

Wolfram als chemisch-technischer Werkstoff.

Von Dr. H. ALTERTHUM, Berlin.

(Eingeg. 6. Dez. 1928.)

1. Einleitung.

Die wachsende Anwendung hoher Temperaturen und Drucke in der chemischen Technik, die mit der Benutzung gasförmiger Ausgangs- oder Zwischenstoffe und den dadurch gegebenen hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und -möglichkeiten eine immer umfassendere Bedeutung erlangt, stellt ständig steigende Anforderungen an die Werkstoffe der Gefäße, in denen diese Reaktionen zum Ablauf gelangen sollen. Im besonderen beziehen sich diese Anforderungen auf Druckfestigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen chemischen Angriff, Beständigkeit in jeder Beziehung auch bei höheren Temperaturen, Bearbeitbarkeit und für bestimmte Zwecke auf mehr abseits liegende Eigenschaften, wie Wärmeleitvermögen oder elektrische Leitfähigkeit. Stoffe, die alle Bedingungen erfüllen, gibt es, wenn wir von den Edelmetallen aus naheliegenden Gründen absehen, unter den übrigen Elementen nicht, und so weit auch heute die Technik der Metalllegierung fortgeschritten ist, so ist es ihr doch noch nicht gelungen, die obige Aufgabe restlos zu lösen; das dürfte auch um so schwieriger sein, als die gestellten Anforderungen nicht in allen Fällen die gleichen sind, man also von vornherein mit einer Vielheit von Zusammensetzungen zu rechnen hat.

Eines der Elemente, die die üblichen, für größere Anforderungen aber nicht ausreichenden Nutzmetalle für obige Zwecke brauchbar machen, sie also „veredeln“ können, ist das Wolfram. Rechnete es auch ursprünglich zu den „seltenen“ Metallen, so haben sich doch mit den Verwendungsmöglichkeiten auch die Fundstätten so entsprechend vermehrt, daß es heute in jeder Menge verfügbar ist. Ursprünglich als Stahlhärtungsmittel angewandt, verdankt es seinen eigentlichen Ruf und insbesondere die wissenschaftliche Durchforschung seiner Eigenschaften, die wohl kaum bei einem anderen Metall so weit gediehen ist, seiner bekannten Anwendung in der Elektrotechnik. Seines hohen Schmelzpunktes und seiner geringen Verdampfungsgeschwindigkeit wegen ist es das geeignete Material für Lichtquellen, die in der Form der Metalldrahtlampen und Wolframkugellampen allen Zwecken angepaßt sind, seiner hohen Elektronenemission wegen ist es eine Zeitlang fast als einziges Material für Sende- und Verstärkeröhren gebraucht worden, als Antikathodenmaterial ist es noch heute in Röntgenröhren unentbehrlich. Wichtig ist noch seine Verwendung als Kontaktplättchen in Magnetzündern, wo Temperaturbeständigkeit sowie chemische und mechanische Festigkeit gleichzeitig verlangt werden, damit ist aber auch die Reihe der Anwendungsbereiche des reinen Wolframs im wesentlichen erschöpft. Rein mengenmäßig stehen alle diese Anwendungen weit hinter denen des Wolframs im legierten oder gebundenen Zustand zurück und betragen nur wenige Prozente des Gesamtverbrauchs an Wolfram.

2. Herstellung des Metalls.

Die Weltproduktion an Wolframerz (1)* kann man für das Jahr 1926 auf 8000 t schätzen, sie ist in ständigem Steigen begriffen. Die hauptsächlichsten Erze sind der Wolframit ($[FeMn]WO_4$) und der etwas seltener vorkommende Scheelit ($CaWO_4$). Die Fundstätten dieser Erze sind in der ganzen Welt verstreut (2), in Asien decken die Vorkommen in Burma, den Malaienstaaten, China, Korea und Japan weit über den halben Welt-

* Literatur am Schluß der Arbeit.

