

Ein elektrischer Wolframrohr-Vakuumofen.¹⁾

Von

Fr. Fichter und G. Oesterheld.

Henri Moissan hat einen elektrischen Lichtbogen von hoher Stromstärke in einem passend ausgehöhlten Kalkblock brennen lassen und durch diesen glücklichen Griff die Chemie der extrem hohen Temperaturen begründet. Seinem Lichtbogenofen verdanken wir die Synthese der künstlichen Diamanten, die Darstellung der Carbide, Boride und Silicide, sowie die Gewinnung vieler seltener schwer-schmelzbarer Metalle, und gegenüber dieser ungeahnten Erweiterung der Möglichkeiten in der anorganischen Methodik traten die Mängel des *Moissan*'schen Ofens zunächst ganz zurück.

Man kann die Unvollkommenheiten der ursprünglichen Konstruktion etwa folgendermassen kurz zusammenfassen:

1. Die Temperatur ist nicht willkürlich zu regulieren, und hauptsächlich ist die Beschränkung derselben auf genau bestimmte, etwa im Bereich zwischen 1500⁰ bis 2500⁰ liegende Gebiete nicht mit Sicherheit zu erreichen.

2. Der Heizraum des Ofens ist nicht in einfacher Weise von der Atmosphäre abzuschliessen. Allerdings wird eine Kohlenoxydatmosphäre von reduzierendem Charakter entwickelt, aber man kann nicht in jedem beliebigen Gas und unter jedem beliebigen Druck arbeiten.

3. Die Verwendung der Kohlenelektroden bedingt die stete Gefahr der Verunreinigung sämtlicher Produkte durch die Aufnahme von Kohlenstoff.

Die willkürliche Regulierung der Temperatur lässt sich nun erreichen, wenn als Prinzip der Heizung nicht der Lichtbogen, sondern die Widerstandserhitzung gewählt wird, indem beispielsweise ein Rohr aus einem genügend feuerfesten, die Elektrizität leitenden Material als Widerstand in einen Stromkreis eingeschaltet wird. Da bietet sich nun wieder in erster Linie die Kohle dar, und es gibt eine

¹⁾ Demonstriert in der Sitzung vom 8. Januar 1913.

ganze Anzahl von Konstruktionen von Kohlenrohröfen, die Temperaturen bis zu 2500° in jeder durch die Regelung der Stromstärke bequem einzustellenden Höhe erreichen lassen, wie beispielsweise der Vakuumofen von *Otto Ruff*,²⁾ oder der Graphitrohröfen von *Arsem*.³⁾ Allein diese Öfen besitzen noch den einen Nachteil des *Moissan*'schen, dass nämlich infolge der Gegenwart von Kohlenstoff bei den hohen Temperaturen eine Verunreinigung der erhitzten Stoffe unvermeidlich ist. Der Ersatz der Kohle durch Silundum⁴⁾ bietet nur eine mangelhafte Abhilfe, weil Silundum oberhalb 1700° durch Verdampfung des Siliciums zerfällt und dann wieder Kohle zurückbleibt.

Von Metallen kommen natürlich nur die strengflüssigsten in Betracht; aber selbst Iridium ist nur bis etwa 2100° anwendbar und hat übrigens, ausser dem hohen Preis, den Nachteil, bei hoher Temperatur stark zu zerstäuben.

Nun ist in den letzten Jahren infolge der Entwicklung der Glühlampentechnik ein Metall von höchster Strengflüssigkeit immer mehr in den Vordergrund getreten, das *Wolfram*. Der Schmelzpunkt des Wolframs liegt nach *H. v. Wartenberg*⁵⁾ bei 2900° , während ihn *v. Pirani*⁶⁾ gar zu 3250° angibt. Auf alle Fälle kann man eine Wolframröhre unbedenklich bis zu 2500° verwenden. Man gelangt aber bereits bei 2200° in ein Gebiet, wo alle sogenannten feuerfesten Stoffe wie Magnesia, Alundum etc. schmelzen, und die Untersuchung der verschiedenen Reaktionen nur bis zu dieser Temperatur hinauf bietet schon ein gewaltiges Interesse.

*H. v. Wartenberg*⁷⁾ hat als Erster einen kleinen Kurzschlussöfen mit einer Wolframröhre konstruiert und für die Bestimmung des Schmelzpunktes von Thorium (1700°) verwendet. Es lassen sich mit Hilfe eines derartigen Apparates sehr leicht alle drei oben gerügten Mängel des Lichtbogenofens vermeiden: die Temperaturregulierung ist erreichbar durch Regulierung der Stromstärke; die Wolframröhre wird in einen gekühlten, gasdichten Kessel eingesetzt und kann so in jeder beliebigen, nicht oxydierenden Gasatmosphäre unter jedem gewünschten Druck erhitzt werden; die geringe Flüchtigkeit des Wolframs verhindert jede Verunreinigung des Schmelzguts.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 43. 1564 (1910); Zeitschr. für angew. Chemie 24. 1459 ((1911).

