

einen zu hohen Kaliumgehalt auf, immerhin deutet derselbe aber auf die Aufnahme von 3 Mol. Alkoholat hin.

0.1415 g Sbst.: 0.0798 g K_2SO_4 .

$C_{15}H_{24}O_9N_3K_3$. Ber. K 23.07. Gef. K 25.32.

Aus 2.4.6-Trinitro-toluol entstand auf dem gleichen Wege ebenfalls ein amorphes, rotes Produkt in propylalkoholischem Kali, das an der Luft unter Aufnahme von Kohlensäure bald zerfiel. Eine sofort mit trockenem, von Kohlensäure befreitem Luftstrom bis zur Gewichtskonstanz behandelte Probe besaß einen Kaliumgehalt, der ungefähr in der Mitte zwischen dem einer Di- und einer Tripropylat-Verbindung lag; trotz aller Vorsicht enthielt das Produkt auch bereits Alkalicarbonat. Der Umstand, daß diese Alkoholat-Verbindungen beim Versuche, sie zu trocknen, bereits bei 50—60° verpuffen, ja zuweilen schon im Exsiccator beim Evakuieren heftig explodieren, ließ uns von weiteren Versuchen mit ihnen absehen um so mehr, als die mitgeteilten Beobachtungen wohl zur Genüge dartun, daß bei den Trinitrobenzolen ähnliche Verhältnisse wie bei den Pikrylaminen obwalten.

247. Otto Ruff: Über einen elektrischen Vakuumofen.

[Aus dem Anorganischen und Elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 20. April 1910.)

Es sind in letzter Zeit wiederholt Öfen erwähnt oder beschrieben worden, in denen schwer schmelzbare Metalle im Vakuum bezw. unter Ausschluß von Luft auf elektrothermischem Wege aus ihren Oxyden dargestellt oder als Pulver zu kompakten Metallen eingeschmolzen worden sind. So erwähnte Werner von Bolton Apparate, in denen er Tantal, Niob und Vanadin aus ihren niederen Oxyden durch Widerstandserhitzung in hohem Vakuum erzeugte¹⁾; Wartenberg beschrieb einen Apparat zum Erhitzen und Schmelzen von Wolfram unter der Wirkung von weichen Kathodenstrahlen²⁾ und einen Widerstandsöfen mit Wolframrohr zur Bestimmung der Schmelzpunkte einiger besonders schwer schmelzbarer Stoffe³⁾; zuletzt berichteten Weiß und seine Schüler⁴⁾ von einem Vakuumofen, in dem sie Zirkonium- und Wolframpulver, das zu Stäben gepreßt war, im Lichtbogen einschmolzen.

¹⁾ Ztschr. für Elektrochemie **11**, 45—51.

²⁾ Diese Berichte **40**, 3287—3291 [1907].

³⁾ Verhandl. d. Deutsch. Physik. Ges. **12**, 121 [1910].

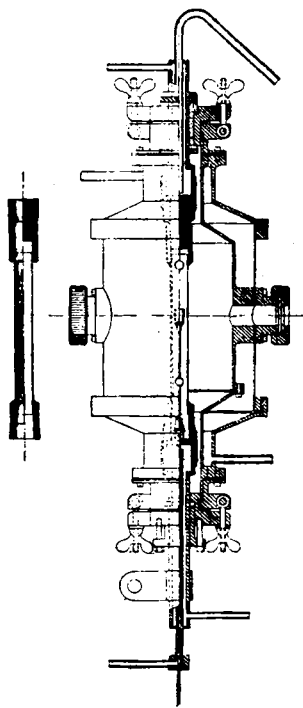
⁴⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **65**, 248 [1910].

Auch wir sind schon seit einigen Jahren mit dem Bau derartiger Apparate beschäftigt und nach mancherlei Versuchen schließlich zu einer Ofenform gekommen, die um ihrer Handlichkeit und vielseitigen Verwendbarkeit willen das Interesse weiterer Kreise finden dürfte und in unserem Institut schon seit über Jahresfrist dauernd im Gebrauch ist. Wir verwenden den Ofen entweder als Kohlerohr-Widerstands-ofen oder als Lichtbogenofen¹⁾.

