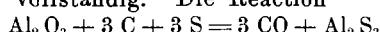


Theil des Apparates unter Bildung von Oxy-sulfid. Das hat aber mit der eigentlichen Reaction nichts zu thun. Ich bemerkte, dass beim Überleiten von Schwefelkohlenstoff über weissglühende Thonerde sich der Überschuss des Schwefelkohlenstoffs fast gänzlich in Kohle und Schwefel zersetze. Dabei zeigte die Analyse, dass die Bildung von Al_2S_3 bei dieser Temperatur am energischsten vor sich ging. Was lag nun näher, als den Schluss zu ziehen, dass bei Weiss-glut Kohle und Schwefel auf Thonerde unter Bildung von Schwefelaluminium einwirken würden:



Der Versuch zeigte die Berechtigung dieser Annahme. Eine Thonretorte von halbkreisförmigem Querschnitt von 0,6 m Länge und 0,3 m Breite wurde mit einer Mischung von Thonerde und gepulverter Holzkohle beschickt, so dass die Mischung den Boden der Retorte etwa 25 mm bedeckte. Die Retorte hatte eine fast 4 cm weite, kreisrunde Öffnung an einem Ende, in welche eine 0,6 m lange, aufwärts geneigte Thonröhre gut eingepasst war. Diese Thonröhre diente zum Einlassen des Schwefels und zum Auslassen der sich bildenden Gase. Die Retorte wurde durch Ölgasfeuerung auf Weissglut gebracht und dann in Zeitabschnitten von $\frac{1}{2}$ Stunde Schwefel eingeschoben, so dass der Schwefel immer in geringem Überschuss in der Retorte zugegen war. Die Rohrmündung wurde mit Lehm soweit geschlossen, dass die Gase unter geringem Druck ausströmen konnten. Der stets im Überschuss vorhandene Schwefeldampf verhinderte die sonst üble Wirkung eines Überschusses von Kohlenoxyd, denn bei einer so endothermischen Reaction, wie die der Bildung von Schwefelaluminium, muss man das Gesetz der Massenwirkung sehr wohl berücksichtigen. Bei starkem Schwefelzusatz steigen die Dämpfe in die Thonröhre, condensiren sich da und tröpfeln continuirlich in die Retorte zurück. Wegen der Gefahr zu grosser Abkühlung muss ein zu grosser Überschuss an Schwefel vermieden werden. Bei genügend lange fortgesetzter Operation ist die Umwandlung in Sulfid vollständig. Die Reaction



weist eine Wärmeabsorption von etwa 180500 W. E. auf, die bisher am meisten endothermische Reaction, welche beobachtet worden ist. Richards, in seiner Bemühung theoretisch zu begründen, dass obige Reaction wahrscheinlich nicht stattfinden würde, führt an, dass die Reaction mit Schwefelkohlenstoff nur deshalb stattfände, weil

bei der stattfindenden Zersetzung von 1 Mol. CS_2 52000 W. E. frei würden, nämlich diejenige Wärmemenge, die bei der Bildung von 1 Mol. absorbirt werde. Richards bedenkt aber nicht, dass die frei werdende Wärme in diesem Falle nicht in anderer Weise wirken kann als von aussen zugeführte Wärme; sie dient zur Temperaturerhöhung. Allerdings befördert der Schwefelkohlenstoff die Reaction dadurch, dass der Kohlenstoff des Schwefelkohlenstoffs im Momente der Einwirkung auf die Thonerde sich in atomischem Zustande befindet. Ob dies auch für den Schwefel gilt, ist zweifelhaft, denn bei Weissglut ist anzunehmen, dass der Schwefeldampf überhaupt nur in Atomen zugegen sein kann. (Vgl. S. 494.)

