinn und Antimon wenigstens teilweise Legierbarkeit nachgewiesen ist.

Im folgenden soll nur eine kurze Übersicht über diejenigen Legierungen gegeben werden, die für die chemische Technik von Bedeutung sind, die also entweder chemische Beständigkeit allein oder in Verbindung mit großer Härte aufweisen.

b) Kupferlegierungen.

Mit Metallen wie Kupfer, mit dem sich Wolfram im metallographischen Sinne nicht legiert, lassen sich Mischungen herstellen, die die gute elektrische Leitfähigkeit des Kupfers zeigen, deren Härte aber durch das Wolfram bedingt ist (36). Die Weichheit des Kupfers macht sich z. B. störend bemerkbar bei der elektrischen Punktschweißung, bei der der Öffnungsfunke zwischen einer auf die Schweißstelle aufgesetzten Kupferspitze und den zu verschweißenden Enden zweier Metallstücke oder Drähte benutzt wird; bei häufigem Aufsetzen, wie es in der Reihenherstellung angewandt wird, wird die Spitze wegen der Weichheit des Kupfers beim Glühendwerden schnell abgedrückt, die Berührungsfläche wird dadurch größer und die Temperatur unzureichend niedrig. Verwendet man statt des Kupfers eine Mischung von Kupfer mit Wolfram, hergestellt durch Eintragen von Wolframpulver in geschmolzenes Kupfer, so bleibt die gute Leitfähigkeit des Kupfers zwar erhalten, gleichzeitig wird das Material, das unter dem Namen „Elkonit“ bekannt ist, bedeutend fester, und die Spitze bleibt daher viel länger erhalten. Nachstehende Tabelle zeigt die Veränderung der Eigenschaften durch den Wolframzusatz:

| Material | Brinellhärte | Druckfestigkeit in kg/mm ² | Zerreißfestigkeit in kg/mm ² |
|-----------------------|--------------|--|--|
| Weiches Kupfer . . . | 30 | — | 22,0 |
| Hartes Kupfer | 82 | 42,5 | 35—45 |
| Elkonit | 225 | 146,2 | 39,4 |

Ebenso kann man die Verschiedenheit der Wärmeausdehnungskoeffizienten zur Herstellung von Kupferwolframdrähten mit jedem dazwischen liegenden Koeffizienten benutzen als Ersatz für Platineinschmelzdrähte in Glas (38).

c) Bleilegierungen.

Von geringer Bedeutung sind Legierungen des Wolframs mit dem weichsten Nutzmetall, dem Blei. Die Löslichkeit des Wolframs in Blei beträgt bis zu 30 Gewichtsprozenten bei 1300°, aber beim Erstarren seigern die beiden Bestandteile wahrscheinlich einzeln aus (37). Zum Legieren in festem Zustande muß man verschiedene Umwege einschlagen, z. B. soll man völlig homogene Legierungen durch einen Zusatz von fein verteilt Eisen vor der Tiegelerehitzung erhalten können (39). Meist wird sich jedoch ein dritter Zusatz nicht umgehen lassen, mit dem sich beide Metalle leichter legieren, z. B. Antimon. So kann man (40) Wolfram mit ungefähr der gleichen Menge einer Blei-Antimonlegierung (Hartblei) zusammenschmelzen und die ausgesiegerte Mischung wieder in weitere Mengen Hartblei eintragen und zum Schluß wieder mit einer Antimon-Kupfer-Bleilegierung schmelzen, wodurch man harte und gleichzeitig sich gut glättende Legierungen erhält, die als sogenannte Lagermetalle Verwendung finden. Auch zur Herstellung von kleinkalibriger Geschoßmunition (41) finden diese und andere Legierungen Anwendung.

d) Nickellegierungen.

Weitaus wichtiger für die chemische Technik sind die Nickelwolframlegierungen, weil sie den Ausgangspunkt für eine Reihe besonders säurefester Legierungen bilden (42). Sie werden durch Zusammenschmelzen der Bestandteile erhalten, d. h. Wolfram wird in geschmolzenes Nickel eingetragen, oder durch gemeinsame Reduktion der Oxyde, des Nickelwolframat oder mittels Nickelsilicid. Beim Schmelzen der Metalle im elektrischen Tiegelofen mit Kohleelektroden muß man zur Verhinderung von Carbidbildung etwas Nickeloxyd und kurz vor dem Guß zur Desoxydation Magnesium zusetzen. Die Gleichgewichtsverhältnisse sind aus dem nebenstehenden Schaubild ersichtlich, das auf Grund neuerer Untersuchungen (43) aufgestellt wurde. Bei 34% W liegt die Verbindung Ni₆W mit dem Schmelzpunkt 1491°, von der es jedoch nicht ganz sicher ist, ob sie nicht eher als Mischkristall aufzufassen ist (44). Bei weniger als 47% Wolfram erstarrt die Legierung zu festen Lösungen von Nickel in Ni₆W, bei mehr als 52% Wolfram ist dieses in der Schmelze suspendiert und scheidet sich beim Abkühlen zuerst aus. Magnetisch sind alle Legierungen mit mehr als 18% Nickel, aber nur in geschmolzenem Zustand, nicht, wenn nur die Pulver zusammengesintert werden (44). Die Beständigkeit des Nickels gegen Schwefelsäure (42) wird durch Wolframzumischung stark erhöht, nachstehende Tabelle zeigt den Gewichtsverlust in Milligramm pro Quadratzentimeter Oberfläche bei 12stündiger Einwirkung von 65% Schwefelsäure bei 95%.

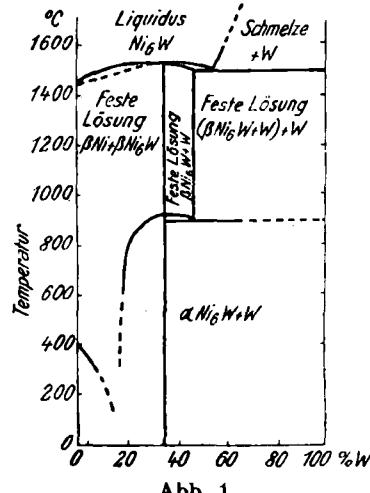


Abb. 1.

% W . . . 0 5,4 10,2 4,1 15,0 18,5 23,5 27,7 32,0 47,8
Gewichtsverlust . . . 33,0 8,52 2,81 2,96 1,86 0,80 1,17 2,92 2,13 0,35

Bei 18% W ist ein ausgeprägtes Minimum der Angreifbarkeit vorhanden, die dort nur ein Vierzigstel von der des reinen Nickels beträgt. Von 25% an nimmt die Löslichkeit jedoch wieder zu, um bei etwa 50% W noch weiter abzusinken. Zu beachten ist, daß Legierungen mit 18,5 und 47,8% W, also an den beiden erwähnten Punkten, in Schwefelsäure kaum ihren Glanz verlieren, während sie sich allerdings schon in verdünnter Salpetersäure sowie in Seewasser mit einer Schicht blauen Oxyds überziehen.

e) Säurefeste Legierungen.

