

solche Betriebe in der allerbesten Weise eignen; in der Praxis sind auch schon ganz ausgezeichnete Resultate und Ausbeuten erzielt worden.

Ich gebe der Hoffnung Ausdruck, daß diese Besprechung dem Fachmann von Nutzen sein, und es ihm ermöglichen wird, die in der Praxis vorkommenden Probleme richtig zu lösen; ferner, daß diese Abhandlung viele Mißverständnisse über die wichtigsten Bedingungen, die für eine moderne und rationelle Absorptionsanlage erforderlich sind, aufklären wird.

Die Zellenkörper werden von der Deutschen Steinzeugwaarenfabrik in Friedrichsfeld i. B. hergestellt. [A. 131.]

## Über das Wolfram und die Geschichte seiner Duktilisierung.

Dr. N. L. MÜLLER.

(Vortrag, gehalten im Niederösterreichischen Gewerbeverein in Wien in der Abteilung für angewandte Chemie am 6. März 1918.)

(Eingeg. 10./6. 1918.)

(Schluß von S. 407.)

Kehren wir nun zum Verfahren der G. E. C. in Amerika zur Duktilisierung des Wolframs zurück. Die Beschreibung des Verfahrens in der bisher erschienenen britischen Patentschrift ist so ausführlich, daß man nach dieser fast genau arbeiten kann. Ich gebe das Verfahren hier nur sehr kurz an.

Es wird zunächst ein ganz grobes, gut reduziertes Wolframpulver hergestellt. Das läßt sich ohne weiteres dadurch erreichen, daß man sowohl die Säure bei hoher Glut, etwa 1400°, sintert und diese wieder bei hoher Temperatur, etwa 1300°, im ganz trockenen, sauerstofffreien Wasserstoffstrom zu Wolfram reduziert.

Das Metallpulver wird nun in Preßformen zu quadratischen Stäben von ca. 20 cm Länge unter hohem Druck gepreßt. Die gepreßten Stäbe sind noch sehr brüchig, wiewohl sich das grobe Pulver verhältnismäßig noch am besten pressen läßt, leiten schlecht den elektrischen Strom und müssen deshalb durch Erhitzen in einem Platinbandofen im Wasserstrom bei ca. 1300° durch Sinterung verfestigt werden. Ist dies geschehen, so werden die Stäbe in reduzierender Atmosphäre durch elektrischen Strom auf möglichst hohe Glut gebracht und fertig gesintert. Dabei resultieren sehr schöne, glänzende, feste Metallstäbe, die jedoch bei gewöhnlicher Temperatur sehr hart und spröde sind.

Es folgt nun die übliche mechanische Behandlung des Stabes in der Wärme mittels der Hämmersmaschine. In der nächsten Nähe der Maschine sind Platinbandöfen aufgestellt, in denen die Wolframstäbe in einer Wasserstoffatmosphäre vor dem Hämmern jeweils erhitzt werden. Man greift die glühenden Stäbe mit einer Zange aus dem Ofen heraus, führt sie schnell aber gleichmäßig in die Maschine hinein und zieht sie ebenso schnell heraus. Der Stab, welcher dabei nur wenig abgekühlt wird, wird zur Wiedererlangung seiner ursprünglichen Glut in den Ofen gesteckt, und die Hämmерbacken werden gegen andere, mit kleinerem Profil ausgewechselt. Die Hämmersprozedur wird nun stufenweise wiederholt, und so geht es weiter, bis der Stab eine ganze Reihe von immer kleiner werdenden Hämmerringen passiert hat. Der Stab wird dadurch wesentlich verjüngt und gestreckt und nimmt schließlich die Form eines Drahtes an. Ist der Wolframdraht lang genug, so wird er nunmehr mit einer mechanischen Vorrichtung in die Maschine eingeführt, wobei er unmittelbar vor dem Eintritt in die Maschine durch einen Gasofen oder elektrischen Ofen immer erhitzt wird.

Durch diese Behandlung wird der Draht schon bei einem Durchmesser von 2 mm biegsam und erhält, wie es auch leicht vorauszusehen ist, ein feinkristallenes Gefüge. Der Draht wird bei weiterer Behandlung immer biegsamer, so daß man diesen bei immer tieferer Temperatur bearbeiten kann. Das Hämmern wird bis ca. 1 mm Durchmesser fort-

gesetzt, sodann wird der Draht noch gewalzt oder direkt bei ca. 500–600° durch Diamantziehsteine gezogen und zu den allerfeinsten Drähten gebracht. Als Schmiede beim Ziehen wird kolloidaler Graphit verwendet, der unter dem Namen Aquadag in den Handel kommt.

