

wasserstoffs mit Hydrazin¹⁾ und Piperidin²⁾ beteiligt, welche denen mit flüssigem Ammoniak in vielen Beziehungen außerordentlich ähnlich sind.

425. Alfred Stock und Hans Heynemann: Die Sonne als Wärmequelle bei chemischen Versuchen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin]

(Eingeg. am 13. Juli; vorgetr. in der Sitzung vom 12. Juli von Hrn. Stock.)

Früher, da es mit den Methoden zur Erzeugung hoher Temperaturen noch schlecht bestellt war, hat man öfters bei wissenschaftlichen Versuchen seine Zuflucht zu der durch Spiegel oder Linsen konzentrierten Sonnenwärme genommen. Bekannt sind ja die 1695 von Averani und Targioni in Florenz angestellten Experimente über die Verbrennung des Diamanten.

In neuerer Zeit ist die Strahlung der Sonne als Heizmittel für chemische Zwecke wohl nicht mehr benutzt worden. Diese Ausschaltung der launischen Energiequelle kann angesichts der neu erschlossenen zuverlässigeren Wege zur Erreichung hoher Temperaturen als etwas selbstverständliches erscheinen. Und doch sind bei Anwendung eines kleinen Kunstgriffes auch heute noch mit Hilfe der Sonnenwärme experimentelle Fortschritte zu erzielen, indem man nämlich den Brennpunkt der Linse oder des Spiegels in ein absolutes Vakuum verlegt. Das verursacht keinerlei technische Schwierigkeiten. Man bringt beispielsweise die Substanz, welche man zu erhitzen wünscht, auf einer geeigneten Unterlage in die Mitte eines vollständig luftleer gemachten Glasgefäßes und stellt dieses derartig zu der Linse oder dem Spiegel, daß sich der zu erwärmende Stoff gerade im Brennpunkt befindet. Die Sonnenstrahlen durchdringen als breites Büschel die Glaswand, welche sie dank dem kleinen Wärme-

¹⁾ Lobry de Bruyn und Dito [1895, 1896, 1899, 1903].

²⁾ Schenck, diese Berichte **36**, 990 und 4202 [1903], sowie Abeggs Handbuch, 3. Bd., 3. Abteilung, S. 401 und 402. Hr. Schenck änderte seine erste Ansicht, daß sich die Piperidinverbindungen von einem Polyphosphorwasserstoff herleiten, später dahin ab, daß sie Derivate des $P_{12}H_6$ seien. Die von ihm und seinen Mitarbeitern für die H-Bestimmungen benutzten Analysemethoden sind aber, wie wir oben gezeigt haben, nicht absolut einwandfrei. Die bei den Reaktionen beobachtete PH_3 -Entwicklung scheint darauf hinzudeuten, daß auch in diesem Falle eine Spaltung des $P_{12}H_6$ erfolgt. P_9H_2 verhält sich Piperidin gegenüber, wie einige flüchtige Versuche uns lehrten, genau so, wie es Hr. Schenck für $P_{12}H_6$ beschrieben hat.

absorptionsvermögen des Glases nur schwach erhitzen, und vereinigen sich erst auf der Substanz. Die Temperaturen, die sie der letzteren erteilen, lassen sich durch genügend große Abmessungen der Linse oder des Spiegels sehr hoch steigern. Da die starke Wärmeentwicklung hierbei auf eine scharf umgrenzte, verhältnismäßig kleine Stelle beschränkt ist, kann man es so einrichten, daß sich auf dieser nur der zu erwärmende Stoff befindet; seine Unterlage braucht nicht sonderlich feuerfest zu sein. Weil keine Teile des Apparates unnötig geglüht und infolgedessen auch keine Gase abgegeben werden, ist ein absolutes Vakuum im Gefäß leicht zu erreichen und zu erhalten.

