

0.25 g unverändertes Guoskopin
 0.6 » Nornarcein
 0.8 » Mekonin
 0.8 » Kotarnin
 Rest: harzige Produkte.

Schließlich spreche ich Hrn. Dr. W. Schneider für die ausgezeichnete Hilfe bei Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank aus.

460. H. v. Wartenberg: Der Schmelzpunkt des reinen Wolframs.

(Eingegangen am 9. Juli 1907.)

[Aus dem Physikal.-chem. Institut der Universität.]

(Eingegangen am 8. Juli 1907; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Aus der Wolframlampentechnik ist bekannt, daß der Schmelzpunkt des Wolframs sehr hoch liegt, in der Gegend von 3000°. Es erschien wegen dieser abnormen Höhe von Interesse, ihn genauer festzulegen, wozu aber erst eine Schmelzmethode ausgearbeitet werden mußte. Das einzig¹⁾ für solche Temperaturen bekannte Verfahren, das Moissansche, vermeidet nur unter besonderen Kautelen²⁾ die Carbidbildung und ist zur Beobachtung des Niederschmelzens ungeeignet.

Eine gut arbeitende Methode gewinnt man nun durch Benutzung eines Geißlerschen Rohres mit Wehneltischer Kathode³⁾. Eine solche aus einem glühenden, mit Erdalkalioxyd bestrichenen Platinblech bestehende Kathode erniedrigt den in gutem Vakuum mehrere Tausend Volt betragenden Kathodenfall auf 1—2 Volt, so daß man mit Hilfe eines Gleichstroms von z. B. 110 Volt bequem starke Ströme durch das Vakuum senden kann. Der Spannungsabfall konzentriert sich dann fast ganz auf den von der Stromstärke unabhängigen Anodenfall von 30—40 Volt und den Abfall in der freien Gasstrecke (1—2 Volt/cm). Da der Anodenfall auf der Oberfläche der Anode aufsitzt, kann man sozusagen eine beliebige Wattzahl auf die beliebig

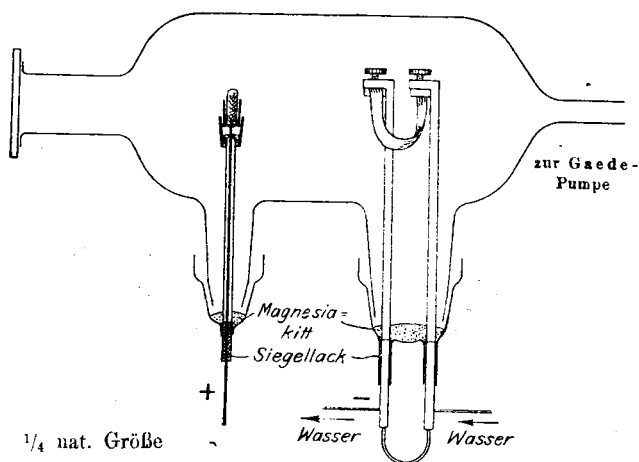
¹⁾ v. Bolton (Ztschr. für Elektrochem. **11**, 45 [1905] u. **13**, 146 [1907]) gibt ein zum Schmelzen von z. B. Tantal geeignetes Verfahren an unter Benutzung eines Lichtbogens im Vakuum. Die Methode ist jedoch Fabrikgeheimnis und kommt daher hier nicht in Betracht.

²⁾ Moissan, Compt. rend. **123**, 13 [1896].

³⁾ Wehnelt, Ann. Phys. **14**, 425 [1904] und **19**, 138 [1906].

kleine Anodenfläche konzentrieren und dadurch, wie schon von Wehnelt hervorgehoben wurde, sehr hohe Temperaturen erzielen.

Der angewandte Apparat ergibt sich in seinen Abmessungen aus der Figur. Ein 10 cm weites Glasrohr endete einerseits an der Leitung einer Gaede-Pumpe¹⁾, andererseits in ein Rohr mit einem mit Marineleim aufgekitteten Schauglase. Anode und Kathode ragten