Der nach diesem Verfahren hergestellte Draht ist sehr biegsam und fest, und die Herstellung von Glühlampen aus diesem Drahte gestaltet sich überaus einfach.

Die mechanischen und physikalischen Eigenschaften dieses Metalles, die ich hier anführen werde, entnehme ich einem Vortrage von Collin G. Fink<sup>11)</sup>, der das Verfahren in Amerika ausgearbeitet hat.

Die spezifische Dichte des Wolframs erhöht sich wesentlich mit der mechanischen Bearbeitungsmenge. Während nach den Angaben von Moissan, Weiß und Stimmelmaier die spezifische Dichte für geschmolzenes Wolfram auf 18,70 bewertet wird, findet C. G. Fink beim gezogenen Wolfram folgende Werte:

Durchmesser des Wolframdrahtes	Spezifisches Gewicht
3,75 mm	19,30
0,25 "	19,58–19,64
0,038 "	19,86–20,19

Die Zugkraft des Wolframs ist besonders hoch und nimmt wie bei allen Metallen mit der erhöhten Bearbeitung zu.

Durchmesser des Wolframdrahtes in Millimeter: 0,125, 0,070, 0,038, 0,030.

Kilogramm pro Quadratmillimeter: 322–343, 336–371, 385–420, 406–427.

Der elektrische Widerstand beträgt bei 25° für hartgezogenes Wolfram 6,2, für ausgeglühtes Wolfram 5,0 Mikrohms pro Kubikcentimeter.

Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit beträgt zwischen 0–170°, 0,0051 pro 1°.

Der Wärmeausdehnungskoeffizient beträgt nur  $336 \times 10^{-8}$  ist also mehr als zweimal so klein wie der Wärmeausdehnungskoeffizient des Platins ( $884 \times 10^{-8}$ ).

Die Anwendungsmöglichkeiten für das dehnbare Wolfram sind auch recht vielfache, und es werden sich noch sicher viele neue finden. C. G. Fink erwähnt auf dem VIII. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Washington und Neu-York folgende Verwendungsgebiete: Wolfram für Platin als Material für elektrische Kontakte infolge seiner großen Härte, Wärmeleitfähigkeit und niederem Dampfdruck. Für Öfen zum Arbeiten bei sehr hohen Temperaturen, 1800° kann man leicht erreichen. Thermoelemente aus Wolfram-Molybdändraht. Normalgewichte, da es hohes spez. Gewicht besitzt und wegen der großen Härte nicht leicht zerkratzt und abgestoßen wird. Man kann dünne Drähte bis 0,005 mm Stärke ziehen, welche, da sie paramagnetisch und sehr widerstandsfähig sind, zum Aufhängen von Galvanometernadeln geeignet sind, oder wegen ihrer großen Feinheit als Fadenkreuze für Fernrohre zu benutzen sind. Auch für Federn in elektrischen Meßinstrumenten und Taschenuhren usw.

Wir sehen nun, daß der Erfolg, der sich durch die mechanische Behandlung des Wolframs in der Wärme erzielen ließ, ein sehr großer ist. Wir wollen nun untersuchen, inwieweit dieses Verfahren patentfähig ist.

Das Problem, Versuche und Patente, Wolfram durch Hämmern, Walzen und Ziehen auf Draht zu bearbeiten, waren schon lange vorher bekannt. Die Firma Siemens & Halske in Berlin hatte beim Ziehen von Tantaldraht große Erfahrung auf diesem Gebiete der Metallbearbeitung, und sie war auch die erste, die mit den vielen Vorurteilen, welche gegen die Anwendung von gezogenem Wolframdraht sprachen, gebrochen hat. Sie erhielt auch Patente zum Ziehen von Wolframdraht sowohl aus geschmolzenen wie gesinterten Wolframstäben<sup>12)</sup>.

Die British Thomson Houston als Vertreterin der G. E. C. in Amerika beschreibt in zwei britischen Patentschrif-

<sup>11)</sup> Vortrag, gehalten anlässlich der 17. Generalversammlung der Americ. El. Chem. Soc. in Pittsburg am 5./5. 1910.