bedarf, Australien zeichnet sich durch seine Scheelitlager in Queensland und Tasmanien aus, in Südamerika sind außer den alten Fundstätten in Bolivien und Argentinien weitere aufgefunden worden, die jedoch trotz ihrer großen Ausdehnung nur von geringem Erzgehalt sind; die Vereinigten Staaten können trotz weitverbreiteter Vorkommen, besonders in Californien und Colorado, wo der Wolframit häufig mit Gold vergesellschaftet vorliegt und wodurch der Abbau hier besonders lohnend sein muß, daraus nur etwa ein Viertel ihres Eigenbedarfs decken, und ebenso ist Europa mit dem Hauptfundland Portugal und kleineren Vorkommen in Rußland, Spanien, der skandinavischen Halbinsel, England und Deutschland in der Hauptsache auf Erzeinfuhr angewiesen. Sie betrug für Deutschland (1) 1924 27 730 dz, 1925 39 988 dz und 1926 wieder weniger, nämlich 23 661 dz. Wolframerz wird nach dem Gehalt an WO_3 gehandelt, und zwar beträgt der Weltpreis für 1% W pro Tonne Erz etwa 16 Schilling. Der Gehalt schwankt zwischen $\frac{1}{2}$ und 2%, doch treten auch höhere Gehalte, bis zu 6%, auf. Die Verarbeitung geschieht zum weitaus größten Teile auf Ferrowolfram, das meist einen Gehalt an Reinwolfram von 80–85% besitzt und für Legierungszwecke, d. h. besonders für die Stahlindustrie, das gegebene Material ist. Nur wenige Prozent, 5–10, werden für elektrotechnische bzw. rein chemische Zwecke auf reines Wolfram verarbeitet.

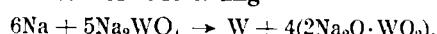
Zunächst hat die Trennung der Wolframineralien von den Beimengungen (3) der Gangart zu erfolgen, was durch Brechen und Pochen des Gesteins und durch das Flotationsverfahren geschieht, für das Wolframerze wegen ihrer hohen Dichte sehr geeignet sind. Eine Trennung des wegen seines Eisengehalts paramagnetischen Wolframits von unmagnetischen Beimengungen geschieht durch elektromagnetische Abscheidung (4). Sind Arsen und Schwefel in störenden Mengen vorhanden, so werden die gewaschenen und gemahlenen Erze einer mehrstündigen Röstung in Flammöfen unterworfen und die Arsenate und Sulfate ausgelaugt; die Waschwässer können auch lohnend auf Kupfer, Molybdän und Eisenvitriol verarbeitet werden, während Wismut beim nachfolgenden Aufschluß mit Soda unlöslich im Rückstande bleibt. Die Weiterverarbeitung erfolgt entweder auf WO_3 , die sogenannte Wolframsäure, oder auf Natriumwolframat. Der bequemste Weg dazu ist das Schmelzen mit Soda, das unter dauerndem Umrühren bei 1000° unter Luftzutritt vorgenommen wird (5). Nach dem Zerkleinern wird das wasserlösliche Natriumwolframat heiß extrahiert und die Lauge von den ungelöst gebliebenen, in Suspension befindlichen Mangan- und Eisenoxyden sowie von Kalk und Kieselsäure durch Pressen durch Filtertücher getrennt. Zinn, eine der Hauptverunreinigungen, bleibt bei diesem Verfahren als unlösliches Dioxyd zurück. In anderen Betrieben (6), z. B. den koreanischen, wird die Mischung nicht bis zum Schmelzen, sondern nur zwei Stunden auf 800° erhitzt. Das Manganoxyd oxydert sich dabei zu Braunstein, das Eisenoxyd zu Fe_2O_3 ; nach dem Auslaugen mit Wasser wird dann mit Chlorcalcium als Calciumwolframat gefällt und dieses mit Salzsäure versetzt, wobei eine Säure von 99,5% H_2WO_4 entsteht. Teurer ist der Aufschluß mit Ätznatron im Autoklaven unter Druck (7), doch entschädigen die größere Vollkommenheit und die kürzere Zeitspanne des Aufschlusses sowie die bessere Entfer-