³⁾ Trans. Amer. Electrochem. Soc. 9. 153 (1906); 22. 98 (1912).

⁴⁾ *F. Bölling*, Chem.-Ztg. 32. 1104 (1908); *R. Amberg*, Zeitschr. f. Elektrochemie 15. 725 (1909); *A. Sieverts* und *W. Krumbhaar*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 43. 893 (1910).

⁵⁾ Verh. d. deutsch. phys. Ges. 12. 125 (1910).

⁶⁾ Verh. d. deutsch. phys. Ges. 12. 301 (1910).

⁷⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 15. 866 (1909).

In Anlehnung an das Modell von *H. v. Wartenberg* bauten *Franz Fischer* und *E. Tiede*⁸⁾ einen ähnlichen Ofen, wo die Wolframröhre von etwas grösseren Dimensionen in eine evakuierte Glaskugel eingesetzt wurde. Sie destillierten in ihrem Apparat Zinn bei einer Temperatur von beiläufig 2200°.

Eine Reihe von Fragen, die mit der Untersuchung des Aluminiumnitrids im Zusammenhang stehen, weckten in uns den Wunsch nach einem Vakuumofen, der Temperaturen über 2000° zu erreichen gestattete, und wir haben uns nach eingehender Prüfung der bisher beschriebenen Systeme schliesslich dazu entschlossen, einen eigenen etwas abgeänderten Entwurf zur Ausführung zu bringen, der unter Zugrundelegung der ursprünglichen Anordnung *v. Wartenbergs* eine bedeutend grössere Wolframröhre enthält und dadurch das Arbeiten im präparativem Massstab gestattet.

Die Herstellung der Wolframröhren ist der schwierigste Teil der Aufgabe, denn man kann das Metall eben wegen seines extrem hohen Schmelzpunktes nicht im kompakten Zustand bekommen.

Man stellt aus 200 gr Wolframpulver („Wolfram gereinigt“ von *C. A. F. Kahlbaum*) und etwas Stärkekleister (1–2 gr. Stärke in 10 cm³ Wasser zum Kleister gekocht) in der Reibschale eine plastische, zusammenbackende Masse her, und füllt dieselbe in kleinen Portionen in die Pressform, Fig. 1, deren Dorn mit einer dünnen Schicht von sogenanntem Marineleim überschmolzen ist. Jede eingefüllte Portion muss sorgfältig zusammengestampft werden, wozu am besten eine eiserne Röhre mit ungleich langen Zacken dient. Presst man mit nicht gezackten Röhren, so bekommt die Wolframmasse horizontale Schichtungen und zerfällt beim Anheizen oder nach wenigen Experimenten in einzelne kurze Ringe. Stäbchen kann man nicht zum Stampfen verwenden, weil durch sie die Marineleimschicht verletzt würde. Ist die Pressform bis über die Kuppe des Dorns mit Wolframmasse gefüllt, so setzt man einen Stempel auf und presst das Ganze in einer wirksamen Presse tüchtig zusammen.

Die noch feuchte Wolframröhre von etwa 90 mm Länge, 20 mm äusserem und 16 mm innerem Durchmesser muss nun getrocknet werden. Nimmt man diese Operation in der Pressform vor, so bekommt die Wolframmasse leicht Risse, indem sie an den Wänden anklebt und sich beim Trocknen zusammenzieht. Man muss darum die Wolframröhre noch feucht aus der Pressform herausnehmen. Zuerst wird der Dorn herausgezogen, indem man einen glühenden Eisendraht in seine axiale Bohrung steckt und dadurch den Marineleim zum Erweichen bringt. Vorher aber entfernt man die Bodenplatte und

8) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 44. 1717 (1911).

setzt an ihre Stelle ein rechteckiges Flacheisenstück, dessen runde mittlere Bohrung zwar dem Dorn den Durchtritt gestattet, aber die Wolframmasse festhält: das Flacheisen wird an die untere Mündung der Form angedrückt, indem es durch lange Schrauben mit einem ebenso grossen auf der oberen Öffnung liegenden Flacheisenstück verbunden ist. Wenn der Dorn entfernt ist, so drückt man die Wolframröhre aus der Form mit Hilfe des Stempels auf der grossen Presse langsam heraus. Diese Operation wird dadurch erleichtert, dass die Form innen ganz schwach konisch ausgedreht ist; der Unterschied der inneren Durchmesser oben und unten beträgt 0.2 mm.

