

gefähr 1:20) in farblosen, bei 135° (corr.) schmelzenden Blättchen erhalten. Das Trimethoxyphenanthren löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin oder Petroläther und ist unlöslich in Wasser.

0.1812 g Sbst.: 0.5049 g CO<sub>2</sub>, 0.0971 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.12, H 5.97.

Gef. » 75.99, » 5.95.

Erhält man eine concentrirte alkoholische Lösung des Trimethoxyphenanthrens mit einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure einige Zeit im gelinden Sieden, so scheidet sich beim Abkühlen das Pikrat in glänzenden, dunkelrothen Nadeln ab, die bei 126° (corr.) schmelzen.

0.1762 g Sbst.: 12.6 com N (11°, 769 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 8.45. Gef. N 8.63.

Durch längeres Erwärmen mit verdünntem Alkohol wird die Doppelverbindung wieder in ihre Componenten gespalten.

Dibromtrimethoxyphenanthren, C<sub>14</sub>H<sub>5</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (1:5:6:?).

Giebt man zur Chloroformlösung von Trimethoxyphenanthren die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, zu, so entfärbt sich die Flüssigkeit allmählich unter Bromwasserstoffentwicklung und gelinder Erwärmung. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende Syrup wird mit heissem Eisessig aufgenommen, aus welchem sich beim Erkalten Krystalle abscheiden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man das Bromid in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 139–141° (corr.), welche sich leicht in Aether, Toluol, Aceton, Chloroform, in heissem Eisessig, Alkohol und Ligroin lösen und unlöslich in Wasser sind.

0.2253 g Sbst.: 0.2006 g AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. Br 36.97. Gef. Br 37.34.

**21. Herm. Thiele: Ueber das Leuchten der Auer-Glühkörper.**  
(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Bei der grossen Ausdehnung, welche die Gasglühlichtindustrie in Folge ihrer wirtschaftlichen Erfolge genommen hat, kann es gewiss nicht befremden, dass man von verschiedenen Seiten bemüht gewesen ist, die auffallende Erscheinung des grossen Leuchtvermögens der Glühkörper zu erklären.

Bunte <sup>1)</sup> kommt auf Grund von Versuchen von Eitner zu dem Resultate, dass das Lichtemissionsvermögen der gewöhnlich ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 10.

wendeten Glühkörper nicht wesentlich höher sei, als das anderer Körper; z. B. Kohle, Magnesia etc. Eitner hat nach obigem Citat seine Versuche in der Form angestellt, dass er die Helligkeit der verschiedenen Materialien verglich, als sie im »elektrischen Kurzschluss-Ofen« einer Temperatur bis weit über 2000° ausgesetzt wurden.

Unter diesen Umständen zeigten Kohle, Magnesia, Thor, Cer und Auer-Mischung nur sehr geringe Unterschiede im Strahlungsvermögen.

Aehnliche Versuche hat schon Chas. E. St. John<sup>2)</sup> angestellt. Leider zog dieser Forscher nicht die Hauptcomponenten der heutigen Glühstrümpfe, Thor und Cer, in den Kreis seiner Untersuchungen, sondern verglich nur das Lichtemissionsvermögen der Erden des Zirkons, Lanthans, Magnesiums, Erbiums (Eisen und Zink) mit dem des metallischen Platins. Immerhin erscheinen die Versuche insbesondere auch deshalb interessant, weil bei denselben eine sichtbare Differenz in der Helligkeit der leuchtenden Flächen nicht wahrgenommen werden konnte, sobald durch die Versuchsanordnung die Möglichkeit gegeben wurde, dass mit dem von den Untersuchungskörpern emittirten Lichte das von den glühenden Wandungen ausgesandte, an der Leuchtfläche reflectirte Licht in das Auge gelangte.

Unter Bezugnahme auf einen Kirchhoff'schen Satz erklärt John diese Erscheinung damit, dass das Platinblech um so viel mehr Licht reflectirt, als es weniger aussendet im Vergleich zu der leuchtenden Fläche der betreffenden Erde.

Erst als die Möglichkeit einer Reflexion durch Einschieben eines nicht glühenden Rohres herabgesetzt wurde, konnte eine wesentliche Helligkeitsdifferenz beobachtet werden.

Unter diesen Umständen wurde für  $\lambda = 0.515$  das Emissionsvermögen der angewandten Erden 2.3—4-mal so gross als das des Platins gefunden. Die angewandte Temperatur von wenig über 1000° bleibt jedoch so wesentlich hinter der Temperatur der Bunsen-Flamme (über 1700°) zurück, dass man nur zögernd Schlüsse auf das Verhalten der Körper unter diesen Umständen ziehen wird.