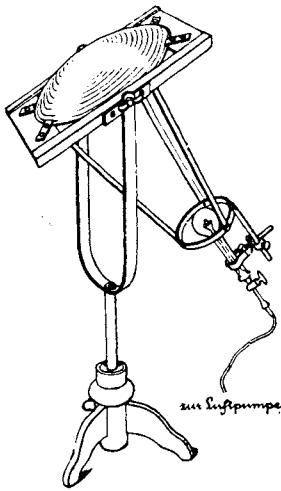
Die wesentlichsten Vorteile, welche die Verlegung des Brennpunktes in den luftleeren Raum bietet, sind zweierlei Art. Einmal wird, wie es von den Weinhold-Dewarschen Gefäßen her allgemein bekannt ist, der durch Leitung verursachte Wärmeverlust im Vakuum auf ein Minimum beschränkt, so daß die im Brennpunkte befindlichen Körper weit höher erhitzt werden können, als es in einem gasgefüllten Raume möglich ist. Und zweitens lassen sich hier Versuche unter genau definierten Bedingungen anstellen. Das heiße Material bleibt vor der Einwirkung irgend welcher Gase bewahrt. Andererseits kann man Gase, welche beim Glühen des Produktes im Vakuum abgegeben werden, in völliger Reinheit zur weiteren Prüfung abpumpen. Für exakte Untersuchungen über das Schmelzen, das Verdampfen, die Dissoziation feuerbeständiger Stoffe, über Reaktionen bei extrem hoher Temperatur ist dieser Umstand von größtem Werte. Man hat ja deshalb bereits viele, die Elektrizität als Wärmequelle verwendende Vorrichtungen zum starken Erhitzen von Substanzen im Vakuum konstruiert. Wenn auch manche von ihnen den Ansprüchen der Technik (z. B. bei der Fabrikation der Glühlampenfäden) genügen, so sind sie doch ausnahmslos für exakte Forschungen der genannten Art ungeeignet. Sie arbeiten meist mit nur annähernd luftleeren Räumen, weil das für die Elektrizitätsleitung benutzte Material, gewöhnlich ist es Kohle, dauernd Gase abgibt. Ferner besteht bei ihnen, sofern nämlich die Wärme den zu erheizenden Produkten erst durch andere, unmittelbar vom Strom zum Glühen gebrachte und daher heißere Teile zugeführt wird, stets die Gefahr unerwünschter Nebenreaktionen. Eine Erwärmung durch Induktionswirkung, wie sie die Technik z. B. im Kjellin-Ofen benutzt und wie sie sich für die Energieübertragung in einen evakuierten rings geschlossenen Raum besonders empfiehlt, läßt sich nur dann vornehmen, wenn metallisch leitende Stoffe erhitzt werden sollen.

In dieser Richtung ist das Anwendungsgebiet des geschilderten Sonnen-Vakuumofens nicht beschränkt. Dagegen haften ihm in

anderer Hinsicht gewisse Mängel an. Ihr größter besteht natürlich darin, daß der Apparat nur bei Sonnenschein benutzt werden kann. Ferner ist es für die optische Temperaturmessung, die ja bis jetzt bei hohen Temperaturen allein in Betracht kommt, hinderlich, daß zugleich mit den Wärmestrahlen auch die Lichtstrahlen der Sonne auf dem erhitzten Material konzentriert werden; immerhin dürfte diese Schwierigkeit aber zu überwinden sein.

Damit neue und interessante Resultate auf den oben erwähnten Gebieten erzielt werden können, muß der Sonnen-Vakuumofen so konstruiert werden, daß er auch wirklich sehr hohe Temperaturen, von 2000° und darüber, zu erreichen gestattet. Dazu sind Linsen oder Spiegel von großen Dimensionen erforderlich. In Anbetracht ihrer Kostspieligkeit hielten wir es für geraten, zunächst Versuche in kleinerem Maßstabe anzustellen, um erst einige Erfahrung in dem neuen Arbeitsgebiet zu sammeln und ein Urteil darüber zu gewinnen, ob sich die Übertragung ins Große voraussichtlich lohnen wird.