Technisch brauchbare Legierungen sind aus diesen binären erst durch Zusätze von einem oder mehreren weiteren Metallen herstellbar, und zwar durch Kupfer (45) oder Chrom, wobei man noch zur Verbilligung einen Teil des Nickels durch Eisen ersetzen kann. Kupfer erhöht die Beständigkeit gegen Schwefelsäure ganz erheblich, obgleich es vor dem Erstarren immer aussiegt. Brauchbar sind Nickellegierungen mit folgenden Wolfram- und Kupfergehalten (45):

| | | | |
|----------------|----|----|----|
| % Cu | 20 | 45 | 15 |
| % W | 2 | 5 | 10 |

aber auch die den reinen Mischkristallen entsprechenden Zusammensetzungen

| | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| % Cu . . . | 48,70 | 36,25 | 42,26 | 39,28 |
| % W . . . | 2,11 | 23,22 | 25,12 | 9,57 |

ergeben gute Resultate. Auch in bezug auf Festigkeit und Formgebung durch Auswalzen zu Blechen genügen diese Legierungen.

Gegen heiße konzentrierte Schwefelsäure beständig ist ein Ferronickelkupfer (47) mit:

| Fe | Ni | W | Cu |
|------|-------|------|--------|
| 1,87 | 50,58 | 3,90 | 43,65% |

und gegen Salpetersäure sogar eine Legierung der Zusammensetzung (48): 66,6% Ni, 18% Cr, 8,5% Cu, 3,3% W, 2% Al, 1% Mn und je 0,2% Ti, B und Si. Es würde zu weit führen, alle die vorgeschlagenen Legierungen von noch verwickelterer Zusammensetzung hier aufzuzählen, die auf dem Markt erschienen sind, zumal da ein kritischer Vergleich ihrer Angreifbarkeit von neutraler Seite bis jetzt noch nicht stattgefunden hat. Dies ist jedoch geschehen (49) bei einer Reihe von Eisennickelchromlegierungen mit Wolframzusatz, für die die Angreifbarkeit durch eine Reihe von Säuren vergleichsweise in untenstehender Tabelle wiedergegeben sei. Diese unter dem Sammelnamen „Contracid“ bekannten Legierungen wurden sowohl im ungeglühten Zustande wie in geglühtem untersucht, und zwar bedeuten die Werte die Gewichtsabnahme in Milligramm pro Quadratdezimeter für verschiedene Zeiten, zum Vergleich sind die entsprechenden Zahlen für reines Eisen sowie 99,5% Nickel mit aufgeführt. Die Proben waren in den ersten Stufen heiß, dann kalt ausgewalzt und die eine Hälfte bei 1000° ausgeglüht. Die Oberflächen waren vor Beginn der Untersuchung blankgeschmiedet, aber nicht poliert.

Contracid (49).

| Zusammensetzung | B6W | B10W | BWMC | Fe | Ni mg/dm ² |
|-----------------|-----|------|------------------|-----|--------------------------|
| Fe | 16 | 12 | 14 | 100 | — |
| Ni | 61 | 61 | 58 (+3Co+3Mo) | — | 99,5 |
| Cr | 15 | 15 | 15 | — | — |
| W | 6 | 10 | 5 | — | — |
| Mn | 2 | 2 | 2 | — | — |

| Zusammensetzung | B6W | B10W | BWMC | Fe | Ni mg/dm ² |
|-------------------------------------|---|----------------|----------------|------------------|--------------------------|
| ungeglüht | | | | | |
| Einwirkung von: | | | | | |
| 10 % HNO ₃ | 24 Std. kalt 1 Std. heiß 24 Std. heiß | 60 10 — | 16 20 — | 8 8 — | 40 000 1 100 — |
| 10 % H ₂ SO ₄ | 24 Std. kalt 1 Std. heiß 24 Std. heiß | 30 20 — | 8 20 120 | 8 12 180 | 40 21 700 — |
| 10 % HCl | 24 Std. kalt 1 Std. heiß 24 Std. heiß | 50 200 — | 12 120 — | 24 70 2700 | 25 500 — |
| 10 % H ₃ COOH | 24 Std. kalt 1 Std. heiß | 2,5 2 | 2 2 | 0 0 | 40 790 — |
| CH ₃ PO ₄ | 24 Std. kalt 1 Std. heiß | 20 28 | 16 20 | 0 0 | 4 270 36 |
| geglüht | | | | | |
| 10 % HNO ₃ | 24 Std. kalt 1 Std. heiß 24 Std. heiß | 80 10 — | 0 12 — | 8 0 8 | 500 36 700 — |
| 10 % H ₂ SO ₄ | 24 Std. kalt 1 Std. heiß 24 Std. heiß | 20 20 — | 8 25 100 | 4 12 160 | 10 20 100 |
| 10 % HCl | 24 Std. kalt 1 Std. heiß 24 Std. heiß | 30 180 — | 4 120 — | 28 64 2200 | 40 120 — |
| 10 % CH ₃ COOH | 24 Std. kalt 1 Std. heiß | 2,5 2 | 2 2 | 0 0 | 4 760 — |
| 10 % H ₃ PO ₄ | 24 Std. kalt 1 Std. heiß | 20 30 | 18 20 | 0 0 | 4 140 44 |

Von diesen Legierungen zeichnet sich also besonders B W M C durch ihre gleichmäßige Beständigkeit gegen die verschiedenen Säuren aus, ein Verhalten, das sogar gegen Königswasser zum Teil zutrifft. In Tabelle 4 ist sie in dieser Beziehung mit Gold und Platin verglichen:

Tabelle 4.
Gold Platin B W M C
ungeglüht gegläht

| Konz. Königswasser | Gold | Platin | B W M C ungeglüht | B W M C geglüht |
|------------------------|-------|--------|----------------------|--------------------|
| 1 Std. kalt | 5 400 | 4 | 15 600 | 14 000 |
| 10% Königswasser | | | | |
| 24 Std. kalt | 75 | 5 | 130 | 70 |
| 1 Std. heiß | 1 320 | 0 | 5 800 | 4 700 |

B W M C verhält sich also gegen 10% Königswasser nur etwa dreimal so schlecht wie Gold, während es mit Platin allerdings nicht konkurriert kann. In mechanischer Beziehung bieten diese Legierungen keinerlei Schwierigkeiten, sie sind nach den üblichen Metallbearbeitungsverfahren bequem formbar. Ihre technologischen Eigenschaften sind in Abb. 2 dargestellt an der Legierung B 10 W nach einem vorhergegangenen Ausglühen bei 1000°. Ein Einfluß der Geschwindigkeit des Abkühlens ist nicht vorhanden, wie Untersuchungen der Kerzhäufigkeit ergaben.