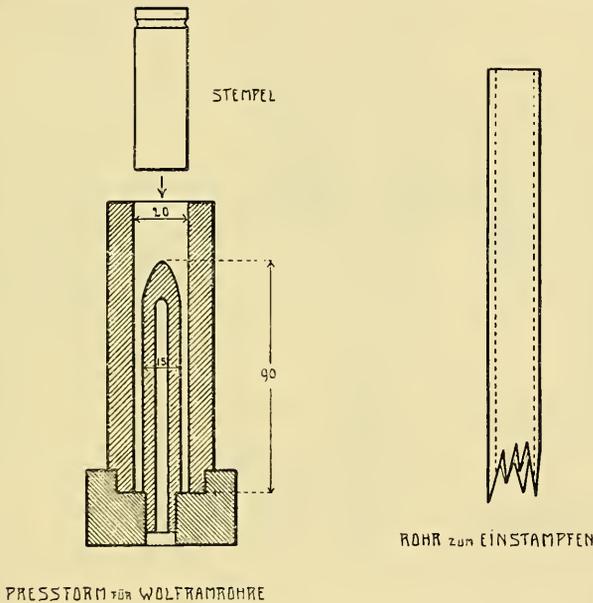


Fig. 1.

Die weiche Wolframröhre wird ganz langsam und vorsichtig getrocknet, zuerst 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur, dann ebensolang in der Nähe eines Heizkörpers und schliesslich im Trockenschrank unter langsamer Steigerung der Temperatur bis auf 110°. Sie muss dann im Wasserstoffstrom gehärtet werden, indem man sie in einer Nickelröhre von 25 mm innerem Durchmesser, 1.5 mm Wandstärke und 1000 mm Länge im *Heraeus*-Ofen auf 1200° erhitzt und getrockneten Wasserstoff durchleitet. Man muss dabei sorgfältig verhindern, dass die Wolframröhre am Nickelrohr anbackt; dies gelingt am sichersten durch Anwendung eines schwach gekrümmten Nickelblechs von etwas grösserer Länge als Unterlage, das reichlich mit

Magnesia bestreut wird, so dass die Wolframröhre nur auf losem Magnesiapulver ruht. Nach drei- bis vierstündigem Glühen im Wasserstoffstrom ist die Wolframmasse durch und durch metallisch

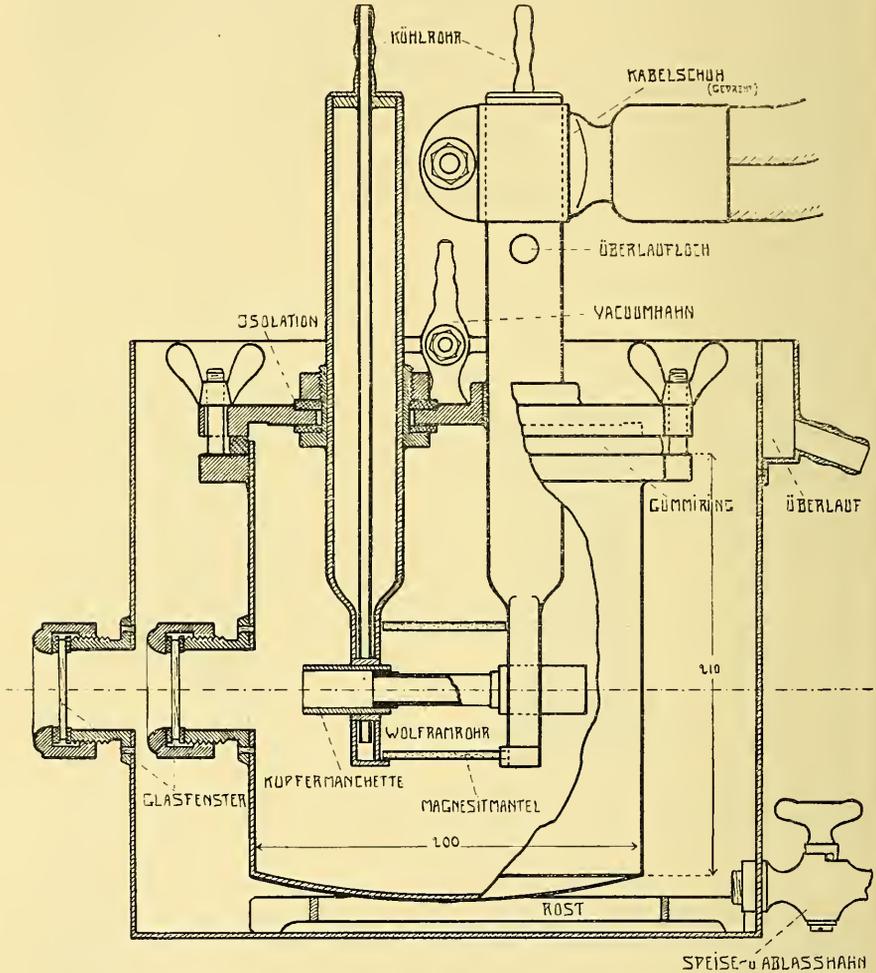


Fig. 2. Schnitt und Seitenansicht.