Als

Kohlerohr-Widerstandssofen

ist er in beistehender Zeichnung dargestellt. Die Zeichnung bringt die wichtigsten Einzelheiten des Ofens in der Form zum Ausdruck, daß Messing- und Bronzeteile einfach, Eisen doppelt schraffiert, Kohle schwarz angelegt und Dichtungen punktiert gezeichnet sind; sie gibt in der linken Hälfte einen Schnitt durch die Mitte, in der rechten Hälfte die Aufsicht. Das Wesentlichste an dem Ofen ist das für Widerstandserhitzung bestimmte Kohlerohr und dessen bewegliche Befestigung, indem dieses der Hauptzeichnung nach aus drei Teilen zusammengesetzte Rohr in seinem oberen Teil an einem dicht aufgeschliffenen Kohlestöpsel entlang verschiebbar angeordnet ist. Die bewegliche Befestigung des Rohres zeigen wir in der seitlichen Skizze nochmals in etwas abgeänderter Form; statt des Stöpsels, an dem sich das Rohr entlang schiebt, findet die gezeichnete Hülse Verwendung, welche das Rohrende aufnimmt. Es bietet diese Anordnung einige wesentliche Vorteile; aber da wir sie in längerem Gebrauch noch nicht hinreichend erprobt haben, beschränken wir uns bei den nachstehenden Ausführungen auf die nähere Beschreibung der Stöpsel-einrichtung.



Der mittlere Teil des Rohres, welcher durch den elektrischen Strom erhitzt werden soll, ist 180 mm lang, bei 24—25 mm äußerem und 22 mm innerem Durchmesser. Er wird durch Abdrehen eines Kohlenrohres bester

¹⁾ Der Ofen mit Zubehör wird von dem Mechaniker Paul Geselle, Techn. Hochschule, Danzig-Langfuhr, gefertigt.

Qualität und gleichmäßiger Rundung von 30 mm äußerem und 22 mm innerem Durchmesser hergestellt. In der Wandstärke unter 1 mm herunterzugehen, empfiehlt sich keinesfalls, da sonst die mechanische Widerstandsfähigkeit des Rohres zu gering wird. Besser ist es, die Wandung des Rohres erforderlichenfalls mit beiderseits zugespitzten Schlitzten¹⁾ netzartig zu durchbrechen, wie dies bei dem seitlich gezeichneten Rohr angedeutet ist. Die Schlitzte lassen sich mit einer schnell rotierenden Carborundumscheibe von 3 mm größter Dicke und 2.5 cm Durchmesser bei einiger Übung leicht in kurzer Zeit einschleifen. Vier bis fünf Schlitzte auf dem Rohrdurchmesser dürften genügen, mehr anzubringen, ist der Zerbrechlichkeit solcher Rohre wegen kaum ratsam.

Damit die Temperatur des Rohres und die der im Ofenrohr zu erhitzen- den Objekte gemessen werden kann, und damit Vorgänge daselbst von außen verfolgt werden können, erhält auch jedes nicht durchbrochene Rohr in seinem oberen Teil, dem Fenster gegenüber, wenigstens einen Schlitz, der beiderseits spitz zulaufend an seiner breitesten Stelle 3.5 mm weit ist. Die Rohrwandung läßt man dann an dieser Stelle des Durchmessers etwas dicker stehen, damit die Stromdichte daselbst nicht zu hoch wird. (Bei 23 mm mittlerem Durchmesser des Rohres u. a Millimeterdicke des übrigen Rohrteiles sei die Dicke des Rohres an der breitesten Stelle des Schlitzes $= a \frac{23\pi}{23\pi - 3.5}$ mm. Die Verstärkung läßt man nach beiden Seiten gleichmäßig abnehmend verlaufen.)

Derartige Rohre erhitzen den Kohletiegel in ihrem Innern bei Belastung mit zirka

	bei 2 mm Stärke	bei 1 mm Stärke	durchbrochen
200 Amp.	15 V. auf ca. 1000°	ca. 17 V. ca. 1250°	18 V. 1300°
300 »	19 » » » 1300°	» 23 » » 1650°	25 » 1850°
400 »	23 » » » 1550°	» 28.5 » » 1950°	30 » 2150°
500 »	25.5 » » » 1700°	» 33.5 » » 2220°	34.5 » 2370°
600 »	26.5 » » » 1850°	» 38 » » 2450°	38.5 » 2600°
700 »	28 » » » 2000°	» 41 » » 2650°	650 Amp. 40 » 2700°

