

stutzen nur 30 cm weit sind. Es bleibt daher nur übrig, die Muffelkondensation, soweit möglich, in 2 oder mehrere parallele Stränge zu zerlegen. Für den Einbau des Gasfilters, wie es die Deutschen Ton- und Steinzeugwerke nach meinen Angaben liefern, schreibe ich z. B. stets 1 Stück vor für Pfannengas, aber 3 Stück parallel geschaltet für Muffelgas. —

Absolut dicht läßt sich auch die beste Kondensationsapparatur nicht halten, durch die Undichtheiten dringt aber um so mehr verdünnde Luft ein, je größer der Unterdruck (Zug) im Innern ist. Deshalb ist es sehr wichtig, diesen nicht größer zu halten, als eben nötig, d. h. so, daß kein Austritt von HCl in die Feuerzüge zu befürchten ist. —

Der neue Gasdurchfeuchter kann in Verbindung mit Exhauster und Gasfilter auch vorteilhafte Anwendung finden für die Nebenkondensation, welche den Zweck hat, dem Ausqualmen von Säuredunst während der Arbeit an den geöffneten Arbeitstüren des Ofens abzuhelpfen. Die daraus gewonnene dünne Salzsäure von beispielsweise (Oehlerofen) 3,7° Bé. — 4,8% HCl, 0,24% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0,007% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — kann, sofern es sich nicht um besonders reine Säure handelt, für die Speisung der Hauptkondensation verwendet und damit die Gesamtausbeute an Salzsäure vergrößert werden. —

Das große Problem der Salzsäureindustrie, der mechanische Ofen, ruht noch im Zukunftsschoße und läßt für die so heiß ersehnte Lösung einstweilen wenig Hoffnung. Aber auch ohne diese bieten sich, wie die vorstehenden Ausführungen erkennen lassen, noch mancherlei lohnende Aufgaben zur Verbesserung der Fabrikation, sowohl in wirtschaftlicher wie in hygienischer Hinsicht. — [A. 244.]

## Über die fraktionierte Destillation mit Wasserdampf.

Von L. GURWITSCH.

(Eingeg. 7./12. 1912.)

Die Abhängigkeit des Verlaufes einer fraktionierten Destillation vom gleichzeitigen Durchleiten des Dampfes einer mit dem zu fraktionierenden Gemisch nicht mischbaren Flüssigkeit wird von verschiedenen Autoren sehr verschiedentlich beurteilt. Während die einen<sup>1)</sup> dem fremden Dampfe einen günstigen Einfluß auf den Effekt der Fraktionierung zuschreiben, wird solche Arbeitsweise von anderen<sup>2)</sup> als geradezu unrationell verurteilt. Diese Meinungsverschiedenheit röhrt, wie ich glaube, daher, daß man die Frage immer nur auf dem Wege der direkten Fraktionierungsversuche mit verschiedenen Rektifizierkolonnen zu lösen gesucht hat. Nun hängt aber die Leistung eines Rektifizierapparates von sehr vielen Faktoren — seiner Konstruktion und Dimensionen, Wärmeisolation, Geschwindigkeit der Destillation usw. — ab. Ein bestimmter Apparat kann daher mit einem bestimmten Flüssigkeitsgemisch unter Durchleiten von fremdem Dampf bessere Resultate als unter gewöhnlichen Bedingungen ergeben; mit demselben Flüssigkeitsgemisch und einem anderen Apparat, oder umgekehrt, mit demselben Apparat, aber einem anderen Flüssigkeitsgemisch wird man zu diametral entgegengesetztem Resultat gelangen können.

Da nun die mit Rektifikation verbundene fraktionierte Destillation aus einer Reihe nacheinander folgender Prozesse der Verdampfung und Verflüssigung besteht, so muß die Frage über den Einfluß des Dampfdurchleitens zu zwei einfacheren zurückgeführt werden, nämlich: 1. Wie ändert sich die Zusammensetzung des von einem flüssigen Gemisch entwickelten Dampfes unter dem Einfluß vom Durchleiten eines fremden Dampfes? 2. Wie äußert sich die Zusammensetzung der Phlegmen in Gegenwart eines fremden Dampfes?

Man muß m. a. W. auf den elementaren Vorgang der einfachen Verdampfung ohne Dephlegmation und Rektifikation resp. auf den elementaren Vorgang der Verflüssigung zurück-

gehen, um eine sichere Antwort auf die gestellte Frage zu erhalten.

