

Petterson, die folglich, wie meine, höhere Werthe für Kohlenstoff ergeben muss. Ich bin damit beschäftigt, diese Methoden zu vergleichen und hoffe, darüber, sowie über einiges Neue bezüglich der Chromschwefelsäuremethode demnächst ausführlicher berichten zu können.

Göttingen, Universitätslaboratorium, Oct. 1893.

### Silicium-Kohlenstoff (Carborundum).

Von

Otto Mühlhæuser.

Wird ein Gemenge von Kieselsäure und Kohlenstoff im elektrischen Ofen auf sehr hohe Temperatur erhitzt, so entweicht Kohlenoxyd und es entsteht ein neues werthvolles Mineral. Der neue Edelstein, ein Krystall, kann als der Vetter des Diamanten angesprochen werden, mit dem er in der That viele hervorragende Eigenschaften theilt. Je nach der Reinheit der Ausgangsmaterialien erhält man farblose, gelbliche oder bläulich-grüne Krystalle. (Vgl. S. 485 d. Z.)

Entdeckt wurden dieselben von Edward G. Acheson. Derselbe hatte schon seit langer Zeit die Idee, eine Methode aufzufinden, mittels welcher Kohlenstoff umkrystallisirt, in Diamant verwandelt werden könnte, und als ihm die Mittel gestatteteten, dem Gedanken näher zu treten, führte er den Versuch: Kohlenstoff in schmelzendem Thon aufzulösen und auskrystallisiren zu lassen, auch aus. Die Mittel wurden Acheson nach Gründung der elektrischen Lichtanlage im pennsylvanischen — inmitten der Kohlenregion gelegenen — Städtchen Monongahela-City zu Theil. Eine Wechselstrom-Dynamomaschine, welche Nachts zur Belenchtung des Städtchens diente, konnte tagsüber zu Versuchen benutzt werden; den nothwendigen Strom-Transformator stellte sich der Erfinder selbst aus 2 gewöhnlichen Leitungskabeln, die mit Asbest isolirt wurden, zusammen. Der erste Versuch wurde wie folgt ausgeführt. In ein eisernes Becken, dessen Wände mit Kohle ausgefüttert waren, brachte man eine Mischung von Thon und Kohlenstoff. In die Mischung tauchte eine mit dem Transformator verbundene Kohlenelektrode, das andere Ende des Converters wurde mit dem Becken verbunden. Beim Hindurchgehenlassen des Wechselstroms kam die Masse in heftige Reaction. Bei der Untersuchung der erkalteten Masse entdeckte der Erfinder in der Nähe der Kohlenelek-

trode einige wenige glitzernde und flimmernde Krystalle von blauer Farbe. Dieselben waren ausserordentlich hart, erweckten den Glauben, das Experiment sei nach der demselben zu Grunde liegenden Idee verlaufen und ermunterte zu neuen Versuchen, das köstliche Gestein zu finden. Andere Versuche wurden ausgeführt. Unter anderen auch der, dass die Kohle-Thon-Mischung in einem aus feuerfesten Backsteinen erbauten, 10 Zoll langen, 4 Zoll breiten und 4 Zoll tiefen Troge, an dessen Schmalseiten die Kohlenelektroden hineinragten, erhitzt wurde. Ein Strom von 200 Ampère im Maximum und einer Potential-Differenz von 50 Volt im Maximum standen zur Verfügung. Die elektrische Apparatur war so eingerichtet, dass jene Energiewerthe beliebig verändert und verwendet werden konnten. Die Elektroden selbst konnten bei der Reaction sich genähert oder entfernt werden. Grössere Mengen Material wurden allmählich erzeugt. Man konnte damit die für die Praxis in Betracht kommenden Versuche, vor Allem seine Wirksamkeit u. s. w. erproben. Dabei zeigte es sich auch, dass das Material spröder als Diamant ist. Die Proben liessen den Erfinder davon abkommen zu glauben, dass reiner Kohlenstoff, Diamant, vorliege. Nach der Theorie des Erfinders sollte krystallisirter Kohlenstoff mit krystallisirter Thonerde, Korund, verbunden sein und da nun das in verschiedenen Werkstätten geprüfte Abrasivmittel einen Namen bedurfte, so nannte er es „Carborundum“ von Carbon und Corundum.

Neue Anstrengungen zum Erhalten des Stoffes wurden gemacht, neue Experimente ausgeführt. An Stelle des Thons trat Sand, als Kohlenstoffquelle dienten gepulverte Kohlenelektroden. Später wurde, um die Masse leichter flüssig zu bekommen, noch Kochsalz zugesetzt. Bessere Resultate wurden erhalten, sehr oft auch gar nichts und erst nach Überwindung ausserordentlicher Schwierigkeiten gelang es, den Carborundum mehr regelmässig, aber auch nur in Mengen von wenigen Grammen zu erzeugen und die Bedingungen auszufinden, welche die Bildung des Productes begünstigen bez. verhindern. Immer noch wusste man aber nicht, was es eigentlich sei, ob Diamant oder etwas anderes. Auch das Wesen des Processes war noch unerforscht. Die Natur der beim Processe sich bildenden Nebenproducte war unbekannt, ihre Entstehung ungedeutet, ihr Werth, ob Zwischen- oder Abfallproduct, zweifelhaft. Als statt Elektroden-Kohlenstoff Koks verarbeitet wurde, traten Schwierigkeiten auf, welche sich während der Reaction, dann auch bei der Verarbeitung des Carborundum

äusserten. Da konnte nun der Chemiker einsetzen und als Verfasser dieses mit dem Studium der Vorgänge beauftragt worden war, wurde auch gleich mit der Arbeit begonnen. Man wusste bald, dass Carborundum im Wesentlichen aus Siliciumcarbid besteht, wie der Process verlief, was die Nebenproducte darstellten, was bei der Operation zu befördern, was zu vermeiden war. Man änderte die Mischverhältnisse der Rohstoffe, wusste, wie man arbeiten musste. Parallel mit dem Studium des Processes gingen Versuche, welche der Erfinder mit einer vollkommeneren Stromtransformations-Apparatur ausführte und welche auf bessere Ausnutzung der vorhandenen Elektrizitäts-Quelle bez. Vergrösserung der Production abzielten. Die Erfahrungen der Praxis wurden der Theorie angepasst, neu gedeutet, ein Patent konnte eingereicht und erhalten werden. Das Product kam auf den Markt, erst nur in Form verschieden feiner Pulver, später in Form von Schleifrädchen, Wetzsteinen u. s. w. Auch die Fabrikation dieser Artikel war mit Schwierigkeiten verbunden, welche erst nach und nach überwunden wurden.

