IX. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft

am 9. und 10. Mai 1902 zu Würzburg.

Vorträge.

Zweite Sitzung am Freitag, den 9. Mai, nachmittags.

(Fortsetzung.)

Herr Dr. E. Haagn-Hanau:

ELEKTRISCH GEHEIZTE ÖFEN MIT Pt-FOLIENWICKELUNG.

Hochgeehrte Versammlung!

Nachdem vor kurzem in der Zeitschrift für Elektrochemie von der Firma W. C. Heraeus in Hanau zwei Arbeiten über elektrisch geheizte Oefen, bezw. ihre Anwendung, veröffentlicht worden sind, brauche ich nicht auf Details einzugehen, sondern will nur durch ein paar einfache Vorführungen, sowie durch einige Hinweise auf praktische Anwendungen Ihnen ein Bild von den Vorzügen sowie der allgemeinen Brauchbarkeit der neuen Folienöfen geben, die meine Firma in jüngster Zeit in den Handel bringt.

Wer jemals mit elektrisch geheizten Oefen gearbeitet hat, wird nur ungern wieder zu anderen Hilfsmitteln greifen. Die bequeme Regulierfähigkeit, das Fehlen der Verbrennungsgase, vor allem aber der Vorteil, dass die Wärmeabgabe fast nur auf den zu heizenden Raum beschränkt bleibt, während nach aussen nur relativ wenig Wärme verloren geht, werden dem elektrischen Ofen sehr bald den ihm gebührenden Platz erobern, nachdem durch die Pt-Folienöfen brauchbare elektrische Oefen zu erschwinglichen Preisen im Handel zu haben sind.

Durch Verwendung von Pt-Folie von nur $\frac{7}{1000}$ mm Stärke werden neben der grossen Pt-Ersparnis (die neuen Oefen gebrauchen nur $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{10}$ des Gewichtes an Platin, wie gleich grosse Drahtöfen von brauchbarer Haltbarkeit) noch einige weitere Vorteile errungen. Durch die innige Berührung zwischen dem Widerstandsmaterial und dem zu heizenden Körper ist die Ueberhitzung, die durch die Widerstandsvermehrung gemessen wurde, infolge der günstigeren Wärmeübertragung trotz der grösseren Querschnittsbelastung eine weitaus geringere als bei

Drahtöfen. Daraus ergibt sich grössere Haltbarkeit. Vor allem aber ist die dadurch erzielte Regulierfähigkeit geradezu frappant. Durch Einschalten, resp. Variieren des Vorschaltwiderstandes lässt sich der Ofen stundenlang auf beliebiger Temperatur konstant erhalten, sowie jedes beliebige Tempo der Temperaturveränderung einhalten. Der Ofen folgt jeder Veränderung der Stromstärke sofort.

Als Material kommen Rohre beliebiger Weite und Länge, hauptsächlich aus Porzellan und Glas, in Betracht. Rohre aus geschmolzener Magnesia, wenigstens das mir zur Verfügung stehende Material, hat sich für höhere Temperaturen nicht bewährt, da es ziemlich gut elektrolytisch leitet und die kathodischen Zersetzungsprodukte das Platin sehr rasch zerstören. Bei Temperaturen von 1500° treten ähnliche Erscheinungen, wenn auch in viel schwächerem Maasse, auch bei der im übrigen vorzüglichen, schwerstschmelzbaren sogen. Marquardtschen Masse der Berliner Porzellanmanufaktur auf. Ich erlaube mir, ein Magnesiarohr, sowie einige Rohre aus oben genannter Masse herumzureichen, bei denen die Zersetzungserscheinung, und zwar immer auf der negativen Seite der Folie, deutlich zu Tage tritt. Die Masse ist an diesen Stellen glasig geworden, zum Teil tief eingefressen, bei zwei Rohren infolge eines geringen Chromgehaltes der Masse rot gefärbt.

