

Metallographische Untersuchung über das System, Wolfram und Blei.

VON

Suekichi Inouye,

(Eingegangen am 5. Juni 1919.)

Von Stavenhagen und Schuchard,¹ und noch anderen Forschern ist behauptet worden, dass die Verbindungen WPb und WPb₂ schon durch verschiedene Methoden dargestellt worden sind. Weil das Wolfram erst bei über 3000° schmilzt, ist es schwer zu entscheiden, ob das Wolfram im geschmolzenen Zustande oder in der Nähe vom Schmelzpunkte das Blei entweder in Lösung oder in Verbindung fest halten könne. In dem Gebiete meines Verfahrens, wo die Temperatur der Reaktion sich unter dem Siedepunkte des Bleis und die Konzentration sich nur bis auf 27.5% beschränkte, bemerkte ich kein Zeichen von Bildung der Verbindung zwischen den beiden Komponenten. Mit den Methoden, welche die oben erwähnten Forscher für sich benutzten, bleibt es daher noch sehr fraglich, ob die beiden Metalle mit einander ruhig zur Verbindung kommen konnten. Tatsächlich besteht der Regulus, den wir nach dem Schmelzen bekommen, nur aus dem Gemische der beiden Komponenten, wie man später noch ein Näheres darüber hören wird.

Materiale.

Das von mir benutzte Wolfram wurde aus dem Wolframit in der folgenden Weise dargestellt.

Aus der wässrigen Lösung des mit Natriumkarbonat geschmolzenen Erzes wurde Wolframtrioxyd WO₃ durch Salzsäure gefällt.

¹ Ber. D. chem. Ges. **35**, 909 (1902).

Das Oxyd wurde mit Wasser salzsäurefrei gewaschen, indem nach dem Ende durch Zusatz von einigen Tröpfchen von Ammoniumnitrat das Kolloidwerden des Niederschlags vermieden wurde. Das Oxyd wurde dann nochmals oft in Natriumkarbonat und zuletzt in Ammoniumkarbonat gelöst und wiederum gefällt. Sonach konnte man das Oxyd vollkommen von dem beigemischten Eisenoxyd befreien.

Das Oxyd wurde dann im elektrischen Ofen unter einem Wasserstoffstrom bei 1200° zum metallischen Pulver reduziert. Es zeigte sich 99.93% rein.

Das Blei wurde von Kahlbaum bezogen, und war ohne Weiteres rein genug.

Thermische Analyse.

Die Mengen der beiden Komponenten wurden bei allen Versuchen im genötigten prozentigen Verhältnisse so genommen, dass sie nach dem Schmelzen stets den Raum von ca. 2c.c. ausfüllen würden. Die Schmelzung geschah im Porzellanrohre unter einem Wasserstoffstrom bei der Temperatur von 1300° mittels eines elektrischen Widerstandsofens. Erst bei so hoher Temperatur ging das Wolfram bis auf fast 30% in Lösung im geschmolzenen Blei, und bei der Abkühlung der Schmelze schied es sich primär aus, während der Rest der Schmelze sich zum Eutektikum erstarrte. Dass der Siedepunkt des Bleis bei 1470° liegt, zwang mich, die weitere Untersuchung bei höheren Temperaturen aufzugeben, und infolge dessen konnte ich die Löslichkeitskurve des Wolframs nicht mehr genau verfolgen.