Zur Darstellung des krystallisirten Siliciumcarbids, des Carborundum, verwendet man im Grossen nicht reinen Kohlenstoff und reine Kieselsäure, sondern die billigen und leicht beschaffbaren Materialien Sand und Koks. Als Zuschlag dient Kochsalz. Sand und Salz werden so verbraucht, wie sie käuflich sind, der Koks wird gemahlen. Die Rolle des Salzes ist vorwiegend eine mechanische, es soll beim Erkalten der Reaktionsmasse die wenig bez. unangegriffenen Theile der Sand-Kohlemischung zu einem Ganzen zusammenbacken und so die Trennung von den Krystallen erleichtern. Ausserdem erschwert das Kochsalz das Abbrennen der Kohle an der Oberfläche.

Ausser der Hauptreaction zwischen Kieselsäure und Kohlenstoff, welche die Erzeugung der Siliciumcarbide und Kohlenoxyd zur Folge hat, gehen noch eine Reihe anderer Reactionen nebenher. Dieselben haben ihren Ursprung in den im Sande, Koks und Salze enthaltenen Unreinigkeiten. Diese Reactionen habe ich nicht aufzuklären versucht, da sie sich ohne Schwierigkeiten erklären lassen. So muss man vermuthen, dass die in den Ausgangsmaterialien sich vorfindenden Oxyde der Metalle z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ca O}$ ,  $\text{Mg O}$  je nachdem, ganz oder theilweise, in die entsprechenden Carbide des Eisens, Calciums und Magnesiums übergeführt werden und ähnliches ist von den in Form von Silicaten, Sulfaten, Phosphaten sich vorfindenden Oxyden der Metalloide zu erwarten. Diese werden Car-

bide des Siliciums, Schwefels und Phosphors bilden, welche zum Theil als Gase entweichen und zu  $\text{S O}_2$  bez.  $\text{P}_2\text{O}_5$  verbrennen. Bei Verwendung frischen Koks entstehen ausserdem stets Kohlenwasserstoffe, indem der im Koks vorhandene letzte Rest von Wasserstoff, an C gebunden, sich abspaltet.

#### Ausgangsmaterialien.

Kochsalz. Das Kochsalz entstammte einer im Staat New-York gelegenen Saline. Dasselbe hatte folgende Zusammensetzung:

Na Cl	98,54 Proc.
Ca O	0,47
Mg O	0,00
$\text{S O}_2$	0,54
$\text{H}_2\text{O}$	0,45

Sand. Der Sand ist (sogen. Millington Silex) fast rein weiss und besteht — wie die Betrachtung unter dem Mikroskope lehrte —, aus rundlichen, abgeschliffenen, durchscheinenden, gleichgrossen Körnern. Er enthält Eisen, Thonerde, Kalk und Magnesia in Spuren. Die quantitative Analyse ergab folgendes Resultat:

$\text{Si O}_2$	99,55 Proc.
$\text{Al}_2\text{O}_3$ u. $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,29
Ca O	0,07
Mg O	0,02
$\text{H}_2\text{O}$	0,01
Org. Substanz	0,06

Koks. Der Koks entstammte einer im Connellsville-Districte belegenen Kokerei.

#### Die Analyse ergab:

Kohlenstoff	89,96 Proc.
Wasser	0,28
Asche	9,76

Die Zusammensetzung der Koksasche ist die folgende:

$\text{Si O}_2$	56,66 Proc.
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,52
$\text{S O}_2$	0,01
Cl	0,11
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	22,71
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17,34
Ca O	1,81
Mg O	0,63
$\text{K}_2\text{O}$ u. $\text{Na}_2\text{O}$	0,21

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des pennsylvanischen Koks wie nachsteht:

C	90,24 Proc.
$\text{H}_2\text{O}$	0,28
$\text{Si O}_2$	5,53
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,05
$\text{S O}_2$	0,00
Cl	0,01
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,22
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,69
Ca O	0,18
Mg O	0,06
$\text{K}_2\text{O}$ u. $\text{Na}_2\text{O}$	0,02

### Zusammensetzung der Mischung.

Bei Durchführung des im Folgenden zu besprechenden Versuchs mischte man:

100 k Koks,  
100 - Millington-Sand u.  
25 - Salz.

Auf Grund der Analysen kommt der Kochsalz-Sand-Salz-Mischung folgende Zusammensetzung zu:

Rohstoffe	C	H <sub>2</sub> O	Si O <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S O <sub>3</sub>	Na Cl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca O	Mg O
100 k Koks	90,24	0,28	5,53	0,05	0,00	0,03	3,91	0,18	0,06
100 - Sand	0,06	0,01	99,55	—	—	—	0,29	0,07	0,02
25 - Salz	—	0,11	—	—	0,13	24,63	—	0,12	—
	90,30	0,40	105,08	0,05	0,13	24,66	4,20	0,37	0,08

Wie erwähnt, lässt sich erwarten, dass die in der Mischung vorhandenen Oxyde an der Carbidbildung theilnehmen, man wird bei der Reaction die Entstehung der Carbide des Sauerstoffs, Wasserstoffs, Siliciums, Phosphors, Schwefels, Eisens, Aluminiums, Calciums und Magnesiums erwarten dürfen.

### Die thermo-elektrische Anlage.

Die Erhitzung der Mischung wird in einem aus feuerfesten Backsteinen erbauten Troge, an dessen Schmalseiten die Elektroden hineinragen, vorgenommen. Über dem Troge ist ein Abzug zur Abfuhr der bei der Reaction sich entwickelnden Dämpfe und Gase angebracht. Die aus Kohlencylindern bestehenden Elektroden stehen mit dem Strom-Transformator, letzterer mit dem Wechselstrom-Dynamo (Alternating-Current-Dynamo) in Verbindung. Eine vollständige thermo-elektrische Anlage besteht aus Dampfkessel und Dampfmaschine, Dynamomaschine, Transformator und Ofen.

### Die Einlage der Materialien in den Ofen.

Die Einlegung der Mischung in den Ofen geschieht in der Art, dass man die Masse gleichmässig um einen die Elektroden verbindenden Kohlenstoffkern anordnet. Da die Art und Weise, wie dies am besten geschieht, vom gegebenen Fall abhängt, so in erster Linie von der Leistungsfähigkeit der in einem bestimmten Arbeitsverhältnisse zu einander stehenden Theile der Anlage, nach welcher sich dann wieder die Form, die Qualität und Quantität des Kohlenwiderstandes richten wird, so muss an dieser Stelle ein näheres Eingehen unterbleiben.

### Die Reaction.

Ist der Ofen mit der Mischung beschickt, so lässt man den Strom durch den Kohlenwiderstand gehen. Die elektrische Energie

wird dann im Kohlenkerne in Wärmeenergie umgewandelt. Der Kohlenkern und die Mischung werden warm, heiss, roth-, gelb-, endlich hell weissglühend.