durch Quecksilberschliffe hinein. Die Anode bestand aus einem (der schlechten Wärmeleitfähigkeit wegen gewählten) 4 mm starken Eisendraht, der im Rohr durch ein übergeschobenes Glasrohr isoliert war. Oben war ein Magnesiarohr mit Wasserglas-Magnesiakitt aufgesetzt, in das verschieden lange Magnesiaröhrchen²⁾ von 5 mm Weite gesteckt werden konnten, die einen 4 mm dicken Wolframstab so weit lose bedeckten, daß er nur ca. 5 mm weit herausah. Dieser Stab ruhte lose auf der Eisendrahtkuppe. Die Kathode bestand aus zwei innen von Wasser durchflossenen Kupferröhren mit Klemmen am Ende, in die ein 1 cm breites, 6 cm langes, 0.04 mm dickes Platinblech geklemmt war, das durch wiederholtes Bestreichen mit Calciumnitrat und Ausglühen mit Kalk bedeckt war. Der Streifen wurde durch einen Transformator mit Wechselstrom von 25 Amp. und 2.5 Volt auf ca. 1300° erhitzt. Bei dieser Temperatur vermag man 2—3 Amp. pro Quadratzentimeter Oberfläche durch das Vakuumrohr zu senden, hier also 24—36 Amp. An die isolierte Sekundärspule des Transformators

¹⁾ Andere Quecksilberpumpen sind auch anwendbar, eine Gaede-Pumpe ist jedoch ihrer expediten Wirkung halber vorzuziehen.

²⁾ Von der Kgl. Porzellanmanufaktur in Berlin.

war der — Pol der Lichtleitung, an die Anode der + Pol unter Zwischenschaltung von Widerstand gelegt.

Zum Gelingen der Versuche ist wesentlich, daß die Anode gut leitet, was mit Wolframpulver mitunter nicht leicht zu erreichen ist. Es wurde deshalb das angewandte reine Wolframpulver¹⁾ mit etwa 10 % chemisch reiner Wolframsäure und Wasser zu einer steifen Paste verrieben und in Stäbe gepreßt, die im Wasserstoffstrom bei heller Rotglut reduziert wurden. So lassen sich gut zusammenhängende, wie Platinschwamm aussehende Körper von beliebiger Form erhalten. Die Wolframsäure erfüllt denselben Zweck, wie etwa Stärke, ohne jedoch einen unbequemen Kohlenrückstand zu hinterlassen. Ein anderer wesentlicher Punkt ist die Reinheit der Kathode. Beim Schmelzen des Wolframs und auch schon bei erheblich tieferer Temperatur verdampft dieses sowie Teile der Kittung. Diese Dämpfe kondensieren sich teils auf dem Platinstreifen, teils ermöglichen sie die Bildung von Lichtbögen (wegen der dabei auftretenden Druckverminderung), welche die Kathode durchlöchern. Man muß nach etwa drei Schmelzungen den Kalküberzug, nach etwa sechs das ganze Blech erneuern.

Die Versuche gingen nun in der Weise vor sich, daß nach möglichst gutem Auspumpen (je geringer der Druck, desto besser) auf mindestens Röntgenvakuum (0.01 mm) erst das Platinblech zum Glühen gebracht und dann der Gleichstrom eingeschaltet wurde. Zunächst wurde mit ca. 1 Amp. Belastung die Anode ausgeglüht und dann unter fortwährendem Pumpen allmählich auf 10 Amp. gegangen, wobei die Anode hellweiß glühte. Durch die dabei entwickelten Gasmenge wurde der Strom mitunter intermittierend, was aber bald aufhörte. Dann wurde in 1—2 Minuten auf 20 Amp. gegangen, wobei der herausragende Teil des Wolframstabes in das umhüllende Magnesiarohr zusammensank. Es konzentrierten sich also bei der Schmelzung ca. 20 Amp. \times 40 Volt, also ca. 800 Watt, auf die Oberfläche von ca. 70 qmm. Das Ende schmolz zur Kugel und verschwand in dem umhüllenden Rohre, das dabei etwas verdampfte; hierbei verkleinerte sich natürlich die wirksame Oberfläche und das Metall geriet ins Kochen, wobei Kugeln von Wolfram herumspritzten. Es wurde deshalb rasch der Gleichstrom unterbrochen, sobald die Kugel herabschmolz. Nach dem Abkühlen wurde das Rohr geöffnet, ein kürzerer Magnesiazylinder aufgesetzt, so daß der Stab mit der angeschmolzenen

¹⁾ Das Wolfram wurde mir in chemisch reiner, d. h. besonders von Molybdän, Tantal, Eisen, Silicium befreiter Form in liebenswürdigster Weise von Hrn. R. J. Meyer zur Verfügung gestellt, der demnächst über seine Bereitung berichten wird.

Kuppe ca. 5 mm herausragte, und dann die Kuppe weiter niedergeschmolzen, bis nach 3—4 Schmelzungen schließlich eine Kugel von ca. 5 mm Durchmesser auf einem kleinen, leicht abkratzbaren Stiel von ungeschmolzenem Wolfram übrig blieb.