Vor den rostfreien Stählen zeichnen sich diese Legierungen durch gute Lötabilität aus, sie lassen sich sowohl mit Messinglot wie mit Fein- und Silberlot löten. Sie können demnach zu allen möglichen Gebrauchsgegenständen der chemischen Technik, wie Tiegeln, Heizringen, Kesseln, Rohrleitungen, Kühlern, verarbeitet werden und besitzen auch eine hohe

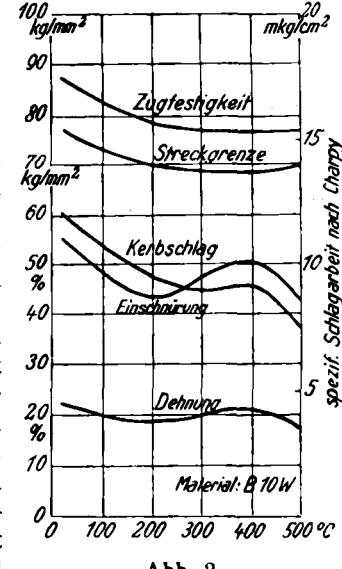


Abb. 2.

Erosionsfestigkeit, so daß sie als Zerstäuberdüsen nach mehrmonatigem Gebrauch keine Abnutzung erkennen lassen.

f) Wolframstahl.

Die Herstellung der Wolframstähle geschieht heute ausschließlich im Tiegel oder im Martinofen (50). Die Zugabe des Wolframs erfolgt in Form von Ferrowolfram oder von Wolframpulver; dieses nimmt man, wenn es darauf ankommt, keinen Kohlenstoff mehr in den Guß hineinzubringen. Eine der Hauptschwierigkeiten besteht darin, zu verhindern, daß das schwere Wolfram am Boden des Tiegels ausseigt; es neigt dazu, weil die Löslichkeit des Wolframs in Eisen nur gering ist. Man hat bei einem Stahl mit durchschnittlich 20% W Aussigerungen am Boden mit über 50% W festgestellt. Um diese Entmischung zu verhindern, setzt man das Wolfram erst kurz vor dem Abstich zu und bringt es oben auf die Charge, um es zum Passieren der ganzen Schmelze zu zwingen. Am häufigsten bringt man zu diesem Zweck Oxyde hinein, um ein Aufschäumen und damit eine gute Mischung herbeizuführen. Um andererseits ein Nichtuntertauchen des Wolframs in das flüssige Eisen wegen der darauf schwimmenden Schlacke zu verhüten, verwendet man gepresste Tabletten aus Wolframpulver (51) oder preßt (52) Wolframsäure oder -erz mit einem kleinen Überschuß an Kohle und Eisen zu so schweren Briketts, daß sie sofort durch die Schlacke hindurch das Stahlbad erreichen und erst dort reduziert werden, wodurch gleichzeitig einer Verschlackung des Wolframs vorgebeugt wird. Da meist kein zwingender Grund vorliegt, reines Wolfram zuzusetzen, verwendet man hauptsächlich Ferrowolfram, dessen Kohlenstoffgehalt berücksichtigt werden kann. Man versteht (53) unter Ferrowolfram prinzipiell alle Eisenwolframlegierungen mit 6—90% W, während in der Praxis nur hochprozentige Legierungen in Frage kommen. An Verbindungen ist mit Sicherheit nur eine einzige von der Formel Fe_2W , Eisenwolframid mit 62,16% W, nachgewiesen, die mit reinem Eisen Mischkristalle mit einem W-Gehalt von 0—9% bei Zimmertemperatur und 0—33% bei 1440° bildet. Die Herstellung erfolgt heute meist nach dem elektrothermischen Verfahren, d. h. durch Niederschmelzen im Lichtbogenofen, wobei unmittelbar von den Erzen ausgegangen wird. Bei der Stahlherstellung werden dann die abgewogenen Mengen Eisen zusammen mit den Zusätzen in die vorgewärmeden Schmelzgiebel eingebbracht (54), die feststehenden Tiegel in den Schmelzöfen vollständig mit Kohle und Koks umpackt und ihr Inhalt im Verlauf von etwa vier Stunden zum Schmelzen gebracht; das flüssige Metall wird möglichst schnell in gußeiserne Formen gegossen, und die Barren werden nach erfolgter langsaner Abkühlung mit Schwefelsäure gebeizt. Beim Martinverfahren (55) werden die kippbaren Martinöfen zunächst mit einem niedrigwertigen Heizgase oxydierend geschmolzen, dann mit hochwertigem Gase in möglichst sauerstoffärmer Umgebung so hoch erhitzt, daß die gebildete stark basische Schlacke den Phosphor und das Silicium aufnimmt, die mit der Schlacke abgegossen werden können; das Wolfram und andere Zusätze werden wegen Mangels an Sauerstoff hierbei nicht verschlackt.

Die Zusammensetzung der Wolframstähle ist je nach dem Zweck, dem sie dienen sollen, sehr verschieden. Man unterscheidet zwei Hauptanwendungsgebiete für Wolframstahl, einmal für permanente Magnete, und zweitens für Werkzeugstahl als sogenannte Schnellarbeitsstähle. Der Wolframgehalt (8) schwankt zwischen

3 und 10%, steigt aber für manche Zwecke bis zu 24% an. Für den ersten Zweck beträgt (56) der Wolframgehalt 5—6%, der Kohlenstoffgehalt etwa 0,6%; eine besondere Härtung ist erforderlich. Für die Verwendbarkeit maßgebend sind zwei magnetische Eigenschaften, Remanenz und Koerzitivkraft, und zwar das Produkt aus beiden (2); Wolframzusatz zu Eisen erniedrigt nun zwar die Remanenz des letzteren etwas, erhöht aber dafür die Koerzitivkraft erheblich. Diese Veränderung der magnetischen Eigenschaften wird der Bildung eines Wolframeisendoppelcarbids zugeschrieben, dem nach Untersuchungen von japanischer Seite (53) die Formel $4Fe_3C \cdot WC$ zukommt. Dieses erreicht bei einer Feldstärke von 10 000 Gauß einen Sättigungswert von 60 C-G-S-Einheiten (57). Eine weitere Verbesserung in dieser Hinsicht erhält man (58) durch Ersatz eines Teils des Eisens durch 30—40% Kobalt und einige Prozent Chrom, doch macht der hohe Kobaltpreis die Anwendung dieser Legierungen unwirtschaftlich.

