

# Zeitschrift für angewandte Chemie und Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 87.

18. September 1912.

## Über die Darstellung streckbaren Wolframs (Herstellung von reinem Wolfram, Schmelzpunkt und anderes).

Aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Danzig.

Von OTTO RUFF.

(Eingeg. 17. 6. 1912.)

Es ist eine ganz gewaltige wirtschaftliche Umwälzung, welche die Einführung des streckbaren Wolframfadens in die Industrie der elektrischen Glühlampen veranlaßt hat. Jeder, der einmal mit Metallfadenlampen zu tun hatte, weiß, wie äußerst zerbrechlich bis dahin die Wolframfäden (Osramfäden usw.) im Gegensatz zu den Tantalfäden waren, und kann danach die Tragweite des Erfolges bemessen, der darin liegt, daß man jetzt Drähte aus Wolfram fertigt, deren federnde Biegsamkeit selbst noch bei der Temperatur des glühenden Fadens sich mit derjenigen kalten Stahldrahtes messen kann. Aber zu erkennen, wie viel Aufwand an Scharfsinn und Arbeit nötig war, um diesen Fortschritt zu erzielen, ist doch nur dem Eingeweihten möglich; denn der hohe Schmelzpunkt des Wolframs, seine Sprödigkeit in unbearbeitetem Zustande und die Leichtigkeit, mit der es sich verunreinigt, waren Schwierigkeiten, deren Überwindung nur nach Ausarbeitung einer Reihe neuer Arbeitsmethoden und Apparate möglich wurde.

Einen sichtbaren Maßstab für die Größe des Erfolges bildete jüngst die Menge der Besucher, welche sich in der Haus- und Wohnungsbauausstellung von Bedarfartikeln für den städtischen Haussitz zu Berlin vor dem Stande der Auergesellschaft drängte. Dasselbe wurde die außerordentliche Haltbarkeit der jetzigen Osramlampen durch eine einfache Vorrichtung (Fig. 1) den Beschauern überzeugend nachgewiesen.

Die Vorrichtung bestand darin, daß vier brennende Osramlampen durch ein Traggestell mit dem Stiele eines wagerecht gelagerten Hammers verbunden waren. Der Kopf des Hammers glitt über ein sich langsam drehendes Sperrad (etwa 3 Umdrehungen pro Minute), welches mit 10 ungleichen Zähnen von 5—50 mm Höhe versehen war. Der Hammer fiel somit in jeder Minute etwa 30mal aus einer Höhe von 5—50 mm wieder auf das Sperrad zurück. Die glühenden Drähte der brennenden

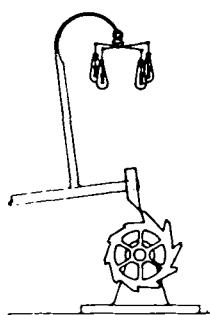


Fig. 1.

eines wagerecht gelagerten Hammers verbunden waren. Der Kopf des Hammers glitt über ein sich langsam drehendes Sperrad (etwa 3 Umdrehungen pro Minute), welches mit 10 ungleichen Zähnen von 5—50 mm Höhe versehen war. Der Hammer fiel somit in jeder Minute etwa 30mal aus einer Höhe von 5—50 mm wieder auf das Sperrad zurück. Die glühenden Drähte der brennenden

Lampen hielten den kräftigen Stößen anstandslos stand.

Man begreift, daß angesichts solcher Verbesserungen der Bestand an Lampen älteren Datums ziemlich entwertet worden ist, und daß sich solche nur noch an den nicht Eingeweihten werden absetzen lassen.

Aber nicht nur für die Glühlampenindustrie hat sich das streckbare Wolfram als wertvoll erwiesen; es scheint, als ob seine wertvollen Eigenschaften ihm, ebenso wie dem in gleicher Weise gewinnbaren streckbaren Molybdän noch mancherlei andere Verwendungsgebiete öffneten. So sind z. B. im Forschungslaboratorium der General Electric Co., Schenectady, N. Y., die auf diesem Gebiete die ersten entscheidenden Erfolge zu verzeichnen hatte, elektrische Widerstandsöfen im Gebrauch, die mit Wolfram- bzw. Molybdändraht bzw. -folie umwunden sind<sup>1)</sup>, und schon erscheint auch die Möglichkeit der Fabrikation gezogener Wolframröhren erwiesen, obgleich die Fabrikationsmethoden hierfür zurzeit noch kaum entwickelt sind.

Wenn wir es unternehmen, über die Herstellung des streckbaren Wolframs bzw. Wolframfadens zu berichten, so sei von vornherein betont, daß es uns natürlich nicht möglich ist, über die im Fabrikationsweg wirklich benutzten Verfahren weiteres anzugeben, als was auch schon in den Patentschriften der Öffentlichkeit mitgeteilt worden ist<sup>2)</sup>. Aber einmal ist dies an sich schon interessant genug; dann aber kommt noch hinzu, daß wir Gelegenheit hatten, uns mit der Herstellung des streckbaren Metalles auch selbst zu befassen, wobei wir natürlich mancherlei eigene Erfahrungen von wissenschaftlichem und technischem Interesse zu gewinnen vermochten. Nur soweit uns diese letzteren ein unabkömmliges Urteil ermöglichen, werden wir im folgenden die in den Patentanmeldungen und -schriften beschriebenen Verfahren berücksichtigen.

<sup>1)</sup> Winne und Dantsizen, diese Z. 25, 1076 (1912).

<sup>2)</sup> Die wichtigsten diesbezüglichen Patentschriften sind die englischen der General Electric Co., Schenectady, N. Y. 23499 (1909) und 8031 (1910) sowie die entsprechende deutsche Anmeldung der A. E.-G., Kl. 21f., A. 19 519, in welchen die Verfahren zur Herstellung von streckbarem Wolfram mit überraschender Klarheit und Zuverlässigkeit beschrieben sind. Auf die älteren diesbezüglichen Patentschriften, vor allem die deutschen von Siemens & Halske, Kl. 21f. 169 928 (1904), 233 843 (1909) und 233 885 (1907), sowie die englischen 21 513, 23 334 (1908), 3174 (1907) und 16 530 (1907), welche als Vorläufer der erstgenannten englischen betrachtet werden können, soll hier nicht besonders eingegangen werden, um unsere Ausführungen nicht zu ausführlich zu gestalten; manches diesbezügliche findet sich auch schon in der Dissertation von Anton Stimmelmayr, München 1909.

## Allgemeines.

Das kompakte reine Wolfram ist, geschmolzen oder gesintert, ein überaus sprödes Metall, von mehr oder minder grob krystalliner Beschaffenheit. Es läßt sich aber bei Glühhitze durch Hämmern, Walzen oder Ziehen bearbeiten und wird dadurch allmählich streckbar; es kann dann auch bei gewöhnlicher Temperatur gebogen, gewalzt, gezogen oder sonstwie weiter verarbeitet werden, ohne zu brechen. Wenn wir uns der von Tammann<sup>3)</sup> für das Verhalten anderer Metalle unter ähnlichen Bedingungen eingeführten Ausdrucksweise bedienen dürfen, finden die Beobachtungen an Wolfram etwa in der folgenden Form ihre beste Erklärung:

Die einzelnen Krystallite des dichten Wolframmetalles (geschmolzen oder gesintert) lassen sich durch vorsichtige einseitige Bearbeitung bei Rotglut allmählich zerteilen und unter Bildung einer entsprechenden Anzahl von Gleitflächen umorientieren, ohne dabei ihren Zusammenhalt in sich so weit zu verlieren, daß sie auseinander brechen. Beim Hämmern und Ziehen des Metalles erhält man deshalb den Eindruck, als ob sich die einzelnen Krystallite als Ganzes senkrecht zur Bearbeitungsfläche in die Länge strecken ließen. Durch diese Zerteilung der Krystallite, Ausbildung von Gleitflächen und Umorientierung wird das Metall elastisch, und zwar in um so höherem Grade, je stärker es durch die Bearbeitung zuvor zu einem Draht oder Faden gestreckt worden ist. Der überaus hohe Schmelzpunkt des Metalles bringt es dann mit sich, daß ein solcher elastischer Faden in der Glühlampe während mehrerer 100 Stunden auf über 2200° erhitzt werden kann, ehe er sich unter Rückbildung der früheren Krystallitenstruktur allmählich so weit zurückorientiert hat, daß er seine Elastizität wieder verliert; der Faden verliert aber seine Elastizität um so schneller, auf je höherer Temperatur er gehalten wird, und je unreiner das ihm zugrunde liegende Metall ist.