Die Stromzuführungen zu unserem Ofen haben wir nur für ca. 700 Amp. max. eingerichtet und wählen daher die Rohrstärken entsprechend der gewünschten Temperatur; die von uns am häufigsten verwendeten Rohre haben 1—1½ mm Wandstärke. Temperaturen von 2700—2800° stellen so ziemlich die Grenze dessen dar, was in Kohlenrohren überhaupt erreichbar sein dürfte, da die Verdampfung des Kohlenstoffes und damit auch die Abnutzung des Rohres bei diesen Temperaturen schon so stark werden, daß in kurzer Zeit eine der die Schlitzte verbindenden Leisten durchbricht; infolgedessen steigert sich auch an den übrigen Stellen desselben Rohrquerschnittes die Stromintensität und veranlaßt rasch ein vollständiges Durchbrennen des Rohres über den ganzen Querschnitt hin. Freilich war bei unseren bisherigen Ver-

¹⁾ Die Schlitzte müssen beiderseits spitz zulaufen, damit die zwischen stehenbleibenden Stege eine gleichmäßige Verteilung der Stromlinien ermöglichen.

suchen eine Erneuerung dieser Heizrohre und auch der nicht durchbrochenen aus solchen Gründen nur in den selteneren Fällen erforderlich — gewöhnlich nur deshalb, weil die Rohre durch Anspritzen von Schmelzfluß aus dem Tiegel Schaden genommen hatten, oder weil sie beim Einsetzen oder Herausnehmen durchgebrochen worden waren. Es passiert dies leicht bei öfter gebrauchten Rohren; denn die Rohre werden bei öfterem Erhitzen auf höhere Temperaturen brüchig, indem deren feinkörniger Kohlenstoff in grob kristallinen Graphit übergeht; auch wird ihre Wandung bei jedem Versuch etwas dünner.

An das Kohlerohr schließen sich oben und unten dickwandigere, auf beiden Seiten abgedrehte¹⁾ Kohlemuffen an; die obere dient zur Führung des Kohlestöpsels, durch den der Strom dem Rohr zugeleitet wird, und wird ebenso wie die untere über das dünnwandigere Heizrohr einfach übergeschoben. Sowohl die Außenseite der unteren Muffe als auch der untere Teil des Stöpsels sind konisch ausgebildet und stark verkupfert und werden durch Eisenmuttern auf die wassergekühlten Eisenköpfe der Stromzuführungen fest aufgepreßt. Es ist dies eine für die Haltbarkeit des Ofens sehr wesentliche Voraussetzung, da jeder schlechte Kontakt der verhältnismäßig kleinen Berührungsfläche wegen bei stärkerem Strom unvermeidlich Lichtbogenbildung und damit eine Verletzung sowohl des Eisenkopfes wie auch des Kupferüberzuges auf der Kohle nach sich zieht.

Sobald Stromschwankungen derartige Schädigungen anzeigen, muß der Ofen sofort ausgeschaltet und in Ordnung gebracht werden.

Eine Lichtbogenbildung muß auch zwischen der oberen Muffe des Kohlerohres und dem Kohlestöpsel möglichst ausgeschlossen bleiben, da anderenfalls infolge Transport von Kohlenstoff vom Stöpsel auf die Muffe und umgekehrt an der betreffenden Stelle Vertiefungen auf der einen Seite und Erhöhungen auf der anderen Seite entstehen, die die Wiederentfernung des Kohlestöpsels aus der Muffe nach Beendigung des Versuchs unmöglich machen. Damit bei Eintritt solcher Zufälligkeiten nicht immer das ganze Rohr erneuert werden muß, sondern nur der jeweils verletzte Teil, haben wir die Dreiteilung des Rohrs eingeführt. Das Festbrennen des Stöpsels an der Muffe haben wir so gut wie vollständig dadurch vermeiden gelernt, daß wir auch den Stöpsel aus 2 Teilen fertigten, dem unteren zylindrischen, der aus einem Stück un- bearbeiteter Lichtbogenkohle gefertigt ist und dem konischen oberen, der aus einem massiven Kohlezylinder gedreht ist. Wenn man nämlich den Kohlestöpsel aus einem Stück dreht, so wird der zylindrische Teil, der aus dem innersten Teil des Kohlezylinders stammt, zu weich und zu wenig widerstandsfähig, da die Kohlezylinder nach innen zu durchweg weit weicher sind, als an der Oberfläche; der geringeren Härte geht aber auch eine geringere Leitfähigkeit parallel, die ihrerseits wieder einen größeren Übergangswiderstand an der Oberfläche des fertigen Stöpsels nach sich zieht. Die beiden Teile des Stöpsels sind mit einem Kohlekitt, bestehend aus 90 Teilen Pudergraphit, 10 Teilen Puderzucker und etwas Wasserglaslösung zusammengefügt.