geworden, was sich in der gleichmässig silbergrauen Farbe (gegenüber dem bräunlichen Ton der ursprünglichen Masse) zu erkennen gibt. Gleichzeitig ist sie so hart geworden, dass man sie mechanisch bearbeiten kann, um ihre Enden zum Einsetzen in die Kupferfasungen vorzubereiten.

Der zylindrische Vakuumkessel, dessen Maße aus der Fig. 2 und 3 zu entnehmen sind, ist aus Kupferblech von 3 mm Stärke angefertigt,

an der Seite mit einer kurzen horizontalen Röhre samt Spiegelglasfenster versehen und durch einen aufgeschraubten flachen Bronzedeckel verschlossen, dessen Dichtung durch einen Gummiring bewirkt wird. Die vier Schrauben sind so verteilt, dass der Deckel sowohl in der in Fig. 2 gezeichneten als in einer um 90° gedrehten Stellung aufgesetzt werden kann. Der Deckel trägt einen kleinen Vakuumbahn sowie die beiden Elektroden. Die eine derselben ist mit dem Deckel direkt verschraubt, die andere isoliert durchgeführt, indem sie im

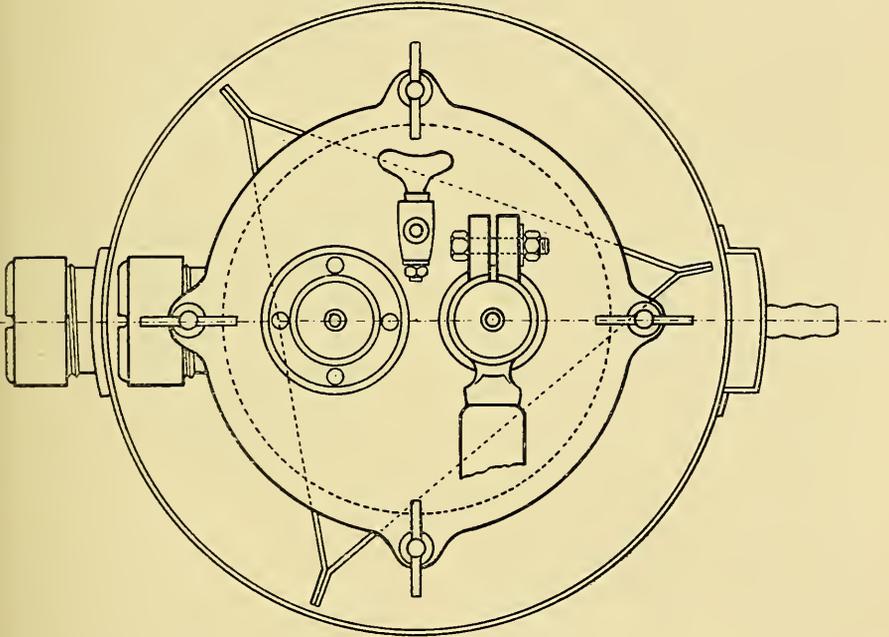


Fig. 3. Ansicht von oben.

Innern des Kessels durch eine mehrfache Lage von Glimmerringen und oben durch mehrere 2 mm dicke Lagen von sog. „Klingerit“ vom Deckel getrennt ist, dessen Bohrung ihr einen genügenden Spielraum gewährt. Die Elektroden bestehen aus weiten Kupferröhren von 3.5 mm Wandstärke, die unten flach gehämmert, von einem hart eingelöteten kurzen Querrohr durchsetzt und durch eine einseitig vorspringende, einen stumpfen, gegen oben offenen Winkel bildende Bodenplatte verschlossen sind. In die Querrohre passen kurze dicke Kupferröhren, die als Fassungen der Wolframröhre dienen. Um einen

möglichst guten Kontakt zwischen Elektrode und Kupferrohr sowie zwischen Kupferrohr und Wolframrohr zu sichern, kann man die Fassungen mit Schlitzfenstern versehen, und die vier Lappen um das Wolframrohr noch mit Hilfe eines Ringes und vier kleiner Schraubchen anpressen. Auf alle Fälle muss vor jedem Versuch genau geprüft werden, ob genügender Kontakt zwischen den verschiedenen inein-