Die Anordnung unseres Apparates ist aus der Zeichnung zu ersehen. Eine plan-konvexe Linse aus ziemlich geringwertigem, grünlichem und schlierenreichem Glase von 40 cm Durchmesser und 50 cm Brennweite war mittels eines Holzrahmens in einem Stativ so befestigt, daß sie sich nach allen Richtungen drehen ließ. Auf der Unterseite des Rahmens befand sich ein Eisengestänge, an welchem das Gefäß mit der zu erheizenden Substanz befestigt wurde. Dieses war ein 150 ccm fassender dünnwandiger Rurdkolben mit 15 cm langem, 3 cm weitem Hals, der in einem Schliff ein Glasrohr trug. Dem oberen Ende des letzteren war ein für das Versuchsobjekt bestimmtes Magnesiatiegelchen aufgesetzt; unten schloß sich das Bleirohr an, durch welches der Apparat mit einer automatischen Quecksilberluftpumpe verbunden war. Der Abstand des Kolbens von der Linse wurde so bemessen, daß sich das Tiegelchen gerade in der intensivsten Sonnenstrahlung befand.



Trotz der Unvollkommenheit der Linse gelang es uns, kleine Proben kristallisiertes Silicium (Schmp. 1450°) im Vakuum in wenigen Sekunden zusammenzuschmelzen. Kupfer- und Gußeisenstückchen

verflüssigten sich fast augenblicklich. Als wir Mangan erhitzen, überzog sich der ganze Kolben rasch mit einem starken Metallspiegel.

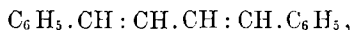
Wie günstig das hohe Vakuum der Wärmeentwicklung ist, erhellt aus Versuchen, bei welchen wir die Lötstelle eines Thermoelements frei, also ohne Unterlage, in den Mittelpunkt des Kolbens brachten und ihre Temperatur maßen. Während im Vakuum 1030° erzielt wurden, stieg die Temperatur, sobald das Gefäß mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt war, unter sonst gleichen Verhältnissen nicht über 675°¹⁾.

Der Erfolg dieser ersten Versuche ist so ermutigend, daß wir beabsichtigen, sie in viel größerem Maßstabe und mit verbesserten Hilfsmitteln zu wiederholen²⁾. Die Linse wird dabei vielleicht zweckmäßigerweise durch einen Hohlspiegel zu ersetzen sein, welcher billiger ist und weniger Wärme absorbiert. Da uns leider äußere Umstände zwingen, die Fortsetzung der Experimente etwas hinauszuschieben, veröffentlichen wir schon heute diese vorläufige Mitteilung.

426. F. Straus: Über den Verlauf der Bromaddition an konjugierte Äthylenbindungen.

(Eingegangen am 10. Juli 1909.)

Bei Gelegenheit von Oxydationsversuchen, die ich nach der Methode von Harries mit Ozon ausführte, habe ich bereits vor längerer Zeit versucht, ob es nicht möglich sei, mit dieser eleganten Methode die Konstitution des Dibromids des symmetrischen Diphenylbutadiens,



exakt festzustellen³⁾. Obwohl Thiele⁴⁾ in seiner großen Annalenarbeit nur vergebliche Versuche zu dieser Frage mitteilt, scheint, offenbar unter dem zwingenden Eindruck seiner theoretischen Vorstellungen,

¹⁾ Bei höheren Temperaturen wird die Differenz wegen der starken Zunahme der Strahlung allerdings nicht so groß sein.

²⁾ Es soll dann auch geprüft werden, ob sich etwa statt der Sonne ein sehr starker Lichtbogen mit ähnlichem Erfolge benutzen läßt.

³⁾ Die Publikation der vorliegenden Arbeit hat sich durch andere Arbeiten verzögert. Sie war in der Hauptsache abgeschlossen, ehe die Wielandsche Arbeit über die Addition von Stickstoffdioxid an Diphenylbutadien erschien, die sich ebenfalls des Ozons zur Konstitutionsbestimmung des Diphenyl-dinitrobutens bedient. (Ann. d. Chem. **360**, 303.)

⁴⁾ Ann. d. Chem. **306**, 208.