Diese Herstellung von Schwefelaluminium lässt sich in grossem Maassstabe billig bewerkstelligen. Bei Wiedergewinnung des Schwefels rechne ich die Herstellungskosten von Schwefelaluminium für 1 k Aluminium auf 0,15 M. Ich will noch erwähnen, dass die Elektrolyse von geschmolzenem Schwefelaluminium einen elektrischen Ofen zulässig macht, bei dem die Wärmestrahlung viel geringer ist als bei dem jetzt angewandten Verfahren. Die Bildungswärme von Sulfid ist nur ein Drittel von der des Oxyds, was schon auf eine verhältnismässig leichtere Reduction hindeutet. Darüber kann wohl kein Zweifel sein, dass die Auf-findung einer Methode zur chemischen Reduction von Schwefelaluminium von grösster Bedeutung für die Industrie sein würde. Obwohl Eisen Aluminiumsulfid unter Bildung von Schwefeleisen und Ferroaluminium reducirt, so hat sich das Product doch bisher wegen des unvermeidlichen Schwefelgehalts nicht als brauchbar erwiesen.

La Salle, Ills.

Über die Flüchtigkeit der Kieselsäure.

(Aus dem „Chemischen Laboratorium für Thonerde von Prof. Dr. H. Seger und E. Cramer“.)

Von

E. Cramer.

Es ist die Kieselsäure lange für durchaus feuerbeständig und dabei unflüchtig gehalten worden, ja man hat sie sogar als den Hauptrepräsentanten der Körper von dieser Eigenschaft bezeichnet.

Nun aber haben Marcet, Stromeyer und Clarke¹⁾ erkannt, dass dieselbe im

¹⁾ Gmelius, Handb. Band 2, S. 341 (4. Aufl.).

Knallgasgebläse verflüssigt werden kann und auch H. Davy schmolz sie mittels seiner kräftigen Batterie.

Die Eigenschaften der geschmolzenen Kieselsäure wurden darauf von Gaudin²⁾) eingehend studirt. Er zeigte, dass der im Wasserstoffgebläse geschmolzene Bergkrystall wie Glas zu feinen, höchst elastischen Fäden sich ausspinnen lässt, wogegen die mit Wasser in Berührung gebrachte geschmolzene Quarzmasse nicht, wie das Glas, spröde wird, sondern analog dem rasch abgekühlten Stahle an Härte und Widerstandsfähigkeit erheblich gewinnt.

Obschon bei allen diesen Versuchen eine sehr hohe Temperatur gewaltet hat, so ist doch eine Verflüchtigung nicht mit Sicherheit beobachtet, ein Gewichtsabnehmen der Probe nicht festgestellt worden.

Auch Deville³⁾ hat bei seinen, viele Jahre später angestellten Arbeiten über die Hervorbringung sehr hoher Temperaturen, deren höchste er mit Blauglut bezeichnet, die in einem Graphittiegelchen befindlichen Quarzpartikel zum Schmelzen, aber nicht zum Zusammenfliessen gebracht. Angaben von einer Verdampfbarkeit der Kieselsäure hat dieser umsichtige Beobachter nicht gemacht. Und doch weisen vor vielen Jahren schon gewonnene Wahrnehmungen bei metallurgischen Arbeiten darauf hin, dass unter gewissen Umständen die Kieselsäure flüchtig werden kann. Dahin gehören die Beobachtungen, dass in der oberen Region der Hochöfen zuweilen schneeweisse, schneeartige Efflorescenzen sich vorfinden, welche als reine Kieselsäure erkannt wurden. Derartige Wahrnehmungen sind auch in neuerer Zeit gemacht worden. So beschreibt H. Rose⁴⁾ ein solches in einem Hochofen zu Rübeland am Harze entstandenes Kieselsäureproduct, dessen feine, seidenartig glänzende Nadeln zarte Würfel von kupferfarbigem Cyanstickstoff und Titan eingestreut enthalten, Krystalle dieser merkwürdigen Verbindung, deren Flüchtigkeit Zinken zu Mägdesprung a. Harze erkannt, Wöhler später festgestellt hat.

Das Auftreten der kristallinischen Kieselsäureproducte galt für eine durchaus räthselhafte Erscheinung, indem solche Bildungen doch nur durch Sublimation entstehen können, und es erschien nun unerklärlich, wie es dazu hier hat kommen können, denn es waltet im Hochofen doch nicht entfernt der Hitze-grad, dem die Kieselsäure bei ihrer Schmelzung im Sauerstoffgebläse ausgesetzt war.