nung der Verunreinigungen dafür, so daß das Verfahren sich vielfach eingebürgert hat. Die Darstellung der Wolframsäure aus einem nach dieser oder noch anderen Methoden hergestellten Natriumwolframat geschieht durch Eintragen der Kristalle oder Einfüßenlassen der konzentrierten Lösung in heiße oder kalte Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure, wobei wegen des nachher schwer zu entfernenden Schwefels meistens die beiden letzteren Säuren bevorzugt werden. Aus demselben Grunde haben auch Ausschlußverfahren mit Bisulfat oder Schwefelalkalien, die für die unmittelbare Überführung der Erze in WO_3 an sich möglich sind, keine Anwendung gefunden. Der Aufschluß mit Chlor, mit und ohne Salzsäurezusatz, der die Flüchtigkeit der Wolframchloride bzw. Oxychloride benutzt, ist wegen der bei seiner Durchführung auf die Apparatur gestellten Anforderungen technisch nicht ausgeführt worden. Die Herstellung des Wolfram in Metalls ist auf sehr verschiedene Weise möglich, die der Art der späteren Verwendung bis ins einzelne angepaßt ist, so daß schließlich jeder Betrieb heute sein eigenes Reduktionsverfahren besitzt. Soweit eine Verarbeitung auf Ferrowolfram erfolgt, ist diese rein metallurgischer Natur und soll deshalb hier übergegangen werden. Sowohl die reine Wolframsäure als auch fast alle anderen Wolframverbindungen, z. B. die Wolframate, können direkt zu Metall reduziert werden, wobei in letzteren Fällen die Metalloxyreste zurückbleiben und ausgewaschen werden müssen; die Reduktion führt niemals zu flüssigem Metall, also auch nicht zur Schlackenbildung, sondern nur zu einem mehr oder weniger zusammenbackenden Pulver. Die früheste Art war die Reduktion mit Zink (8), sie ist ebenso wie die mit anderen Metallen, wie Aluminium, oder Calciumdampf, mit Bor, Silicium, Wolfram-silicid heute in den Hintergrund getreten. Für Wolfram zu Legierungszwecken reduziert man heute fast ausschließlich nach dem billigsten Verfahren, dem mit Kohlenstoff (8), wobei gleichzeitig stets mehr oder weniger Wolframcarbid entsteht, da ein geringer Überschuß an Kohlenstoff schon zur Carburierung ausreicht. Um die bei der Erhitzung leicht auftretende Entmischung zu vermeiden, setzt man als Bindemittel organische Substanzen, z. B. Kolophonium, zu, die gleichzeitig reduzierend wirken und bei der Dosierung des Kohlenstoffes mit in Rechnung gestellt werden müssen. Auch darf man keine Graphittiegel verwenden, sondern das Reduktionsgut wird zur Verdrängung der Luft möglichst dicht in Tontiegel eingestampft, die in Windöfen, Tiegel-flamöfen oder mit Regenerativfeuerung erhitzt werden.

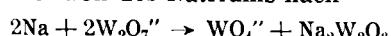
Will man kohlenstofffreies Wolfram herstellen, so ist dazu der bequemste Weg die Reduktion mit Gasen, besonders mit Wasserstoff, der im Strom über die in einem heißen Ofenrohr liegende Wolframsäure geleitet wird; dadurch wird das Reduktionsprodukt, der Wasserdampf, fortgeleitet, und die Reduktion führt je nach der Temperatur mehr oder weniger schnell zu Metall, das keiner nachträglichen Raffinierung mehr bedarf und dessen Reinheitsgrad lediglich von dem der als Ausgangsmaterial verwandten Wolframsäure abhängig ist. Als Rohrmaterialien können entweder hochfeuerfeste Stoffe direkt verwandt werden oder Nickel (9), mit denen Rohre aus solchen Materialien ausgekleidet werden. Die Korngröße des Metallpulvers (10), die für die Weiterverarbeitung von besonderer Wichtigkeit ist, ist je nach der Reduktions-temperatur und der Geschwindigkeit des überströmenden Wasserstoffs verschieden, bei tieferen Temperaturen (700°) entsteht feines, schwarzes, bei höheren