¹⁾ Sie müssen beiderseits abgedreht werden, um nach innen wie nach außen gleichmäßige Beschaffenheit zu erhalten, da sie anderenfalls leicht springen (s. a. unten).

Die Stromzuführung zu dem Kohlerohr erfolgt durch die beiden oben und unten mit Stopfbüchsendichtung in den Ofen eingeführten, starkwandigen Kupferrohre, denen im Innern des Ofens auf breiter Kupferunterlage Köpfe aus Eisen aufgesetzt sind. Die Rohre und ihre Köpfe sind mit Wasserkühlung versehen, wie dies aus der Zeichnung gut zu ersehen ist. Durch das untere Rohr ist außerdem ein Kupferrohr hindurchgeführt, das erlaubt, einerseits Gase beliebiger Art in das Kohlerohr zu führen, andererseits auch dazu dienen kann, einen isoliert eingesetzten Metalldraht bis zu dem in den Ofen isoliert eingesetzten Kohletiegel oder Metallstift zu führen, damit man z. B. bei Schmelzpunktsbestimmungen und ähnlichen Beobachtungen Bestimmungen des elektrischen Widerstands der zu erhitzenden Stoffe auszuführen in der Lage ist.

Der ganze Ofen besitzt einen doppelwandigen Messingmantel mit Wasserkühlung, der zum größeren Teil aus einem einzigen Gußstück gefertigt ist. Der Mantel besitzt, damit man auch außerhalb des Kohlerohrs Gase nach Belieben zu- oder abführen kann, 2 Auslässe mit Hähnen, die in der Zeichnung durch kleine Kreise oben und unten nur angedeutet sind, da sie vor bzw. hinter dem Schnitt des Ofens liegen. Der Mantel ist von 2 gegenüber liegenden Fenstern durchbrochen; deren Verschluß ist durch geschliffene Quarzgläser bewerkstelligt worden, da gewöhnliche Fenstergläser zu leicht springen; deren Dichtung erfolgt durch Gummiringe.

Bei dem Betrieb des Ofens hat sich die elektrische Einrichtung unseres Instituts ausgezeichnet bewährt. Wir erhalten den elektrischen Strom von der Zentrale mit 220 Volt Spannung und maximal 330 Amp. und formen ihn in einem Gleichstrom-Motor-Gleichstrom-Generator in Strom von 10—80 Volt Spannung um mit maximal 1000 Amp. bei 50 Volt. Wir erreichen eine feine Abstufung der Spannung innerhalb des genannten Bereiches durch eine passend gewählte Feldregulierung sowohl des Motors wie auch des Generators und sind in der Lage, unter Vermeidung jeglichen besonderen Widerstands im Generatorstromkreis beliebige Spannungen bis auf Bruchteile eines Volts durch Regulierung der Maschine selbst einzustellen.

Zum Auspumpen des Ofens benutzen wir eine doppelt rotierende Ölluftpumpe, welche bei 250 Umdrehungen in der Minute unseren etwa 3 l haltenden Ofen, sofern er vollkommen dicht ist, in 3 Minuten bis auf 3 mm Quecksilbersäule evakuiert.

Zur Messung der Temperatur benutzen wir ein Wannersches Pyrometer, mit Hilfe dessen wir durch das Quarzglasfenster und den Schlitz des Kohlerohrs hindurch das Innere des Kohlerohrs bzw. die daselbst befindlichen Kohletiegel anvisieren. Es sind somit alle Voraussetzungen für die Herstellung der Temperatur eines schwarzen Körpers und damit auch für eine einwandfreie Messung dieser Temperatur auf optischem Wege erfüllt. Das Innere des Rohrs zeigt (auch bei sehr gutem Vakuum) eine höhere Temperatur als das Äußere, und

zwar ist der Unterschied um so größer, je höher die Ofentemperatur selbst ist; so daß man z. B. außen noch 2200° ablesen kann, während im Innern die Temperatur schon 2700° erreicht hat¹⁾.