Da gab Jeffrey⁵⁾ durch seine Beobachtung in Vörgingen in einem Steingutofen die Erklärung, indem er wahrnahm, dass durch Einleitung von Wasserdämpfen in den Ofen reichliche Mengen jenes Kieselsäuresublimats und zwar am reichlichsten an der Stelle sich bildeten, wo der Dampf einströmte. Der Ofen hatte nur die mässige Temperatur des schmelzenden Gusseisens, sicherlich niedriger als der Wärmegrad der heissen Zone des Hochofens. An Wasserdampf fehlt es dort nicht, reichlich entwickelt er sich aus dem Erze und dem Brennstoffe.

Diese an einem Steingutofen gemachten Wahrnehmungen bezüglich der Flüchtigkeit der Kieselsäure im Wasserdampf werfen, wie die schönen Beobachtungen E. Mitscherlich's über die Bildung der Eisenglanzkrystalle daselbst, ein Licht auf die mögliche Entstehungsart von nadelförmigen Kieselsäurevorkommnissen in den Hohlräumen schlackiger Laven und mancher Eisenglanzvorkommnisse.

Dieser Vorgang spricht gegen die Annahme einer ausschliesslichen Bildung der Quarzkrystalle auf Gängen von granitischen und pyroxenischen Felsarten. Dem Wasserdampfe wohnt also die Fähigkeit bei, die Verflüchtigung der Kieselsäure, wie es bei der Borsäure der Fall ist, zu vermitteln. Bei letzterer genügt der Wärmegrad des siedenden Wassers; für eine gleiche Wirkung auf die Kieselsäure ist eine ungleich höhere Temperatur erforderlich.

Nun verdunsten Körper in fremder, aus besonderer wechselnder Sphäre leichter als in der Sphäre ihrer eigenen Dämpfe. Das lehrt am augenfälligsten die Beschleunigung der Verdunstung der Feuchtigkeit bei Ventilation. Mehr noch macht sich das bei schwerflüchtigen Substanzen geltend, aber bei sehr hohen Hitzegraden bedarf es auch bei den strengflüssigen Substanzen dieser Unterstützung nicht. So verdampft z. B. das Platin in dem luftleeren Raume der elektrischen Glühlampen, wenn die Spannung des Stromes unangemessen gesteigert wird⁶⁾. Seine Dünste beschlagen mit grauem Metallhauch die Innenwand der Birne. — Diese Vorgänge, sowie die Wahrnehmungen kristallisierender Anflüge an mit Kieselsäureverbindungen besetzten, überaus stark erhitzen Tiegeln veranlassten mich zu versuchen, die Kieselsäure auf ihre Flüchtigkeit bei ganz besonderer hoher Temperatur zu prüfen. Insbesondere sollte festgestellt werden, ob nicht die Kieselsäure auch in möglichst geschlossenen

²⁾ Ann. d. Pharm. Band 31, S. 351.

³⁾ Liebig's Jahrb. 1856, S. 316.

⁴⁾ Liebig's Jahrb. 1859, S. 147.

⁵⁾ Bibl. aniv. de Genève 29, S. 434.

⁶⁾ Privatmittheilung von Prof. Dr. R. Weber.

Tiegeln flüchtig sei. Ich verwandte zu diesen Arbeiten einen mit Magnesit ausgefütterten Deville'schen Ofen von 12 cm Durchmesser und 33 cm Höhe, welcher von unten mit Lufdüsen versehen war. Der Ofen wurde mit sog. Retortengraphitstücken geheizt und während einer Zeit von 2 Stunden bei Anwendung von 4 k ein Hitzegrad erreicht, welcher wohl dem höchsten bisher im Ofen erreichten gleichgestellt werden kann; denn das Platin schmolz daselbst nicht nur schnell, sondern es kochte und verdampfte wie in der Birne der überhitzten Glühlampe.