<sup>12)</sup> D. R. P. 169 928, vom 30./7. 1904, und E. P. 3174, 1907.

ten<sup>13)</sup> genau ein Verfahren, nach dem man Wolfram in der Wärme verarbeiten kann. Es heißt dort in der Einleitung (übersetzt):

„Wir haben gefunden, daß Wolfram, wenn es erhitzt wird, bemerkenswerte molekulare Veränderungen erfährt und so duktil wird, daß man es, wenn es warm ist, leicht bearbeiten kann. Wir wollen nicht versuchen, die molekularen Veränderungen zu erklären, welche diese bemerkenswerte Änderung der physikalischen Eigenschaften des Wolframs hervorrufen, wir beschreiben jedoch nachstehend, wie dieser Effekt erreicht werden, und wie diese neu entdeckte Eigenschaft praktisch verwertet werden kann.“

Das Metall wird so duktil, daß es zu Stäben gehämmert, zu Blech gewalzt oder durch Düsen zu Drähten gezogen werden kann, sehr ähnlich jenen Metallen, welche gewöhnlich auf diese Weise bei normaler Temperatur bearbeitet werden.“

Wenn man diese Zeilen liest, so wundert es einen sehr, wie es den Erfindern, die damit beschäftigt waren, entgehen konnte, daß das Wolfram durch solche Behandlung schließlich auch bei gewöhnlicher Temperatur duktil wird. Sie scheinen aber tatsächlich die Erscheinung übersehen zu haben, da sie in den Patenten Vorrichtungen erwähnen, die es ermöglichen, den Draht in warmem Zustande auf Lampengestelle aufzuwickeln. Merkwürdigerweise ließ sich der so hergestellte Draht laut Zeichnung und Beschreibung auf Spulen wickeln, was wieder zweifelsohne für seine Biegungskraft in der Kälte und Duktilität spricht.

Die einzige Erklärung, die ich für diese Tatsachen finden kann, ist, daß damals die Versuche mit ungenügend reduziertem Wolfram ausgeführt wurden.

In Deutschland und Österreich konnte die G. E. C. damals scheinbar ähnliche Patente nicht erhalten, was auch leicht begreiflich ist, da das Verarbeiten von Wolfram in der Wärme durchaus nichts Neues, ja geradezu etwas Selbstverständliches war.

Nun hat die G. E. C., nachdem sie sich mit dem Ziehen von Wolfram in der Wärme hinreichend lange beschäftigt hat, endlich die Beobachtung gemacht, daß das Wolfram durch die Behandlung schließlich bei gewöhnlicher Temperatur duktil wird. Das hat die Firma veranlaßt, wieder neue Patente anzumelden, und zwar in England durch die Brit. Thomson Houston<sup>14)</sup>, in Deutschland durch die A. E. G.<sup>15)</sup>.

Sollten nun tatsächlich diese Patente zu Recht bestehen bleiben, so wird zum Schluß durch diese Patente verboten sein, Wolframdraht als Leuchtkörper zu benutzen, trotzdem die Warmbehandlung des Wolframs, welche doch notwendigerweise zur Duktilisierung dieses Metalles führt, jedermann zur Ausübung freistehet. Man mag nun über das Verdienst einer solchen Beobachtung, wie, daß das Wolfram infolge der mechanischen Behandlung in der Wärme schließlich auch bei gewöhnlicher Temperatur duktil wird, verschiedener Meinung sein, es ist aber sicher als keine Erfindung, höchstens als Entdeckung zu betrachten.

Ich habe schon früher darauf hingewiesen, daß in der Technik fast sämtliche Metalle in der Hitze mechanisch behandelt werden, und daß dies hauptsächlich aus dem Grunde geschieht, weil dadurch eine Veredelung der Struktur und Erhöhung der Duktilität resultiert. Somit ist die beim Wolfram beobachtete Erscheinung kein Ausnahmefall, sondern im Gegenteil nur die Bestätigung einer ganz allgemein gültigen Regel.

Außer diesen allgemeinen Beweisen bin ich in der Lage, über einen ganz speziellen Fall zu berichten, nach welchem in einer ganz identischen Weise wie das Wolfram, ein anderes, als spröde bekanntes Metall, das Iridium, duktilisiert wurde. Ich finde, daß schon im Jahre 1848 J. W. Staite (Br. Pat. 12 212) das Iridium duktilisiert hat. Er unterwarf dieses Metall einer längeren Bearbeitung in der Hitze,

walzt und hämmert es bei Weißglut so lange, bis das Metall durch die Behandlung hinreichend „annealed“, d. i. nachgelassen, also weich geworden ist für die nachfolgende Formgebung bei gewöhnlicher Temperatur.