Der Zusammenhalt der verschiedenen Krystallite untereinander bleibt demjenigen der einzelnen Krystallite in sich gegenüber während der Bearbeitung immer verhältnismäßig klein, so daß die eigentümlich große Elastizität und Bruchfestigkeit des streckbaren Wolframs erst bei verhältnismäßig dünnen Drähten bemerkbar wird, während die dickeren Stäbe, aus denen sie gezogen wurden, noch kaum elastisch sind und beim Fall auf Stein oder Eisen oder beim Schlag mit dem Hammer leicht brechen; nur diejenigen Krystallite behalten während der Bearbeitung einen wirklich befriedigenden Zusammenhalt, deren tadellose Verbindung schon vor der Bearbeitung durch starke Sinterung gesichert war.

Der fertige Wolframdraht besteht dementsprechend aus einem Geflecht überaus dünner, fadenförmig gestreckter Krystallkonglomerate, hervorgegangen aus den ursprünglichen Krystalliten. Bei sehr gutem Draht macht sich diese eigentümliche Struktur kaum geltend, wohl aber kann man sie an dem merkwürdigen Verhalten gewisser — wohl ungenügend gesinterter — Wolframfäden er-

kennen, die, im Wechselstrom erhitzt, „Pferdeschwanzstruktur“ annehmen, wie sich die Auergesellschaft ausdrückt, also gewissermaßen in ihre Einzelkrystallite wieder zerfallen<sup>4)</sup>.

Je dichter, gleichmäßiger und kleinkrystalliner das zur Verarbeitung kommende Metall ist, um so besser scheint der daraus gefertigte Draht zu sein. Sehr gut würde sich deshalb das geschmolzene und abgeschreckte Metall zur Verarbeitung auf Draht eignen; aber die Schwierigkeiten, es als solches in einer der weiteren technischen Verarbeitung zugänglichen gestreckten Form herzustellen, sind zurzeit zu groß. Die kleinen Wolframkugeln, welche man gelegentlich beim Sintern der gepreßten Wolframstäbe erhält, wenn diese infolge zu hoher Stromdichte unter Lichtbogenbildung durchbrennen, liefern hierfür den besten Beweis; sie lassen sich bei Rotglut ganz ausgezeichnet hämmern. Dem Gießen des Metalles zu Stäben steht aber einmal dessen hoher Schmelzpunkt (über ca. 2900° C) und dann auch dessen überaus rasche Kohlung in Kohlegefäßen entgegen; denn Kohle ist das zurzeit einzige, hinreichend feuerfeste Material, aus dem sich geeignete Formen für die Stäbe herstellen lassen könnten. So bleibt nichts übrig, als die Herstellung des streckbaren Drahtes mit derjenigen möglichst stark gesinterten, aus pulverförmigem Metall hergestellter Stäbe zu beginnen, die entweder nach einem der Pasteverfahren oder einem der Amalgaverfahren oder durch einfaches Pressen gewonnen werden können. Nur bezüglich des letzteren der drei genannten Verfahren stehen uns eigene Erfahrungen zur Verfügung.

Die wichtigsten Voraussetzungen für die Umwandlung spröden Wolframs in streckbares sind im übrigen etwa die folgenden:

Das Metall muß frei sein von Oxyd; es ist dies eine Bedingung, die für ziehbare Eisen gleichfalls gilt.

Sein Gehalt an Kohlenstoff darf einen kleinen, vielleicht 0,1% betragenden Gehalt an Kohlenstoff (= ca. 3% W<sub>2</sub>C) nicht wesentlich überschreiten; auch diese Einschränkung finden wir in nur quantitativ anderen Verhältnissen beim ziehbaren Eisen wieder.

Das Metall muß völlig frei sein von Eisen und Nickel, die in den fertigen Lampen die Bildung schwarzer Beschläge veranlassen würden, und frei oder wenigstens fast frei von metalloidischen Verunreinigungen, wie Schwefel, Phosphor, Arsen, Antimon, wohl auch Selen und Tellur<sup>5)</sup>.

Das Metall muß vor der Bearbeitung möglichst dicht sein, d. h. zusammengeschmolzen oder stark, bis fast zum Schmelzen, gesintert:

Die mechanische Bearbeitung selbst muß vorsichtig und sehr allmählich geschehen.

Luftzutritt ist während der Bearbeitung möglichst fernzuhalten.

Die Herstellung der Wolframfäden vollzieht sich dementsprechend in etwa folgenden sechs Arbeitsabschnitten:

<sup>4)</sup> Belg. Patent 236 889 (1910).

<sup>5)</sup> Nach einer Patentanmeldung Kl. 21f., Sch. 35 341 von Schawab, Berlin, soll freilich gerade ein geringer Gehalt an Metalloiden, wie Phosphor, eine Zerfasierung des Fadens verhindern (s. u.).

1. Die Herstellung eines geeigneten, hinreichend reinen Metallpulvers.
2. Das Pressen solchen Metallpulvers zu Stäben<sup>6)</sup>.
3. Das Härtzen der gepreßten Stäbe.
4. Das Sintern der Stäbe.
5. Die Bearbeitung der Stäbe durch Hämmer oder Walzen.
6. Das Ziehen der bearbeiteten Stäbe zu Drähten.

1. Die Herstellung eines geeigneten, hinreichend reinen Metallpulvers setzt den Besitz eines entsprechenden Trioxyds voraus.

Für die Herstellung reiner Wolframsäure sind mehrfach Vorschriften gegeben worden. Gewöhnlich verfährt man in der Weise, daß man die rohe Wolframsäure in Ammoniak löst und aus solcher Lösung durch Eingießen in Salzsäure wieder fällt. Hierbei fallen freilich mit: die Phosphorsäure als komplexes Ammoniumphosphorwolframat, die Arsen- und Antimonsäure wohl in ähnlicher Verbindungsform und auch etwas Kiesel säure.

Frei von all diesen Verunreinigungen und in etwas einfacherer Weise erhalten wir das Trioxyd in der Weise, daß

wir die rohe Wolframsäure erst zu Di oxyd reduzieren, dieses im Chlorstrom als Oxydchlorid verflüchtigen, welches letzteres wir dann durch Eintragen in Salzsäure unter Abscheidung von völlig reiner Wolframsäure zer setzen; die Kiesel säure und Phosphorsäure bleiben bei der Chlorierung im nicht flüchtigen Rückstand. Eisen, Spuren von Arsen und Antimon gehen bei der hydrolytischen Zersetzung des Dichlorids in Lösung. Eine so gereinigte Säure liefert bei der Reduktion ein außerordentlich reines, an der Luft völlig geruchlos verbrennendes Metall, während das Wolframmetall des Handels an der Luft gewöhnlich mit starkem Geruch nach Arsen bzw. Phosphorwasserstoff verbrennt.