(1000°) graues, grobkristallinisches Metall. Die Weiterverarbeitung dieser Wolframpulver zu den in der Elektrotechnik gebrauchten kompakten Werkstücken, wie Drähten, Bändern und Blechen, ist ein Sondergebiet der Metalltechnik (11) und soll daher hier nicht näher beschrieben werden.

Die Aufgabe, Wolfram elektrolytisch niederschlagen, ist erst in den allerletzten Jahren technisch gelöst worden. Bereits 1867 (12) gelang es, durch Schmelzelektrolyse von Natriumwolframat mit einer Eisenkathode Wolfram in Form einiger kleiner Kristalle abzuscheiden, die hierzu nötige, sehr hohe Temperatur konnte 30 Jahre später durch Anwendung (13) von Lithium-parawolframat auf 1150° erniedrigt werden, doch war das Wolfram wegen der dabei benutzten Platinelektroden stets platinhaltig. Wiederholungen der Versuche von verschiedenen Seiten machten es übrigens wahrscheinlich, daß dabei im wesentlichen nur die sogenannten Wolframbronzen zur Abscheidung gelangten (14), die noch Sauerstoff und Alkali enthalten. Sämtliche Verfahren, Wolfram bei gewöhnlicher oder nur wenig höherer Temperatur aus Lösungen z. B. der parawolframsauren Salze in Salzsäure oder von Wolframhexafluorid bzw. -chlorid in einem organischen, stromleitenden oder stromleitend gemachten Lösungsmittel, z. B. Glycerin, niederzuschlagen, führen (15) höchstens zu Beginn zu einer Abscheidung von Wolfram, die aber sehr bald aufhört und deshalb keinerlei Aussichten auf technische Verwendung bietet. Auch die Schmelzelektrolyse von Wolfrannatriumchlorid mittels Wolframcarbidanoden und Wolframkathoden ist technisch nicht durchführbar, trotzdem man mit Temperaturen von wenigen hundert Grad auskommt; dies ist besonders dann der Fall, wenn man als Kathode geschmolzenes Blei verwendet (16), mit dem sich bis zu 15% Wolfram legieren, ohne zu erstarren. Das Blei kann durch Sublimation wieder entfernt werden. Zu einem Wolframregulus von 90% W führt die Schmelzelektrolyse von Bariumwolframat im Graphittiegel (17), die, bei 2000° durchgeführt, kohlenstoffhaltiges Wolfram ergibt. Die der Elektrolyse von Wolframat entgegengestehende Schwierigkeit überwindet, anscheinend allerdings unbewußt, zum erstenmal ein amerikanisches Verfahren (18), das mit einem Gemisch von Wolframsäure und Ätzkalk arbeitet; das Neue an diesem Verfahren ist, daß es nicht mit saurem oder neutralem Elektrolyten arbeitet, der durch den Ablauf der Elektrolyse sofort sauer wird, sondern mit basischem. Diese Tatsache zum ersten Male in ihrer Bedeutung wirklich erkannt zu haben, ist das Verdienst eines holländischen Verfahrens (19), das nicht mit (sauren) Parawolframat, sondern mit neutralen Alkaliwolframaten als Elektrolyten arbeitet und von vornherein zum Alkalischhalten Ätznatron zugibt. Die Elektrolyse ist, wie auch alle früheren, nur eine indirekte insofern, als sich primär Natrium bildet, das durch Entladung an der Kathode entsteht (20). Dieses wirkt auf das geschmolzene Wolframat nach der Gleichung