Die erreichbare Höchsttemperatur wird durch diese Erscheinung beschränkt. Ich habe aber immerhin auf kurze Zeit 1700° erreicht, wobei das Porzellan vollständig weich wird, wie Sie an diesem Hechtschen Rohre sehen können, ohne dass die Folie verletzt wäre. Ich habe auch sechs

bis acht Stunden den Ofen auf 1500° erhitzt, ohne dass derselbe durchgebrannt wäre. Da zudem die Reparatur von der Fabrik rasch und billigst erfolgt, resp. der Austausch der Rohre ein sehr einfacher ist, so wird das für viele Versuche, bei denen sehr hohe Temperaturen erwünscht sind, keine so grosse Rolle spielen.

Die günstigste Form der elektrischen Oefen ist ein nicht zu weites und nicht zu kurzes Rohr, wie Sie hier einige Typen sehen. Die Oefen können für jede beliebige Spannung bis 220 Volt eingerichtet werden. Wegen der früher erwähnten Eigenschaften des Porzellanrohres sind für sehr hohe Temperaturen niedere Spannungen günstiger. Die Temperaturverteilung ist eine sehr günstige, wie Sie auch aus den Kurvenzeichnungen entnehmen können, die ich später herumreichen werde. Dieselben beziehen sich auf die beiden Röhrenofentypen, die Sie hier sehen. Auf die Hälfte der Länge der Bewicklung herrscht auf etwa 10 bis 20° gleiche Temperatur; der Unterschied der Temperatur an der Wandung gegenüber der Mitte ist bei den Rohren von 20 mm lichter Weite überhaupt verschwindend. Für grössere Versuche werden weitere Rohre verwendet, eventuell auch in vertikaler Anordnung, welche letztere aber, besonders bezüglich der Temperaturverteilung, weit ungünstiger sind.

Die Röhrenöfen eignen sich vorzüglich zu Versuchszwecken, da sie leicht ein Arbeiten in beliebigen Gasen, sowie ein stetes Beobachten der Vorgänge gestatten.

Um Ihnen die Arbeitsweise und den Betrieb mit solchen Oefen zu zeigen, habe ich diesen Ofen vor Beginn des Vortrages eingeschaltet. Wie Sie sich am Galvanometer überzeugen können, hat derselbe eine Temperatur von 1300° erreicht.

Ich möchte Ihnen nur eine kleine Auswahl von Anwendungen geben, um Ihnen die vielseitige Verwendbarkeit zu zeigen.

Es wäre zunächst zu nennen Bestimmung des Schmelzpunktes, von Umwandlungspunkten u. s. w. von Metallen sowie Legierungen, Mineralien, Produkten der keramischen, der Cement-Industrie u. s. w. in beliebigen Gasen.

1. Nach der optischen Methode, nach der das Zusammenschmelzen durch ein Fernrohr beobachtet wird, wie sie bei der kürzlich ver-

öffentlichten Schmelzpunktsbestimmung des Mangans verwendet wurde.

2. Nach der Tiegelmethode, bei der der Schmelzpunkt aus der Veränderung der Abkühlungskurve durch die Schmelzwärme bestimmt wird.

3. Nach der Drahtmethode, bei der das Durchschmelzen eines an die Enden eines *Pt*- und *PtRh*-Drahtes angeschmolzenen Metallstückes beobachtet wird.

Sehr wichtig dürfte auch die Darstellung kleinerer Proben von Legierungen eventuell in anderen Gasen als Luft sein. Wie rasch dieser Zweck zu erreichen ist, erlaube ich mir hier zu zeigen, indem ich in diesem Schiffchen etwa 50 g *Cu* in den kalten Ofen einsetze, in einigen Minuten wird es geschmolzen sein.

Ausserordentlich bequem ist der Ofen für Reaktionen mit Gasen, von denen ich nur einige herausgreife.

Darstellung von *N* durch Ueberleiten von Luft über *Cu*, eventuell kontinuierlich nach Lupton mit ammoniakhaltiger Luft.

Reinigen von Gasen, z. B. von elektrolytischem *O*, von Spuren *H* oder umgekehrt des *H* von *O* durch Ueberleiten über glühenden Platinschwamm oder Netz.