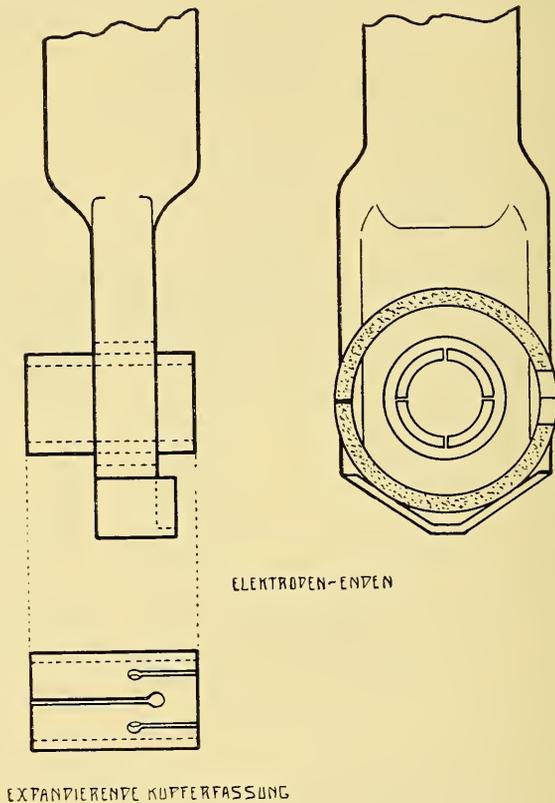


Fig. 4.

ander steckenden Röhren vorhanden ist. Die Einzelheiten der beschriebenen Anordnung sind aus Figur 4 ersichtlich.

Zur Kühlung werden die Elektroden von kaltem Wasser durchflossen, das an ihrer tiefsten Stelle durch ein Röhrchen eintritt und oberhalb des Deckels durch ein Seitenrohr abgeleitet wird. Ausserdem ist der ganze Vakuumkessel in einen etwas grösseren Kühlkessel eingesetzt, der durch den Auslauf der Elektroden und im Bedarfsfalle noch durch einen Hahn am Boden gespiesen wird; das erwärmte

Wasser tritt durch einen Überlauf am oberen Rande aus. Der Vakuumkessel ist vom Boden des Kühlkessels durch einen dreieckigen Rost getrennt, so dass das Wasser frei unten durch zirkuliert. Der Kühlkessel besitzt ein seitliches Spiegelglasfenster, das genau mit dem Fenster des Vakuumkessels korrespondiert. Den ganzen Apparat hat Herr *A. Kohler*, Mechaniker an der Chemischen Anstalt, mit gewohnter Geschicklichkeit konstruiert.

Eine frisch im Wasserstoffstrom ausgeglühte Wolframröhre wird nun in die Kupferfassungen eingepasst, mit denselben in die Elektroden eingeschoben, und der Deckel nun so auf den Vakuumkessel gesetzt, dass man durch das Fenster die Wolframröhre von der Seite beobachten kann. Man evakuiert mit Hilfe der Wasserluftpumpe den Vakuumkessel und überzeugt sich von seiner Dichtigkeit gegen das Eindringen von Luft, indem man das Manometer auf Konstanz des Druckes kontrolliert. Die Probe auf Dichtigkeit gegen das Eindringen von Wasser macht man nach Füllung der Elektroden und des Kühlkessels; es dürfen sich nach zwölfstündigem Stehen des evakuierten Kessels im Innern nirgends feuchte Stellen zeigen: man muss in dieser Hinsicht namentlich die Lötstellen an den Elektroden und die Dichtungen am Deckel, am Fenster und an der isolierten Elektrode genau prüfen. Ist alles dicht, so ersetzt man die verdünnte Luft durch sauerstofffreien Wasserstoff, evakuiert wieder, lässt wieder Wasserstoff zuströmen, und fährt so fort, bis die Luft vollkommen durch Wasserstoff ersetzt ist. Die Gasströme sind durch eine Trockenanlage mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphor-pentoxyd vollkommen von Feuchtigkeit zu befreien; auch muss man das Eindringen von Wasserdampf von der Saugpumpe her durch zwischengeschaltete Trockenapparate verhindern. Käuflicher Wasserstoff ist in der Regel sauerstoffhaltig und wird in einem Verbrennungs-ofen durch eine lange Schicht von erhitztem Kupferdrahtnetz gereinigt.

Wenn der Vakuumkessel nur noch mit verdünntem Wasserstoff von 10–20 mm Druck gefüllt ist, schaltet man den elektrischen Strom ein. Der auf der Photographie⁹⁾ Fig. 5 gut sichtbare Transformator enthält 100 Primärwindungen von 4 mm Durchmesser und wird gespeisen mit Wechselstrom von 110 Volt Spannung. Seine aus 12 Windungen von Kupferband (105 mm² Querschnitt) bestehende Sekundärwicklung gestattet durch verschiedene Schaltung die Entnahme von Spannungen in der Höhe von 2, 4, 6 oder 12 Volt. Die maximale, aus der Sekundärwicklung zu entnehmende Stromstärke bei der niedersten Spannung von 2 Volt veranschlagen wir auf 2500

⁹⁾ Von Herrn *Kohler* aufgenommen.

