

## 286. Erich Tiede: Ein Kathodenstrahl-Vakuum-Ofen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Juni 1913.)

Für das Studium chemischer und physikalischer Vorgänge bei extrem hohen Temperaturen sind, seit Moissan den Anstoß gegeben, eine große Anzahl von entsprechenden Öfen von verschiedenen Seiten beschrieben worden. Für exakte Untersuchungen kommen in erster Linie die sogenannten Vakuum-Öfen in Betracht, die sich der Elektrizität in der verschiedensten Anwendungsform zur Erzeugung hoher Temperaturen bedienen. Man unterscheidet direkte und indirekte Widerstands-Öfen, dann Lichtbogen-Öfen, und ferner sogenannte Kathodenstrahl-Öfen. Allen diesen Vorrichtungen haften nun mannigfache Mängel an, die ihre Verwendung beschränken. Nur auf einige sei im Folgenden kurz hingewiesen.

In den Widerstands-Öfen liegt die Gefahr vor, daß das Widerstandsmaterial mit dem Gefäß-Material oder bei direkter Erhitzung mit der Substanz selbst in Reaktion tritt. Die Ökonomie dieser Öfen wird ferner durch den großen Strahlungsverlust, der es mit sich bringt, daß Heizquelle und Tiegelmateriel wesentlich heißer sein muß, als das Reaktionsgemisch, stark beeinträchtigt. Die Gefahr der Verunreinigung der zu untersuchenden Substanz wird hierdurch besonders groß, da die gefährliche Zone, nämlich die Berührungsstelle zwischen Tiegel und Substanz, eine erheblich höhere Temperatur und damit früher eine größere Reaktionsfähigkeit erlangt, ehe der eigentlich beabsichtigte Effekt in der Substanz eintritt.

Bei direkter Widerstandsheizung, wo also das Material selbst den Widerstand bildet, können nur gute Leiter der Elektrizität bearbeitet werden, und in der Regel muß man, um einen nicht zu kleinen Widerstand zu erhalten, sehr lange Gefäße benutzen, was mannigfache andere Nachteile im Gefolge hat. Vor allem aber macht die Erzielung genügend hoher Vakua in diesen Öfen wegen der notwendigen großen Abmessung der Stromzuführung sehr erhebliche Schwierigkeiten; wird aber bei ständiger Anwendung rasch wirkender Pumpen ein relativ hohes Vakuum stationär erreicht, so muß man doch bedenken, daß die Pumpen fortdauernd durch die großen Stromzuführungen Luft durchsaugen und somit für schädliche Oxydationen genügende Gelegenheit bleibt. Auch bei den Lichtbogen-Öfen macht die Erzielung des Vakuums sehr erhebliche Schwierigkeiten, dann erlauben diese Öfen nur die Verarbeitung geringer Materialmengen unter reinen Bedingungen.

Zu besprechen wäre dann noch die von Hrn. von Wartenberg<sup>1)</sup> angegebene sehr interessante Anwendung der Wehnelt'schen Methode der Kathodenstrahlen-Erzeugung, die es ermöglicht, unter Verwendung von Oxyd-Kathoden in Vakuumröhren den Hauptspannungsabfall auf die Anode zu konzentrieren, und vermittelt welcher re-

<sup>1)</sup> B. 40, 3287 [1907].

lativ große Stromstärken, die sich durch solche Anordnung durch das Vakuum schicken lassen, erhebliche Temperatureffekte an der Anode oder an mit ihr in metallischer Verbindung stehenden Substanzen erzeugen. Es gelang bekanntlich Hrn. von Wartenberg, mit dieser Anordnung erstmalig möglichst genau den Wolframschmelzpunkt zu ermitteln. Neuerdings ist dann diese Apparatur von A. Fischer<sup>1)</sup> weiter ausgebildet worden.