Ein noch weiteres Feld liegt dem elektrischen Ofen in der chemisch-analytischen Praxis offen. Hier ist es zunächst das Ausglühen in beliebigen Gasen eventuell unter Einhaltung bestimmter, leicht kontrollierbarer Temperaturen. Auch für Betriebsanalysen, die den tatsächlichen Verhältnissen im grossen entsprechen sollen, bietet sich hier ein Mittel, das bezüglich der Temperatur alle Vorbedingungen erfüllt. Sehr rasch und sicher lassen sich in solchen Oefen, besonders auch wegen der gleichmässigen Erwärmung auch von oben, Veraschungen bei verhältnismässig niederen Temperaturen ausführen. Dies dürfte vor allem elektrochemische Werke interessieren, für Aschenbestimmungen von Elektrodenkohlen, um so mehr, als in diesem Falle der Stromverbrauch überhaupt keine Rolle spielt und Gas nicht immer vorhanden sein dürfte. In einem Ofen mit kleinem Schornsteinansatz verascht Koks in 20 bis 30 Minuten vollständig.

Wesentliche Vorzüge bietet auch die Anwendung der elektrischen Heizung für Ver-

brennungen, und zwar für gewöhnliche organische Elementanalysen im Glasrohr, intensivere im Porzellanrohr. Besonders aber dürfte die ausgezeichnete Methode der direkten Kohlenstoffbestimmung im Stahle nach Herrn Professor R. Lorenz noch bedeutend grösserer Anwendung fähig sein.

Wird der Chemiker aus Genanntem manche Anregung entnehmen können, so wird den Physiker die Erzeugung der Strahlung des absolut schwarzen Körpers nach Lummer & Kurlbaum interessieren. Hier bietet sich auch ein grosses Gebiet, das der praktischen Verwertung harret. Vielleicht gelingt es auf diesem Wege, aichfähige photometrische Normale zu schaffen.

Die besten Dienste aber wird sicher der elektrische Ofen dem physikalischen Chemiker leisten. Für das genaue Studium einer Reaktion, die sich bei höheren Temperaturen abspielt, wird er wegen seiner Handlichkeit und bequemen Regulierfähigkeit sich bald allgemeiner Aufnahme erfreuen.

Ich will nur an der Hand eines Beispiels zeigen, wie viel vollständiger man nach physikalisch-chemischen Methoden eine Reaktion durch einige einfache Versuche klarlegen kann, während eine chemisch-analytische Untersuchung von einiger Vollständigkeit einen ganz unverhältnismässigen Arbeitsaufwand bedingen würde. Durch zwei Versuche lässt sich der Einfluss der Mengenverhältnisse und daraus mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes die Reaktion bei einer bestimmten Temperatur bestimmen. Untersuchen wir noch den Einfluss der Temperatur, so ist die Reaktion vollkommen bestimmt. Handelt es sich z. B. um die Reduktion eines Oxydes mit Kohle, so kann man durch Erhitzen in einem geschlossenen Rohre im elektrischen Ofen durch manometrische Bestimmung des Kohlendruckes die Temperatur bestimmen, bei der die Reduktion glatt verlaufen wird, dann nämlich, wenn der Kohlendruck den Atmosphärendruck überschreitet. Wäre dieses unthunlich wegen der zu hohen Temperatur, so müsste man sich dadurch helfen, dass man die entstehende Kohlensäure durch ein indifferentes Gas verdrängt. Von anderen Untersuchungen sei nur erwähnt Dampfdichtebestimmungen, Arbeiten mit Katalysatoren, die Ermittlung der günstigsten Reaktionstemperatur u. s. w.

