

Vergleicht man die Vertheilung der Gase und der Temperaturen in den beiden Doppelkammerbetrieben A und B, also die einander entsprechenden Analysen Tabelle 20, 21 mit Tabelle 26, 27, 28, ferner Tabelle 22 mit 29 und Tabelle 25 mit 30, so lassen sich erhebliche, charakteristische Unterschiede nicht auffinden.

Die Kammer A ist um 1,8 m höher als B; wie die Versuche bestätigen, ist aber die gleichmässige Zusammensetzung der Verticalquerschnitte in der höheren Kammer A dieselbe wie in B. Die Forderungen vieler Schwefelsäuretechniker, die Kammern möglichst niedrig und langgestreckt zu bauen, sind daher, von diesen Versuchen aus betrachtet, auf ein gewisses Maasse einzuschränken.

Die Verschiedenheiten der Temperaturen in allen Systemen sind durch vorstehende Curven dargestellt (Fig. 7 bis 12).

#### Prüfung der Gase des Zweikammersystems auf Untersalpetersäure.

Bei der Prüfung der Endgase im Einkammerbetrieb hatte sich ergeben, dass  $N_2O_4$  niemals auftrat. In gleicher Weise wie oben beschrieben, wurden auch die Gase der 2. Kammer in den getheilten Systemen auf die Gegenwart von  $N_2O_4$  untersucht. In System A liessen sich in der kleineren Nachkammer geringe Mengen  $N_2O_4$  nachweisen, sobald mit einem sehr hohen Salpetereinsatz und starker Nitrose gearbeitet wurde. Dagegen fehlte in der 2. Kammer von B das  $N_2O_4$  gänzlich, was damit zusammenhängt, dass in diesem System die Endgase immer noch Spuren von  $SO_2$ , welche auf das  $N_2O_4$  reducirend einwirken, vorhanden waren.

Die Hauptergebnisse der vorstehenden Untersuchungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen: Die Anlage des Einkammersystems muss, obgleich sie den mehrkammerigen Systemen gegenüber weniger Bleaufwand erfordert, als eine nicht-ökonomische bezeichnet werden, weil ihre Productionskraft erheblich geringer ist und ihr Betrieb unregelmässiger verläuft als in Anlagen mit mehreren Kammern. Schon die Theilung einer Kammer in zwei kleinere vermag die Productionsfähigkeit um etwa 40 Proc. zu erhöhen.

#### Versuche zur Darstellung metallischen Chroms aus Chromhexafluorid.

Von

W. P. Evans.

(Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.)

Im Folgenden sind die Resultate einiger vor Kurzem angestellten Versuche bezüglich der Darstellung des metallischen Chroms aus dem Chromhexafluorid,  $CrF_6$ , beschrieben. Das angewandte Fluorid wurde nach der von Maus<sup>1)</sup> verbesserten Unverdorben'schen<sup>2)</sup> Methode durch Destillation eines Gemenges von Bleichromat und Fluorcalcium mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure dargestellt; doch war es nicht rein, sondern immer mit nicht unbedeutenden Mengen von Fluorwasserstoff und freiem Sauerstoff vermengt.

I. Einwirkung von metallischem Natrium auf Chromhexafluorid. A. Bei dem ersten Versuche wurde das im Porzellanrohr befindliche Natrium auf eine Temperatur von ungefähr  $400^\circ$  erhitzt und das Fluorid darüber geleitet. Eine heftige Reaction fand sofort statt, und das Rohr wurde hellrothglühend. Bald aber wurde das Einleitungsrohr durch die gebildeten Substanzen verstopft. Beim Öffnen nach dem Erkalten war scheinbar nur eine dunkelgraue Masse vorhanden. Sie enthielt aber einen Kern von metallischem Natrium. Das gepulverte Product liess unter dem Mikroskop kein Chrom wahrnehmen, doch war etwas Fluorid reducirt worden, denn als das Pulver nach längerem Auswaschen mit Wasser zur Entfernung des Natriums mit Salzsäure behandelt wurde, gab es zum Theil die charakteristische grüne Lösung von Chromchlorid. Der unlösliche Rückstand enthielt auch Chrom als Chromsilicium.