In diesen Öfen ist natürlich das Vakuum sehr hoch und beständig, aber es lassen sich direkt nur gute Leiter der Elektrizität und nur in sehr kleiner Menge verarbeiten, bei indirekter Erhitzung treten dann wieder die anderen oben besprochenen Schwierigkeiten, Reaktion des Tiegelmateri als usw. ein. Außerdem ist die Lebensdauer der Oxyd-Kathoden sehr beschränkt.

Schließlich möchte ich noch eine vor einigen Jahren von A. Stock<sup>2)</sup> ausgearbeitete Methode, um im Hochvakuum hohe Temperaturen zu erzeugen, kurz erwähnen. Stock benutzt in sinnreicher Weise die durch Linsen oder Hohlspiegel konzentrierte Sonnenstrahlung, um in einer Glasbirne im höchsten Vakuum befindliche Substanzen auf hohe Temperaturen zu bringen. Naturgemäß ist man bei dieser Anordnung, die in Bezug auf die Höhe des Vakuums unerreicht ist, auf besondere atmosphärische Verhältnisse angewiesen und auch die maximal zu erreichende Temperatur, wie die Menge der zu verarbeitenden Substanz ist bei der praktischen Anwendung der Methode zu berücksichtigen.

Ich habe nun unter Benutzung der bekannten thermischen Wirkung, die ein schnelles Kathodenstrahl-Bündel ausübt, wenn es auf Materie auftrifft, einen Ofen für dauernden und praktisch brauchbaren Betrieb zu konstruieren versucht, der die vorhin aufgezählten Mängel zu vermeiden gestattet. Ich lege in meiner Arbeit das Hauptgewicht auf die apparative Seite. Die Idee an sich ist ja wohl bekannt und es sind von einigen Seiten auch schon die thermischen Wirkungen solcher Kathodenstrahlen, die in den Röntgenröhren so unangenehm empfunden werden, benutzt worden. In der wissenschaftlichen Literatur befindet sich eine Arbeit von A. Parsons und A. C. Swinton<sup>3)</sup>, die die Umwandlung von Diamant in Kohle unter dem thermischen Einfluß von Kathodenstrahlen studiert haben und für diesen einen Zweck eine spezielle Anordnung beschreiben. Nach Abschluß vorliegender Untersuchung wurden wir ferner von dritter Seite auf ein französisches Patent aufmerksam gemacht, ohne jedoch über die mit der dort beschriebenen Anordnung erzielten Wirkungen etwas haben erfahren zu können.

In Anbetracht des hier zur Verfügung stehenden Raumes will ich auf unsere mannigfachen Konstruktionen, die schließlich zu einem

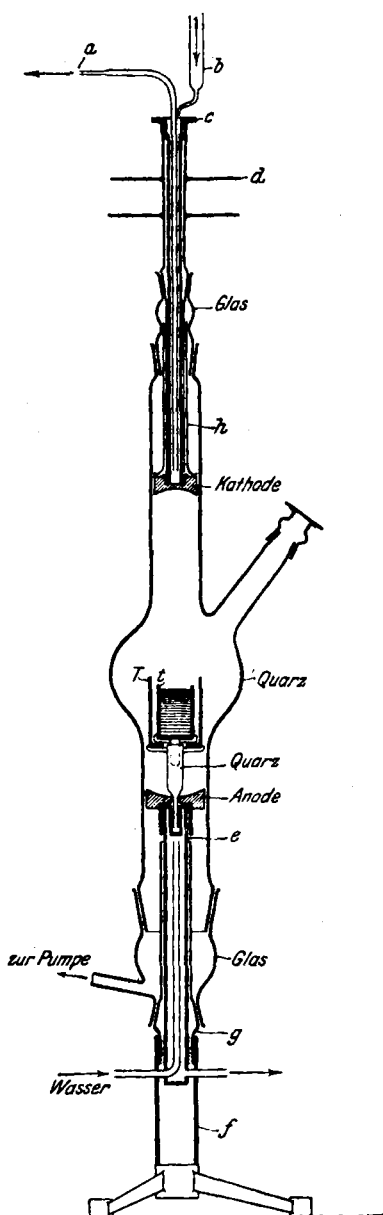
<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 81, 178 [1912].