Das Eisenwolframcarbid spielt auch bei der zweiten Gruppe, den Schnellstählen, eine maßgebende Rolle; gute Stähle müssen stets einen definierten Kohlenstoffgehalt haben. Bei der mechanischen Beanspruchung als Werkzeug tritt aber bei solchen Stählen häufig Brüchigkeit auf, besonders bei schnellem Vorschub auf der Drehbank. Man setzt zur Behebung dieser Schwierigkeit dem Stahl daher von vornherein eine erhebliche Menge Chrom zu, an dessen Stelle auch Vanadin treten kann (59). Der Wolframgehalt schwankt zwischen 10 und 25%, der an Chrom beträgt 2 bis 5% und der an Kohlenstoff 0,6 bis 0,8%. Die Zusammensetzung einiger Wolframstähle zeigt folgende Tabelle (Prozente):

| | W | C | Cr | V |
|---|-------|------|------|------|
| 1 | 18,50 | 0,70 | 4,17 | 1,11 |
| 2 | 18,1 | 0,68 | 3,00 | 0,73 |
| 3 | 15,88 | 1,34 | 3,14 | 0,83 |

Die gute Wirkung des Chromzusatzes geht daraus hervor, daß sich die Schnittfestigkeit von Stahl 2 zu der eines chromfreien Wolframstahls wie 1,63 : 1 verhält, wobei die Schneidversuche an einem Chromnickelstahl von 100 kg pro Quadratmillimeter Festigkeit bei 0,95 mm Vorschub und 4 mm Spantiefe ausgeführt wurden. Zum Vergleich wurden diejenigen Schnittgeschwindigkeiten gewählt, bei denen die Schneidmesser gerade noch einwandfrei schnitten. Es ist schwer, ein rein physikalisches Maß für das technische der Schnittleistung zu finden, da die Brinellhärte allein nicht maßgebend ist, doch geben Fallhärteversuche mit dem Apparat nach Wüstenbardenhauer wenigstens die größeren Unterschiede richtig wieder. Zu beachten ist hierbei, daß die Versuche bei derjenigen Temperatur vorgenommen werden müssen, die die Stähle beim Gebrauch erreichen, und diese liegt bei etwa 500°. Es ist nun einer der Vorteile der Schnellarbeitsstähle, daß sie diese Temperatur vertragen, ohne ihre Leistungen zu vermindern, so daß der Arbeitsgeschwindigkeit durch die Wärmeentwicklung kaum Grenzen gesetzt sind (daher „Schnellarbeits“-stähle).

Die Gefügebestandteile und ihre Beeinflussung durch die Wärmebehandlung sind von verschiedenen Seiten untersucht worden. Nach der japanischen Schule (53) bestehen die Stähle nach dem Anlassen aus Eisen mit gelöstem Wolframid Fe_2W , freiem Wolframid und den freien Carbiden Cr_3C und WC . Diese Carbide sollen beim Erhitzen eine Umwandlung erleiden, die bei der Abkühlung nur langsam zurückgeht und so eine Härtung hervorruft. Die Bündigkeit des Nachweises von Cr_3C wird neuerdings von deutscher Seite (59) be-

zweifelt, nach der auf Grund sehr eingehender Untersuchungen über die Änderungen des elektrischen Widerstandes und der thermischen Ausdehnung das Chrom zur Hauptsache in der Grundmasse vorhanden ist und dadurch das Umwandlungsvermögen des Wolframstahls vergrößert; dieser bildet bei hohen Temperaturen eine größere Menge γ -Eisen, die das Carbid auch in größerer Menge aufzulösen vermag, wodurch eine wirkliche Abschreckhärte durch Übergang in fein verteiltes α -Eisen auftritt. Die Anlaßeffekte werden, wie aus den thermischen Anlaßkurven hervorgeht, erheblich unterdrückt, d. h. nach oben hin verschoben, eine Wirkung, die außer dem Chrom auch das Vanadin auszuüben vermag, womit die Ersatzmöglichkeit des Chroms durch Vanadin ihre Erklärung findet. Von amerikanischer Seite (60) wird die Härte der Einwirkung des Wolframs allein zugeschrieben. Danach treten die Veränderungen, die bei Kohlenstoffstahl die Erweichung des Martensits durch Kornwachstum des α -Eisens und des Carbids veranlassen, in Wolframstählen erst bei Rotglut auf, weil hier die feinen Wolframcarbidkörner infolge ihres hohen Dispersitätsgrades nicht kristallisieren können und wegen der Größe der Wolframatome nur langsam im Ferrit durch Diffusion zusammentreffen.

Man ersieht aus alledem, daß es vor allen Dingen auf richtige Härtung durch Abschrecken und Anlassen ankommt, will man die besonderen Eigenschaften möglichst gut hervortreten lassen: nach einer langsam Vorerhitzung auf 900° erhöht man (2) schnell auf 1300° und schrekt in Öl oder im Salzbad ab; die richtige Anlaßtemperatur liegt bei 550—600°, nach dieser Behandlung tritt bis 650° keine Erweichung ein. Bemerkt sei, daß außer der Änderung der mechanischen und magnetischen Eigenschaften durch steigenden Wolframzusatz sowohl die thermische als auch die elektrische Leitfähigkeit vermindert werden, und zwar durch 20% W um etwa ein Drittel. Diese Veränderung ist neben der mechanischen Eigenschaften aus nachstehender Tabelle für reinen Wolframstahl mit 0,6% C zu ersehen:

| Prozent W | Wärmeleit- fähigkeit | Elektrische Leitfähigkeit | Elastizität | Zähigkeit |
|--------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------|----------------------|
| 0 | 0,1009 | $5,15 \cdot 10^4$ | $2,120 \cdot 10^{12}$ | $8,28 \cdot 10^{11}$ |
| 0,5 | 0,0893 | 4,68 | 2,145 | 8,32 |
| 1 | 0,0860 | 4,67 | 2,167 | 8,38 |
| 2 | 0,0835 | 4,58 | 2,185 | — |
| 6 | 0,0850 | 4,58 | 2,200 | 8,55 |
| 15 | 0,0788 | 4,04 | 2,283 | 8,86 |
| 25 | 0,0552 | 3,05 | 2,380 | 9,28 |

Für Hochdruckapparaturen für chemisch-technische Zwecke (61) ist Wolframstahl seiner Natur nach ebenfalls geeignet, da mit seiner mechanischen Härte auch eine chemische Widerstandsfähigkeit einhergeht, die ebenfalls bei hohen Arbeitstemperaturen weitgehend bestehen bleibt. Für Temperaturen über 760° hat sich ein Stahl mit 16% W, 3,75% Cr und 0,65% C gut bewährt, wird Widerstand gegen schwefelhaltige Gase verlangt, so muß der Chromgehalt wesentlich erhöht werden.

5. Wolframcarbidlegierungen.

a) Stellite.