Die Reaction gibt sich bald an der Bildung von Gasen zu erkennen. Dieselben entzünden sich, gelbe und blaue Flämmchen flackern auf, Irrlichtern gleich von einer Stelle zur andern hüpfend. Steigert sich

die Hitze im Innern der Masse, so hört das — öfters unter Detonation statthabende — Wandern der Lichter auf und die Gase brennen ruhig und mit ungeschwächter Kraft an einer und derselben Stelle. Bei noch stärkerer Hitze, wenn das die Masse enthaltende Kochsalz geschmolzen an die Oberfläche gewandert ist, durchbrechen die aus dem Innern kommenden Gase unter Brausen und Pfeifen und Auswurf von Sand und Kohle die Decke an einer oder mehreren Stellen, es findet Eruption mit Kraterbildung statt, eine mächtige gelbe Flamme entsteigt der Öffnung, Wolken weisser Dämpfe umhüllen die Flamme, eine dunkle Masse fliesst aus, ihren Weg nach den Aussenwänden suchend und dort erstarrend: in kastanienbraunen Zapfen, oft tropfstein- oder traubenartig sich anhängend. Das Ganze gewährt das Bild eines in voller Thätigkeit befindlichen Vulkans. Nach einiger Zeit werden die Ausbrüche schwächer, die Flammen werden kleiner und hören schliesslich ganz auf zu brennen. Das mattschwarze Reactionsfeld ist an einigen Stellen mit jenen Anflüssen, an anderen mit einem schneeweissen Beschlag von beträchtlicher Dicke und öfters von pilzartigem Äussern bedeckt. Die Reaction hat aufgehört, die Thätigkeit ist erloschen, trotzdem die unscheinbare schwarze Decke noch eine sich in vollster Weissglut befindliche Masse birgt.

Sobald die Gasentwicklung einige Zeit aufgehört hat, wird die Elektrizitätszufuhr unterbrochen und die Masse kann erkalten.

### Structur der Reactionsmasse.

Durchschneidet man die Reactionsmasse in der Längsrichtung, so erhält man einen Schnitt, wie er in Fig. 265 dargestellt ist; sie zeigt den inneren Ausbau des erkalteten Reactionballs. Man erkennt deutlich 7 Schichten; dieselben, welche einander schalenförmig umhüllen, ebenso der „braune Aus-

fluss“ der Eruption, nebst dem „weissen Sublimate“ der Oberfläche, dann die entweichenden Gase wurden eingehend untersucht.

#### Zusammensetzung der Reactionsmasse.

In der Figur stellt *A* den unverändert gebliebenen Wärmeradiator bez. Kohlenwiderstand dar, *B* eine denselben umgebende Graphitzone, *C* die Zone des krystallisirten Siliciumcarbid, *D* ist eine Schicht amorphen Siliciumcarbid, *E* eine zwischen den Schichten *D* und *F* in Nestern vorkommende Zone eines mineralischen Fasermaterials. *F* ist die Zone der wenig veränderten ursprünglichen Mischung, *G* eine harte, aus viel Kochsalz bestehende Schale.

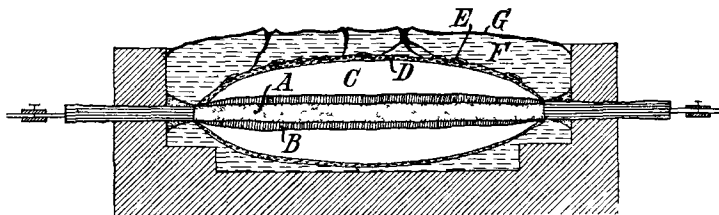
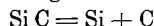


Fig. 265.

Die Graphitzone *B*. Der Graphit liegt zwischen dem Kohlenstoffkerne und dem krystallisirten Siliciumkohlenstoff. Der in dieser Zone vorkommende Graphit liegt auf dem Kerne dicht auf, hat aber keinen Zusammenhang mit demselben, dagegen hängen die schwarzen Krystalle mit der überliegenden Schicht der grünen Krystalle innig zusammen und bilden mit ihnen den den Kern umgebenden Mantel. Wie erwähnt, besteht eine scharfe Grenze zwischen den beiden Krystallschichten zumeist nicht, sie bilden ein einziges strahliges Gefüge von Krystallen, dessen zur Achse senkrecht stehende radial angeordnete Strahlen im unteren Theile schwarz, im oberen grün erscheinen. Die dem Kerne zugekehrte schwarze Graphitschale hat ein losereres Krystallgefüge als die obere grüne Siliciumcarbidschale, welche dicht gefügt ist. Die schwarze Krystallschicht zerfällt beim Berühren leicht und lässt sich durch Druck auf ein sehr geringes Volumen reduciren. Diejenigen Theile, welche dem Kerne am nächsten sind, bestehen aus reinem Kohlenstoff in Form von Graphit. Die Graphitkrystalle kommen in hexagonalen Blättchen vor, manchmal erinnern die eigenthümlich glänzenden Formen an Jodschuppen. Der in der Zone *B* vorkommende Kohlenstoff besitzt alle Eigenschaften des Graphits, schwärzt die Finger metallisch schwarz glänzend u. s. w. Die

Form der Kohlenstoffkrystalle ist diejenige des Siliciumcarbids, aus dem sie offenbar entstanden sind. Ähnlich wie Holz bei der trockenen Destillation in Kohle übergeht und seine Structur noch beibehält, wenigstens in groben Umrissen, so geht Siliciumcarbid unter den im Ofen herrschenden Verhältnissen unter Beibehaltung seiner ursprünglichen Form in Graphit über. Das Silicium spaltet sich bei der hohen Temperatur im Sinne der Gleichung:



ab, entweicht als Gas, während ein Scelett von Kohlenstoff zurückbleibt.

Während die dem Kerne nahe liegenden Theile der Schicht *B* aus reinem Graphit bestehen, enthalten die mehr entfernt liegenden Partien harte Krystalle; jene Theile

geben beim Veraschen einen Rückstand. Nach der genauen Untersuchung bestand das Pulver aus:

Si	30,49 Proc
C	68,26
Al <sub>2</sub> O u Fe <sub>2</sub> O	0,77
Ca O	0,48

also im Wesentlichen aus Siliciumcarbid. Die beim Veraschen jener oberen Theile der Graphitzone erhaltenen Carborundumkrystalle sind in den optischen Eigenschaften etwas verschieden von denjenigen, welche sich in der Zone *C* vorfinden. Ihre Farbe erinnert an diejenige mancher Algen und Lebermoose, die Krystalle besitzen weniger Glanz, sind mehr matt. Dazwischen sieht man saphirblaue Individuen. Der einzelne Krystall ist aber nicht immer gleichartig gefärbt, oft schillert er in allen Farben des Regenbogens, besitzt z. B. eine grüne, eine rothviolette, violette, rothe, blaue Färbung, manche Krystalle zeigen die Farbe des Fuchsins auf Seide, andere die des Pentamethyl-Para-Rosanilinchlorhydrats. In welcher Weise diese Farben entstehen, kann ich mir nicht gut erklären.