Zur Aufnahme der Schmelzprobe diente ein kleiner Kohlentiegel mit Deckel, welcher in einem grösseren Magnesiatiegel stand. Der Zwischenraum zwischen beiden war mit feingepulverter Magnesia ausgefüllt. Der Gebläsewind wurde von unten dem Ofen zugeführt und damit hatte das Verbrennungsgas ein viel geringeres Bestreben, strömend auf das im Tiegel ruhende Quarzstück zu wirken, als wenn, wie im Deville'schen Platinschmelzofen, die Hitzflamme oben einströmt. Ein Bruchstück von klarem Bergkrystall wurde nach erfolgter, genauer Wägung in den Tiegel gelegt, und nachdem bei kräftigem Luftstrom 4 k Retortengraphit verbrannt waren, wieder gewogen. Das Quarzstück zeigte unter Beibehaltung der Klarheit eine vorgegangene Schmelzung und dabei eine augenfällige Verkleinerung der Masse. Es wog das Quarzstück vor dem Erhitzen 2,652 g, nachher 1,550 g, somit Verlust 1,102 g, mithin 41,5 Proc.

Bei Wiederholung dieser Operation mit einem anderen Stück Bergkrystall war das Gewicht:

Vor dem Glühen 4,517 g, nachher 2,735 g, somit Verlust 1,782 g, mithin 39,4 Proc.

Dieses so behandelte Quarzstück wurde einer weiteren Glühung von gleichhoher Intensität unterworfen und wog nach derselben dann nur noch 2,051 g. Nach schnellem Abkühlen zeigte es ein opakes, porzellanartiges Aussehen.

Als nun dieses Stück zum dritten Male der gleichen hohen Temperatur ausgesetzt wurde, ging das Gewicht auf 1,080 g herab, und bei langsamer Erkaltung erschien das Versuchsstück nicht mehr porzellanartig, sondern wasserklar.

Wurde nun dieses Quarzstück abermals und zwar bei Verbrennung von 4 k Graphit jenem hohen Hitzegrade ausgesetzt, so war es vollständig verschwunden.

Wurde ein ähnlicher Bergkrystall unter gleichen Umständen nur einer niedrigeren Temperatur (gleich dem Seger'schen Normalkegel No. 26), erreicht durch Verbrennung

von 800 g Retortengraphit (gegenüber den 4000 g) unterworfen, so blieb sein Gewicht unverändert, obschon die Temperatur der Gusseisenschmelze erheblich überschritten war. Es zeigte dieser Versuch, dass die Schmelzhitze des Eisens bei Ausschliessung der Wasserdämpfe nicht ausreicht, um die Verflüchtigung der Kieselsäure zu verursachen, während die Substanz bei Mitwirkung von Wasserdampf nach den Versuchen von Jeffy bei dieser Temperatur schon flüchtig wurde.

Somit ist die Kieselsäure selbst in geschlossenen, nur geringen Luftwechsel zulassenden Tiegeln bei sehr hoher Hitze flüchtig.

Ich bemerkte bei der Darlegung obiger Versuche den Umstand, dass das erhitzte Product bei schneller sich vollziehender Erkaltung opak porzellanartig geworden ist, nach langsamere Erkaltung aber wasserklar geblieben war. Nähere Mittheilungen hierüber behalte ich mir vor, sowie auch über das Austreten von Kieselsäure aus Silicatverbindungen.

Versuche mit dem Centrifugalemulsor.

Von

Martin Ekenberg.

Mittels des Centrifugalemulsors können ungleichartige Flüssigkeiten, z. B. Öl und Wasser, in möglichst innigste Mischung mit einander gebracht werden; er ersetzt deshalb vortheilhaft die gewöhnlichen Rührwerke, welche man in der Fett- und Ölindustrie, in der Seifenfabrikation, in bestimmten Zweigen der Stearinindustrie u. s. w. verwendet.

Der Apparat besteht aus zwei mit ihren hohlen Seiten gegeneinander gekrempften Tellern, welche an einer gemeinsamen lothrechten Welle sitzen; die Teller erhalten 6000 bis 7000 Umdrehungen in der Minute. Die Entfernung zwischen den Rändern der beiden Teller kann nach Bedürfniss regulirt werden von 0,05 bis 2 mm. Bei einer Öffnung von 0,05 bis 0,1 mm entsteht eine äusserst feine Emulsion, z. B. von Baumöl und Wasser, in welcher die Ölkugelchen viel kleiner sind als die Fettkugeln in der

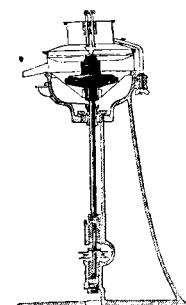


Fig. 231.