Zum Schlusse verweise ich noch auf die Vorzüge des elektrischen Ofens für Demonstrationszwecke. Als Beispiel erlaube ich mir den Versuch über die Dissociation von Salmiak nach Pebal-Strauss vorzuführen. Ich schalte die Wicklung des Glasrohres in die Leitung. In kurzer Zeit wird ohne weiteres die Verfärbung der beiden Lackmuspapiere eintreten. Man braucht nicht mit einer Bunsenflamme zu manipulieren und dabei ein Springen des Glasrohres zu riskieren. Von anderen Versuchen seien erwähnt die Verbrennung von Ammoniak durch Ueberleiten über Platinasbest, die Dissociation des Wassers nach St. Claire-Deville.

Preise der elektrisch geheizten Oefen.

A. Röhrenöfen, aus schwerschmelzbarer Porzellanmasse, unglasiert, von in der Regel 20 mm lichter Weite.

1. Gesamtlänge des Rohres 60 cm. Länge des bewickelten Teils 45 cm. Platinverbrauch etwa 7 g. Stromverbrauch etwa 2000 Watt. Höchsttemperatur 1400 bis 1500°. Auf etwa 25 cm Länge Temperaturunterschied etwa 20°. Façon (ohne Platin) 65 Mk. Vorschaltwiderstand 60 bis 70 Mk. (je nach der Spannung).

2. Gesamtlänge des Rohres 60 cm. Länge der Bewicklung 33 cm. Platinverbrauch etwa 5 g. Stromverbrauch etwa 1600 Watt. Höchsttemperatur 1400 bis 1500°. Auf 14 cm annähernd gleiche Temperatur. Façon (ohne Platin) 60 Mk. Vorschaltwiderstand 45 bis 55 Mk. (je nach der Spannung).

3. Gesamtlänge des Rohres 44 cm, sonst alles wie bei Nr. 2. Façon (ohne Platin) 55 Mk.

4. Gesamtlänge des Rohres 44 cm. Länge der Bewicklung 20 cm. Platinverbrauch etwa 3 g. Stromverbrauch etwa 1200 Watt. Auf 8 bis 10 cm annähernd gleiche Temperatur. Façonpreis (ohne Platin) 55 Mk. Vorschaltwiderstand etwa 30 Mk.

5. Gesamtlänge des Rohres etwa 22 cm. Bewicklung 15 cm. Platinverbrauch etwa 2,5 g. Stromverbrauch etwa 1000 Watt. Façonpreis (ohne Platin) 50 Mk. Vorschaltwiderstand etwa 30 Mk.

6. Kleines Modell für Schmelzversuche mit direkter Einschaltung, nur für 110 Volt. Rohrlänge 10 cm. Stromverbrauch 400 Watt. Höchsttemperatur 1200°. Platinverbrauch etwa 1 g. Façonpreis (ohne Platin) 40 Mk.

Die Oefen von 1 bis 5 können kürzere Zeit (vielleicht bis eine Stunde) bis 1500° C. benutzt werden.

Zum Arbeiten mit reduzierenden Gasen können diese Oefen nicht benutzt werden, da die Rohre etwas durchlässig sind und das Platin infolgedessen zerstört wird. Für solche Zwecke muss aussen glasiertes Rohr verwandt werden, das nur bis etwa 1400° benutzt werden darf, resp. nur kurze Zeit höher.

Bei jeder Bestellung ist die Spannung der zu benutzenden Leitung anzugeben und ob ein Vorschaltwiderstand vorhanden ist oder mitgeliefert werden soll.

Diskussion.

H. Heraeus-Hanau: Meine Herren! Im Anschluss an diesen Vortrag möchte ich auf einen neuerdings von uns konstruierten Ofen für Arbeiten bei noch wesentlich höheren Temperaturen aufmerksam machen. Die Anregung zu diesen Arbeiten empfangen wir kurz nachdem wir diese elektrisch geheizten Oefen herausgebracht hatten, indem alsbald die Anforderungen weiter gesteigert wurden.

Es ist uns gelungen, mit Hilfe des hier vorgezeigten Iridiumrohres einen Ofen zu konstruieren, in welchem Temperaturen bis 2200° erzeugt werden konnten. Das Iridiumrohr ist in geeigneter Weise in einen Kalkofen eingesetzt und wird von unten mit einem Knallgasgebläse geheizt, das so eingestellt sein muss, dass das Iridium nicht weich wird. Die Messung der Temperatur geschah mit Hilfe eines Thermoelementes, bestehend aus Draht von absolut reinem Iridium gegen eine Legierung von 90% Iridium mit 10% Ruthen.