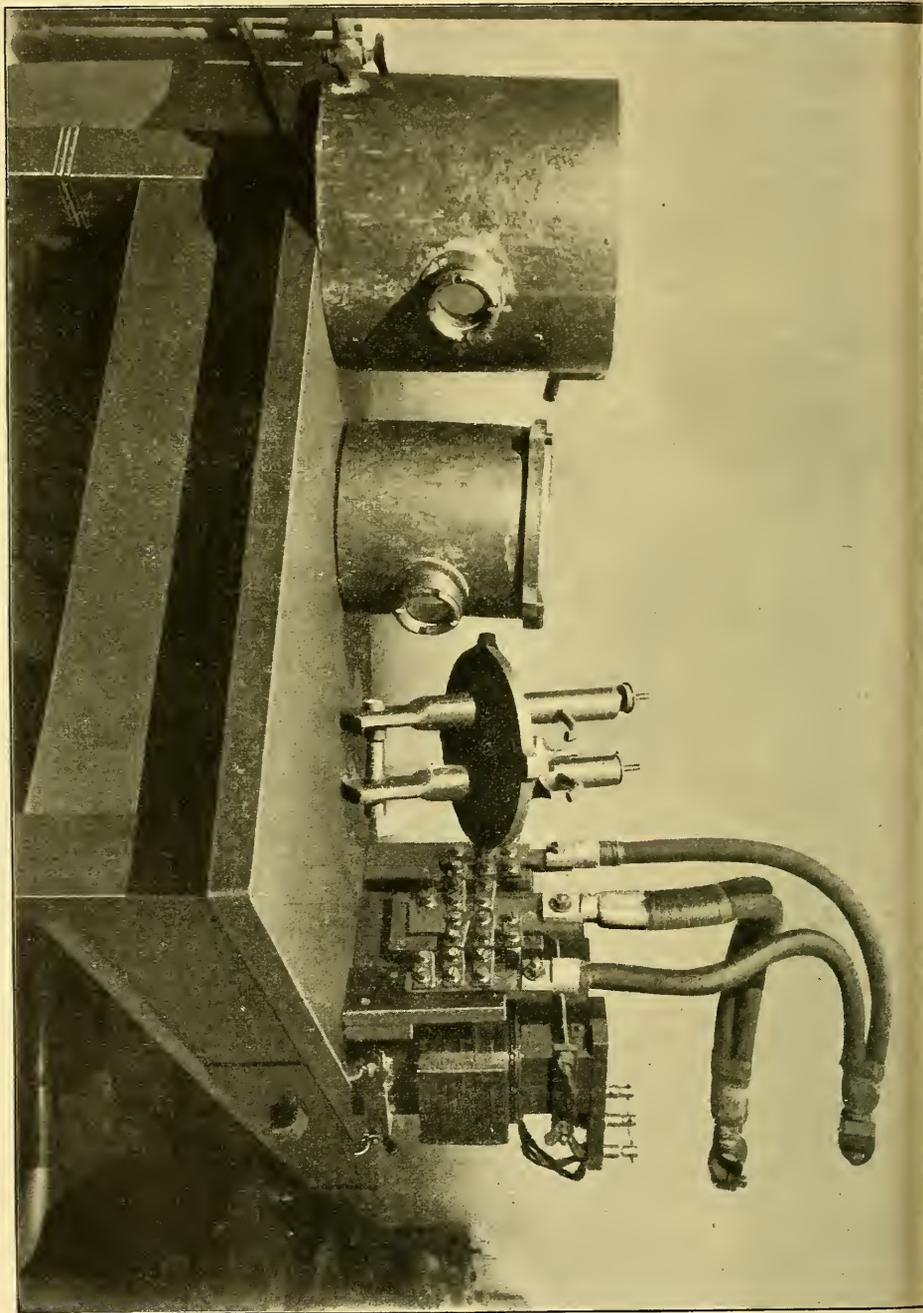


Fig. 5.

Ampère. bei einer Primärstromstärke von 55 Ampère. Allerdings hat sich gezeigt, dass die Wolframröhren meist einer höheren Spannung bedürfen, doch erlaubt unsere Konstruktion, durch eine veränderte Schaltung im Primärstromkreise, auch bei 4 Volt Spannung dieselbe Stromstärke zu entnehmen, wobei allerdings primär bis zu 100 Ampère oder also 11 Kilowatt aufgewendet werden müssen. Man sieht aus dem Bilde auch die starken Kupferkabel von je 2 mal 310 mm² Querschnitt, die den Sekundärstrom dem Ofen zuführen. Beim Bau des Transformators erfreuten wir uns ebenfalls der ausgezeichneten Hilfe des Herrn *A. Kohler*.