Die Zone des krystallisirten Siliciumkohlenstoffs. Der krystallisirte Siliciumkohlenstoff ist das Hauptproduct der Einwirkung von Kohlenstoff auf Kieselsäure unter Mitwirkung des Wechselstromes. Der neue Stoff liegt zwischen der Graphitzone *B*

und der Zone des amorphen Siliciumkohlenstoffs D und bildet die Hauptmasse des den Kern umgebenden, an beiden Enden von den Elektroden begrenzten Krystallpanzers, dessen innerer Theil — in Folge der Ladung von Graphit und C Si — aus einer schwarzen Graphitschale, der äussere grüne Theil aus fast reinem Siliciumcarbid besteht. Diese grüne Schale ist ringsum von einer Schicht des graugrünen, amorphen Siliciumcarbids umschlossen. Die grüne Krystallschale stellt ein Ellipsoid dar und besteht aus einem strahligen Gefüge von Krystallen, welche radial zur Achse des Ellipsoids bez. auch zur Achse des Kerns stehen.

Im reflectirten Lichte betrachtet, erscheinen die Krystallbrocken gelbgrün, graublaugrün, blaugrün, auch smaragdgrün. Die Farbe der Massen wechselt im Allgemeinen zwischen gelb- und blaugrün. Zerbricht man die strahligen Krystallbrocken in einem Mörser, so bekommt man die einzelnen Krystalle. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheinen sie farblos oder in Farben, deren Grenzen zwischen gelb- und blaugrün liegen. Auch der Ton der Farben, die Intensität wechselt. Manche Krystalle erscheinen rein farblos und diamantisch, andere besitzen die dem Südafrika-Diamanten öfters eigene gelbliche Tinte. Wieder andere sind blass bernsteingelb, gelbgrün, grün, blaugrün, olivgrün, smaragdgrün. Seltener begegnet man Fragmenten, welche die Farbe des Saphirs haben. Besonders stark tritt die Farbe heraus, wenn die Krystalle bei voller Belichtung — auf der Kante stehend — betrachtet werden.

Die Krystalle sind durchsichtig und kommen in rhombischen Tafeln bez. Plättchen vor. Die Winkel sind scharf. Die Flächen ausserordentlich glatt, glas- bez. diamantglänzend und reflectiren das Licht, Spiegeln gleich. Der Bruch ist muschelig. Die Grösse der Krystalle ist ebenfalls sehr verschieden und hängt ab von der einzelnen Operation bez. der Quantität der in Reaction gebrachten Massen, von der Lage, Zeitdauer der Temperaturwirkung und anderen Dingen. Im Allgemeinen sind die dem Radiator näherliegenden Krystalle grösser als die davon mehr entfernten. Sie sind oft so klein, dass ihre Form nur unter dem Mikroskope erkannt werden kann, oft so gross, dass sie mehrere Millimeter lang sind. Während die die Schale zusammensetzenden und strahlig angeordneten Krystalle eine bestimmte Form beim äusseren Ansehen nur selten errathen lassen, findet man oft Krystalle von sehr schön ausgeprägter Form und bedeutender Grösse da, wo der Krystall sich frei ent-

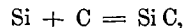
wickeln kann. So in den durch Versenkungen entstandenen Spalten oder in Höhlungen in der Nähe der Elektroden. In solchen Fällen findet man auch häufig Zwillinge, ganze Krystall-Schnüre oder -Säulen, gebildet aus wohl ausgebildeten Individuen durch Ankrystallisiren in einer bestimmten Richtung.

Die Carborundumkrystalle sind ausserordentlich hart, so hart, dass man mit denselben — in Form eines schnell sich drehenden Schleifrädchens — Löcher in härtesten Stahl und auch in Korund schneiden kann. Dabei hat das Material die vorzügliche Eigenschaft, dass es den „Temper“ des Stahls nicht zerstört. Die Schnittfläche färbt sich nicht einmal strohgelb. Vorzügliche Resultate erzielt man ferner beim Schleifen von Glas, hartem Porzellan u. s. w. Auf dieser Härteeigenschaft beruht sein hoher Gebrauchswerth.

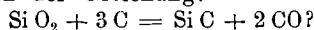
Der Härtegrad des Carborundum liegt zwischen dem des Saphir und Diamant. Es ritzt ersteren, wird aber selbst von letzterem geritzt. Man kann seine Härte als  $9\frac{1}{2}$  angeben.

Der Werth des Carborundum als Abbrasivmittel ist ein 3 bis 4 Mal höherer als der des Korunds, da Carborundum in der Zeiteinheit 3 bis 4 Mal mehr Schleifarbeit zu verrichten vermag als Korund.

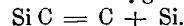
Über die Bildung der Krystalle und ebenso über das eigentliche Wesen der Reaction kann man sich nur schwer ein Bild machen. Die Fragen, die sich einem aufdrängen, sind: Entsteht das Carbid gemäss der Gleichung:



oder nach der Gleichung:



Ist das Siliciumcarbid vor der Krystallisation flüssig und erstarrt es dann zum Krystall, bez. sind die Krystalle das Sublimat der Siliciumcarbid-Dämpfe? Silicium ist flüchtig, das beweist die Zersetzung von Si C gemäss der Gleichung:



C ist unflüchtig bei der herrschenden Temperatur. Bei noch höherer Temperatur ist Verflüchtigung unter Diamantbildung zu erwarten.

Die Feststellung der Zusammensetzung des Carborundum gehört mit zu den schwierigeren Aufgaben, die dem Chemiker entgegentreten können. Die Schwierigkeit liegt weniger in der schliesslichen Ermittlung der Bestandtheile, als vielmehr in der Art und Weise, wie das zu analysirende Muster analysenfähig gemacht wird. Die ausserordentliche Härte des Materials er-

schwert naturgemäss die Zertrümmerung, die Darstellung eines Pulvers von solcher Feinheit, dass es einerseits von schmelzenden Alkalien, andererseits vom passenden Oxydationsmittel vollkommen zersetzt bez. verbrannt wird. Die Erreichung dieses Feinheitsgrades gelingt mit alleiniger Anwendung der Achatschale nicht. Man muss vielmehr das durch Reiben erhaltbare Mehl durch Schlämmen mit Wasser von gröberen Antheilen trennen und diesen combinirten Mahl-Schlämmprocess solange fortsetzen, bis das ganze Muster aufgearbeitet ist. Das dauert, selbst bei Verarbeitung kleiner Mengen, Tage. Das Zerstossen der Krystalle nimmt man zweckmässig im Stahlmörser vor, das feinere Zermahlen in der Achatschale. Das Schlämmen führt man am besten in der Weise aus, dass man das Mehl in einer 2½ l-Stöpselflasche mit etwa 2 l Wasser mehrere Minuten lang heftig durchschüttelt, dann eine „gegebene“ Zeit absitzen lässt und schliesslich das, was in Suspension bleibt, durch Decantiren in ein Becherglas vom Bodensatze trennt. Letzteren, den in der Stöpselflasche verbleibenden Rest trocknet, pulverisirt und schlämmt man in der beschriebenen Weise. Man führt dieses so lange aus, bis das ganze Muster aufgearbeitet ist.