Ich lasse hier die wortgetreue Übersetzung aus der englischen Patentschrift folgen. „... Ich schmelze Iridiumoxyd in einem Probiertiegel aus Beinasche unter dem voltaischen Bogen, wodurch dieses der höchsten uns bekannten Hitze ausgesetzt wird. Nachdem ich ein Werkstück des Metalls erhalten habe, setze ich dasselbe einer konstanten Wärmewirkung aus, um es auszuglühen, und zu diesem Zwecke benutze ich eine oder mehrere Knallgasgebläseflammen. Wenn das Werkstück weißglühend ist, walze oder hämmere ich dasselbe und wiederhole das Verfahren immer wieder, bis das Metall genügend gegläht ist (nachgelassen), um in die gewünschte Gestalt bearbeitet werden zu können.“

Zum Schluß sei bemerkt, daß diese Versuche des Erfinders zur Herstellung eines Iridiumglühkörpers für eine Iridiumglühlampe geführt haben.

Nach all den angeführten Tatsachen glaube ich nicht, daß die bereits erteilten und angemeldeten Patente der G. E. C. in England und Deutschland einer strengen Prüfung werden standhalten können.

Endlich will ich noch erwähnen, daß die Bemühungen der Chemiker, durch rein chemisch-physikalische Maßnahmen, das Wolfram in duktilen Zustand zu bringen, von Erfolg gekrönt wurden. Durch den Zusatz von 2–5% Thoriumdioxyd in Form von Thoriumsalzen zur Wolframpaste und durch passende Formierung, d. h. Sinterung dieser Fäden, erhält man gleich biegsame weiche Wolframdrähte. Diese Wolframdrähte behalten auch ihre volle Duktilität in der Lampe, während man ähnliches von dem nach dem G. E. C.-Verfahren hergestellten Wolframdraht nicht ohne weiteres behaupten kann.

Die Wirkungsweise des Thoriumdioxydzusatzes auf die Duktilität des Wolframs ist noch nicht ganz klar. Ich glaube, daß hier außer der Krystallisierungsbehinderung auch von einer Reduktionskatalyse die Rede sein könnte.

Es ist zu erwarten, daß durch weitere Erfindungen das Wolframmetall, welches viele vorzügliche Eigenschaften besitzt, immer leichter zugänglich gemacht wird. Man kann deshalb nicht oft genug auf die Zukunft und Bedeutung dieses Metalles hinweisen. Auch steht noch die Duktilisierung einer ganzen Reihe anderer Metalle bevor, wie Silicium, Zirkon, Titan, Chrom, Uran usw., von denen noch manche dann zu großer Bedeutung gelangen dürften.

[A. 107.]

## Die Korrosion des Bleis durch Kalkhydrat.

Von Dr. WILH. VAUBEL, Darmstadt.

(Eingeg. 4./7. 1918.)

Vor kurzem habe ich in einer Abhandlung<sup>1)</sup> in dieser Zeitschrift die Korrosion von Bleiröhren durch Kalkhydrat auf die Anwesenheit von Superoxyd im Kalkhydrat zurückgeführt. H. Ditz<sup>2)</sup> glaubte, den Nachweis liefern zu können, daß es sich dabei um die Anwesenheit von Nitrit oder Ferriverbindung handele. Ich habe an anderer Stelle<sup>3)</sup> diese Annahme als unrichtig nachgewiesen. Weiter aufgefundenes Material veranlaßt mich, die Sache nochmals zu besprechen.

Im Jahre 1893 hat Moritz Traube<sup>4)</sup> in einer Arbeit über die bei der freiwilligen Oxydation des Zinks entstehenden Wasserstoffsuperoxydmengen folgendes mitgeteilt: „Ich war bemüht, die Zerstörung des bei der Oxydation von Zink einmal gebildeten Wasserstoffsuperoxyds zu verhindern, indem ich es der reduzierenden Wirkung des

<sup>13)</sup> E. P. 21 513, 1906, und 16 530, 1907.

<sup>14)</sup> E. P. 23 499, 1909.

<sup>15)</sup> Patentanmeldung Nr. A. 19 519, welche Anmeldung allerdings noch nicht zur Erteilung geführt hat und wahrscheinlich kaum führen wird.

<sup>1)</sup> W. Vaubel, Angew. Chem. 25, 2300 (1912).

<sup>2)</sup> H. Ditz, J. prakt. Chem. 78, 208 (1913).

<sup>3)</sup> W. Vaubel, J. prakt. Chem. (2) 88, 61 (1913).

<sup>4)</sup> M. Traube, Ber. 26, 1472 (1893).