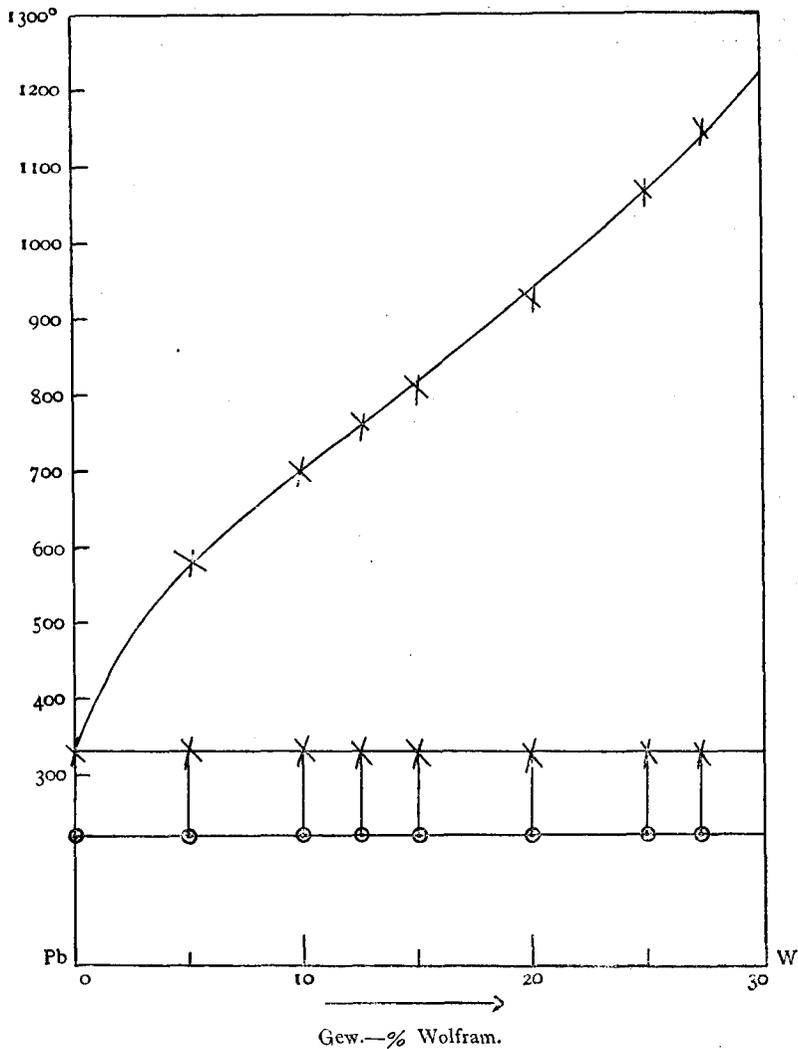
Die Resultate der Bestimmung sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt, und auf Grund deren wurde das Zustandsdiagramm, Fig. I entworfen.

TABELLE I.

Wolfram in Gew.—%	Temperatur der primären Kristallis. in $^{\circ}\text{C}$	Eutektische Kristallisation	
		Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	Zeitdauer in Sek.
0	Schmelzp. d. Bleis: 329° ; Zeitdauer: 44 Sek.		
5	580	331.5	44
10	700	329.5	44
12.5	760	328.0	44
15	810	327.5	45
20	920	328.0	43
25	1065	328.5	44
27.5	1150	325.5	44

Zustandsdiagramm des Systems W-Pb.

FIG 1.



Bei den Konzentrationen unter 5% W war die Messung der Temperaturen der primären Kristallisation wegen der zu kleinen Wärmetönung nicht möglich. Trotzdem kann man vielleicht ruhig sagen, dass das Blei sogar mit einer kleinen Menge des Wolframs keinen Mischkristall bildet, weil die eutektische Horizontale, die beim

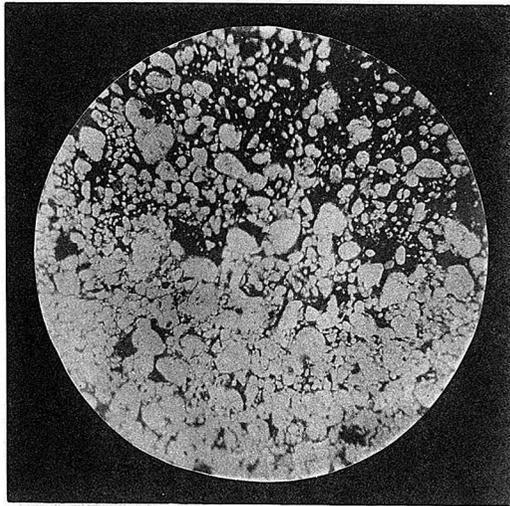
Schmelzpunkt des Bleis (328.4° im Mittel) liegt, sich notwendig bis zur Konzentration von Blei erstrecken muss.

Das Lichtbild, Taf. I, entspricht der Struktur des Regulus mit 20% W. Man sieht dort, dass die primär ausgeschiedenen Kristalle des Wolframs meistens nach dem Boden gesunken sind.

Zusammenfassung.

1. Bei Temperaturen so hoch wie 1300° löst das Blei das Wolfram bis auf 30%.
2. Aus der Schmelze scheidet sich das Wolfram primär aus, und der Rest erstarrt zum Eutektikum, welches praktisch nicht anders als Blei ist.
3. Kein Zeichen der Bildung irgend einer Verbindung bei der Bleiseite; wahrscheinlich auch nicht bei der Wolframseite wegen des niederen Siedepunktes des Bleis.

Zum Schluss spreche ich Herrn Prof. Dr. M. Chikashige für seine freundliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank aus.



Regulus mit 20% W: geätzt mit verd. HNO_3 .
250 fache Verg.