Die Notwendigkeit, die soeben beschriebenen Wolframstähle und die mit ihnen verwandten anderen Edelstähle wirtschaftlich zu bearbeiten, hat Hand in Hand mit der gleichzeitig mit ihrer Einführung einsetzenden allgemeinen äußersten Ausnutzung aller Werkstoffe und Maschinen dazu geführt, nach Werkzeugen zu suchen, mit denen man die soeben genannten auch wirtschaftlich bearbeiten kann und die dem Ideal

eines solchen Werkzeuges, dem Diamant, möglichst nahekommen. Die bekannten Metalle und deren handelsübliche Legierungen scheiden für diesen Zweck ohne weiteres aus, und es ist dem technischen Gefühl der Amerikaner (62) zuerst gelungen, derartige hochleistungsfähige Werkstoffe herzustellen, die unter dem Namen Stellite bekanntgeworden sind. Ihren Ausgang nehmen sie von den Legierungen des Chroms mit Nickel und Kobalt, die als Schneidwerkzeuge beim Gebrauch bei Zimmertemperatur bereits gute Schnittleistungen aufweisen; diese Eigenschaft behalten sie aber nicht bei höheren Temperaturen, also bei großer Arbeitsleistung bei, sie wächst aber ständig durch steigende Hinzufügung an Wolfram. Dabei nimmt allerdings die Bearbeitbarkeit durch Hämmern, Schmieden oder Walzen stark ab und verschwindet bei 16% W bereits völlig, trotzdem geht man mit dem Wolframzusatz noch weiter, nämlich bis auf 20%, so daß die Herstellung nur durch Gießen im gebrauchsfertigen Profil möglich ist; ein etwaiges Nachbearbeiten kann nur im Schärfen mittels Schleifmitteln bestehen. Einige weitere in Stelliten angewandte Zusätze sind aus der hier angeführten durchschnittlichen Zusammensetzung zu ersehen: 45% Co, 25% Cr, 20% W, 5% Mo, 1—4% C, etwas Si. Aus der Anwesenheit des Kohlenstoffs kann man schließen, daß nicht die freien Metalle, sondern zum Teil wenigstens Carbide vorliegen, und da von den vorhandenen Metallen das Wolfram die größte Affinität zum Kohlenstoff hat, in Abbruch der Molekulargewichte auch eine kleine prozentische Menge Kohlenstoff zur Carburierung des Wolframs ausreicht, so kann man die Stellite im wesentlichen als Legierungen von wenig Wolframcarbid mit viel anderen Metallen auffassen. Wolframcarbid ist als hart bekannt, seine Verwendbarkeit durch Zusatz anderer Metalle zu steigern, ist ein Weg, der in Deutschland (63) ungefähr gleichzeitig mit Amerika zur Herstellung ganz entsprechender Werkstoffe beschritten worden ist. Im weiteren Verlauf ist dann auch hier eine ganze Reihe solcher Legierungen hergestellt worden, deren gemeinsames Merkmal, abgesehen von der in sehr weiten Grenzen schwankenden Zusammensetzung lediglich die Herstellung auf gusschem Wege ist. Die Zusätze bestehen im wesentlichen aus Chrom und den Metallen der Eisengruppe, doch ist auch reines Wolframcarbid (65) dazu verarbeitet worden. Beim Gießen werden die Bestandteile in Schmelzöfen (64), die oben und unten Elektroden aus künstlichem Graphit besitzen, elektrothermisch niedergeschmolzen und die Schmelze bei Temperaturen von 15—1600° in Graphitiegeln aufgenommen, die mit Alundum oder feuerfestem Ton ausgefüllt sind; aus diesen erfolgt der Guß in die einzelnen Formen, die wieder aus künstlichem Graphit bestehen. Bei Legierungen, die erst wesentlich höher schmelzen, und das ist bei den noch wolframreicherem der Fall, sind natürlich höhere Temperaturen erforderlich. Es genügt aber auch häufig, die hochschmelzenden Bestandteile in die Schmelze der niedriger schmelzenden einzutragen, z. B. Wolframcarbid in eine Schmelze von 1 Teil Chrom und 1—2 Teilen Kobalt (70).

Als Werkzeuge, die man aus diesen Legierungen herstellt, kommen Fräser, Abdrehstichel, Bohrer, Ziehringe u. a. in Frage; der hohe Preis zwingt dazu, dafür möglichst wenig Material zu verbrauchen, man schweißt (66) daher bei den Schneid- und Bohrwerkzeugen nur Plättchen aus dem hochwertigen Material auf Schäfte aus gewöhnlichem Werkzeugstahl auf oder kann die geschmolzene Legierung auf solche Schäfte auffropfen (66a) lassen, wodurch manchmal ebenfalls ein

guter Zusammenhalt gewährleistet werden soll. Dann muß die erforderliche Schärfe aber erst durch besondere Bearbeitung hergestellt werden, während bei den vorher fertiggegossenen Plättchen nur ein Nachschleifen nötig ist. Diese Bearbeitung kann nur mit sehr hochwertigen Schleifmitteln geschehen, aber auch bei diesen tritt hoher Verschleiß auf, der die Gestehungskosten ungünstig beeinflußt. Man hat daher vorgeschlagen (67), bei Wolframcarbid statt dessen eine Abtragung durch chemische Mittel oder besser durch Elektrolyse vorzunehmen; dabei müssen die Stellen, die unverändert bleiben sollen, durch einen Überzug aus Gummi oder Lack geschützt werden. Um ein Plättchen aus Wolframcarbid um einen bestimmten Betrag abzutragen, wird dieses z. B. auf eine Anode gelagert; eine Isolierflüssigkeit wie Tetrachloräthan oder Bromäthylen reicht bis zu der Höhe, bis zu der die Abätzung gehen soll, darüber steht die Elektrolyseflüssigkeit: Natronlauge, in die eine Kathode hineinragt. Die Abätzung geht bei Stromschluß so weit, bis das Überschreiten der Grenze Isolierflüssigkeit-Elektrolyt den Strom selbsttätig unterbricht.

Die Gußkörper sind naturhart, benötigen also im Gegensatz zu Wolframstählen keine besondere Härtung. Sie verlieren ihre Härte daher auch nicht bei Arbeitstemperaturen von 500° und darüber. Die Erweichungspunkte sind je nach der Zusammensetzung verschieden und liegen stets über 1000°. Voraussetzung für eine derartige Verwendbarkeit ist eine große chemische Widerstandsfähigkeit (68) gegen Oxydation, die auch vorhanden ist; außerdem verhalten sich Stellite ausgezeichnet gegenüber dem Angriff von Salpetersäure, Kalilauge, konzentrierter Essigsäure, Seewasser und Grubenwasser; das letztere ist besonders wichtig im Hinblick auf ihre Verwendung im Bergbau (69) als Bohrer für Schürfarbeiten, zum Vorbohren und zur Herstellung der Bohrlöcher, für die man bisher auf Diamantbohrer angewiesen war. Aber auch gegen Schwefel- und Flußsäure verhalten sich Stellite gut, während sie von Chlor, schwefriger Säure und feuchtem Schwefelwasserstoff etwas leichter angegriffen werden und gegen Salzsäure verhältnismäßig empfindlich sind, Ergebnisse, die an den deutschen Stelliten bestätigt werden konnten. Eine vielleicht auch hierhin gehörige, besonders widerstandsfähige Legierung für chemische Zwecke besteht (71) aus 65—68% W und enthält außerdem noch Chrom, Kupfer, Eisen, Vanadin und Kohlenstoff, sie wird ebenfalls durch Zusammenschmelzen der Bestandteile hergestellt. Diese Eigenschaften der Stellite machen sie geeignet zum Gebrauch für chemisch-technische sowie medizinische Zwecke; im letzteren Falle können sie durch Erhitzung gut keimfrei gemacht werden. Ihre Hauptbedeutung aber liegt in ihrer mechanischen Festigkeit, zu deren Beurteilung die nachfolgende Aufstellung diene, die verschiedene bekannt gewordene deutsche und amerikanische Erzeugnisse umfaßt und sie mit „Schnellstahl“ vergleicht:

| Bezeichnung | Zusammensetzung % | Härte nach Moß | Erwei- chungs- punkt Grad |
|----------------------------------|---|----------------------|------------------------------------|
| | | | |
| Schnellstahl | 73—85W, 12—20W, 3—6Cr (+ Co + V + Mo) 0,9C | 5—6 | 1300 |
| Amerikanische Stellite | 40—50Co, 25—35Cr, 12—20W, 1—5Fe, 0,5—4C | 6—7 | 1000 —3000 |
| Volomit (Lohmannit, Triamant) | 70W, 10Ni, Co, Cr, Fe, C | 9,8—9,9 | 2700 |
| Thorax (72) | W, Th, Cr, Fe, C | 9 | 3000 |
| Caedit | 45Co, 33Cr, 15W, 3C, 2Fe | — | — |
| Akrit | 38Co, 30Cr, 16W, 10Ni, 4Mo, 2—5C | — | — |