B. Um das Chrom möglichst frei von Silicium zu erhalten, wurde der Versuch in einem eisernen Apparat ausgeführt, der gestattete, Natriumdämpfe bei einer Temperatur von  $900^\circ$  bis  $1000^\circ$  mit dem Fluorid zusammenzubringen. Die Versuche wurden mit 40 bis 70 g Natrium angestellt, mussten aber meistentheils unterbrochen werden, weil sich eine der beiden Einleitungsrohren verstopfte.

<sup>1)</sup> Annalen d. Physik u. Chemie (Pogg. Forts.) 1827 XI S. 83.

<sup>2)</sup> Trommsd. N. Journ. Pharm. 1824 IX S. 22. v. Fehling, Neues Handwörterbuch d. Chemie 1875 II S. 664.

Die Hauptprodukte waren bei dieser zweiten Versuchsreihe:

1. Grünes amorphes Chromoxyd.
2. Hellgrüne Theilchen von Natrium-chromfluorid.

3. Eine graue, spröde, schwammige Masse, die sich vorzugsweise in der Nähe desjenigen Rohres befand, welches als Einleitungsrohr für das Fluorid benutzt worden war. Eine qualitative Analyse der Masse ergab Eisen, Chrom, Natrium und Spuren von Fluor. Zur quantitativen Analyse wurden 1,826 g mit verdünnter Salzsäure lange Zeit erwärmt und die Lösung von ungelöstem Oxyd abfiltrirt. Das Filtrat wurde bis zu 200 cc eingedampft und in zwei gleiche Theile getheilt. Nach der Oxydation durch Brom wurde in der ersten Hälfte das Eisen gefällt und im Filtrat nach erfolgter Reduction das Chrom. Der zweite Theil der Lösung wurde zuerst von Chrom und Eisen befreit und in einer gewogenen Platschale zur Trockne eingedampft. Das Natrium wurde als Chlorid und als Sulfat gewogen.

Die Analyse ergab:

Cr . . . . .	25,83
Na . . . . .	71,07
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,82
Fe . . . . .	0,11
F . . . . .	Spuren
	98,83

4. Verschiedene ähnliche Producte, die aber alle mehr oder weniger stark durch Eisen und Eisenoxyd verunreinigt waren;

5. Natriumfluorid, wenig Chrom und viel Eisen enthaltend.

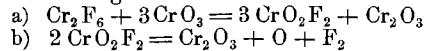
C. Um schliesslich das Vorkommen von Eisen zu vermeiden, wurde als Versuchssapparat ein hessischer Tiegel genommen, dessen Wände gleich denjenigen der Einleitungsrohren inwendig mit einer Mischung von 6 Th. Thonerde und 1 Th. Kaliumchlorid gefüttert waren. Der ganze Apparat wurde der hellen Rothglut ausgesetzt. Während einer halben Stunde ging die Reaction ruhig, worauf das Rohr, welches zum Zuleiten des Fluorids diente, sich verstopfte. Die inneren Wände des Tiegels waren gänzlich überzogen mit einer dünnen, grauen chromreichen Schicht, dagegen hing an dem obengenannten Einleitungsrohr eine etwa 45 mm lange und 1 cm dicke, ebenfalls graue, stalaktitische Masse, welche sich zum grössten Theil in heissem Wasser löste. Der im Wasser unlösliche Rückstand erwies sich als metallisches Chrom mit kleinen Beimischungen von Thonerde und Chromoxyd. Das Metall war völlig krystallinisch und zeigte unter dem Mikroskop baumförmige Aggregate von glänzenden antimongrauen bis zinnweissen

Krystallchen. In Salzsäure löste es sich besonders beim gelinden Erwärmen leicht und vollständig auf, dagegen in Schwefelsäure nur langsam. Heisse concentrirte Salpetersäure blieb ohne Einwirkung. Salpetersaures Kalium, saures schwefelsaures Kalium und chlorsaures Kalium wirkten oxydiren, das letztere unter Feuererscheinung.