Betreffs der Zeit des Absitzenlassens in der Stöpselflasche ist zu bemerken, dass, wenn man nur Siliciumbestimmungen ausführen will, ein „1 Minute langes“ Absitzenlassen genügt. Man bereitet in diesem Falle 1 Minuten-Pulver, d. h. Pulver, das 1 Minute lang in Wasser sich suspendirt erhält.

Für Kohlenstoffbestimmungen muss man 5 Minuten-Pulver darstellen, Pulver, das 5 Minuten lang sich im Wasser schwimmend erhält. Die Darstellung des letzteren ist äusserst zeitraubend und mühsam.

Um den zur Kohlenstoffbestimmung nöthigen Feinheitsgrad auszufinden, habe ich 1 Minuten-, 2 Minuten-, 3 Minuten-, 4 Minuten- und 5 Minuten-Pulver von einem und demselben Präparate bereitet und mit Bleichromat gemischt, verbrannt und dabei folgende Resultate erhalten:

1 Minuten-Pulver:	0,2752 g	Substanz	gaben
0,2505 g CO <sub>2</sub> =	24,82 Proc.	C.	
2 Minuten-Pulver:	0,2519 g	Substanz	gaben
0,2390 g CO <sub>2</sub> =	25,88 Proc.	C.	
3 Minuten-Pulver:	0,2652 g	Substanz	gaben
0,2688 g CO <sub>2</sub> =	27,64 Proc.	C.	
4 Minuten-Pulver:	0,2553 g	Substanz	gaben
0,2657 g CO <sub>2</sub> =	28,39 Proc.	C.	
5 Minuten-Pulver:	0,2494 g	Substanz	gaben
0,2717 g CO <sub>2</sub> =	29,72 Proc.	Kohlenstoff.	
Die Theorie verlangt 30 Proc. C.			

In Sauerstoff kann das Carbid nicht verbrannt werden. Mit einer Mischung von Bleichromat und Kaliumbichromat verbrennt

es momentan, explosionsartig; wird dagegen das Siliciumcarbid vom erwähnten Feinheitsgrade mit Bleichromat allein gemischt und erhitzt, so verbrennt es in einer zur Analyse geeigneten Art glatt und verhältnissmässig schnell zu CO<sub>2</sub>. Verbrennungen werden wie folgt ausgeführt:

Man wäge 0,250 bis 0,350 g der Substanz ab, bringe dieselbe in einen Porzellanmörser, mische mit der 20 fachen Menge feinem Bleichromatpulver vollkommen und bringe die Mischung in die vorbereitete Verbrennungsröhre. Letztere ist etwa 70 cm lang und ist zu einer bajonetartigen Spitze ausgezogen. Vor dem Einfüllen der Mischung hat man die Verbrennungsröhre unter einem Winkel von 45° in die Klammer eines Bunsenstativs gespannt und mittels eines Glasstabes einen wohl ausgeglühten Asbestpfropfen nicht allzusehr nach dem unteren Ende der Röhre geschoben und letztere zu etwa ¼ mit grob gestossenem Bleichromat aufgefüllt. Darauf giesst man nun mittels eines abgeschnittenen Trichters die Mischung, spült mehrere Male den Mörser mit Bleichromat aus und füllt endlich die Röhre zu ⅔ bis ¾ voll. Dann bildet man durch Aufklopfen eine Gasse und verbrennt wie gewöhnlich, anfangs unter mässiger, gegen Ende unter voller Flamme.

Das Aufschliessen der Substanz geschieht am besten mit einer Soda-Potaschemischung, welche der Formel NaKCO<sub>3</sub> entspricht. Man mischt 0,400 g Substanz mit der etwa 4-fachen Menge Natronkalicarbonat im Platin-tiegel (durch vorsichtiges Drehen des Tiegels in schiefer Lage) und erhitzt die Mischung sehr allmählich zum vollen Schmelzen. Erhitzt man zu rasch, so steigt die Masse über. Es ist am besten, nicht auf die Zeit zu achten und wie folgt zu arbeiten: Man erhitzt erst mit sehr schwacher, etwa ¾ cm hoher Flamme, welche etwa 8 cm vom Tiegelboden entfernt ist, etwa 1 Stunde lang, dann wenn die Masse absolut trocken ist, erhöht man die Flamme etwas und bringt die Masse zum Backen; nach weiteren 2 Stunden macht man die Flamme noch grösser, so dass im unteren Theile der Mischung ein mässiges Schmelzen, im oberen nur Sintern vor sich geht. Schliesslich bringt man die ganze Masse zum schwachen, später zum starken Schmelzen. Die ganze Operation dauert etwa 6 Stunden. Das Siliciumcarbid geht dabei in Silicat über. Aus letzterem scheidet man in gewöhnlicher Weise die Kieselsäure ab. Im salzsäuren Filtrate bestimmt man Thonerde, Eisen u. s. w.

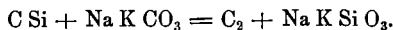
Behufs Analyse der sich in der Zone C vorfindenden Krystalle wurden die Muster dreier verschiedener Operationen analysirt:

	I	II	III
Si	62,70	62,20	64,59
C	36,26	36,35	34,47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,93	1,33	0,53
Cu O	0,00	0,00	0,35
Mg O	0,11	0,12	0,06

#### Darstellung von reinem Si C.

Um das Siliciumcarbid rein darzustellen, um es von beigemengtem Kohlenstoff, Eisen-, Aluminium-, Calcium- und Magnesium-Verbindungen möglichst vollkommen zu trennen, wurde ein Muster durch allmähliches Mahlen und Schlämmen auf 5 Minuten-Pulver verarbeitet und wie folgt gereinigt: Man brachte das Pulver in eine schwer schmelzbare böhmische Glasröhre und leitete über die auf schwache Rothglut erhitze Masse während 1 Stunde einen Strom von reinem Sauerstoff. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt in einer Porzellanschale mit Kalilauge (1:3) längere Zeit ausgekocht, dann gewaschen und mit Salzsäure gekocht; dabei ging fast alles Eisen in's Filtrat über. Den vollständig ausgewaschenen Rückstand behandelte man nun zur Entfernung von Si O<sub>2</sub> mit HF und einigen Tropfen Schwefelsäure in einer Platinschale. Nach längerer Einwirkung bei mässiger Wärme wurde auf dem Wasserbade, später auf freier Flamme, getrocknet. Dann wurde mit Wasser erschöpfend ausgewaschen und getrocknet. Man erhielt so das Siliciumcarbid rein. Das Pulver wurde analysirt.