<sup>2)</sup> B. 42, 2863 [1909].

<sup>3)</sup> Proc. Roy. Soc. London Ser. A. 184 [1908].

brauchbaren und für verschiedene Zwecke mit Erfolg benutzten Ofen führten, nicht näher eingehen, sondern an der Hand der Figur den Apparat in seiner jetzigen ausgetriebenen Gestalt beschreiben.

In den eisernen Sockel *f* ist der Glasschliff *g* eingesetzt. In *g* selbst ist das schraffiert gezeichnete Messingrohr *e* eingekittet, auf welches sich die Anode, die aus Aluminium besteht, aufschieben läßt. Das Messingrohr *e* kann, wie ersichtlich, bis in den massiven Teil der Anode hinein durch eingelötete Messingröhren von fließendem Wasser durchspült und so die Anode sehr gut gekühlt werden. Die Anode ist in der Mitte durchbohrt und trägt ein Quarzrohr von ca. 7 cm Länge und 1 cm Querschnitt, welches oben als Träger für den Schutztiegel *T*, der beispielsweise aus Porzellan gefertigt ist, ausgebildet ist. Der Abstand zwischen Anode und Tiegelboden beträgt 3 cm. *T* ist durchbohrt, durch diese Bohrung wird ein kleiner, weiterer Quarzträger geschoben, der den Tiegel *t* trägt, in dem sich die zu bearbeitende Substanz befindet. Das Hauptgefäß besteht aus einem in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasenen Quarzrohr<sup>1)</sup>, welches durch den Glasschliff, der auf *g* aufgeschliffen ist und an dem sich der Auslaß zu den Hochvakuum-Pumpen befindet, getragen wird. Vermittels zweier



<sup>1)</sup> Die recht schwierigen Quarz- und Glasapparaturen wurden in anerkennenswert geschickter Weise von dem hiesigen Glasbläser H. Hanff ausgeführt.

Glasschliffe kann oben die Kathode in das Quarzrohr eingesetzt werden. Diese besteht aus Aluminium und wird durch ein Messingrohr, das bei *c* in ein Glasrohr eingekittet ist, gehalten. Das Messingrohr kann, isoliert von der Anode, durch Wasser, welches aus dem Röhrchen *b* eintropft und durch das Glasrohr *a* abgesaugt wird, gekühlt werden und bewirkt, daß auch bei Dauerbeanspruchung die Kathode, und damit alle oberen Schliffteile völlig kalt bleiben. *h* ist ein Schutzrohr aus Glas, das auch die Kathode auf der Oberseite umschließt. *d* sind Glasscheiben, die verhindern, daß von der bei *c* angelegten Hochspannung etwa ausgehende Gleitfunken das Rohr gefährden. Die Quarzkugel schließlich, die einen Durchmesser von 10 cm hat, ist mit einem Schaurohr zum Anvisieren der Substanz, wenn die Glocke sich etwa durch destillierende Produkte beschlagen sollte, versehen.

Es seien nun noch einige Dimensionen, die empirisch durch mühsame Versuche festgestellt wurden, und die für ein unbedingt zuverlässiges Arbeiten bedingend sind, kurz angegeben.

Das Quarzrohr hat eine Gesamtlänge von 47 cm. Der Durchmesser des oberen Rohransatzes beträgt 4 cm, der des unteren 5.2 cm. Die Wandstärke des Quarzgefäßes ist 1.5 mm. Die Kathode hat einen Durchmesser von 35 mm, eine Höhe von 15 mm, ihr Krümmungsradius beträgt 10 cm. Die ganz flach gekrümmte Anode hat einen Durchmesser von 48 mm und ebenfalls eine Höhe von 15 mm. Der Tiegel *t* hat einen Durchmesser von 30 mm und dieselbe Höhe.

Die zur Verwendung gelangte elektrische Energie wurde in den ersten Versuchen mittels eines Induktoriums von 20 cm Schlagweite unter Benutzung eines Wehnelt-Unterbrechers bei mittlerer Belastung von 15 Amp. erzeugt. Die Anode wurde geerdet, um schädliche Entladungen nach der Gaede-Pumpe hin zu vermeiden.