Der einwandfreien Wiederholung der John'schen Versuche stehen jedoch ausserordentliche technische Schwierigkeiten im Wege. Abgesehen davon, dass derartige Temperaturen in Oefen nur dann erreicht werden können, wenn eben der Versuchskörper thunlichst allseitig von weissglühenden Wänden umgeben ist, bietet die Auswahl des Ofenmaterials insbesondere deshalb Schwierigkeiten, weil einerseits ein dichter Abschluss gegen die Verbrennungsgase gefordert wird und andererseits die Verwendung von Graphit vermieden werden möchte. Die beiden letzten Bedingungen müssen deswegen gestellt

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 1895, 56, 431 u. ff.

werden, weil Bunté (l. c.) für das Leuchten der Auerkörper die Erklärung giebt, dass durch die katalytische Wirkung des Cers eine besonders lebhaft locale Verbrennung und damit höhere Temperatur des Strumpfes erreicht werde.

Aus dem angeführten Grunde ist für den erstrebten Zweck auch die Verwendung des Lichtbogens zwischen Kohleelektroden ausgeschlossen.

Der Wehnelt-Unterbrecher<sup>1)</sup> giebt uns jedoch die Möglichkeit, in einfachster Weise hochgespannte Elektrizität in solchen Mengen zu erzeugen, dass die hierbei auftretenden Erscheinungen denen des Davy-Bogens nicht unähnlich sind. Dieser Lichtbogen lässt sich längere Zeit zwischen Platindrähten halten, wenn auch die Kathode leicht der Abschmelzung unterliegt.

Es erschien mir darum nicht uninteressant, das Verhalten der Auer-Körper in diesem flammenähnlichen Funkenstrom zu untersuchen. Der Glühkörper leuchtete im Wehnelt-Bogen mit demselben charakteristischen Lichte, das er in einer Bunsen-Flamme ausstrahlt.

Zum Vergleiche wurde ein Magnesiastumpf durch Imprägnirung eines unpräparirten Strumpfes derselben Firma mit Magnesiumnitrat hergestellt. Die in der Bunsen-Flamme entwickelte Leuchtkraft war natürlich wesentlich geringer, als die des Cer-Thor-Strumpfes. In der Flamme des Wehnelt-Bogens war jedoch ein Unterschied zwischen den beiden Glühkörpern nicht bemerkbar, sodass man geneigt war zu folgern, dass auch unter diesen Umständen das Lichtemissionsvermögen dieser Körper nicht wesentlich verschieden sei.

Man darf jedoch nicht verkennen, dass hierbei auch andere Momente eine wesentliche Rolle spielen können. Beim Bewegen des Glühkörpers folgt der Flammenbogen gern der Bewegung, er haftet gewissermaassen etwas an den erhitzten Stellen. Wenn dies auch deshalb nicht auffallend ist, weil die durch Erhitzung expandirte Luft den Funkenstrom leichter durchlässt, so muss man doch andererseits bedenken, dass auch der Isolationswiderstand der Glühkörpermassen durch die Temperaturerhöhung eine Verminderung erfahren wird, sodass man eine directe Erhitzung des Gewebes durch den Stromdurchgang in Erwägung bringen muss.

In dieser Hinsicht war durch vergleichende Untersuchungen an Cer-Thor-Mischungen einiger Aufschluss zu erhoffen, da es wenig wahrscheinlich erschien, dass gerade bei der für die Leuchtkraft günstigsten Zusammensetzung das Maximum des Einflusses der Joule'schen Wärme liegen werde.

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 68, 260.

Es wurden deshalb Glühstrümpfe von annähernd folgender Zusammensetzung hergestellt.

No.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
pCt. Thoroxyd	100	99	98	97	95	90	75	50	0
» Ceroxyd	0	1	2	3	5	10	25	50	100

Diese Mischungen zeigten in der Bunsen-Flamme das bekannte Maximum der Leuchtkraft bei einem Gehalte von etwa 1—2 pCt. Cer. Im Wehnelt-Bogen konnte bei den ersten Gliedern der oben angeführten Reihe ein auffallender Unterschied im Leuchtvermögen nicht beobachtet werden. Mit steigendem Cergehalte jedoch nahm die Lichtentwicklung schnell ab. Bei diesen Versuchen gewann man aber die Ueberzeugung, dass das Leitungsvermögen dieser Oxyde die Ergebnisse wesentlich beeinflusse. Der Leitungswiderstand des glühenden Ceroxydes scheint wesentlich geringer, als der des Thoroxydes zu sein. Der Lichtbogen wurde von dem Strumpfe aus reinem Ceroxyd geradezu angezogen und beschrieb lieber einen etwas längeren Weg, wenn ihm auf demselben nur Gelegenheit geboten wurde, streckenweise am Gewebe hinzugleiten. Unter solchen Umständen konnte diesen Versuchen eine ausschlaggebende Bedeutung nicht beigemessen werden, da es recht wohl möglich war, dass ein etwa vorhandenes Maximum der Lichtemission verdeckt wurde. Es musste vielmehr eine Versuchsanordnung angestrebt werden, die etwaige Nebenwirkungen thunlichst ausschloss.