Im übrigen vollzieht sich die Arbeit an dem Ofen recht einfach. Nachdem man das zu erhitze Material in der unten beschriebenen Weise auf dem Eisenkopf der unteren Stromzuführung festgemacht hat, wird das Heizrohr und dessen obere Muffe darübergesetzt und nun das Ganze von unten in den Ofen eingeschoben und festgeschraubt. Nun wird von oben her auch die obere Stromzuführung, auf deren Eisenkopf der Kohlestöpsel befestigt worden ist, vorsichtig eingeführt und zwar derart, daß der Stöpsel das ein wenig erweiterte Loch der oberen Muffe erreicht. Es gelingt dies leicht, wenn alles zentrisch montiert ist, da sowohl die obere wie die untere Stromzuführung in den angesetzten Ofenhälsen eine zentrische Führung haben. Dies ist aber gleichzeitig auch die gefährlichste Arbeit für das Rohr. Man hat dabei noch zu beachten, daß der Schlitz des Kohlerohres einem der beiden Fenster gegenüber zu liegen kommt. Nachdem man die Luft aus dem Ofen ausgepumpt, die Wasserkühlung in Gang gebracht und dann den Strom eingeschaltet hat, verfolgt man mit dem »Wanner«-Pyrometer die Temperatur der Rohrwand oder des Tiegels und steigert die Stärke des elektrischen Stroms so lange, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist. Die Einstellung der Temperatur des Rohres auf die gewählte Stromstärke erfolgt fast augenblicklich, so daß Temperaturen von 2000—2700° in wenigen Minuten erreicht und durch Nachregulieren auch aufrecht erhalten werden können. 2000—2200° kann der Ofen stundenlang vertragen, ohne Schaden zu nehmen. Geht man aber mit der Temperatur höher, dann wird bei längerer Versuchsdauer die obere Stromzuführung leicht zu heiß; es bildet sich zwischen ihr, die isoliert ist, und dem nur wenige Millimeter entfernten Mantel des Ofens ein Lichtbogen, der, wenn der Heizstrom nicht sofort abgestellt wird, ein Durchbrennen selbst des Ofenmantels veranlassen kann. Wir wollen versuchen, um dies zu vermeiden, den Hals des Ofens bei einem Neubau etwas weiter zu gestalten. Immerhin haben wir dem Ofen Temperaturen bis ca. 2700° bis etwa 20 Minuten zugemutet, ehe der beschriebene Unfall sich ereignete.

Die kohlende Wirkung der Ofenatmosphäre ist selbst bei hohen Temperaturen, vorausgesetzt, daß das Vakuum gut ist, nur unbedeutend.

¹⁾ Die Abkühlung der äußeren Rohrwand dürfte auch bei dieser hohen Temperatur nur zum kleinsten Teil auf die daselbst stärkere Verdampfung des Kohlenstoffs zurückzuführen sein, vielmehr fast allein in der daselbst stärkeren Wärmestrahlung ihren Grund haben.

Wolframpulver mit einem Kohlenstoffgehalt von 0.73% C (0.5431 g Sbst.: 0.0145 g CO₂), das in einem Kohletiegel in dem Ofen $\frac{1}{4}$ Stunde lang bei 2450—2550°, d. h. bis zu beginnendem Sintern erhitzt worden war, hatte in dieser Zeit nur 0.58% Kohlenstoff aufgenommen (es ergaben 0.3334 g Sbst. 0.0160 g CO₂, entsprechend 1.31% C), während es in wenigen Sekunden ca. 10% (0.1316 g Sbst. ergaben 0.0472 g CO₂, entsprechend 9.78% C) Kohlenstoff band, wenn es, im Kohletiegel auf etwa 2650° erhitzt, zum Schmelzen kam. Eine stärkere Kohlung der von uns im Ofen erhitzten Metalle beobachteten wir bei gutem Vakuum eigentlich nur, wenn die Metalle in direktem Kontakt mit dem Kohlenstoff des Tiegels oder Heizrohrs selbst schmolzen. Leider lassen sich Kohletiegel nicht vermeiden bei all den Versuchen, bei denen eine Substanz in einem Gefäß über etwa 2200° erhitzt werden muß. Die sogenannten feuerfesten Stoffe, Kalk, Magnesia und Tonerde erwiesen sich in unserem Ofen als merkwürdig wenig feuerfest (s. u.), und Wolfram bot dem Kohlenstoff gegenüber keinerlei Vorzüge. Bei den in Frage kommenden hohen Temperaturen ist das Wolfram nur noch flüchtiger denn der Kohlenstoff.

Verwendung des Ofens.

Wir haben den Ofen bis jetzt benutzt zum Ausglühen von Metallstäbchen, zur Beobachtung des Verhaltens einiger besonders schwer schmelzbarer Stoffe bei höheren Temperaturen, zu einer Untersuchung der Beständigkeit des Siliciumtetrafluorids gegenüber Kohlenstoff und sind mit Beobachtungen über die Löslichkeit von Kohlenstoff in Eisen bis zur Siedetemperatur des Eisens zurzeit beschäftigt. Von den Erfahrungen, die wir bei der Anordnung dieser Versuche gesammelt haben, sei nachstehend einiges mitgeteilt.