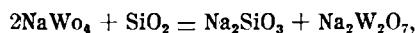
wobei sich also basisches Wolframat bildet. Wäre die Schmelze sauer wie bei den früheren Versuchen, so würde die Reduktion des Natriums nach



vor sich gehen, also nur zu Wolframbronze führen. Man muß also in neutraler oder schwach alkalischer Schmelze arbeiten, da in großem Überschuß von Alkali sich das abgeschiedene Wolfram auch wieder auflösen würde. Die Alkalität wird durch Zugabe von etwas Ätz-

natron, oder besser Natriumsuperoxyd, dosiert, dessen Menge im einzelnen jedoch von dem gewählten Tiegel- und Elektrodenmaterial abhängt. Dessen Wahl wiederum ist durch die Arbeitstemperatur der Elektrolyse, also einmal durch die Schmelzpunkte der verwendbaren Wolframate oder Wolframatgemische bestimmt, wobei man bezüglich der Temperatur aber noch Rücksicht zu nehmen hat auf die Form, in der man das Wolfram zur Abscheidung bringen will.

Arbeitet man nämlich bei Temperaturen unterhalb 900°, so erhält man das Wolfram in Form von Pulver, also genau so wie bei der rein chemischen Reduktion der Wolframsäure. Die Schmelzpunkte der reinen Wolframate liegen zwischen 700 und 980°, eine ternäre Mischung von Natrium-, Kalium- und Lithiumwolframat schmilzt jedoch schon bei 400°; bei dieser oder selbst noch bei etwas höheren Temperaturen ist die Korngröße des Pulvers so klein, daß sich nur Metallnebel bilden, die sich nicht absetzen und daher an der Oberfläche leicht oxydieren. Man wird auch aus Gründen einer besseren Leitfähigkeit lieber bei höherer Temperatur elektrolysiert, bei 700—1000°. Der Tiegel selbst wird zweckmäßig als Kathode geschaltet, für diesen Fall kann er aus alitiertem Eisen, Eisenchrom- oder Nickelchromlegierungen oder Silber bestehen, während bei gesonderter Kathode die üblichen feuerfesten Stoffe, Battersea oder Quarz verwendet werden. Als Anode kommt ein Stab aus Graphit, Wolfram oder Wolframcarbid in Frage, als Kathode der zu wolframierende Gegenstand oder der Tiegel. Durch Reaktion mit Tiegelmaterial kann die Schmelze leicht sauer werden,

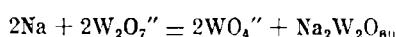


man gibt also auf jeden Fall Ätznatron oder Natriumsuperoxyd hinzu. Bei Verwendung angreifbarer Elektroden wird dagegen die Schmelze von selbst alkalischer, man kann also dann das Verfahren durch allmähliche Zugabe von WO_3 ohne weiteres kontinuierlich gestalten.

3. Anwendungen des reinen Wolframs.

a) Für Überzüge.

Für die Herstellung zusammenhängender, festhaftender Wolframschichten (21), also zum „Wolframieren“ auf galvanischem Wege, ist Bedingung die Erhöhung der Temperatur auf über 900°, wobei sich jedoch herausstellt, das nur mit saurem Elektrolyten gearbeitet werden kann, z. B. 38% Na_2WO_4 , 32% Li_2WO_4 , 30% WO_3 . Mit der Zeit scheidet sich dann natürlich Wolframbronze ab, die aber mit Hilfe einer Stahlbürste entfernt werden kann und einen gut deckenden, polierbaren Wolframüberzug hervortreten läßt. Mit Lithiumwolframat wurden dabei bessere Ergebnisse erzielt als mit dem Natrium- und Kaliumsalz, was darauf beruht, daß Lithiumbronzen am unbeständigsten sind, sich also nicht in so großer Menge auf Kosten des freien Wolframs bilden werden. Der Vorgang der Wolframabscheidung ist nach allem hier ein ganz anderer wie in basischen Schmelzen, er führt zwar auch über eine intermediäre Bildung von Natrium, dieses reduziert das überschüssige saure Wolframat aber nur nach