Das Anheizen einer neuen Röhre darf nur sehr langsam geschehen. Zeigen sich helle Ringe, so kommt dies von ungleichmässiger Dichte des schlecht zusammengestampften Materials. Es ist uns gelegentlich gelungen, auch solche Röhren brauchbar zu machen, indem wir während des Erhitzens einen Druck in axialer Richtung auf die einseitig festgekeilte Röhre durch eine grosse Kupferfeder ausübten. Man erhitzt nun immer höher, wobei die Röhre in ihrem ganzen Verlauf gleichmässig hell erscheinen und an den Enden gegen die kalten Elektroden hin einen gleichmässigen Temperaturabfall zeigen muss.

Wenn eine Röhre sich bei diesem ersten Erhitzungsversuch bis etwa 2000⁰ bewährt hat, so ist sie noch viel fester und widerstandsfähiger geworden und vermag nun in der Regel eine ganze Anzahl von Operationen bei Temperaturen bis und über 2000⁰ auszuhalten. Um möglichst hohe Temperaturen zu erzielen ohne doch allzugrosse Mengen elektrischer Energie aufwenden zu müssen, haben wir die Wolframröhren abgedreht und dadurch ihre Wandstärke vermindert: in der Figur 2 ist dies angedeutet.

Wesentliche Ersparnisse an elektrischer Energie lassen sich erzielen, wenn man die Verluste durch Strahlung mit Hilfe eines feuerbeständigen Schirmes vermindert. Zu diesem Zwecke haben wir ein ziemlich weites, aus einem Veitser Magnesiatiegel herausgesägtes Magnesiumrohr angewendet, das auf dem vorspringenden Rand der Bodenplatten der Elektroden ruht. Zum bequemeren Einsetzen ist das Magnesiumrohr der Länge nach in zwei Hälften zerschnitten. Es ist ausserdem an einer Seite mit einer auf beide Hälften übergreifenden runden Öffnung versehen, um seitliche Temperaturbeobachtung zu erlauben. Das Magnesiumrohr ist auf der Zeichnung Figur 4 sowie auf der unten folgenden Photographie Figur 6 zu sehen.

Im allgemeinen wird bei den eigentlichen Erhitzungsversuchen der Deckel samt Elektroden so eingesetzt, dass die Beobachtung der im Inneren der Röhre befindlichen Körper und ihre Temperatur in axialer Richtung erfolgt (vergl. Figur 2 und 3). Manchmal ist es