Wird reines Siliciumcarbid mit Natrium-Kaliumcarbonat gemischt, im Platintiegel unter dem Bunsenbrenner erhitzt, so beginnt etwa bei der Temperatur schwacher Schmelzhitze die Einwirkung. Die Masse färbt sich tief schwarz in Folge von Kohlenstoffabsplattung. Erlaubt man während der Reaction dem Sauerstoff der Luft Zutritt, so verbindet sich der im Status nasc. befindliche Kohlenstoff unter Detonation und Entzündung mit dem Sauerstoff. Man muss glauben, dass die Zersetzung der Substanz im Sinne folgender Gleichung verläuft:



Nach einiger Zeit wird die schwarze Schmelze selbst im bedeckten Tiegel weiss. Wie erwähnt, können zur Aufschliessung Pulver von 1 Minute aufwärts dienen. Nimmt man gröberes Material, so hinterbleibt ein Theil desselben unaufgeschlossen:

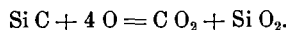
	I	II	Berechn.
Si	69,19	69,10	70
C	29,72	30,24	30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38	0,46	
Ca O	0,19	0,15	
Mg O	0,06	0,09.	

#### Eigenschaften des krystallisirten Siliciumkohlenstoffs.

Der reine Si C ist unlöslich in fast allen gewöhnlichen Lösungsmitteln: Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, nahezu unlöslich

in Flusssäure. Dagegen wird er beim Schmelzen mit kaustischen oder kohlen-sauren Alkalien zersetzt unter Bildung von Kohlenstoff und Alkali-Silicat.

Der Siliciumkohlenstoff ist in Luft bez. Sauerstoff nur sehr schwer verbrennbar, verbrennt aber bei Weissglut langsam zu Kiesel- und Kohlensäure:



Erhitzt man Siliciumkohlenstoff im Platintiegel zur vollen Glut, so erscheint das Pulver als hellleuchtende goldgrüne Masse von seltener Schönheit. Dabei verbrennt ein Theil des Stoffes, wie folgende Zahlen zeigen:

0,7256 g Si C verloren beim Glühen an der Luft an Gewicht:

nach 3 Stunden 0,0041 g = 0,56 Proc.  
nach weiteren 6 Stunden 0,0090 g = 1,24  
nach weiteren 3 Stunden 0,0055 g = 0,76

Der Glühverlust beträgt stündlich also 0,21 Proc.

Ein im Verbrennungs-Ofen ausgeführter Versuch ergab folgendes Resultat:

0,3508 g Si C gaben beim Erhitzen im Sauerstoffstrome während 1 Stunde 0,0016 g CO<sub>2</sub>. Es sind demnach in einer Stunde 0,41 Proc. Si C verbrannt.

Ein anderer Verbrennungsversuch — bei welchem die absolute Menge des verbrannten C Si ermittelt wurde — ist wie folgt ausgeführt worden:

0,5047 g Substanz wurden 10 Stunden lang auf volle Glut in offenem Platintiegel erhitzt. Dann wurde der Tiegelinhalt behufs Verflüchtigung vorhandener Si O<sub>2</sub> mit HF u. H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> behandelt, getrocknet und kurze Zeit schwach geglüht. Der Gewichtsverlust betrug dann 0,0276 = 5,46 Proc. C Si. Es verbrannten also stündlich 0,546 Proc. Substanz.

Daraus geht hervor, dass der C Si zwar verbrennlich ist, aber nur sehr schwer. Leicht verbrennt die Substanz mit Bleichromat gemischt. Auch beim Erhitzen mit Eisenoxyd wird die Substanz zerstört.

Behufs Ermittlung des specifischen Gewichtes wurden zwei Bestimmungen ausgeführt, beide führten zum Werthe 3,22 bei 15°.

Die Zone D besteht aus graugrünen, bläulichgraugrünen, öfters auch rein weissen Stückchen von der Grösse der ursprünglichen Sandkörner. Manche dieser Stückchen zeigen oft auf einer Seite noch Ansätze von C Si-Krystallen. Die Körner besitzen keine ihnen eigene Form. Beim Aufdrücken mit dem Messer werden sie leicht zu einem feinen Mehl zerdrückt, an welchem ebenfalls keinerlei Form erkannt werden kann. Augenscheinlich bestand die Masse aus den veränderten Sandkörnern. Die Vermuthung, dass man es mit amorphem Siliciumcarbid zu thun hätte, wurde durch die Analyse bestätigt. Behufs Überführung in eine reinere Form wurde ein Muster in der folgenden Weise verarbeitet bez. gereinigt:

Die graugrüne Masse wurde mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen in einer eisernen Pfanne im Muffelofen 4 Stunden lang unter Luftzutritt ausgeglüht. Die erkaltete Masse wurde fein pulverisirt und durch Schlämmen in 1 Minuten-Pulver übergeführt. Dieses Pulver wurde in einer Platinschale nochmals ausgeglüht. Dann kochte man dasselbe mit Salzsäure aus, extrahirte mit Wasser, trocknete und behandelte mit Flusssäure und Schwefelsäure. Nach längerer Einwirkung wurde eingedampft und auch die Schwefelsäure grösstentheils abgeraucht. Dann extrahirte man erschöpfend mit Wasser und trocknete. Man erhielt so ein grünlich-weisses Pulver. Dasselbe wurde analysirt:

C	27,93 Proc.
Si	65,42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,09
Ca O	0,38
Mg O	0,21.

Die spec. Gewichtsbestimmung bei 15° ergab 3,22.

Das Pulver besteht im Wesentlichen aus einer amorphen Form des C Si.

Der amorphe Siliciumkohlenstoff hat fast alle Eigenschaften des krystallisirten, scheint aber leichter verbrennlich zu sein. In Wasser suspendirt bleiben, beide Siliciumcarbid-Monate in Suspension, fallen aber zu Boden, wenn man Salz oder eine Säure zusetzt. Die Siliciumcarbid zeigen in dieser Beziehung das Verhalten des fein vertheilten metallischen Silbers.

Die Zone E. Zwischen der Zone des amorphen Siliciumkohlenstoffs und dem unangegriffenen Materiale findet man einen Faserstoff; derselbe bildet jedoch keine zusammenhängende Schicht, findet sich vielmehr in Nestern, in Spalten, Rissen und Höhlen, welche sich in Folge der Gasausbrüche u. s. w. gebildet haben. Die mit dem faserigen Materiale angefüllten Räume liegen meist zwischen der graugrünen und schwarzen Schicht, ragen aber auch öfter in die untere oder überliegende Schicht hinein.