zu Bronze, die dann rein thermisch nach



in neutrales und saures Wolframat sowie freies Wolfram zerfällt, eine Reaktion, die bei Bronzen an sich bereits be-

kannt ist. Die Höhe der Temperatur ist durch die Eigenschaften des zu wolframierenden Gegenstandes nach oben begrenzt, sie beträgt für Kupfer z. B. also 1050°. Die Stromdichte, von der die Beschaffenheit eines Niederschlages immer stark abhängt, soll zwischen 20 und 80 A/qdm liegen. Unter diesen Bedingungen lassen sich auf Kupfer, dessen Oberfläche sauber, insbesondere oxydfrei sein muß, bei einmaliger Behandlung Wolframschichten von 30 bis 100 μ herstellen. Auch Nickel läßt sich bei 1340° mit einem Elektrolyten aus 90% LiWO_4 und 10% WO_3 bequem wolframieren, während auf Kobalt und Eisen weniger gut haftende, auf Silber und Palladium gar keine Überzüge herstellbar sind. Man wird also häufig vorher zu verkupfern oder zu vernickeln haben und erst hierauf das Wolfram niederschlagen. Auf Kupfer haftet ein Überzug z. B. so gut, daß ein Blech mehrfach hin und her gebogen werden kann, ohne daß der Überzug abblättert oder zerreißt. Er ist also darin manchen anderen galvanischen Überzügen überlegen.

Man kann von Gegenständen aus Wolfram oder mit Wolframüberzug in der chemischen Technik immer dann Gebrauch machen, wenn Festigkeit gegen Säuren verlangt wird; Ätzkalien greifen Wolfram verhältnismäßig leicht an, besonders in Gegenwart von Sauerstoff, während die Mineralsäuren einzeln gar nicht, sondern nur als Königswasser oder Flüssalpetersäuregemisch lösend wirken. Temperaturbeständigkeit ist bis oberhalb 3000° vorhanden (Schmelzpunkt 3665° abs.) (22), aber nur in neutraler oder reduzierender, nichtkohender Atmosphäre, wobei die Temperatur beginnender Oxydation bzw. Carburierung vom Dispersitätsgrad abhängt. Es muß sehr darauf geachtet werden, daß die Überzüge dicht haften.

Auf anderem Wege solche Überzüge herzustellen, ist bisher noch nicht einwandfrei gelungen; in dieser Richtung ist z. B. vorgeschlagen worden, Wolframsäure in Form einer Paste mit einem organischen Bindemittel auf Metalloberflächen aufzubringen (23), durch Erhitzung in oxydierender Atmosphäre das Bindemittel zu entfernen und dann durch Reduktion die Wolframsäure in Metall zu verwandeln. Nickel, Eisen, Kupfer und deren Legierungen lassen sich so mit einem mehr oder weniger dichten Überzug von Wolfram versehen und damit für viele chemische Zwecke brauchbar machen, für die sie es sonst nicht wären.

b) Für Oberflächenhärtung.

Wird gleichzeitig oder vorzugsweise mechanische Härte der Oberfläche verlangt, so ist reines Wolfram dafür nicht besonders geeignet, da es zwar hart, aber auch spröde ist. In Frage kommt dann eine Härtung der Oberfläche durch Hineindiffundierenlassen (24) von Wolfram, ähnlich wie es bei Eisen mit Aluminium nach dem bekannten Alitierverfahren geschieht. Entsprechend kann man Eisen in Wolframpulver verpackt erhitzen und erhält so je nach Dauer und Temperatur Eisenwolframidschichten verschiedener Dicke. Im Schliffbild sieht man dann eine schmale Diffusionszone den grobkristallinen Eisenkern umrahmen. Naturgemäß ist der Verwendbarkeit wolframierter Gegenstände stets eine Grenze gesetzt durch die Temperatur, bei der das Kernmaterial schmilzt oder sich in seinen wesentlichen Eigenschaften ändert. Man wird also immer im Hinblick darauf die Wahl zu treffen haben.

c) Für chemisch-technische Zwecke.