Gemeinschaftlich mit Hrn. Walter Martin haben wir in unserem Ofen 96—97-prozentiges Vanadin aus Vanadintrioxyd durch Reduktion mit Kohlenstoff dargestellt. Das Trioxyd wurde mit Kohlepulver und Stärkekleister zu Stäben geformt, im Ofen erst zu gesintertem Metall reduziert und dieses dann im Lichtbogen niedergeschmolzen. Die Stäbe wurden zu dem Zweck zentrisch im Ofen angeordnet, indem in das im unteren Eisenkopf befindliche Loch ein Stift eingesetzt wurde, über den wir ein Magnesiaröhrchen schoben, das seinerseits nun den Metallstab zu halten hatte. Wir fanden es dabei als sehr wesentlich, daß der Metallstab von dem Eisenkopf durch eine Zwischenlage von Magnesia isoliert wurde, da er sich anderenfalls schon bei Temperaturen von 1800—2000° an der Leitung des Stroms ebenso wie das Kohleröhr beteiligte, indem der Strom

von seinem Ende durch die hoch erhitzte Luft wieder zum Koblerohr übergang.

Das Einschmelzen der gesinterten Metalle im Lichtbogen geschah in demselben Ofen, nachdem er, wie unten beschrieben, entsprechend umgebaut worden war.

Unsere Untersuchung einiger feuerfester Materialien, welche wir gemeinschaftlich mit Hrn. Otto Goecke durchführten, galten zunächst weniger der Ermittlung von Schmelzpunkten in absoluten Werten für die reinen Materialien, als der Ermittlung des Verwendungsbereiches unseres Ofens. Wir stellten sie in der Weise an, daß wir auf oder in einem Kohlentiegelchen, das von einem auf der unteren Elektrode aufgesetzten Stift getragen war und sich direkt hinter dem Schlitz des Heizrohres befand, die betreffende Substanz in Form kleiner Kegelchen erhitzen.

Zur Temperaturablesung benutzten wir die Temperatur des Tiegels hinter dem Schlitz, die von derjenigen der inneren Rohrwandung meist schon nach wenigen Sekunden nur noch um ca. 50° entfernt war; als Schmelzpunkt nahmen wir das Umsinken des Substanzkegels; so fanden wir für reines Platin als Schmelztemperatur im Mittel von 3 bis 2 Versuchen 1745—1755°; für technisches Molybdän 2110°; für Iridium 2210—2225°, für Kaolin 1912—1915° und für reines Wolfram (99.2 %) 2575°. Letzteres war in zwei anderen Versuchen bei 2562° noch nicht gesintert, bei 2675° völlig geschmolzen. Das schwerst schmelzbare Material, welches wir in unserem Ofen hatten, ohne es völlig schmelzen zu können, war metallisches Titan mit ca. 5% Kohlenstoff. Es war nach dem Erhitzen bis auf 2700° nur an der Spitze des Kegelchens oben etwas angeschmolzen.

Besonders merkwürdig waren bei dieser Versuchsreihe unsere Beobachtungen am Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd und Calciumoxyd. Dieselben fanden wir viel leichter flüchtig und schmelzbar, als wir nach den vorliegenden Literaturangaben vermuten durften. Ihre Flüchtigkeit war schon unterhalb ihrer Schmelztemperatur so groß, daß bei geringem Druck im Ofen und bei Verwendung kleinerer Substanzmengen ein Schmelzen überhaupt nicht beobachtet werden konnte. Erst als wir bei Atmosphärendruck und in Stickstoff-Atmosphäre arbeiteten, konnten wir, wenigstens bei Aluminiumoxyd und Kalk ein Schmelzen erzielen.

Das Aluminiumoxyd verdampfte bei 5 mm Druck im Ofen schon wenig über 1900° so lebhaft, daß z. B. bei etwa 1960° ca. 0.5 g Tonerde schon in wenigen Minuten verschwanden. Der Aluminiumoxyd-Dampf wurde durch den Kohlenstoff des Heizrohres teils zu Aluminium, teils zu Carbid reduziert, teils verdichtete sich das Oxyd wieder als

solches an den kühleren Ofenteilen. In Stickstoff-Atmosphäre beobachteten wir eine Krümmung des Oxydkegels bei 1965°; bei 2065° war er zu einer dünnen Flüssigkeit zusammengeschmolzen. Wurde dann sofort abgekühlt, so ließ sich feststellen, daß das geschmolzene Oxyd nur oberflächlich Carbid aufgenommen hatte.