Bei genügender Spannung des Primärstromes bildet sich über dem eigentlichen Lichtbogen eine schon von Wehnelt (l. c.) beschriebene flammenähnliche Erscheinung aus, die anscheinend der hochoberhitzten Luft ihren Ursprung verdankt. Es wurde deshalb versucht, die verschiedenen Cer-Thor-Mischungen nur der Einwirkung dieser Flamme auszusetzen, da zu erwarten war, dass unter diesen Verhältnissen die durch die veränderliche Stromwärme verursachten Nebenwirkungen zum Theil ganz wesentlich zurückgedrängt würden. Der Versuch gelang auch bei den nicht allzu cerreichen Mischungen ohne Schwierigkeiten. Bei den Mischungen mit sehr hohem Cergehalt wurde es jedoch aus den angeführten Gründen schwer, den Strumpf genügend weit in die Flamme einzusenken, da dann der Bogen allzu leicht nach dem glühenden Gewebe übersprang.

Unter diesen Versuchsbedingungen zeigten die Cer-Thor-Mischungen in der That ein Maximum der Leuchtkraft bei etwa demselben Cergehalte, der auch für die Gebrauchsglühkörper als der günstigste erachtet wird.

Aus Vorstehendem scheint mir im Gegensatz zu Bunte's Erklärung hervorzugehen, dass das hohe Leuchtvermögen eine spezifische Eigenschaft der betr. Cer-Thor-Mischungen ist.—

Es ist wohl kaum nöthig, darauf hinzuweisen, dass die Wehnel-Flamme auch für andere Untersuchungen wesentliche Vortheile bieten kann, da sie bei sehr hoher Temperatur den Ausschluss anderer Gase, als der gewünschten, gestattet.

Dresden, den 28. December 1899. Labor. d. Verf.

## 22. Carl Bülow: Beitrag zur Kenntniss fett-aromatischer Azo- und Disazo-Combinationen des Paraphenylendiamins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 28. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Während fett-aromatische Monoazoverbindungen schon seit längerer Zeit bekannt geworden sind, hat erst vor kurzem Wedekind durch Combination von Tetrazoniumdiphenyl mit zwei Molekülen Acetessigester den ersten Repräsentanten fett-aromatischer (*aa*)-Disazofarbstoffe hergestellt<sup>1)</sup>: Ihm folgte als zweiter das von Bülow und v. Reden<sup>2)</sup> in essigsaurer Lösung gewonnenes Product aus der Tetrazoverbindung der *o*-Diamidodiphensäure und acetessigsaurem Aethyl.

Weit interessanter gestaltet sich die Bildung und Zersetzung einfacher und gemischter, fett-aromatischer etc. (*b*)-Disazocombinationen des Paraphenylendiamins. Man geht dabei aus von dem leicht zugänglichen und technisch äusserst wichtigen Acet-*p*-phenylendiamin. Aus seiner Diazoniumverbindung und Acetessigester oder ähnlichen aliphatischen Componenten gelangt man zu Verbindungen, die mit Phenylhydrazin, Semicarbazid oder Hydroxylamin leicht zu Azopyrazolonen und Isazoxolonen condensirt werden können. Behandelt man diese in der Siedehitze mit caustischen Alkalien oder Säuren, so wird die Acetylgruppe abgespalten, und man erhält Substanzen, in denen paraständig zur Azogruppe, eine reactionsfähige Amidogruppe sich befindet, die sich nun durch salpetrige Säure leicht und glatt in eine Diazoniumgruppe verwandeln lässt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 295, 238. Wedekind betrachtet die Verbindung als Dihydrason und bezeichnet sie als »Dibutanonsäureester-2-phenylhydrason«, während er, dem entgegen, ihr Condensationsproduct mit 2 Molekülen Phenylhydrazin, das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-{4-azo-Benzidin-azo-4}-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, als (*aa*)-Disazoverbindung ansieht.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2579.