II. Einwirkung von Zink auf Chromhexafluorid. Etwa 200 g Zink wurden unter einer Decke von Kochsalz zum heftigen Sieden erhitzt und das Fluorid mittels eines Porzellanrohres in das Metall eingeleitet. Beim regelmässigen Gange entwichen keine Fluoriddämpfe. Der bei Weitem grösste Theil war im Kochsalz selbst unter Bildung von chromsaurem Natrium absorbirt worden. Der sehr harte Zinkregulus löste sich äusserst langsam in Salpetersäure zu einer rosagefärbenen Flüssigkeit, die aber beim Stehen an der Luft eine grünlich gelbe Farbe annahm. In dem unlöslichen Rückstand wurde kein Chrom gefunden. Doch zeigte die Analyse der Lösung, dass eine Chromzinklegirung sich gebildet hatte, deren Chromgehalt zwischen 0,67 und 1,81 Proc. schwankte. Im Porzellanrohre selbst, in welchem ich dem Versuche mit Natrium nach das Chrom erwartete, wurde ein glänzender stahlgrauer, fast diamantherter krystallinischer Überzug gefunden, der allen Säuren, selbst Königs-wasser widerstand und sich aber im Übrigen wie das krystallinische Chrom von Fremy (C. r. 44 S. 633) verhielt. Zur Bestimmung des Chroms wurden 0,1326 g mit chlorsaurem Kalium und kohlensaurem Natrium aufgeschlossen, die wässrige Lösung mit Salzsäure in einer Platschale mehrmals zur Trockne eingedampft und in der reducirten Lösung des Rückstandes Chrom mittels Ammoniak ausgefällt.

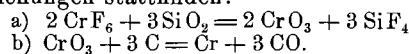
Gefunden: Cr<sub>2</sub>O 0,1320 = 99,54 Proc. der angewandten Substanz.

Die Bildung des krystallinischen Chromoxyds hat wahrscheinlich stattgefunden nach den Gleichungen:



die völlig übereinstimmen würden mit den wohl bekannten Reactionen des Chromchlorids. Die Reduction des Chromhexafluorids CrF<sub>6</sub> zum Sesquifluorid Cr<sub>2</sub>F<sub>6</sub> bietet keine Schwierigkeit. Selbstverständlich würde das freiwerdende Fluor sofort wieder in Verbindung treten.

III. Einwirkung von Kohle und Kieselsäure auf Chromhexafluorid. Der Vorgang sollte hier nach den folgenden Gleichungen stattfinden:



Das Fluorid wurde durch ein stark erhitztes Porzellanrohr geleitet, in welchem kleine Kügelchen einer Mischung von 9 Th. amorpher Kieselsäure und 4 Th. fein gepulverter Holzkohle sich befanden. Als bald strömten Dämpfe von Fluorsilicium aus dem Rohre, und beim Öffnen wurden sehr scharfe buntangelaufene hexagonale Krystalle von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gefunden, nebst einer fast schwarzen spröden Masse, deren Analyse

Cr	30,13
$\text{SiO}_2$	48,58
C	11,39
F	0,00
O	9,95 (als Differenz)
	100,00

zu der Zusammensetzung führte

Cr	8,39
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	31,69
$\text{SiO}_2$	48,58
C	11,39
	100,00

Eine directe Bestimmung des in Salzsäure löslichen Chrommetalls ergab 7,61 Proc. Die Reduction wurde auch bei Wiederholung dieses Verfahrens niemals eine vollständigere und das so erhaltene Metall war immer stark siliciumhaltig.