Außerdem sind noch bekannt Wallramit, Miramant, Tizit (73), Celsit (Härte 7), Hartmetall Walter, Arboga und Percit. Zur Beurteilung reicht aber die Angabe (69) der Härtezahl oder eines anderen mechanischen Maßes niemals aus, weil noch mehrere andere Eigenschaften die technische Brauchbarkeit bedingen, z. B. die Zähigkeit. Man wird daher stets auf die Erprobung im praktischen Betriebe angewiesen sein, also z. B. an einer Versuchsdrehbank auf Schneidfähigkeit; diese ist für Akrit (74) in großem Maßstabe durchgeführt worden. Die Überlegenheit ersieht man am besten aus nachstehender Übersicht über die Spanmenge, die von einer Schneide aus verschiedenen Werkstoffen bei gleichem Bearbeitungsmaterial abfallen:

| | |
|------------------------|---|
| Kohlenstoffstahl . . . | 2,1 kg Spangewicht in 66 Min. Dauerleistung |
| Schnellstahl . . . | 6 " " 66 " |
| Hartmetall . . . | 118 " " 468 " |

Das letztere ist also dem gewöhnlichen Schnellstahl dreimal überlegen, es kommen aber auch Mehrleistungen bis zum Sechsachen und darüber vor, je nach der Art des bearbeiteten Materials.

Die metallographische Untersuchung von Akrit hat ergeben, daß sein Gefüge (63 u. 68) in Übereinstimmung mit dem eingangs Gesagten aus einer sehr feinen, eutektikumartigen Grundmasse mit eingelagerten Carbidnadeln besteht, die härter als die Grundmasse sind. Die Ausbildung des Gefüges in mehr oder weniger feiner Form ist lediglich eine Frage der Abkühlungsgeschwindigkeit, durch schnelles Abkühlen wird ein feinnadiges und gleichzeitig zäheres Material erhalten, das dadurch aber an Schneidfähigkeit nichts einbüßt. Die schnelle Abkühlung kann in manchen Fällen durch möglichst kleinen Formquerschnitt erreicht werden. Die hierdurch noch gesteigerte Zähigkeit ist beim Akrit gegenüber den anderen angeführten Legierungen durch den Ersatz von 10% Kobalt durch Nickel bedingt, trotzdem beträgt die Zähigkeit (69) gegossener Hartmetalle nur 120 kg/qmm gegenüber 200 kg/qmm bei gehärtetem Schnellstahl. Diese geringe Zähigkeit bei Zimmertemperatur ist allerdings bei Arbeitstemperaturen von 500° etwas größer, so daß man mit einem Recht sagen kann, daß die Leistungsfähigkeit erst bei diesen Temperaturen voll ausgenutzt wird.

b) Sinterkörper.

Es ist aus der keramischen Technik bekannt, daß durch Anwendung von Temperaturen, die unter dem Schmelzpunkt liegen, aus Pulver zusammengepreßten Fremdkörpern ein weitgehender Zusammenhalt verliehen werden kann.

Reines Wolframcarbid (75) ist ursprünglich durch derartige Sinterung hergestellt worden, doch ist man bald wohl aus apparativen Gründen zum Schmelzen übergegangen. Durch Zusatz von niedriger schmelzenden Hilfsmetallen ist es gelungen (76), Pulver von Wolframcarbid durch Pressen und Sintern bei einer 1000° unter der für reines Carbid nötigen Temperatur so weit zu verfestigen, daß es in seiner Härte den oben erwähnten Hartlegierungen mindestens gleichkommt, dabei besitzt es aber gleichzeitig eine recht beträchtliche Zähigkeit.

Das Hartmetall „Widia“ (= wie Diamant) besteht aus solchem Wolframcarbid mit einem Zusatz von Kobalt (77). Bezüglich der Formgebung der daraus hergestellten Sinterkörper für die Werkzeugschäfte gilt, daß die fertige Form bereits dem Preßkörper gegeben werden muß (78), eine nachträgliche Bearbeitung ist nur mit Spezialschleifscheiben aus Carborund möglich. Die

Plättchen werden auf die Schäfte mit Messinglot oder Kupfer aufgelötet. Infolge ihrer Zähigkeit sind die mit „Widia“ ausgerüsteten Werkzeuge besonders geeignet bei Arbeiten mit stoßender Beanspruchung, wie sie an Stücken mit sandiger oder mit Schlacke behafteter Außenhaut, z. B. an Grauguß, vorkommt, aber auch bei Hartgußstücken mit tiefen Nuten parallel zur Achse kann man, trotzdem die Schneide bei jedesmaligen Passieren der Rillen einen heftigen Stoß erleidet, eine sehr hohe Schnittgeschwindigkeit durchhalten, ohne daß die Lebensdauer geringer ist als die eines gewöhnlichen Schnelldrehstahls bei der Bearbeitung einer Graugußwalze ohne Nuten mit normaler Schnittgeschwindigkeit. Diese zum Teil außerordentliche Erhöhung der Schnittgeschwindigkeit ist es, die die Mehrleistung hervorbringt, der Spanquerschnitt bleibt dagegen der gleiche wie bei einem Schnelldrehstahl. Die folgende Aufstellung (nach Angaben des Herstellers [78]) zeigt die gegenüber letzterem an verschiedenen Materialien zu erzielenden Mehrleistungen:

Material:

Aber auch bei anderen Materialien, deren Bearbeitung für die chemische Technik sowie die Elektrotechnik von großer Bedeutung ist, sind hohe Leistungen erzielbar, z. B. an Porzellan, Glas, Marmor, Edelstein, Hartgummi, Schiefer, Papier und Preßspan. Für einige dieser Werkstoffe ist dadurch überhaupt erst die Möglichkeit einer rationellen Bearbeitung geschaffen worden, z. B. sind Glas und Porzellan in Stücken herstellbar, die derart bearbeitet bisher nicht bekannt waren.