Im einzelnen verfahren wir wie folgt: Die im Handel erhältliche Paste von roher Wolframsäure wird im Trockenschrank getrocknet und im Tiegel kurz geäugt — so weit, daß sie beim Erhitzen keine Salzsäuredämpfe mehr abgibt. Nun wird sie in Nickelschiffchen gefüllt, die in einem Eisen- oder noch besser Quarzrohr einem lebhaften, mit Wasser dampf, (um eine vollständige Reduktion zu Wolfram zu verhindern) bei Zimmertemperatur beladenen Wasserstoffstrom entgegengeführt und dabei gleichzeitig auf Rotglut, d. h. auf ca. 1000° erhitzen werden. Die Einrichtung ist die für solche

<sup>6)</sup> Bezüglich des eigentlichen Pastierens haben wir keine persönlichen Erfahrungen, doch zweifeln wir nicht an der Durchführbarkeit des in der engl. Patentschrift 23 499 geschilderten Verfahrens.

Zwecke übliche, ähnlich der in Fig. 2 skizzierten; die dort gezeichnete Waschflasche enthält jedoch Wasser, und das Kreuzstück am Ende des im Ofen liegenden Rohres fällt weg. Bei einer Länge der Schiffchen von ca. 14 cm und einer Weite und Höhe von ca. 1,2 cm kann man unter solchen Bedingungen etwa alle 10 Minuten ein neues Schiffchen mit etwa 30 g Wolframtrioxyd nachschieben bzw. am anderen Ende des Rohres ein Schiffchen dem Rohr entnehmen. Daß die Operation gut geglückt ist, erkennt man an der gleichmäßig braunen Farbe des Oxydes.

Dieses Wolframdioxyd wird nun der Chlorierung unterworfen. Sie geschieht in der in Fig. 2 gezeichneten Apparatur und wird in dem im Ofen liegenden Quarzglasrohr von 2 cm lichter Weite, dessen Ende in ein oben mit einem Asbeststopfen verschlossenes Kreuzstück ausläuft, wiederum kontinuierlich geleitet. Alle 10—15 Minuten wird ein Porzellschiffchen, beschickt mit Wolframdioxyd, am horizontalen Ende des Kreuzstückes eingeführt, während ein lebhafter Chlorstrom vom anderen Ende des rotglühenden Rohres herkommt. Die Wolframdi oxydchloriddämpfe vermischen sich mit etwas Wolframoxytetrachlorid gehen durch das vertikal nach unten führende Kreuzstück in die Saugflasche und verdichten sich daselbst zu einem gelben, teilweise

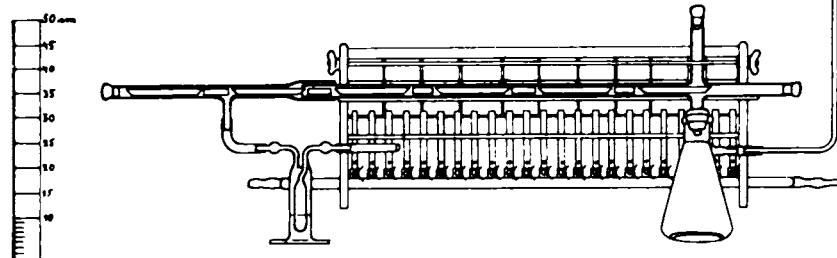


Fig. 2.

gelbbraunen Pulver. Damit sich in dem Kreuzstück möglichst wenig Dampf ansetzt, wird es durch besondere Brenner heiß gehalten und nur mit einem kurzen Ende in die Saugflasche eingeführt. Treten trotzdem Verstopfungen ein, so öffnet man den vertikal nach oben gehenden Teil des Stückes und macht das untere Rohr durch Stochern mit einem scharfkantigen Glasstab wieder frei. Jedes der 15 cm langen Schiffchen faßt etwa 20 g Dioxyd und wird von dem folgenden durch ein Porzellanröhrchen getrennt gehalten, damit die Schiffchen beim Vorwärtsschieben nicht übereinander gleiten.

Zum Eintragen des Oxychlorids in Salzsäure lassen sich die Mutterlaugen der vorhergehenden Operationen lange Zeit benutzen, ohne daß dadurch eine Veränderung der Qualität des Ausgangsmaterials zu beobachten wäre. Das Oxychlorid wird also in ca. 20%ige Salzsäure oder die Mutterlauge früherer Operationen eingetragen und mit seiner Mutterlauge auf dem Wasserbade erhitzt, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist. Die ausgeschiedene Säure wird auf einer großen Nutsche abfiltriert und mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis sie kolloidal abzulaufen beginnt.

Nach dem Trocknen im Trockenschrank wird

die noch salzsäurehaltige Säure im Tiegel zu Trioxyd verglüht; wir erhitzten sie während anderthalb Stunden auf etwa  $1200^{\circ}$ . Die Säure sintert hierbei auf etwa ein Drittel ihres Volumens zusammen und verliert etwa 9% an Gewicht. Nun wird sie gepulvert und durch ein Sieb von ca. 1000 Maschen pro Quadratzentimeter gesiebt.

**R e d u k t i o n d e s T r i o x y d s z u M e t a l l:** Die Dauer des Glühens des Trioxyds ist bis zu einem gewissen Grade für die Korngröße des Wolframpulvers maßgebend, das man daraus durch Reduktion im Wasserstoffstrom erhält. Das Pulver wird unter sonst gleichen Bedingungen um so größer, je schärfer vorher das Trioxyd erhitzt worden ist. Wesentlicher für die Korngröße des Metalls als dies Glühen sind jedoch die Bedingungen, unter denen die Reduktion selbst durchgeführt wird. Ihre Kenntnis ermöglicht die Herstellung eines Pulvers ganz beliebiger Korngröße. Je intensiver unter sonst gleichen Bedingungen die Hitze ist, in die das Trioxyd zwecks Reduktion im Wasserstoffstrom direkt eingebracht wird, um so stärker verdampft es dabei, und um so größer werden die einzelnen Wolframkrystalle. Wenn man Wolframtrioxyd, sei es noch so scharf geglüht, der Reduktion im Wasserstoffstrom bei einer nur mäßigen Temperatur z. B.  $1000^{\circ}$  unterwirft, dann wird man stets ein feineres, ev. selbst sehr feines, schwarzes Wolframpulver erzielen. Solch schwarzes Pulver enthält allerdings dann auch noch 1—2%, manchmal auch mehr Prozent Sauerstoff.

Die nachträgliche Vergrößerung der Metallteilchen hängt also aufs innigste mit der Intensität der Verdampfung des Trioxyds während der Reduktion zusammen und ist zweifellos durch eine besonders große Reduktionsgeschwindigkeit dieses Oxyds an den primär gebildeten, gewissermaßen als Reaktionskerne wirkenden Metallteilchen veranlaßt. Dieser Auffassung entspricht es, daß man die Höhe der Temperatur wenigstens bis zu einem gewissen Grade durch die Dauer des Erhitzens ersetzen kann; je niedriger die Temperatur während der Reduktion gehalten wird, um so geringer ist die Dampfkonzentration des Trioxyds im Rohr, und um so langsamer erfolgt die Vergrößerung des Metallkorns. Es braucht deshalb kaum noch besonders hervorgehoben zu werden, daß bei der Herstellung eines Metallpulvers bestimmter Korngröße die Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes, da sie ja den Zeitfaktor mitbestimmt, möglichst konstant gehalten werden muß.

Die Korngröße des Metallpulvers ist, solange es kein Oxyd enthält, im übrigen nur für dessen Pressung zu Stäben von Wichtigkeit; die Beschaffenheit des daraus erzeugten streckbaren Metalls erscheint davon ziemlich unabhängig. Für diese sind erst der Verlauf des Sinterungsprozesses und die Art der späteren mechanischen Bearbeitung von entscheidender Bedeutung.