Ähnliche Beobachtungen machte 1869 Gaudin, der Schmelzen und Sieden des Aluminiumoxyds schon im Knallgasgebläse beobachtet hatte¹⁾, während Moissan die Verflüssigungstemperatur des Oxyds in seinem Ofen zu 2250° schätzte²⁾.

Das Calciumoxyd begann bei 5 mm Druck im Ofen schon gegen 2000° lebhaft zu verdampfen und war trotz Steigerung der Temperatur des Ofens und des Tiegels bis auf 2260° nicht zum Schmelzen zu bringen. Als wir es aber in Stickstoff von Atmosphärendruck erhitzen, bedeckte es sich bei etwa 2035° mit einem dichten Filz feiner, stark lichtbrechender und nach dem Erkalten sehr zerbrechlicher Nadeln, unter denen es bei dieser Temperatur vollständig dicht zusammensinterte. Das Auftreten der Nadeln verhinderte eine genauere Bestimmung der Schmelztemperatur. Die Nadeln bestanden aus reinem Calciumoxyd. Das Entstehen einer ähnlichen Kalkform beobachtete Jauve in Carbidöfen, wenn die Erhitzung in diesen zu dem Zeitpunkt unterbrochen wurde, wenn die Carbidbildung begann³⁾.

Das Magnesiumoxyd begann gleichfalls schon von etwa 2000° ab sich erheblich zu verflüchtigen und war weder unter vermindertem Druck, noch bei Atmosphärendruck bis auf ca. 2400° Tiegeltemperatur zum sichtbaren Schmelzen zu bringen, indem es bei diesen hohen Temperaturen ähnlich den beiden anderen Substanzen das Leidenfrostsche Phänomen zeigte. Wohl aber erwies sich das Magnesiumoxyd, welches wir in Stickstoff von Atmosphärendruck bis auf 2100° erhitzt hatten, als durchscheinend krystallinisch, äußerlich gerundet. Es verdampfte bei dieser Temperatur aber so schnell, daß sein Dampfdruck schon bei dieser Temperatur Atmosphärendruck wohl überschritten haben dürfte. Unsere Beobachtungen bestätigten diejenigen von Arndt⁴⁾ vollkommen; nur dürfte die von diesem angenommene Schmelztemperatur des Magnesiumoxyds mit 2500° viel zu hoch gegriffen sein; denn selbst unsere Beobachtungen stellen noch Maximalwerte dar, da wir meist nur die Tiegeltemperaturen ablesen konnten, während die Temperatur der verdampfenden und schmelzenden Substanzen selbst, infolge Aufnahme von Verdampfungs- bzw. Schmelzwärme, jedenfalls immer etwas niedrigere waren. Es wird unser Bemühen sein, diese Verhältnisse noch weiter klarzustellen.

1) Compt. rend. **69**, 1342 [1869].

2) Compt. rend. **119**, 935 [1893].

3) Compt. rend. **132**, 1117 [1905].

4) Chem.-Ztg. **30**, 211 [1906].

Wir machten auch Versuche, die elektrische Leitfähigkeit derartiger Oxyde vor ihrem Schmelzen zu bestimmen, und es ging dies bei folgender Versuchsanordnung:

Von dem im Heizrohr isoliert befestigten Kohletiegel und dessen Kohlestift führte durch das Kupferrohr der unteren Stromzuführung hindurch ein durch Porzellanröhrchen isoliert gehaltener Eisendraht nach außen. Über dem Tiegel war ein dünner Kohlestift angeordnet, der auf der zu erhitzenen Substanz auflag und mittels einer Führung im oberen Teil des Kohlerohres sich frei auf und ab bewegen konnte; es konnte also der Meßstromkreis durch Verbindung einerseits mit dem Eisendraht, andererseits mit der Stromzuführung für das Heizrohr geschlossen werden. Als Stromquelle konnte nur ein niedrig gespannter Wechselstrom Verwendung finden, da auch im Innern des Heizrohres durch den Kohlestift und Kohletiegel hindurch, trotz deren Isolierung vom Ofen selbst am unteren Ende, Gleichstrom erheblicher Spannung läuft. Den Wechselstrom erzeugten wir uns durch Verbindung zweier kleiner Induktorien: zum Fernhalten des Gleichstroms vom Wechselstromkreis war in den letzteren noch ein Kondensator möglichst hoher Kapazität eingeschaltet worden. Es war auf diesem Wege in völlig befriedigender Weise möglich, den Heizstrom von der Meßbrücke und den Meßinstrumenten fernzuhalten und zu beobachten, daß im Augenblick des Schmelzens der Widerstand des Materials einen außerordentlich steilen Abfall zeigte, worauf bereits Kurt Arndt bei anderer Gelegenheit ausführlich hingewiesen hat.