6. Anwendung von Wolframsäure und Wolframaten.

Wolframsäure und Wolframate sowie Wolframbronze sind in ihrer Bedeutung als Anstrichfarben wegen des hohen Preises der ersteren und der geringen Deckkraft der letzteren völlig in den Hintergrund getreten. Als Zusatz für Farblacke wird die Wolframsäure wie auch das Natriumwolframat jedoch auch heute verwandt (79), zu ihrer Herstellung werden basische Teerfarbstoffe mit einem löslichen Phosphat und einer der genannten Wolframverbindungen gemischt und die Lösung bis zur Fällung des Lackes angesäuert.

Calcium- oder Cadmiumwolframat wird als Fluoreszenzmaterial bei Leuchtschirmen für Röntgenaufnahmen gebraucht; es fluoresciert blau und ist wirksamer als das teurere Barium-Platin-Cyanür. Um das Nachleuchten solcher Schirme zu vermeiden, hat man verschiedene Zusätze dem Wolframat beigegeben, und zwar zunächst ein Ammon- oder Natriumvanadinat oder auch -molybdat (80). Besser sind jedoch kleine Mengen von Verbindungen mit oxydierbarem Schwefel, z. B. Natriumdisulfid, Natriumthiosulfat, Natriumtetrathionat. Diese werden in Mengen von $\frac{1}{2}$ bis 2% des fertigen Wolframat bei dessen Herstellung durch Verschmelzen von Chlorcalcium oder Chlорcadmium mit Natriumwolframat der Schmelze zugefügt.

Natriumwolframat wird nach wie vor als Flammenschutzmittel zur Imprägnierung von Geweben verwandt, z. B. für Wettertücher in Gruben. Zum Fixieren auf Baumwollgewebe wird es in einem Gemisch mit gewöhnlicher Seife, Natriumsilicat sowie kleinen Mengen Oleinsäure und Glycerin verwandt; die Mischung wird mit Pottasche verseift.

Nachtrag bei der Korrektur.

Über die katalytische Wirkung des Wolframs bei der Ammoniaksynthese ist kürzlich eine Untersuchung bekanntgeworden, in der wahrscheinlich gemacht wird, daß besonders aktive Wolframatome auf der Oberfläche der Wolframkristalle des Katalysators vorhanden sind, die zunächst mit den Stickstoffmolekülen unter Bildung von WN_2 unmittelbar zusammentreten, wie dies auch für gasförmige Wolframatome seit längerer Zeit erwiesen ist (83). Wolfram unterscheidet sich darin z. B. von Eisen, bei dem diese Reaktion im dampfförmigen Zustande nicht eintritt.

Zu erwähnen ist ferner, daß sich Wolframsäure vorzüglich zur Herstellung von auorganischen plastischen Massen eignet, die sehr beständig und gut gießbar sind und risselfreie, leicht ansaugende und abzulösende Formlinge liefern (84); im Gegensatz zu Oxyden anderer Schwermetalle, deren Formbarkeit erst durch Salzsäure erreicht wird, ist die Wolframsäure schon mit Wasser allein gut formbar.

Auch kann Wolframsäure-Gel zum Reinigen von Wasser von gelöster Kieselsäure benutzt werden (85). Man schlägt dazu das Gel auf einem hochporösen Körper, wie aktiver Kohle, Bimsstein, calciniertem Ton, Holzmehl u. dgl., nieder. [A. 223.]

[A. 223.]

Literatur:

- 1) Die Weltlage für Wolfram, Metallwirtschaft 6, 293 [1927].
 2) Smithells, Tungsten, London 1926.
 3) Alterthum, Wolfram, Braunschweig 1925.
 4) Vogel, Engin. Mining. Journ. 99, 287 [1915]. Wood,
 Min. Sc. 59, 385 [1909].
 5) Sington, Engin. Mining Journ. 109, 879 [1920].
 6) Jones, Chem. metallurg. Engin. 22, 9 [1920].
 7) D. R. P. 221 062.
 8) Mennicke, Metallurgie des Wolfrains, Berlin 1911.
 9) D. R. P. 363 133.
 10) D. R. P. 276 059.
 11) Coolidge, Trans. Amer. Inst. El. Eng. 29, 961 [1910].
 12) Zettnow, Pogg. Ann. 136, 16 u. 24 [1867].
 13) Hallopeau, Compt. rend. Acad. Sciences 127, 621
 u. 755 [1898].
 14) Stavenhagen, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 3064 [1899].
 15) Neumann u. Richter, Ztschr. Elektrochem. 30,
 474 [1924].
 16) Franz. Pat. 339 234.
 17) Weiss u. Martin, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 65,
 279 [1910].
 18) Amer. Pat. 973 336.
 19) D. R. P. 432 517.
 20) van Liempt, Ztschr. Elektrochem. 31, 249 [1925].
 21) D. R. P. 432 518.
 22) Pirani u. Alterthum, Ztschr. Elektrochem. 29,
 5 [1923]. Henning u. Heuse, Ztschr. Physik 16, 63 [1923].
 23) D. R. P. 416 852.
 24) Grube u. Schneider, Ztschr. anorgan. allg. Chem.
 168, 17 [1927].
 25) Fehse, Elektrische Öfen mit Heizkörpern aus
 Wolfram, Braunschweig 1928.
 26) Härden, Chem. metallurg. Engin. 33, 543 [1926].
 27) Engl. Pat. 594 384.
 28) Fink, Ztschr. angew. Chem. 25, 2462 [1912].
 29) D. R. P. 248 082.
 30) Muthmann u. Fraunberger, Sitzungsber. Bayr.
 Akad. Wiss. 201, 1904.
 31) Langmuir, Gen. Electr. Rev. 29, 153 [1926]. Weimann u. Langmuir, ebenda 29, 160 [1926].