Diese Räume sind entweder vollkommen dicht ausgefüllt und dann erscheint das darin abgelagerte Material als dicht zusammenhängender, zunderartig sich anführender Filz von weissem, grauweissem, graugrünem Äussern. Je nachdem die Fasern die Spalte der Länge oder der Breite nach durchziehen, also lang oder kurz sind, bekommt die Masse das äussere Ansehen von Asbest oder von Schimmelpilz. Oft ist auch nur ein Theil, z. B. der Boden der Höhlung überzogen und indem der Überzug den Erhöhungen und Vertiefungen des Bodens folgt, bekommt die zusammenhängende, graugrüne

Masse das Aussehen eines mit Höckern versehenen Lebermooses. Die Fasern sind bis zu 2 cm lang, in anderen Fällen so kurz, dass der Überzug nur als leichter Anflug erscheint. Oft ist das Gebilde spinnengewebeartig, dann wollig oder flaumig. Einzeln stehende Fasern sind oft von beträchtlicher Dicke. Partien von Fasern sind oft an manchen Stellen knopfartig verdickt, andere zeigen thränenformartigen Verlauf. Letztere Gebilde erwecken den Eindruck, als ob Bündel von Fasern unter dem Einfluss der Hitze zusammengesintert seien. Das Vorkommen der Faser in den Spalten und Rissen, ihre Form machen es wahrscheinlich, dass dieselbe ein Sublimationsproduct von Dämpfen ist, welche dem in höchster Glut befindlichen Innern des Reactionsballs entstammen. Im diffusen Lichte unter dem Mikroskop betrachtet, beobachtet man lange, in einer Richtung verlaufende Faden von mattem Glanze. Wird der Objectträger dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, so leuchten die Faden auf, sind durchsichtig und seidenglänzend. Oft sind die Fadenbündel von Krystallen durchsetzt. Letztere sind an einzelnen Faden zu beiden Seiten oder auch paternosterartig angeheftet. Ein Tropfen Wasser löst indessen diese Krystalle auf, und muss man annehmen, dass sie aus Kochsalz bestehen.

Zur Analyse sammelte man die Erträge mehrerer Partien, reinigte die Faser möglichst von anhängenden Beimengungen, pulverisirte in der Achatschale, kochte das Pulver mit Wasser aus und trocknete. Leider konnte von der Substanz nur eine zum Studium nicht ausreichende Menge beschafft werden, so dass nicht einmal eine Verbrennung bez. Kohlenstoffbestimmung ausgeführt werden konnte.

1. Bestimmung des Siliciums: 0,4251 g Substanz gaben nach dem Aufschliessen mit Na K CO<sub>3</sub> u. s. w. 0,3393 g Si O<sub>2</sub> = 37,17 Proc. Si.

2. Bestimmung des Aluminiums: Filtrat von 1. gab mit Ammoniak gefällt 0,117 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 14,56 Proc. Al.

3. Bestimmung des Ca O: Filtrat von 2., mit oxalsaurem Ammon gefällt, gab 0,0052 g Ca O = 1,22 Proc. Ca O.

4. Bestimmung des Mg O: Filtrat von 3., mit Natriumphosphat gefällt u. s. w., gab 0,0108 g P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Mg<sub>2</sub> = 0,91 Proc. Mg O.

Man könnte geneigt werden, auf Grund dieser Zahlen auf das Vorliegen eines Aluminium-Silicium-Polycarbid Al Si<sub>2</sub> C<sub>7</sub> zu schliessen, die Frage der Zusammensetzung jenes mineralischen Fasermaterials bleibt indessen eine offene.

Die Zone F enthält die nur wenig bez. nicht angegriffene Mischung der Ausgangsmaterialien.



Behufs Ermittlung der Zusammensetzung wurde ein Durchschnittsmuster erst im Stahlmörser, schliesslich in der Achatschale zu einem äusserst feinen Pulver zerrieben. Man ermittelte zunächst den in Wasser löslichen Antheil und erhielt so Kohle und wasserunlöslichen Antheil im Rückstande. Durch Veraschung des letzteren ergab sich der Gehalt an C aus dem Glühverlust.

1. Bestimmung des in Wasser löslichen Theils: 2,8946 g Mehl wurden vollständig mit Wasser extrahirt und das Filtrat nebst Waschwasser in einer Platinschale zur Trockene verdampft und im Trockenschranke bei 115° getrocknet. Man erhielt 0,3238 g = 11,19 Proc. wasserlöslichen Antheil.

2. Bestimmung des Kohlenstoffs: Der bei der Behandlung von 1. als unlöslich zurückbleibende Rückstand wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 115° getrocknet und gewogen. Der Rückstand wog 2,5708 g. Nach dem vollständigen Veraschen im Platintiegel hinterbleiben 1,6166 g. Der Gehalt an C beträgt demnach 0,9542 g = 32,96 Proc.

3. Bestimmung der Asche: Der im Tiegel verbleibende Rückstand wog 1,6166 g = 55,85 Proc. Zusammengestellt mit einer zweiten Analyse:

	I	II
Wasserlös. Antheil	11,19	11,78
Kohlenstoff	32,96	32,85
Asche	55,85	55,37.

Die Analyse des weissen Salzes ergab:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,71 Proc.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04
Ca O	0,19
Mg O	0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02
SO <sub>3</sub>	2,43
Na Cl	96,57

I besteht also im Wesentlichen aus Salz.

Die Analyse der Asche II ergab:

Si O <sub>2</sub>	94,28 Proc.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,24

Unter Zugrundelegung obiger Analysen berechnet sich die Zusammensetzung des der Zone F entnommenen Musters wie folgt:

		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca O	Mg O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Na Cl	C	Si O <sub>2</sub>
I. Wasserl. Theil	11,78	0,08	0,00	0,01	0,00	0,00	0,29	11,38		
II. Kohlenstoff	32,85								32,85	
III. Asche . . . .	55,37	2,35	0,96							52,20
		2,43	0,96	0,01	0,00	0,00	0,29	11,38	32,85	52,20

Rechnet man diese Zahlen auf ein Gewicht von 225 k um und vergleicht man die so erhaltbaren Zahlen mit denen der Tabelle auf S. 639, so wird man gewahr, dass sich die Unreinigkeiten (vor Allem Eisen-carbid) in der Zone F anreichern, dass aber im Allgemeinen die Zusammensetzung der Mischung wenig verändert wird und dieselbe

von Neuem benutzt werden kann, was auch thatsächlich geschieht.