Wir verfahren also so, daß wir in einem in einem 60 cm langen Heraeusofen befindlichen unglasierten Porzellanrohr<sup>7)</sup> von ca. 2 cm Weite, das auf etwa  $1250^{\circ}$  gehalten wird, unser Wolframtrioxyd in

Nickelschiffchen einführen, die das Rohr dem Wasserstoffstrom entgegen in kontinuierlichem Betrieb passieren, alle 10 Minuten ein neues etwa 15 cm langes, 1 cm hohes Schiffchen mit etwa 20 g Inhalt. Damit das heiße Porzellanrohr beim Einführen der Schiffchen nicht springt, befindet sich sein Ende noch innerhalb des Widerstandsofens, und jedes neue Schiffchen wird vor dem Einschieben in einem besonderen Rohrstück durch einen Gasbrenner auf Rotglut vorerhitzt. Der immer möglichst gleichmäßig gehaltene Wasserstoffstrom muß ziemlich lebhaft sein, damit die Nickelschiffchen durch den Trioxyddampf nicht oxydiert werden und dann an das Rohr ankleben.

Sofort nach dem Einschieben jedes neuen Schiffchens kommen aus dem Rohr dicke, teilweise blaugefärbte Dämpfe von Oxyd; doch hört die Erscheinung alsbald wieder auf, das Trioxyd geht rasch ins blaue Pentoxyd, braune Dioxyd und ein schwarzes weiteres Oxyd über, um schließlich am anderen Ende des Ofens als graues, sehr dichtes, schön kristallisiertes, etwas zusammengebackenes Metallpulver zu erscheinen.

## 2. Das Pressen des Metalls zu Stäben.

Da die Plastizität des Metalls nahezu gleich Null ist, erreicht man einen Zusammenhalt seines Pulvers durch einfaches Pressen erst bei Anwendung sehr hoher Drucke, etwa 5000 kg pro Quadratzentimeter. Der Zusammenhalt der Stäbe ist auch dann erst ein äußerst loser, so daß das Pressen unter allen Umständen viel Geschicklichkeit erfordert.

Eine geeignete hydraulische Presse mit der Matrize zeigt die beistehende Skizze (Fig. 3).

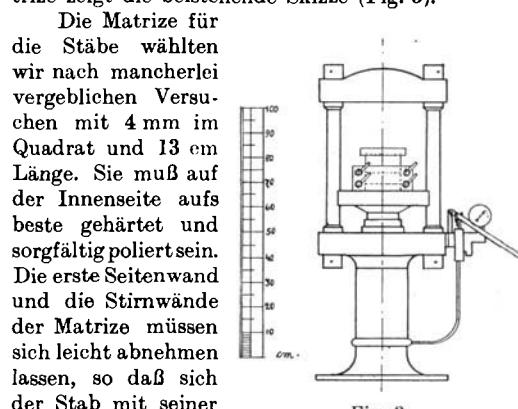


Fig. 3.

Die Matrize für die Stäbe wählten wir nach mancherlei vergeblichen Versuchen mit 4 mm im Quadrat und 13 cm Länge. Sie muß auf der Innenseite aufs beste gehärtet und sorgfältig poliert sein. Die erste Seitenwand und die Stirnwände der Matrize müssen sich leicht abnehmen lassen, so daß sich der Stab mit seiner Unterlage von ihr leicht abheben läßt. Der günstigste Druck für das Pressen ist durch Ausprobieren festzustellen und richtet sich nach der Korngröße des Wolframpulvers; dieses wird deshalb vorher gesiebt, wobei das größere Material in die Fabrikation zurückzugeben ist. Es ist klar, daß es die Aufgabe einer fabrikatorischen Herstellung von solchem Wolframpulver sein muß, den Bruchteil hierbei abfallenden Pulvers so klein, das Pulver selbst so gleichmäßig wie möglich zu gestalten. Bei zu feinem oder zu grobem Material blättern die gepreßten Stäbe nach dem Pressen wieder auseinander; feineres Pulver schließt leicht größere Mengen von Luft beim Pressen ein, welche nach der Entlastung die Stäbe wieder auseinander treibt, größeres bekommt durch das Pressen ungenügenden Zusammenhalt.

7) Ein Metallrohr gibt leicht zu Verunreinigung Veranlassung.

Man kann diesen Übelständen etwas begegnen, indem man das Pulver zuvor mit Ligroin oder noch besser Ammoniaklösung überschichtet, die darin enthaltene Luft durch Auspumpen im Vakuumsiccator entfernt und darauf die feuchten Wolframmassen verpreßt. Wenn das Pulver aber gleichmäßig fein genug ist, und die Matrize für die Stäbe in guter Verfassung, so ist all solches nicht nötig; selbst ein Schmieren der Matrize ist nicht erforderlich. Der Stab klebt im letzteren Fall nach dem Pressen nicht an den Wänden und kann mit dem Unterteil der Matrize aus der Presse herausgenommen werden. Um ihn vom Unterteil abzubringen, legt man auf ihn ein flaches, vollkommen ebenes Nickelschiffchen aus ziemlich starkem Blech, oder noch besser ein Kohleschiffchen, und läßt den Stab dann durch einfaches Seitwärtsneigen von der Unterlage weg in das Schiffchen gleiten.

### 3. Das Härtend der Stäbe.

Der Stab ist nun noch so brüchig, daß er auf unebener Unterlage oder bei unsanftem Anfassen sofort zerbricht. Nur die mit Ammoniaklösung hergestellten Stäbe sind etwas fester. Er muß, um weiter behandelt werden zu können, deshalb zunächst verdichtet werden; dies geschieht, indem man ihn im Laufe etwa einer Stunde im Wasserstoffstrom erst allmählich auf Rotglut, dann aber eben so lange auf eine unter allen Umständen etwas höhere Temperatur erhitzt, als vorher zur Herstellung des Pulvers verwendet worden war. Wir erhitzen die Stäbe im Porzellanrohr schließlich auf ca.  $1300^{\circ}$  im Heraeusofen, wobei wir wieder, wie oben, kontinuierlich arbeiten.

Eine Begründung für die hierbei eintretende Verfestigung der Stäbe zu geben, die bei längerem Erhitzen einen ganz erheblichen Betrag annehmen kann, ist nicht leicht; es erscheint uns aber nicht unmöglich, daß es Spuren Wasserdampf sind, die durch teilweise Oxydation, Bildung flüchtigen Oxyds und Wiederreduktion des letzteren eine Umkrystallisation des Metalls veranlassen, die notwendigerweise eine Verdichtung des Stabes zur Folge haben muß.

Zum Härtend kann man wieder Nickelschiffchen benutzen, die aus dem Ofen aber vorsichtig wieder herausgezogen werden müssen, sobald der Stab etwa  $1250^{\circ}$  erreicht hat, wenn sie nicht zusammenschmelzen sollen. Hat man bis hierher mit völlig reinem Wolframpulver gearbeitet, so erhält man Stäbe von so vollkommener Reinheit, daß deren ausreichende Sinterung nachher Schwierigkeiten macht (s. u.). Man gibt deshalb dem Wolframpulver schon vor der Pressung einen Zusatz von etwa 0,05% Kohlenstoff, z. B. in Form von Ruß, und kann nun bei der Härtung statt der Nickelschiffchen ruhig auch Kohleschiffchen gebrauchen, die im Rohr verbleiben können. Diese geben in strömendem Wasserstoff bei  $1300^{\circ}$  eine merkbar kaum kohlende Atmosphäre; und die geringen Mengen Kohlenwasserstoff, die sich an ihnen bilden, können angesichts der geringfügigen Kohlung der gepreßten Stäbe, welche sie bewirken, für die Sinterung der Stäbe nur von Vorteil sein.