Das Niederschmelzen der Kuppe ließ sich nun leicht bei ihrem Querschnitt von ca. 20 qmm durch das Schauglas mit einem Wanner-Pyrometer verfolgen. Die Temperaturmessung erfolgte in der Weise, daß ein Beobachter den Gleichstrom in 1—2 Minuten bis zum Eintritt der Schmelzung verstärkte, während ein zweiter dabei die immer heller werdende Kuppe photometrierte. Das Zusammenschmelzen war deutlich im Pyrometer zu sehen und die hierbei erfolgte Einstellung galt als Schmelztemperatur. Es wurde ein sorgfältig geprüfetes¹⁾ Pyrometer benutzt, das zwischendurch zweimal durch Photometrieren eines schwarzen Körpers beim Goldschmelzpunkt geeicht wurde. Das vorgeschaltete Rauchglas war von der Reichsanstalt geeicht. Die Absorption des Schauglases wurde natürlich auch berücksichtigt. Aus den Helligkeiten wurde in bekannter Weise nach dem Wien-Planckschen Gesetz die Temperatur abgeleitet, wobei als Konstante c_2 dieses Gesetzes die Zahl 14600 benutzt wurde.

Die so gemessenen Temperaturen sind nun einmal etwas verschieden, da natürlich ein genaues wiederholtes Einstellen auf das niederschmelzende Ende nicht möglich war. Zweitens aber ergaben sich auch größere Differenzen, je nachdem ein frischer, grauer Stab oder eine blanke, schon einmal geschmolzene Kuppe anvisiert wurde. In letzterem Falle war die Helligkeit erheblich niedriger. Dies ist ohne weiteres dadurch zu erklären, daß ein frischer Stab sich mehr einem schwarzen Körper nähert, als eine blanke Kuppe. Wohl definiert ist aber nur die »schwarze Temperatur« der blanken Kuppe, da man nicht weiß, wie schwarz der frische Stab ist. Die wahre Schmelztemperatur liegt jedenfalls noch etwas höher als die an frischen Stäben gemessene.

Die beobachteten Werte sind nun in °C:

Frischer Stab	Blanke Kuppe
2782	2651
2834	2703
2807	2677
2767	2625
2782	2625
Mittel: 2794 ± 8	2612
	2677

Mittel: 2653 ± 9

¹⁾ Nernst und Wartenberg, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 8, 146 [1906].

Die angegebenen Grenzen sind die »wahrscheinlichen Fehler der Mittelwertes«, geben also die Genauigkeit der Beobachtung wieder. Ein maximal in Betracht kommender Fehler von ± 0.5 Wanner-Grad bei der Bestimmung des als Helligkeitsnormale dienenden Goldschmelzpunktes würde $\pm 14^\circ$ im Resultat ausmachen.

Es folgt daher für die »schwarze Temperatur« des blanken, schmelzenden Wolframs $2650 \pm 20^\circ \text{C.}$, für die wahre Schmelztemperatur mindestens 2800° und wahrscheinlich nicht mehr als 2850°C.

Zur Vermeidung größerer Fehler wurde übrigens noch die Temperatur des positiven Kraters einer Bogenlampe ermittelt, die von der Belastung völlig unabhängig¹⁾ und wohl nur mit der Kohlensorte etwas veränderlich ist. Es wurden 3350° gemessen, während z. B. Reich, l. c. (auch mit einem Wanner-Pyrometer) 3430° fand.

Die erhaltenen Kugeln von reinem Wolfram sehen aus wie hochpoliertes Platin, lassen sich mit dem Messer eindrücken, zerspringen aber bei größerem Druck. Hierbei zeigen sie ein drusenartiges, radial-krystallinisch, großblättriges Gefüge. Die Dichte des festen Wolframs ist größer als die des geschmolzenen, da im Innern der Kugel Hohlräume enthalten sind, das Metall sich also zusammengezogen hat. Die größeren und kleineren Kugeln haben daher auch ein verschiedenes spezifisches Gewicht (17.6—18.3 gegenüber dem Werte des grob gepulverten Materials 19.0—19.2).

In bezug auf die Schmelzmethode ist noch zu bemerken, daß sich das angewandte Material nicht verunreinigt, ja sogar leichter flüchtige Verunreinigungen verdampfen. So verdampfte z. B. bei Untersuchung von Handelswolfram das Eisen schon weit unter dem Schmelzpunkt.

Bei meinen Versuchen standen mir, wie auch hier mit Dank erwähnt sei, Mittel aus der Jubiläumstiftung der deutschen Industrie zur Verfügung.

¹⁾ Vergl. die Zusammenstellung von Reich, Phys. Ztschr. 7, 73 [1906].