Für Öfen (25), die bei 2—3000° betrieben werden sollen, kommt daher nur massives Wolfram in Frage, das durch Pressen und Sintern von Wolframpulver hergestellt wird. Auf diese Weise können auch Tiegel, Röhren und Stäbe für die verschiedensten Zwecke angefertigt werden (26), wobei man als Bindemittel, das beim Sintern herausgeht, z. B. eine 25%ige Glucoselösung verwendet. Auch zum Schmelzen optischer, besonders schlierenfreier Gläser (27) sind Gefäße aus gepresstem Wolfram angewandt worden, die innen mit einem Platin-Iridium-Überzug versehen sind, wodurch eine erhebliche Ersparnis an Edelmetallen erzielt werden kann.

Ein Vorschlag, solche Wolframkörper auch zur Herstellung von Normalgewichten zu verwenden (28), die chemisch unangreifbar sind und nicht leicht angekratzt werden können, ist wohl nicht in die Praxis umgesetzt worden.

d) Für Elektroden.

Die Anwendung von Wolfram für elektrotechnische Zwecke ist bereits weiter oben erwähnt worden. Hier sei noch ein Verfahren erwähnt, das große Kohleelektroden (29), wie sie in elektrischen Öfen zur Stahlherstellung verwandt werden, mit einer Seele aus Wolfram versieht, um sie besser stromleitend zu machen. Wolframelektroden selbst sind für viele schmelzelektrolytische Zwecke brauchbar, nicht aber in wässrigen Elektrolytlösungen, da sie dort an der anodischen Seite wahrscheinlich infolge Bildung einer Oxydhaut den Stromdurchgang sperren (30). Dagegen kann man einen zwischen Wolframelektroden übergehenden Lichtbogen mit Vorteil dann an Stelle von Kohleelektroden verwenden, wenn bei letzteren eine Abgabe von Kohlenstoff, der ja stark dabei verdampft, dem gewollten Zwecke hinderlich sein würde. Das ist z. B. der Fall bei der Lichtbogenschweißung von Metallen, besonders von Eisen, und von amerikanischer Seite ist daher das Schweißverfahren mit Wolframelektroden (31) in sinnreicher Weise ausgebaut worden. Dabei kann man gleichzeitig statt in oxydierender in einer reduzierenden Atmosphäre von Wasserstoff arbeiten, wodurch die Oxydhäutchen der Oberflächen in Metall zurückverwandelt werden und eine weit glattere Schweißung bewirkt wird. Bläst man dazu den Wasserstoff aus einer Düse in den Lichtbogen, der in einer ruhenden Wasserstoffatmosphäre brennt, so tritt dabei noch etwas anderes ein: Ein großer Teil der Wasserstoffmoleküle wird in Atome aufgespalten und vereinigt sich erst eine Strecke jenseits des Lichtbogens wieder zu Molekülen. Es ist dies nichts anderes als die thermische Aufspaltung von Wasserstoffmolekülen, wie sie auch an glühenden Wolframdrähten auftritt. Man weiß, daß diese H-Atome eine weit größere Lebensdauer zeigen, als ihnen nach der vorhandenen Wiedervereinigungsmöglichkeit bei einfachen Zusammenstößen zukommt, weil nur Dreierstöße zur Rekombination führen. Bei dieser Rekombination wird nun die gesamte, zur Aufspaltung benötigte Energie wieder in Freiheit gesetzt und so außerhalb des eigentlichen Lichtbogens verfügbar. Selbstverständlich kann an der Wiedervereinigungsstelle keine wesentlich höhere Temperatur erzeugt werden als an der Zerfallsstelle im Lichtbogen zwischen den Wolframelektroden, aber die Anordnung macht technisch die Lichtbogenschweißung