### 4. Das Sintern der Stäbe

hat, wie schon oben ausgeführt worden ist, eine möglichst innige, lückenlose Verbindung der Wolf-

ramkristallchen im Stabe zum Zweck. Es beruht auf einer teilweisen Schmelzung bzw. Erweichung des Metalls, die vor allem die sperrigen Ecken und Kanten der einzelnen Krystalle ergreifen und beseitigen soll, und setzt deshalb eine Erhitzung mindestens bis zum Beginn des Schmelzens voraus. Bei völlig reinem Wolfram müßten im Vakuum der Beginn und das Ende des Schmelzens bei gleicher Temperatur liegen, und die Güte der Sinterung würde, selbst wenn sich diese Temperatur konstant halten ließe, zu einer befriedigend kaum zu lösenden Zeitfrage; da man in Praxi in einer Wasserstoffatmosphäre arbeitet und den Stab elektrothermisch erhitzt, hat man der sehr großen Strahlungsverluste an Wärme wegen mit einem starken Temperaturgefälle vom Innern des Stabes nach außen zu rechnen; dieses ist groß genug, daß man, selbst bei Verwendung reinsten Wolframs, bei vorsichtigem Erhitzen das Innere des Stabes teilweise schmelzen kann; es entsteht dann aber daselbst ein Hohlraum, dessen Bildung infolge abnormer Steigerung der Stromdichte an der Oberfläche alsbald auch das Durchbrennen dieser zur Folge hat; doch zeigt die durchgebrannte oder ev. gebrochene Stelle klar den geschilderten Vorgang. Berücksichtigt man dies und die Notwendigkeit, daß der Stab für die Weiterverarbeitung möglichst gleichmäßig gesintert sein muß, so erscheint für die Sinterung bei so hoher Temperatur ein Schmelzintervall von etwa  $150^{\circ}$  wohl als das mindest Nötige. Das Wolfram muß darum mit einem Fremdstoff so weit verunreinigt sein, daß die Temperatur des Beginns seines oberflächlichen Schmelzens von der des eigentlichen Schmelzens etwa um den genannten Betrag entfernt ist. Bezuglich der Natur und Menge dieses Fremdstoffs müssen aber mit Rücksicht auf die spätere Bearbeitung etwa die folgenden Bedingungen erfüllt werden; einmal, daß der Fremdstoff mit dem Wolfram eine möglichst homogene Lösung bilde, damit der Stab nicht etwa ähnlich dem sulfid- oder phosphidhaltigen Eisen nach dem Erkalten infolge seiner heterogenen Beschaffenheit zu brüchig werde (das Eisensulfid und -phosphid lagern sich als leichter schnelzende und im Eisen kaum lösliche Bestandteile zwischen die einzelnen Krystallite des Eisens, deren Zusammenhang störend), und das anderemal, daß er den Schmelzpunkt nicht gar zu weit erniedrigt; anderenfalls könnte der fertige Draht in den Glühlampen nicht hoch genug beansprucht werden; er würde unter gleichzeitiger Rückorientierung seines Gefüges brüchig und zwar um so leichter, je geringer der Abstand der Temperatur seiner beginnenden Sinterung von der Temperatur ist, auf die er erhitzt wurde. Inwieweit diesen Bedingungen andere metalloidische Verunreinigungen als Kohlenstoff, vor allem der Phosphor (s. o.) zu entsprechen vermögen, ist a priori zurzeit nicht anzugeben; wir hoffen, dies gelegentlich durch eine kombiniert metallographische Untersuchung feststellen zu können; zweifellos entsprechen diesen Bedingungen aber viele Metalle wie z. B. Eisen und Nickel, und auch Calcium.

Während die ersteren beim Sintern der Wolframstäbe zum größeren Teile im Metall bleiben und die Lampen schwärzen (s. oben), wird hierbei das letztere wohl zum größten Teil verflüchtigt. — (Nach der Patentschrift der Auer-

gesellschaft soll dem Wolfram pulver vor dem Pressen Calciumoxyd zugesetzt werden, um die Bildung der „Pferdeschwanzstruktur“ der Fäden zu unterdrücken, und dies Calciumoxyd soll noch im fertigen Draht als solches zugegen sein, da es durch Wasserstoff während der Herstellung der Drähte nicht zu Metall reduziert würde; es ist dies kaum richtig; denn das Calciumoxyd wird in Gegenwart von Wolfram durch den Wasserstoff schon gegen  $2000^{\circ}$  reduziert und bildet hierbei wahrscheinlich ein Wolframid, dessen Calcium dann bei der Sinterung mehr oder minder vollständig wieder verdampfen dürfte.)

Unmöglich wäre es nicht, daß auch schon der Wasserstoff, in dem der Stab erhitzt wird, merkbar schmelzpunktserniedrigend wirkt: Sicher steht jedoch fest, daß ein geringer Carbidgehalt der Sinterung günstig ist. In Anbetracht des hohen Atomgewichts des Wolframs und des noch größeren Molekulargewichts seines Carbids genügen schon Spuren von Kohlenstoff, um eine hinreichende Schmelzpunktserniedrigung herbeizuführen. Nimmt man als Formel des Carbids  $W_2C$  und als ungefähre Schmelzwärme des Wolframs 50 cal, so läßt sich berechnen, daß ein Gehalt von 0,1% Kohlenstoff den Schmelzpunkt der ganzen Masse schon um ca.  $31^{\circ}$  erniedrigt wird<sup>8)</sup>; da für das Sintern nur das Schmelzen eines Bruchteils der Krystalle in Frage kommt, so ist leicht einzusehen, daß auch schon ein Bruchteil dieses Kohlenstoffgehaltes genügen wird, die gewünschte Wirkung herbeizuführen.

Hier müssen im Hinblick auf unsere frühere Diskussion mit Herrn von Wartenberg<sup>9)</sup> einige Worte über den Schmelzpunkt des Wolframs eingeschoben werden.

Wir hatten früher auf Grund unserer Versuche im Kohlerohr-Vakuumofen die Ansicht vertreten, daß der Schmelzpunkt des Wolframs bei ungefähr  $2650^{\circ}$  ( $C_2 = 14\ 600$ ) liege, während Herr von Wartenberg etwa  $2900^{\circ}$  angegeben hatte. Unsere Annahme hat sich im Verlauf dieser Arbeit als irrig erwiesen, und es unterliegt keinem Zweifel, daß die kohlende Atmosphäre des von uns benutzten Ofens ausreichte, den Schmelzpunkt ganz wesentlich weiter herabzusetzen, als wir dies ursprünglich angenommen hatten.

Indem wir jetzt die Wolframstäbe durch den elektrischen Strom direkt erhitzten, bis sie schmolzen, konnten wir an deren Oberfläche in unserem mit Graphit gefüllten Ofen (s. u.) Temperaturen bis zu  $2730^{\circ}$ , in einem Ofen mit blankem Metallmantel bis zu  $2940^{\circ}$  ( $C_2 = 14\ 600$ ) ablesen, ehe das Schmelzen eintrat; wohl aber geschah dies alsbald nachher.

Da wir hierbei, besonders im ersten Fall, noch miterheblichen Strahlungsverlusten zu rechnen hatten (die Temperatur der Oberfläche der Stäbe ist niedriger als die im Innern; auch beziehen sich die Ablesungen nur auf die direkten, lediglich um die Lichtabsorption des Beobachtungsfensters korrigierten Zahlen und sind vor allem durch die schwarze Ausfütterung des erst er-

wähnten Ofens erniedrigt), so dürfte der wahre Schmelzpunkt des Wolframs noch wesentlich höher liegen; jedenfalls ist Herr von Wartenberg der Wahrheit hier näher gekommen als wir<sup>10)</sup>.

Um die Stäbe auf so hohe Temperatur erhitzen zu können, sind natürlich besondere Einrichtungen nötig. Den von uns benutzten Ofen<sup>11)</sup> zeigt die beigegebene, schematisch gezeichnete Fig. 4.