Dieses Element war bis zu 1650° mit einem von der Physik. Techn. Reichsanstalt geachteten Element von *Pt. Pt. Rh.* verglichen, die höheren Werte waren berechnet.

Der Ofen diene zunächst zu Schmelzpunktsbestimmungen hoch schmelzender Mineralien — von sehr hoch schmelzenden Segerkegeln, und schliesslich zur Herstellung grösserer Mengen geschmolzenen Bergkrystalls.

Da ich glaube, gerade hier Interesse für Gefässe u. s. w. aus dieser reinen Kieselsäure zu finden, habe ich einige aus geschmolzenem Bergkrystall hergestellte Gefässe mitgebracht, die lediglich als Modelle dienen sollen, um Ihnen zu zeigen, wie sich dieser Bergkrystall verarbeiten lässt, und dass es nach einiger Uebung einem geschickten Glasbläser gelingen muss, selbst kompliziertere Gefässe aus diesem Material herzustellen.

Vorsitzender: Der Vortrag von Herrn Prof. Medicus wäre jetzt an der Reihe, aber mit seiner Zustimmung wird dieser Vortrag morgen Nachmittag stattfinden, an Stelle des Vortrages von Herrn Schaum, der abzureisen beabsichtigt. Ich teile gleichzeitig mit, dass die Sitzung auch morgen Nachmittag im Physikalischen Institut stattfinden wird.

Herr Prof. Dr. K. Elbs-Giessen:

VERFAHREN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN DARSTELLUNG DES AMMONIUM-PLUMBICHLORIDS.

Auf rein chemischem Wege ist die Gewinnung des Bleitetrachlorids und seiner Abkömmlinge umständlich und unausgiebig (Friedrich, Ber. 26, 1434 [1893]). Elektrochemisch lassen sich nach den Versuchen von Foerster (Z. Elch. 3, 525 [1897]) kleine Mengen von Ammoniumplumbichlorid leicht herstellen; wegen der geringen Löslichkeit des Chlorbleies in Salzsäure kann man jedoch, wie Foerster selbst angiebt, auf diese Weise nicht wohl grössere Mengen gewinnen. Es liegt nun nahe, den nämlichen Weg einzuschlagen, welcher K. Elbs und F. Fischer (Z. Elch. 6, 46 [1899] und 7, 343 [1900]) zu einer brauchbaren Darstellung des Plumbisulfats geführt hat, nämlich mit einer Bleianode Salzsäure bestimmter Konzentration bei geeigneter Stromdichte und Temperatur zu elektrolysieren. In dieser Richtung angestellte Versuche sind erfolglos geblieben; das Blei ging stets wesentlich als

zweiwertiges Ion in Lösung, auch wenn der Elektrolyt ausser Salzsäure Alkalichloride gelöst enthält.

Dagegen gelingt die Bildung von Bleitetrachlorid gut, wenn man gleichzeitig eine Kohleanode und eine Bleianode verwendet. Die Kohleanode liefert das Chlor (die entladenen Cl^- -Ionen), die Bleianode das Chlorblei (die Pb^{2+} -Ionen) und bei zweckmässiger Stromdichte an der einen und an der andern Anode, sowie geeigneter Verteilung des Gesamtstroms auf die beiden Anoden entweicht nur wenig freies Chlor, die Anodenlauge bleibt an Chlorblei gesättigt und die Plumbichloridbildung schreitet stetig fort. Die Versuche haben erwiesen, dass man praktisch der Kohleanode $\frac{3}{5}$ des Gesamtstromes mit einer Stromdichte von 4 Amp. auf 1 qdm und der Bleianode $\frac{2}{5}$ des Stromes mit einer Stromdichte von 3 Amp. auf 1 qdm zu-