	Zusammensetzung	
	vor der Reaction	nach der Reaction
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,200	7,610
Ca O	0,370	0,220
Mg O	0,080	0,000
SO <sub>3</sub>	0,130	0,650
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,050	0,000
H <sub>2</sub> O	0,400	0,000
Si O <sub>2</sub>	105,080	117,300
Na Cl	24,660	25,370
C	90,300	73,820

Die Zone G stellt die Rinde des Reactionsballes dar, sie ist nur wenige mm dick, ist an der der Luft zugekehrten Seite rostbraun, im Innern schwarzgrau gefärbt. Pulverisirt man die Rinde, so erhält man ein röthlichgrünes Pulver. Die Analyse ergab:

Wasserlös. Antheil	37,54 Proc.
Kohlenstoff	21,32
Wasser, unlöslich	41,14

Der braune Ausfluss, welcher häufig während der Reaction stattfindet, setzt sich an den Wänden des Ofens in braunglänzenden, Trauben- oder Tropfsteinform zeigenden Gebilden ab. Im Innern sind diese Gebilde grünlichgelb gefärbt, ausserhalb glänzend kastanienbraun. Um die Zapfen von anhängenden Kokstheilen zu befreien, löste man in Wasser auf, filtrirte und dampfte zur Trockene ein. Man erhielt dabei ein citronengelb gefärbtes Salz. Dasselbe bestand hauptsächlich aus Kochsalz und enthielt Eisen-, Aluminium-, Kalk- und Magnesium-Verbindungen, neben Schwefelsäure und Phosphorsäure:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09 Proc.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
Ca O	0,31
Mg O	0,12
SO <sub>3</sub>	0,01
Na Cl	99,45

Der braune Ausfluss besteht daher namentlich aus Kochsalz, die braune Farbe rührt von oberflächlicher Oxydbildung her.

Die weissen Dämpfe, welche zumeist im Stadium der heftigsten Reaction entstehen und mit anderen Gasen entweichen, setzen sich an den kälteren Theilen des Ofens, an den aus dem Ofen hervorragenden

Theilen der Elektroden u. s. w. ab, in Form eines blendend weissen Mehles, das an manchen Stellen, in Folge grosser Hitze, zu pilzartigen oder blumenkohlartigen Gebilden zusammensintert. Sammelt man diese Absätze und Blüthen, und reinigt man dieselben durch Auflösen in Wasser, so erhält man beim Abdampfen des Filtrats ein Salz, das alle Eigenschaften des Kochsalzes zeigt:

	I.	II.	Ber.
Na	39,0	39,03	39,66
Cl	59,55	59,66	60,34

Das Sublimat bestand also aus Na Cl.

Die Gase. Die bei der Reaction entweichenden Gase wurden als aus Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffen bestehend, erkannt. Diese Gase mischen sich aber beim Auffangen stets mit etwas Luft. Die quantitative Zusammensetzung wurde mit dem Fischer'schen Apparate ermittelt. Um die Gase aufzufangen, setzte man einen etwa 10 l haltenden Thoncylinder, der an einer Stelle angebohrt und mit Gasentbindungsrohr versehen worden war, über einen Theil des Ofens. Nachdem man erwarten konnte, dass die Luft ausgetrieben und durch die Reactions-gase ersetzt worden war, wurde die Gasentbindungs-röhre mit dem Apparate verbunden und letzterer mit Gas angefüllt.

Es wurden 4 Bestimmungen durchgeföhrt, je eine Bestimmung beim Beginn und beim Aufhören der Reaction, 2 andere während derselben:

Beginn der Reaction	8 U. 45.	
Gas gesammelt	9 U. 30.	
I. Analyse:	CO <sub>2</sub>	2,00 Proc.
	O	0,60
	CO	81,40
Kohlenwasserstoffe N		16,00
II. Gas gesammelt	11 U. 30.	
	CO <sub>2</sub>	0,6 Proc.
	O	0,2
	CO	74,2
Kohlenwasserstoffe N		25,0
III. Gas gesammelt	1 U. 30.	
Analyse:	CO <sub>2</sub>	0,6 Proc.
	O	0,0
	CO	84,4
Kohlenwasserstoffe N		15,0
IV. Gas gesammelt	2 U. 15.	
Analyse:	CO <sub>2</sub>	0,4 Proc.
	O	0,0
	CO	94,6
Kohlenwasserstoffe N		5,0

Man muss glauben, dass die Reduction\*) der Kieselsäure unter Kohlenoxydbildung stattfindet. Um die Gase, vor Allem das

\*) Man könnte auch vermuthen, dass zunächst CO<sub>2</sub> entstehe und letzteres bei der hohen Temperatur von der Kohle zu CO reducirt würde: Si O<sub>2</sub> + C = CO<sub>2</sub> + Si C und CO<sub>2</sub> + C = 2 CO; aber erstere Annahme ist wahrscheinlicher.

Kohlenoxyd, unschädlich zu machen, sorgt man dafür, dass dieselben auf dem Ofen selbst verbrennen.

Chicago, im Juli 1893.

## Zur Trennung des Bleies von Kupfer durch Elektrolyse.

Von

H. Nissenson,

Chefchemiker der Actien-Gesellschaft zu Stolberg und in Westfalen.

In Folge einer längeren Reise in's Ausland erhalte ich erst heute Kenntniss von einer Mittheilung des Herrn Rüdorff (S. 450 d. Z.), in welcher derselbe unter anderem die Behauptung aufstellt, dass eine Trennung von Blei und Kupfer nur ausführbar sei bei Anwesenheit von geringen Mengen von Blei und demnach diese Methode eine praktische Bedeutung nicht besitze. Demgegenüber kann ich auf Grund 5- bis 6-jähriger Erfahrung erklären, dass wir dieses Verfahren für Analysen von Kupfersteinen regelmässig mit bestem Erfolge anwenden. Der Gehalt an Blei und Kupfer in den Kupfersteinen variirt zwischen 6 und 12 Proc. Blei und 5 und 20 Proc. Kupfer. Zur Analyse wird stets 1 g Kupferstein in 30 cc Salpetersäure (1,4) gelöst, auf 180 cc verdünnt und elektrolysirt in einer Schale nach Angabe von Professor Classen (Quantitative Analyse durch Elektrolyse Fig. 27), welche mit dem positiven Pol der Accumulatoren-batterie verbunden wird. Zur Aufnahme des Kupfers dient eine durchlöchernte Platinscheibe (Classen Fig. 28). Als Anfangsstromstärke wenden wir 0,5 Amp. an, nach einer Stunde verstärken wir auf 1,5 bis 2,0 Amp. Die vollständige Ausscheidung ist in 6 bis 7 Stunden beendet, auch bei Kupfersteinen mit 12 Proc. Blei und 20 Proc. Kupfer.

In den zur Verhüttung gelangenden Erzen ist der Bleigehalt noch höher, so dass in einem Gramm abgewogener Substanz im Minimum 0,2 g Pb O<sub>2</sub> abgeschieden werden. Wenn Herr Rüdorff bei dieser Trennungsmethode keinen Erfolg erzielte, so liegt dies daran, dass derselbe die zur Trennung der beiden Metalle vorgeschriebenen Bedingungen (Stromstärke und Salpetersäuremenge) ausser Acht gelassen hat. Ich bemerke schliesslich, dass wir nach der obigen Methode jährlich etwa 300 Analysen ausführen, die zum grössten Theile von den Chemikern der Käufer controlirt werden.

Stolberg (Rheinland), Centrallaboratorium. 10. X. 93.