Der mit einem Gaszu- und -ableitungsrohr für Wasserstoff versehene Ofenkasten besteht aus Gußeisen und ist innen mit Graphitblöcken gefüllt. Die eine Seite des Kastens a ist abnehmbar, mit Flügelmuttern aufzuschrauben und gewährt bequemen Zugang zum Ofeninnern. Die andere Seite trägt zwei Fenster b und c zur Beobachtung. Die kupfernen Elektroden d und e sind innen durch fließendes Wasser gekühlt; die untere e ist durch einen Gummiring unten am Kasten festgespannt und gedichtet und steht mit dem Ofenkasten in leitender Verbindung. Die obere Elektrode d ist durch den isoliert aufgesetzten Deckel des Ofenkastens geführt und mittels eines über die Rollen h weg aufgehängten Gegengewichtes beliebig auszubalancieren; sie trägt eine Glocke aus Eisenrohr, die in einen mit Quecksilber gefüllten Hohlzylinder k taucht, und ist auf solche Weise nach außen hingehalten abgedichtet. Beide Elektroden tragen in aufgeschraubten, dicken Kupferfassungen abgestumpft kegelförmige, in der Mitte durchschnittene Kupferblöcke g und f (gut bewährten sich auch Wolframblöcke, welche wir uns aus Wolfram pulver preßten und im Vakuumofen bis zum Sintern erhitzten); dieselben werden durch darunterliegende Stahlfedern gegen ihre Fassungen gepreßt, die Stahlfedern sichern einen stets dichten Anschluß der Backen dieser Blöcke an die Enden des zwischen ihnen eingespannten Stabes, auch wenn dieser im Laufe des Erhitzens infolge von Sinterung etwas nachgeben sollte; sie erlauben aber auch ein bequemes Einspannen der Stäbe. Zu dem Zweck bringen wir zwischen die Backen der einen der beiden Elektroden durch eine Bohrung in der Seite zwei konische Stifte, welche sie in der eben nötigen

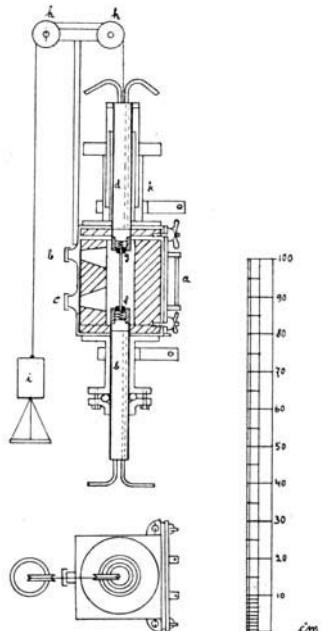


Fig. 4.

<sup>10)</sup> In der eben erschienenen Arbeit von v. Pirani und Meyer wird der Schmelzpunkt des Wolframs zu  $2965^{\circ}$  bestimmt ( $C_2 = 14\ 600$ ). Ber. d. Dtsch. phys. Ges. 1912, 426.

<sup>11)</sup> Der Ofen wurde nach unsrern Angaben von Paul Geselle, Danzig Langfuhr, Technische Hochschule gebaut.

<sup>8)</sup> Diese Z. 24, 2243 (1911).

<sup>9)</sup> Diese Z. 24, 2244 (1911).

Entfernung halten, so daß das freie Ende des in der anderen Elektrode bereits befestigten Stabes eben zwischen ihnen durchgesteckt werden kann; ist dies geschehen, so ziehen wir die Stifte wieder heraus, der Ofen wird geschlossen und mit Wasserstoff gefüllt, die obere Elektrode wird so weit entlastet, daß sie etwas Zug nach oben bekommt, und der Heizstrom eingeschaltet.

Das Erhitzen geschieht in der Weise, daß der Stab im Laufe von etwa 15' auf ca. 2000° und im Laufe von 10' weiter auf 2620—2650°<sup>12)</sup> gebracht wird, auf welch letzterer Temperatur man ihn etwa 5' hält, um ihn dann im Laufe von etwa 5' unter allmählicher Ausschaltung des Stroms abkühlen zu lassen. Durch den Ofen streicht gleichzeitig ein Strom trockenem Wasserstoffs. Der fertiggesinterte Stab hat ein je nach der Korngröße des verwendeten Ausgangemetalles mehr oder weniger mattgraues, körnig-kristallines Aussehen. Seine Schwindung während des Sinterns beläuft sich auf etwa 14%.

Der Widerstand solch gesinterter Wolframstäbe ist selbst kurz vor dem Schmelzen noch verhältnismäßig klein; er entspricht in unserem Ofen pro Meter Länge und qmm Querschnitt überhalb 1200° der Formel:

$$w = 0,5487 + 0,000\,5144 t + 0,000\,0002 t^2,$$

in der  $t$  die Temperaturdifferenz zwischen der beobachteten Temperatur und 1200° bedeutet, ist also kurz vor dem Schmelzen etwa gleich 1,824 Ohm.

Um Stäbe von 16—20 qmm Querschnitt zu erhitzen, brauchen wir etwa 53 Amp. pro qmm bei 2620 und 57 Amp. für 2730°. Ofen mit stärkerem Temperaturgefälle verlangen entsprechend etwas höhere Zahlen für das Sintern und Schmelzen.

Der gezeichnete Ofen eignet sich auch zum Schmelzen von Metallen und Carbiden in Wasserstoffatmosphäre. Wie er zu dem Zweck abzuändern ist, werden wir bei anderer Gelegenheit beschreiben.

### 5. Die Bearbeitung der Stäbe durch Hämmer oder Walzen.

Die gesinterten Stäbe sind so spröde, daß sie beim Fall schon aus 30—40 Zentimeter Höhe unschbar zerbrechen, wenngleich ein Durchbrechen von Hand kaum mehr möglich ist. Sie werden bearbeitbar erst bei Rotgluttemperatur, recht gut bei etwa 1200—1300°. Dies ist aber auch eine Temperatur, bei der sie sich außerordentlich schnell oxydieren, derart, daß sie sich in wenigen Augenblicken mit einer Oxydschicht bedecken, und daß jede kleinste Fuge an den Stäben blau anläuft, um dann beim Bearbeiten infolge unvollkommenster Verbindung zur Bildung von Rissen im Draht Veranlassung zu geben. Man ist deshalb gezwungen, die mechanische Bearbeitung soweit als irgendmöglich im Wasserstoffstrom durchzuführen, und hierfür sind besonders die Hämmermaschinen geeignet. Da die Konstruktion und Arbeitsweise dieser Maschinen

<sup>12)</sup> Diese Daten beziehen sich nur auf den beschriebenen Ofen, so daß z. B. in einem Ofen mit blankem Metallmantel der scheinbar höheren Temperatur wegen für die Temperatur der Sinterung statt 2620—2650° 2800—2850°C zu nehmen sind.

weiteren Kreisen sicher unbekannt ist, geben wir anbei eine schematische Zeichnung und das Bild einer solchen wieder, Fig. 5 und 6.