weit bequemer und einfacher als die bisher gebräuchlichen Formen, bei denen das Werkstück entweder unmittelbar in den Lichtbogen, also zwischen die Elektroden, gebracht oder der Bogen selbst z. B. auf magnetischem Wege nach außen gezogen werden mußte; hier transportiert einfach die Strömung des aus der Düse austretenden Wasserstoffs auf dem Wege über den atomaren Wasserstoff die Wärmeenergie des Bogens aus diesem heraus an eine Stelle, die natürlich nicht allzuweit entfernt liegen kann. Es soll auf diese Weise sogar gelungen sein, Molybdän, Wolfram und andere hochschmelzende Metalle zum Schmelzen zu bringen, was bisher nur auf dem Wege der Heizung von Stäben durch Stromdurchgang möglich war, wobei die beginnende Schmelzung meist sofort den Strom und damit das Schmelzen selbst unterbrach (32).

Die apparative Durchführung für das Schweißen mit atomarem Wasserstoff ist verhältnismäßig einfach, die Vorrichtungen dazu bestehen (32a) z. B. aus zwei Wolframstäbchen von 3 mm Durchmesser, die im spitzen Winkel zueinander stehen und für den Lichtbogen einen Abstand von 25 mm lassen. Der Wasserstoff strömt hier aus einem Rohre aus oder kann bei einer anderen Apparatur auch aus größerem Abstand herangeblasen werden, so daß er gleichzeitig die Elektroden vor Luftzutritt schützt. Zweckmäßig wendet man eine Spannung von 400 Volt an, wobei auf den Bogen selbst 60—100 Volt je nach dem Elektrodenabstand entfallen. Die Stromstärke schwankt von 20—70 Ampere, je nach dem Zweck, für stärkere Ströme müssen stärkere Elektroden als die oben angegebenen verwandt werden. Der Wasserstoffverbrauch beträgt normalerweise 18 bis 27 Liter pro Stunde. Eine Abnutzung der Wolframelektroden findet beim Schweißen statt, die bei Gleichstrom wegen der ungleichen Temperatur der beiden Elektroden größer ist als bei Verwendung von Wechselstrom. Die Flamme, mit der das eigentliche Schweißen erfolgt, hat eine fächerförmige Gestalt, soweit sie durch den Wasserstoff allein bedingt ist. Bei Arbeiten im Freien, z. B. bei Wind, ist auch der Wasserstoffverbrauch größer. Es empfiehlt sich, nicht reinen Wasserstoff zu verwenden, sondern ein Gemisch aus gleichen Mengen Wasserstoff und Stickstoff.

e) Als Katalysator.

Von sonstigen Anwendungsgebieten des reinen Wolframs ist der Vollständigkeit halber noch die Verwendung von Wolframpulver als Katalysator bei Gasreaktionen zu erwähnen, über die eine Reihe von Patenten existiert (33). Es ist jedoch nichts bekannt geworden, was darauf schließen läßt, daß Wolfram in dieser Beziehung anderen Metallen überlegen ist, obgleich man die Möglichkeit in der Hand hat, den Dispersitätsgrad sehr weit zu steigern. Vielleicht sind es aber die auf der Oberfläche dieser feinen Pulver wahrscheinlich vorhandenen Oxydhäutchen, die die katalytische Wirksamkeit bedingen und deren Undefiniertheit die Ergebnisse beeinträchtigt.

Einen interessanten Fall der Umkehr einer synthetisierenden Wirkung (34) stellt die Zersetzung von Alkohol dar, der in Berührung mit Wolfram bei 350° in Wasser und Äthylengas zerfällt, wobei ein bis jetzt nicht isoliertes Zwischenprodukt auftritt. [A. 223.]

(Fortsetzung folgt.)