Was schließlich unsere Untersuchung der Beständigkeit des Siliciumtetrafluorids gegenüber dem Kohlenstoff anlangt, so war das Ergebnis unserer Versuche insofern ein rein negatives, als sich das Siliciumtetrafluorid auch bei den höchsten Temperaturen als dem Kohlenstoff gegenüber indifferent erwies. Es gelang uns nicht, ein Reduktionsprodukt des Siliciumtetrafluorids — etwa Silicium oder Siliciumdifluorid — zu beobachten, trotzdem wir unsere Versuche noch in der Weise erweiterten, daß wir das Siliciumfluorid durch ein Kohlerohr trieben, in dem zwischen kieselsäurefreien Elektroden ein Lichtbogen brannte. Diese große Widerstandsfähigkeit des Siliciumtetrafluorids war für uns um so überraschender, als wir eine Beobachtung von St. Claire Deville durchaus bestätigt gefunden hatten, nämlich daß bei Weißglut Silicium mit Siliciumtetrafluorid reagiert, vorübergehend offenbar Siliciumdifluorid oder ähnliches bildend, um sich beim Abkühlen der Gase später wieder als solches auszuschcheiden. Wir haben eben mit Rücksicht auf diese Beobachtung bei unseren Versuchen dafür Sorge getragen, stets möglichst kieselsäurefreie Kohlerohre und Elektroden zur Verwendung zu bringen.

Um unseren Ofen als

Lichtbogenofen

benutzen zu können, ersetzen wir die obere und die untere Stromzuführung zum Heizrohr durch wassergekühlte Elektroden. Die untere haben

wir, mit einer Drehspindel versehen, im Ofen befestigt; sie läßt sich durch Eindrehen in den Ofen höher und tiefer stellen. Um trotz des Drehens die Zufuhr von Kühlwasser zur Elektrode sicher zu stellen, verbinden wir die nach unten hin stark verlängerte Elektrode durch ein weitgebohrtes Kugelgelenk mit einem zweiten Kupferrohr und stecken durch dieses und das Kugelgelenk hindurch bis in den Elektrodenkopf hinein ein dünneres Rohr, das der Wasserzuführung dient; dem Wasserablauf dient der Raum zwischen den inneren und den äußeren Rohren. Die obere Elektrode isolieren wir in gleicher Weise, wie im Falle des Kohlerohr-Widerstandsofens. Wir haben dieselbe aber nicht beweglich eingerichtet; wir befestigen darin einen Stift aus dem niederzuschmelzenden Metall mit Hilfe von Hartlot, das wir mit Knallgasgebläse in sie einschmelzen. Die Wasserkühlung der Elektrode verhindert das Schmelzen des Hartlots, und durch Verwendung zweier Elektroden aus gleichem Metall, von denen die eine niederzuschmelzen und die andere bereits geschmolzen ist, vermeiden wir jede Verunreinigung des niederzuschmelzenden Metalls.

Da diese Anordnung des Ofens mit der von Weiß jüngst beschriebenen (l. c.) im Wesentlichen übereinstimmt, erscheint es uns entbehrlich, auf deren Beschreibung hier weiter einzugehen.

248. Paul Abelmann: Über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Tiglinaldehyd und das optische Verhalten der Produkte.

(Eingegangen am 20. April 1910.)

In vorliegender Abhandlung werden die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Tiglinaldehyd im Resümee gegeben werden, die erst kürzlich in eingehenderer Form als Dissertation der Universität Lyon veröffentlicht worden sind¹⁾. Von einer Besprechung der dort ebenfalls behandelten β -Glykole, die bei der Einwirkung des Acetpropionaldols, das die erste Phase in der Bildung des Tiglinaldehyds darstellt, auf magnesiumorganische Verbindungen entstehen, muß ich hier absehen, und ich verweise deshalb auf die von mir schon vor einiger Zeit an dieser Stelle über diesen Gegenstand gemachte Mitteilung²⁾, sowie auf die oben erwähnte Arbeit.

Ich will es nicht unterlassen, Hrn. Prof. Barbier in Lyon, in dessen Laboratorium vorliegende Untersuchungen zum großen Teil

¹⁾ Thèse de Doctorat, Lyon 1910. ²⁾ Diese Berichte **42**, 2500 [1909].