Man hat nun in diesem Ofen die Möglichkeit, beliebige Substanzen, ob Leiter oder Nichtleiter der Elektrizität, auf beliebig hohe Temperaturen entsprechend der elektrischen Energie, die zur Verwendung kommt, zu erhitzen, und zwar tritt der Wärmeeffekt in der Substanz selbst ein, und da man als Tiegelausfütterung das Material selbst nimmt, fällt die Gefahr einer Verunreinigung, zumal die Tiegelausfütterungen nur schwach erhitzt werden, fort. Mit Hilfe eines Magneten läßt sich im übrigen das Kathodenstrahl-Bündel leicht regulieren. Die Erreichung des nötigen hohen Vakuums machte unter Verwendung möglichst weiter Verbindungsrohre zur Pumpe keine Schwierigkeiten und der Apparat konnte dauernd in Betrieb gehalten werden. Wurde das Vakuum durch Absorption der letzten Gasspuren in der erhitzten Substanz so hoch, daß keine Entladung mehr durch das Rohr ging, so konnte man durch ein geeignetes Ventil das Vakuum einregulieren.

Wenn auch über die noch im Gange befindlichen von Hrn. cand. phil. Birnbräuer in diesem Ofen ausgeführten Versuche gesondert demnächst berichtet werden soll, so möchte ich doch hier erwähnen, daß ich mit Leichtigkeit Eisen, Nickel, Chrom, Platin und andre Metalle in präparativer und analytischer Hinsicht genügend großer Menge momentan geschmolzen habe. Auf die Reinheit und vor allem völlige Gasfreiheit der so erhaltenen Metallreguli möchte ich hinweisen. Auch gelang es Tantal zu schmelzen, allerdings infolge der zur Verfügung stehenden relativ geringen elektrischen Energie nur in kleiner Menge. Dagegen konnte ich amorphes, nach Moissan hergestelltes pulverförmiges Bor, das bisher nur von Weintraub<sup>1)</sup> auf andrem Wege geschmolzen wurde, in ziemlich großer Menge schmelzen und die von Weintraub angegebenen interessanten Eigenschaften des geschmolzenen Elementes studieren. Ferner wurden Carbide und Oxyde in den Kreis der Untersuchung gezogen. Aus Calciumcarbid z. B. ließ sich leicht durch Dissoziation reines Calcium-Metall gewinnen, welches an den Tiegelrand destillierte.

Es soll dann bei den weiteren Versuchen auch festgestellt werden, ob außer den thermischen noch spezifische Wirkungen der Kathodenstrahlen in Frage kommen. Durch beabsichtigte Anwendung größerer elektrischer Kräfte wird sich der Kreis der Untersuchungen leicht noch vergrößern lassen.

Bei der Konstruktion und Weiterbildung dieses Ofens hatte ich mich der freundschaftlichen Mitarbeit meines Kollegen, des Hrn. Dr. Friedrich Meyer zu erfreuen, und ich möchte ihm auch hier herzlich danken.

Besondere Anerkennung und Dank aber schulde ich meinem Assistenten, Hrn. Dr. Fritz Bachran für seine geschickte und unermüdliche Mitarbeit.

## 287. Angelo Angeli: Über die Konstitution des Santonins.

(Eingegangen am 21. Juni 1913.)

Im letzten Hefte dieser Berichte<sup>2)</sup> teilt Jasuhiko Asahina einige Versuche mit, welche er über die Hydrierung des Santonins gemacht hat, und bemerkt hierbei:

»Im Jahre 1907 haben Angeli und Marino aus rein hypothetischem Grunde dem Santonin die einen Tetramethylen- bzw. Trimethylen-Ring ent-

<sup>1)</sup> Trans. Americ. Electrochem. Soc. Bd. 16, 165 [1909].

<sup>2)</sup> B. 46, 1775 [1913].