Als Vorschlaghammer dienen die Matrizen B; sie zeigen an ihrer Innenseite eine in der Mitte zylindrische, beiderseits konisch auslaufende Aus-

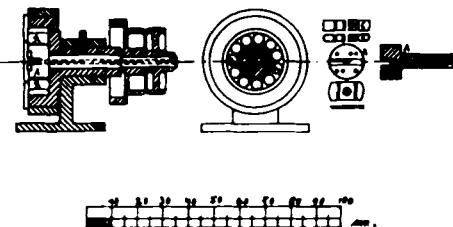


Fig. 5.

kehlung, deren Abmessungen der zu bearbeitenden Stabstärke angepaßt sind; sie liegen zusammen mit den eigentlichen Hämmern C lose in einer Ausparung der hohlen, mit der ebenfalls hohlen Maschinennachse fest verbundenen Spindel A. Die Hämmern sind nach außen hin abgerundet und werden durch die Drehung der Spindel an den Rollen R vorbeigeführt, welche in einem ringförmigen, drehbar gelagerten Mantel um die Spindel herum paarig

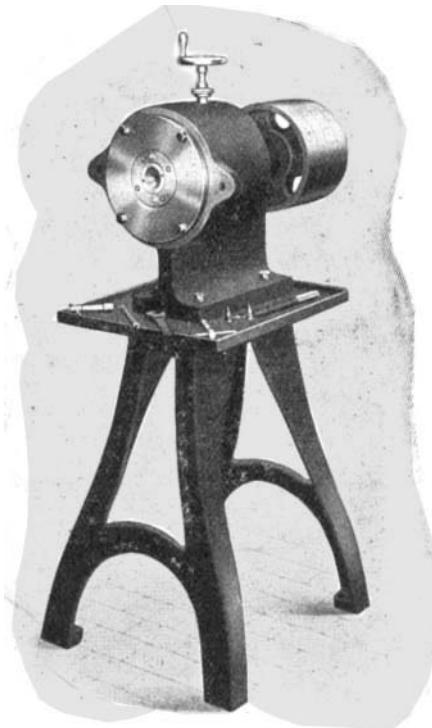


Fig. 6.

angeordnet sind. Bei der Arbeit umdrehen die Matrizen mit großer Geschwindigkeit das Werkstück, welches rasch von vorn nach hinten zwischen ihnen durchgeführt wird; der Rollenkreis folgt hierbei der Drehung ein wenig, jedoch nur so weit, als es die Bewegung der einzelnen Rollen während der Berührung mit den Hämmern eben mit sich bringt. Durch die rasche Drehung der Spindel werden die Hämmern zentrifugal nach außen ge-

schleudert, erhalten aber beim Passieren jeden Walzenpaars einen kräftigen Stoß nach innen, der sie zum Schlag auf die Matrizen treibt. Matrizen, Hämmer und Rollen sind aus gehärtetem Stahl gefertigt. Bei 400 Umdrehungen pro Minute machen die Hämmer einer solchen Maschine nahe an 4000 Schläge, die völlig gleichmäßig um den Stab herumfallen.

Der Stab wird in dem von Wasserstoff durchströmten Ofen bis auf ungefähr  $1300^{\circ}$  erhitzt, dann rasch aus dem Ofen herausgenommen und in die Hämmermaschine eingeführt. Wenn der Querschnitt des Stabes etwas verringert worden ist, wird der Ofen unmittelbar vor dem Hammerwerk angeordnet, so daß der nun verlängerte und im Querschnitt verringerte Wolframstab aus dem Ofen unmittelbar in das Schlagwerk eingeführt werden kann, ohne sich vorher zu sehr abzukühlen. Um eine Oxydation des Drahtes zwischen den Hämtern zu vermeiden, wird ein Wasserstoffstrom auch noch durch die Maschine selbst hindurchgeleitet<sup>13)</sup>. Die Arbeitsflächen der Hämmermatrizen sollen kurz sein, damit sie dem Wolfram nicht zu viel Wärme entziehen, die Stäbe sollen genügend rasch durch das Hämmwerk hindurchgeführt werden, so daß dieses nicht 2 Schläge auf dieselbe Stelle ausübt, da jeder Schlag den hiervon unmittelbar getroffenen Teil des Wolframs abkühlt und letzteres in diesem Zustand nicht kalt gehämmert werden kann. Bei jedesmaligem Durchgang durch das Hämmwerk kann der Stabdurchmesser um etwa 4% verringert werden, so daß man, um einen quadratischen Stab von 6 mm Seitenlänge auf einen runden von 1 mm Durchmesser zu bringen, diesen etwa 50 mal durch die Maschine gehen lassen muß. Nach jedem dritten Durchgang etwa werden die Matrizen durch engere ersetzt, so daß man für obige Querschnittsverringerung etwa 16 solcher Matrizenpaare benötigt.

Ist die Verminderung der Dicke des Drahtes bis auf etwa 1 mm fortgeschritten, so werden der Patentschrift zufolge in die Matrizen Diamanten eingesetzt, deren entsprechend geschliffene Flächen als Arbeitsflächen dienen, bis man auf etwa 0,75 mm heruntergekommen ist. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die gegenüberliegenden Diamantflächen während der normalen Arbeitsweise des Schlagwerkes nicht miteinander in Berührung kommen dürfen, da sich sonst leicht Sprünge bilden, oder Splitter abspringen können. Um dieser Gefahr zu entgehen, befestigt man den Diamanten mittels Silberlots im Stahlblock und preßt ihn, nachdem seine Oberfläche in gleicher Ebene mit dem Stahl abgeschliffen worden ist, etwas unter diese Ebene nieder unter Anwendung von hydraulischem Druck, wobei das Silberlot etwas nachgibt. Man verhütet so die Gefahr der Berührung der beiden gegenüberliegenden Diamanten. Es werden vorzugsweise die unter dem Namen Carbonado bekannten Diamanten benutzt.

In Wirklichkeit lassen sich gute Ergebnisse auch mit ausschließlich aus Stahl hergestellten Matrizen erzielen.

<sup>13)</sup> Wir folgen nun zum Teil fast wörtlich der amerikanischen Patentschrift bzw. deutschen Anmeldung, da sich diesen kaum noch etwas hinzufügen läßt.

Das Wolfram ist nun mehr so weit streckbar geworden, daß es bei Zimmertemperatur gebogen und weiter bearbeitet werden kann. Die Struktur des Stabes ist während der Bearbeitung allmählich derart verändert worden, daß er erst feinmuschlig, dann glasigen Bruch bekommt, schließlich aber im Bruch lange, in der Längsrichtung verlaufende Fasern zeigt.

Statt des beschriebenen Hämmersprozesses kann auch ein Walzprozeß benutzt werden; es ist dabei aber darauf zu achten, daß während des ganzen Walzprozesses eine genügend hohe Temperatur aufrecht erhalten wird.

#### 6. Das Ziehen der Stäbe zu Drähten.

Obgleich das Material nun bei Zimmertemperatur streckbar und zäh ist, wird der Ziehprozeß durch Erhitzen der Ziehdüsen doch noch etwas erleichtert. Eine einfache aber vollkommen zweckentsprechende Anordnung zum Ziehen zeigt die Fig. 7, welche wir der englischen Patentschrift entnommen haben. Bei dieser Anordnung besteht die

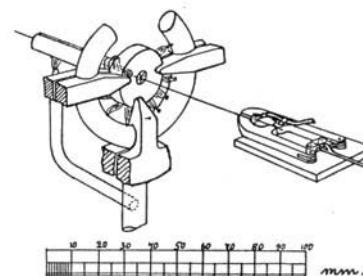


Fig. 7.

Düse aus einem zylindrischen Metallstück, in welches der Diamant in üblicher Weise eingesetzt ist. (Die größeren Ziehdüsen können aus Schnellaufstahl hergestellt werden, so daß sie sich bis auf Rotglut erhitzen können, ohne weich zu werden. Zweckmäßiger werden jedoch für alle Durchmesser Diamanten benutzt.) Das Metallstück wird von Klemmbacken getragen. Ein Gasrohr führt Leuchtgas zu einem kreisbogenförmigen Brenner, aus dessen Löchern kleine Gasstrahlen gegen den Rand der Düse gerichtet werden. Bevor der Draht in die Düse eintritt, wird er durch einen Schlitz eines zylindrischen Stabes geführt, welcher gleichfalls durch einen aus der Leitung austretenden Gasstrahl erhitzt wird. Auf diese Weise wird der Draht erwärmt, bevor er die Düse erreicht. Die zum Ziehen des Drahtes dienende, schematisch gezeichnete Klemme kann auch in irgend einer anderen Form ausgeführt werden, wie sie in der Stahldrahtzieherei üblich ist.