Das Chromhexafluorid macht also keine Ausnahme von der bekannten Reducirbarkeit der Fluoride der Schwermetalle und lässt sich zur Darstellung kleiner Mengen metallischen Chroms anwenden. Zur Darstellung grösserer Mengen aber empfiehlt sich die Methode nicht, da die obenerwähnten, dem Fluorid beigemengten Gase, indem sie bei der hohen Versuchstemperatur oxydiren auf das schon gebildete Metall einwirken, einerseits die Ausbeute vermindern und andererseits die schwierige und zeitraubende Trennung des Metalls vom Oxyd nötig machen.

so würde diese Methode stets einen höheren Aluminiumgehalt, nämlich im Verhältniss  $\frac{1}{4} \text{Si} : \frac{1}{3} \text{Al} = 7 : 9$  ergeben, z. B. würde ein Handelsaluminium II. Qualität mit 98 Proc. Aluminium, 1,5 Proc. Silicium, 0,5 Proc. Eisen nach dieser Methode enthalten 99,9 Proc. Aluminium,

denn 9,8 Th Al entwickeln 10,89 Th. Wasserstoff  
1,5 Th. Si      "      0,21 Th.

also zus. 11,10 Th. Wasserstoff, der auf Al gerechnet, 99,9 Th. Aluminium entspricht ( $1,5 \times \frac{9}{7} + 98 = 99,9$ ).

Ob es möglich ist, die Methode so zu verbessern, dass nur der vom Aluminium entwickelte Wasserstoff zur Berechnung kommt, mögen die weiteren Untersuchungen von Hrn. Klemp zeigen. Doch kann ich — ganz abgesehen von meinem Zweifel an dieser Möglichkeit — nicht die Erwähnung unterdrücken, dass es bei der Werthbestimmung des Handelsaluminums vor allem auf den Gehalt an Verunreinigungen ankommt; der Gehalt an Aluminium ergibt sich daraus von selbst und seine genaue Bestimmung würde höchstens eine schätzbare Controle dafür sein, dass kein verunreinigender Bestandtheil bei der Bestimmung übergangen wurde.

Zur directen Aluminiumbestimmung im Handelsaluminium bediene ich mich gern des folgenden Wegs. Lösen der Probe (2 g) in conc. Kalilauge (= 15 g reines Kali) in Platinschale, Auffüllen mit Wasser zu 200 cc; 50 cc davon mit reinem salpetersauren Ammon aufkochen und abfiltriren. Der Niederschlag lässt sich sehr gut und rasch auswaschen (auf dem Saugfilter) und gibt geglüht und gewogen sehr genau stimmende Zahlen. Der Thonerdegehalt der Reagentien ist natürlich ebenso bestimmt und wird in Abzug gebracht.

## Zur Bestimmung des metallischen Aluminiums im käuflichen Aluminium.

Von

Dr. F. Regelsberger.

Das von G. Klemp (d. Z. 1889, 710) angegebene Verfahren zur Bestimmung des Aluminiums aus der Menge des durch Einwirkung von Kalilauge entwickelten Wasserstoffes:  $6 \text{H} = 2 \text{Al}$  ist ungenau, weil auch Silicium mit Kalilauge Wasserstoff entwickelt und zwar sind:  $4 \text{H} = 1 \text{Si}$ . Da nun Silicium in keinem Handels-Aluminium fehlt,

## Erfahrungen mit der Alkohol-Brei-polarisation.

Von

Dr. W. Henatsch.

Für die Fabriken, welche ihre Rüben nach Massgabe des Zuckergehalts bezahlen, ist es von besonderer Wichtigkeit, behufs Ermittelung und Feststellung des Zuckergehalts eine zuverlässige und leicht zu handhabende Methode zu besitzen. Zweifellos ist hinsichtlich der Einfachheit der Ausführung die kalte Alkohol-Brei-Polarisationsmethode von Stammer unerreicht, und