- 32) Jeffries, Chem. metallurg. Engin. **106**, 239, 269 u. 300 [1918].
 32a) Engl. Pat. 237 898, 237 901 u. a.
 33) D. R. P. 259 996, 254 934; Engl. Pat. 1161, 1912.
 34) Sabatier, Chem.-Ztg. **50**, 802 [1926].
 35) Gue rtler, Ztschr. techn. Physik **1**, 176 [1920].
 36) Metallbörse **16**, 1256 [1926].
 37) Inouye, Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. **4**, 43 [1919].
 38) Engl. Pat. 198 329.
 39) D. R. P. 299 052.
 40) D. R. P. 436 876.
 41) Polster, Techn. Rundschau **38**, 287 [1915].
 42) Irmann, Metall u. Erz **12**, 358 [1915].
 43) Vogel, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **116**, 231 [1921].
 44) Becker u. Ebert, Ztschr. Physik **16**, 165 [1923].
 45) Irmann, Metall u. Erz **14**, 21 [1917].
 46) Rumschötter, Metall u. Erz **12**, 45 [1915].
 47) Escard, Ind. chimique **6**, 323 [1919].
 48) Parr, Chem.-Ztg. **36**, 1214 [1912].
 49) Rohn, Ztschr. Metallkunde **18**, 387 [1926].
 50) Rev. Métallurgie **20**, 28 [1923]; Metallbörse **13**, 2096 [1923].
 51) Engl. Pat. 155 739.
 52) D. R. P. 248 698.
 53) Honda u. Matsushita sowie Honda u. Murakami, Science Reports Tōhoku Imp. Univ. **6**, 53 [1917]; **7**, 235 [1918]; **8**, 89 [1919].
 54) Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke **23**, 1043 [1919].
 55) Schneider, Stahl u. Eisen **40**, 501 [1920].
 56) Evershed, Journ. Inst. Electr. Eng. **63**, 822 [1925].
 57) Saito, Science Reports Tōhoku Imp. Univ. **6**, 285 [1918].
 58) Honda u. Saito, Physical Rev. **16**, 495 [1920].
 59) Maurer u. Schilling, Stahl u. Eisen **45**, 1152 [1925].
 60) Bain u. Jeffries, Iron Age **1923**, 805.
 61) French, Chem. metallurg. Engin. **33**, 591 [1926].
 62) Amer. Pat. 1 057 473 u. 1 057 828.
 63) Schulz, Ztschr. Metallkunde **16**, 337 [1924].
 64) Lösee, Ref. Metallbörse **15**, 2863 [1925].
 65) D. R. P. 286 184 u. 295 726.
 66) Drescher, Ztschr. Metallkunde **16**, 382 [1924].
 66a) Machinery **32**, 687 [1926]; Ref. Ztschr. Metallkunde **19**, 76 [1927].
 67) Pirani u. Schröter, Ztschr. Metallkunde **16**, 132 [1924].
 68) Schulz, Jenge u. Bauerfeld, ebenda **18**, 155 [1926].
 69) Merz u. Schulz, Glückauf **62**, 1684 [1926].
 70) D. R. P. 427 074.
 71) Amer. Pat. 1 569 996.
 72) Franz. Pat. 609 734.
 73) D. R. P. 310 041 u. 401 600.
 74) Drescher, Siemensjahrbuch 1927, S. 433.
 75) D. R. P. 289 066, 292 583 u. 295 656.
 76) D. R. P. 420 689 u. 434 527.
 77) Skroupy, Ztschr. Elektrochem. **33**, 487 [1927].
 78) Vgl. Weissenberg, Metallwirtschaft **7**, 1031 [1928].
 79) Gordon u. Spring, Ind. Engin. Chem. **16**, 544 [1924].
 80) Amer. Pat. 1 602 593/4. 81) Amer. Pat. 1 648 150.
 82) Frankenburger, Ztschr. angew. Chem. **42**, 29 [1929].
 83) Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. **1915**, 1139.
 84) Ruff u. Riebeth, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **173**, 373 [1928]. 85) Engl. Pat. 295 317.

Analytisch-technische Untersuchungen.

Beitrag zur quantitativen Sulfatbestimmung in Fluoriden, insbesondere in Kryolithen.

Von Dr. H. GINSBERG, Lautawerk, z. T. in Gemeinschaft mit stud. chem. G. HOLDER.

(Eingeg. 11. Januar 1929.)

Die Fluoridsalze verbrauchenden Industrien haben ein besonderes Interesse an einer schnellen und genauen Bestimmung des Schwefelgehaltes dieser Verbindungen. Für die Emailleindustrie spielt im Hinblick auf die Herstellung von Glasuren schon ein geringer Sulfatgehalt im Kryolith eine ausschlaggebende Rolle. Auch für die Aluminiumindustrie ist die Schwefelbestimmung in künstlichen, als Schmelzmittel wichtigen Kryolithen von Bedeutung. Nun aber ist die quantitative Sulfatbestimmung nach den üblichen Methoden ohne weiteres nicht durchführbar. In der Literatur befinden sich einige Angaben zur Bestimmung von Sulfaten neben Fluoriden. Sie berücksichtigen aber zu wenig die hier speziell interessierenden Verhältnisse. So fehlt vielfach der rechte Vergleichsmaßstab für die anzuwendende Methode. Daher erschien es uns zweckmäßig, die am aussichtsreichsten erscheinenden Vorschläge zur quantitativen Trennung von Sulfaten und Fluoriden kritisch zu prüfen.

Wenn man versucht, Flußsäure und Schwefelsäure nach den bekannten Methoden als Calciumfluorid bzw. Bariumsulfat zu fällen, so bestehen die Schwierigkeiten einer quantitativen Trennung der beiden Säuren einerseits in der Schwerlöslichkeit des Calciumsulfats, andererseits in der des Bariumfluorids. Bei Gegenwart von Aluminiumfluoriden kommt als weitere Komplikation hinzu, daß sich Aluminium unter diesen Verhältnissen nur schwer abscheiden läßt. Man muß in der Kälte teils als Fluorid fällen, das immer leicht durchs Filter geht, und außerdem bleiben auch stets geringe Mengen Aluminiumfluorid in Lösung. Der Bariumsulfatniederschlag wird so mehr oder weniger tonerdehaltig und die Bestimmung unsicher.

So interessiert uns hier zweierlei:

1. allgemein: Wie lassen sich die Sulfate neben viel Fluoriden bestimmen?

2. insonderheit: Wie bestimmt man am schnellsten und genauesten den Sulfatgehalt von in Aluminiumfluorid enthaltenden Salzen bzw. Salzschmelzen.

I. Es liegt nahe, zunächst zu versuchen, den Sulfatgehalt des Kryoliths im Sodaauszug zu bestimmen. Diese Methode findet auch tatsächlich in verschiedenen Laboratorien Anwendung. Wir haben daher sie zuerst nachgeprüft. Dabei stießen wir schon auf die Schwierigkeit, Tonerdehydrat in Gegenwart von Flußsäure quantitativ abzuscheiden, und mußten infolgedessen den Arbeitsgang entsprechend erweitern.

3 g Kryolith werden mit 200 ccm 10%iger Sodalösung eine halbe Stunde gekocht, filtriert, angesäuert, dazu wird 1 g staubförmige, schwefelfreie Kieselsäure (Merck) gefügt, dreimal mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure eingedampft, Gesamtkieselsäure abfiltriert, mit Ammoniak gefällt, der NH₃-Niederschlag noch einmal umgefällt, das Filtrat schließlich vorschriftsmäßig verdünnt und das Sulfat mit Bariumchlorid wie üblich gefällt.

Man sieht, daß die an sich einfache Methode schon recht langwierig geworden ist.

Wir fanden nach dieser Vorschrift folgende Werte:

Tabelle 1.

Künstliche Kryolithen verschiedener Herkunft.

| g BaSO ₄ | g SO ₃ | % SO ₃ | a) | | | b) | | |
|---------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| | | | g BaSO ₄ | g SO ₃ | % SO ₃ | g BaSO ₄ | g SO ₃ | % SO ₃ |
| 0,1402 | 0,0480 | 1,60 | | | | 0,1843 | 0,0633 | 2,11 |
| 0,1468 | 0,0504 | 1,68 | | | | 0,1845 | 0,0633 | 2,11 |
| 0,1399 | 0,0480 | 1,60 | | | | | | |