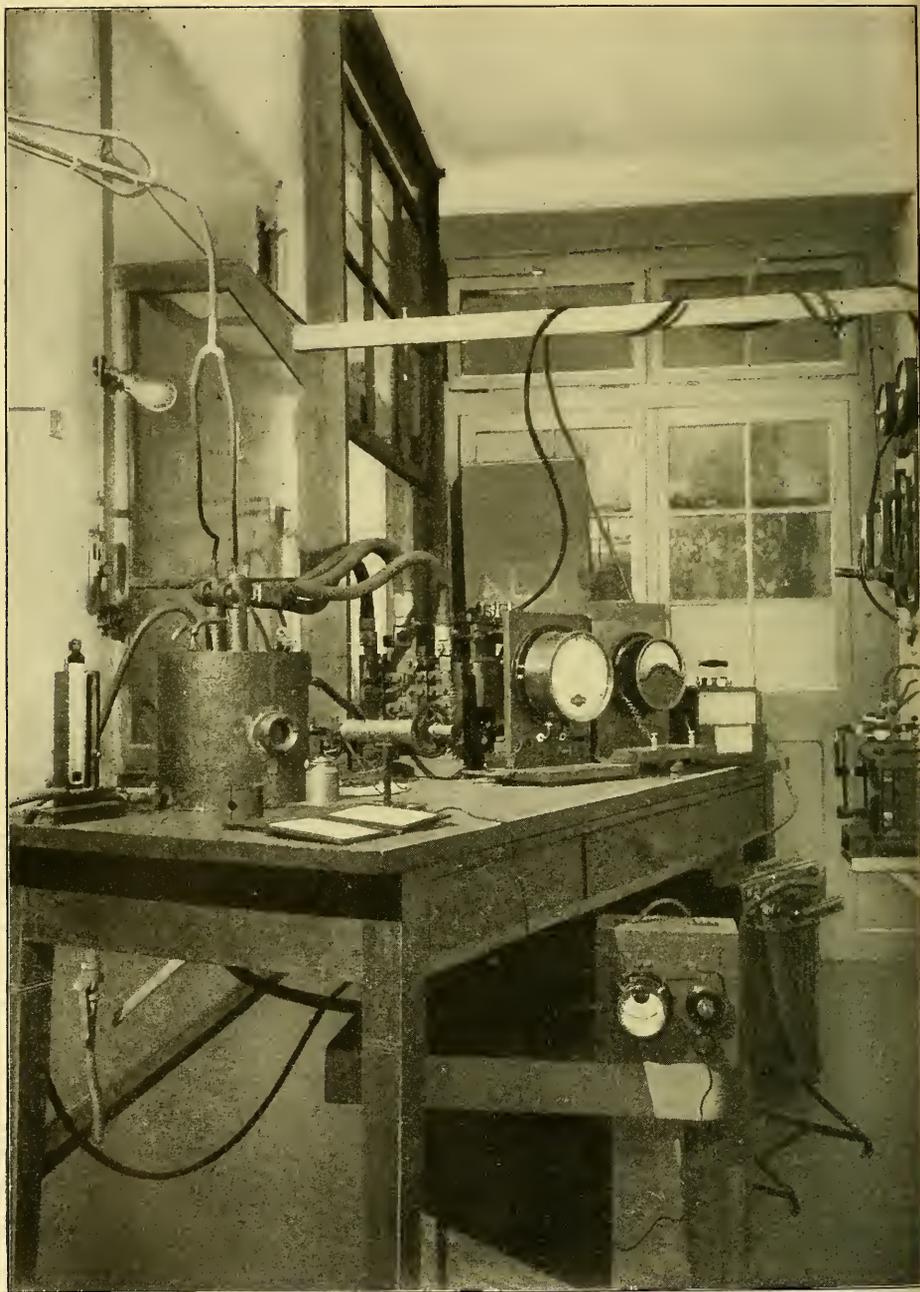


Fig. 6.

indes bei orientirenden Versuchen bequem, die Temperatur der Wolframröhre statt der Temperatur des Schmelzgutes zu bestimmen, was durch Umstellung des Deckels ohne Schwierigkeit erzielt wird.

Die Temperaturmessung geschieht mit dem *Wanner*-Pyrometer (von Dr. *R. Hase* in Hannover). Selbstverständlich muss an der direkt abgelesenen Temperatur eine Korrektion angebracht werden, weil die Strahlen des zu messenden Körpers durch zwei dicke Spiegelglas-scheiben und eine Wasserschicht ins optische Pyrometer gelangen. Die Korrektion ist für das Gebiet zwischen 1100^o und 1400^o ermittelt worden, indem ein Platinblech durch einen elektrischen Strom glühend gemacht und die Temperatur einmal bei direkter Ablesung in der Luft, das andere Mal durch Anvisieren des in den Kessel gestellten Glühkörpers bestimmt wurde. Die Differenz ergab sich zu 40^o. Die Photographie Figur 6 zeigt den betriebsfähigen Vakuumofen¹⁰⁾ mit dem Transformator, den Messinstrumenten zur Bestimmung von Spannung und Stromstärke im Primärstromkreis, einem Voltmeter zur Bestimmung der Spannung im Sekundärstromkreis, und dem Pyrometer samt seinem in einen Kasten eingebauten Akkumulator.

Wir möchten diese Beschreibung des Wolframrohr-Vakuumofens nicht schliessen, ohne unserer Befriedigung und unserem Dank Ausdruck zu geben, dass die Behörden beim Neubau der Chemischen Anstalt eine genügende Versorgung mit elektrischer Energie ermöglicht haben, um derartige Arbeiten mit Erfolg durchzuführen.

Basel, Anorganische Abteilung d. Chem. Anstalt.

¹⁰⁾ Es wäre ein Leichtes, unseren Vakuumofen so umzubauen, dass er auch als Lichtbogenofen zu verwenden ist im Sinne der Konstruktion von *L. Weiss* und *E. Neumann*, Zeitschr. f. anorg. Chem. 65. 248 (1910), indem man die isolierte Elektrode zum Festhalten des einen gepressten Metallstabes benützt, den andern Metallstab in der Querröhre der zweiten Elektrode in einer geeigneten Fassung beweglich anordnet, und die Distanz der Stäbe durch ein Zahngetriebe reguliert, das durch Vermittlung einer im Deckel anzubringenden Stopfbüchse zu betätigen wäre.

Manuskript eingegangen 30. April 1913.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel](#)

Jahr/Year: 1913

Band/Volume: [24_1913](#)

Autor(en)/Author(s): Fichter Fr., Oesterheld G.

Artikel/Article: [Ein elektrischer Wolframrohr-Vakuuofen 123-135](#)