Die Düsen werden mit Graphitschmiede geschmiert, welche nach der Patentschrift aus einer Suspension von entflocktem Achesongraphit in Wasser bestehen soll.

Um die Drähte in die Düsen leicht einführen zu können, müssen sie erst zugespitzt werden. Da dies bei der ganz außerordentlichen Zähigkeit des Materials auf mechanischem Wege höchstens durch Schleifen mit Diamantbort oder an der Carborundumscheibe, und auch dann nur bei größeren Drahtstärken durchführbar ist, so bedient man sich hier-

zu chemischer Verfahren. Die Enden der stärkeren Drähte werden in geschmolzenes Kaliumnitrit getaucht, diejenigen der schwächeren werden in eine starke wässrige Lösung von Kaliumcyanid derart eingeführt, daß sie als Anoden einen elektrischen Stromkreis schließen; sie werden auf solche Weise sehr gleichmäßig angepitzt; insbesondere scheint die Kaliumnitritschmelze an Brauchbarkeit kaum noch zu übertreffen zu sein.

Die beim Ziehen aufeinanderfolgend zu benutzenden Düsen unterscheiden sich nur sehr wenig im Durchmesser — etwas mehr bei Draht, der aus der Hämmersmaschine kommt (ca. 0,75 mm), etwas weniger bei nicht bearbeitetem Draht. Gibt man beispielsweise von einem gesinterten Draht aus, welcher einen Durchmesser von etwa 0,65 mm besitzt und nicht vorher mechanisch bearbeitet worden ist, so kann man die Düsen bis zu etwa 0,35 mm stufenförmig um je etwa 0,0125 mm abnehmen lassen; von 0,35—0,1 mm beträgt der Abstand je 0,0065 mm, von 0,1—0,075 mm: je 0,003 mm, von 0,075—0,0375 mm: je 0,0025 mm und von 0,0375 bis 0,025 mm oder noch weniger: je 0,00125 mm. Es sind also etwa 100 Düsen nötig, um einen Draht von 0,025 mm aus solchem von 0,65 mm zu erzeugen. Die Temperatur soll beim Ziehen von Drähten zwischen 0,65 bis 0,45 mm 600—650°C betragen, dann bis zu 0,25 mm etwa 500° und schließlich etwa 400°.

Wenn ein Draht von ursprünglich 0,65 mm bis zu einem Durchmesser von 0,18 mm gezogen ist, dann kann er bei Zimmertemperatur, ohne zu brechen, um den Finger gewickelt werden. Bei Fortsetzung des Ziehprozesses bis zu geringeren Durchmessern wird der Draht mehr und mehr geschmeidig, bis er bei ungefähr 0,1 mm in jedem Sinn duktil ist, und wie jedes andere duktile Metall behandelt, also durch Düsen gezogen werden kann, die nicht über Zimmertemperatur erhitzt sind. Doch wird vorgezogen, die Düsen auch auf den letzten Stufen des Ziehprozesses zu erhitzen, da hierdurch das Ziehen etwas erleichtert wird.

Der in solcher Weise schließlich erhaltene Draht ist durch den von der Graphitschmiere herrührenden Graphitüberzug, wohl auch noch etwas Oxyd, blauschwarz gefärbt. Um die Drähte blank zu bekommen, führt man sie durch ein Glasrohr, durch welches Wasserstoff hindurchgeleitet wird, über 2 Messingwalzen weg, denen elektrischer Strom zugeführt wird, um den Draht mit diesem auf dunkle Rotglut zu erhitzen.

Der fertige Wolframdraht ist silberweiß; er besitzt eine außerordentlich hohe Zugfestigkeit, welche in einzelnen untersuchten Fällen 420—480 kg pro/qmm betrug; er ist geschmeidig, zähe, sehr elastisch und nicht magnetisch. An der Luft hält er sich bei Zimmertemperatur ausgezeichnet, eine stärkere oberflächliche Oxydation beobachtet man erst bei Rotglut. In reiner Salzsäure, Salpetersäure und Flüssäure ist er fast völlig unlöslich, wohl infolge Bildung eines Oxydbelags, dagegen wird er von Mischungen aus Salzsäure und Salpetersäure langsam, von solchen aus starker Flüssäure und Salpetersäure sehr schnell gelöst. Auch reine Schwefelsäure greift ihn erst bei höherer Temperatur

an; so wurden bei 200° in 8 Stunden nur 1,1% gelöst<sup>14)</sup>. Er wird von wässrigen Ätzalkalilösungen nicht angegriffen, wohl aber von geschmolzenen Alkalien, geschmolzenem Kaliumnitrit, Kaliumnitrat und Kaliumchlorat, welch letztere ihn schnell zu Wolframtrioxyd oxydieren.

[A. 141.]

## Chemie und Technologie des Erdöls im Jahre 1911.

Von L. Gurwitsch, St. Petersburg.

(Eingeg. 18./4. 1912.)

### I. Erdöl.

Die noch immer zu bedeutenden Meinungsverschiedenheiten führende Frage über den Ursprung und die Bildungsweise der Erdöle hat in den neuen Arbeiten I p a t j e w s<sup>1)</sup> einen interessanten Beitrag erfahren. Es gelang diesem Forscher, Äthylen (und auch Isobutylen) durch Erhitzung unter hohem Druck (Anfangsdruck 70 Atm.) zur Polymerisation zu bringen, wobei ein erdölähnliches Produkt erhalten wurde. Die Polymerisation des Äthylen begann bereits bei 325° und ging bei 380—400° sehr energisch vor sich. Das flüssige Produkt dieser Polymerisation siedete von 24° an und enthielt in den ersten Fraktionen neben Olefinen ca. 50% Methankohlenwasserstoffe, in folgenden auch Naphthene und dann auch wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe; der über 280° siedende Anteil (etwa 21%) wurde in Wasser umdestilliert und stellte ein dickes Öl dar, wovon sich 20% in konz. Schwefelsäure auflösten; aromatische Kohlenwasserstoffe sind nicht gefunden worden. Ähnlicherweise verlief die Reaktion auch in Gegenwart von Aluminiumoxyd; es bildete sich aber in diesem Falle eine viel größere Menge (44,7%) von über 280° siedenden Stoffen. Ohne Anwendung von Druck, durch bloßes Erhitzen konnte I p a t j e w eine ähnliche Polymerisation des Äthylen nicht erreichen. Die Polymerisation von Isobutylen ergab im allgemeinen analoge Resultate.

Da nun mehrere chemische Prozesse bekannt sind, welche in dem Erdinnern zur Bildung von Äthylen und seinen niederen Homologen führen könnten (ein solcher ist neuerdings wieder von L. V i g n o n<sup>2)</sup> entdeckt worden: die Einwirkung des hochüberhitzten Wasserdampfes auf Kohle in Gegenwart von Kalk, z. B. nach der Gleichung:



so wäre dadurch eine neue Möglichkeit zur Entstehung von Erdöl auf anorganischem Wege gegeben. I p a t j e w selbst äußert sich übrigens darüber sehr vorsichtig und bemerkt, daß das letzte Wort in der Frage der Erdölbildung nicht den Chemikern, sondern den Geologen gehören, welche im allgemeinen der organischen Theorie zuneigen. Es muß aber außerdem auch hier dasselbe betont werden, was von Engler den früheren anorganischen Synthesen des Erdöls entgegengesetztes

<sup>1)</sup> Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1911, 1420; J. prakt. Chem. 84, 800.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 152, 871.

<sup>14)</sup> R u d e r, J. Am. Chem. Soc. 34, 387 (1912).