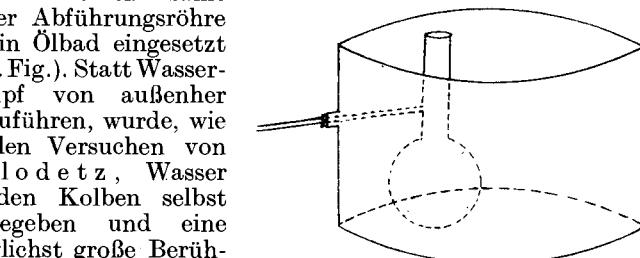
Nun hat das Durchleiten eines fremden Dampfes durch eine destillierende Flüssigkeit vor allem die Wirkung, daß die ursprüngliche Destillationstemperatur erniedrigt wird. Der Einfluß der Temperatur der Dampfentwicklung auf die Zusammensetzung des Mischdampfes läßt sich aber durch die bekannte Formel von Margules ausdrücken, welcher Wreswski<sup>3)</sup> die bequemere Form

$$\frac{dy}{dT} \cdot \frac{1}{y} = \frac{L_1 - L_2}{RT^2} - \frac{dQ}{dx}$$

gegeben hat;  $y = n_1/n_2$  bedeutet hier das Verhältnis des Stoffes 1 zum Stoffe 2 im Mischdampfe,  $L_1$  und  $L_2$  die molekularen latenten Verdampfungswärmen der beiden Flüssigkeiten,  $Q$  die beim Zusammenmischen beider Flüssigkeiten frei werdende Wärme. Da  $Q$  für chemisch nahe Stoffe, mit deren Fraktionierung man meist zu tun hat, gewöhnlich gleich Null gesetzt werden kann, so läßt sich der Einfluß der Temperatur der Dampfentwicklung auf die Zusammensetzung des Mischdampfes folgendermaßen ausdrücken: Durch Erniedrigung der Temperatur der Dampfentwicklung nimmt im Mischdampfe die Menge desjenigen Bestandteiles zu, dessen latente molekulare Verdampfungswärme die kleinere ist.

Da bekanntlich in den Reihen der homologen Verbindungen die molekulare Verdampfungswärme in der Regel mit dem Molekulargewichte zunimmt, so muß das Durchleiten von fremdem Dampf durch ein destillierendes Gemisch homologer oder chemisch nahe verwandter Verbindungen eine Anreicherung der niedermolekularen, d. h. leichter siedenden Verbindungen im Mischdampf zur Folge haben, also für den Effekt der Fraktionierung an und für sich günstig sein<sup>4)</sup>.

Diese theoretische Schlußfolgerung habe ich durch einen direkten Versuch geprüft und vollauf bestätigt gefunden. Um jede Dephlegmation zu verhüten, war der ganze Destillationskolben samt seiner Abführungsröhre in ein Ölbad eingesetzt (vgl. Fig.). Statt Wasserdampf von außen her einzuführen, wurde, wie in den Versuchen von Golodetz, Wasser in den Kolben selbst eingegeben und eine möglichst große Berührungsfläche zwischen Wasser und dem zu destillierenden Gemisch durch Einwerfen von zahlreichen Stücken Bimsstein bewerkstelligt. Für jeden Versuch wurde 1 l Flüssigkeitsgemisch genommen und davon ca. 100 ccm abgetrieben. Der Gang der Destillation wurde so geregelt, daß die Flüssigkeit selbst in beiden Fällen — d. h. mit und ohne Wasser — mit derselben Geschwindigkeit destillierte. Die Versuche sind mit einem gut gereinigten russischen „Meteor“-Leuchtöl, also wesentlich einem Gemische von Grenzkohlenwasserstoffen und Naphthenen angestellt worden.



### Versuch 1: mit Wasser

Temperatur im Ölbad.	Temperatur im Dampf.
108°	99°
109°	103°
112°	105°
112,5°	105,5°
115°	106,5°
118°	108°
123°	111°

<sup>3)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 1910, 702.

<sup>4)</sup> Dasselbe läßt sich auch in bezug auf den Einfluß des Vakuums auf die Fraktionierung sagen, worüber die Ansichten auch noch geteilt sind. So z. B. leugnet Ubelohde (Englers Erdöl I, 148) solchen Einfluß, während Hardy und Richens (Analyst 1907, 197) einen günstigen Einfluß des Vakuums beim Fraktionieren eines Gemisches von Citral und Limonen wohl konstatieren konnten.

<sup>1)</sup> Z. B. Golodetz, Z. physikal. Chem. 78, 641.

<sup>2)</sup> Z. B. Tichwinsky, Mitt. des Polytechn. zu Kiew, 1909.

Es wurden neben 66 ccm Wasser 104,0 ccm Öl abgetrieben vom spez. Gew. (nach Trocknen mit  $\text{CaCl}_2$ ) 0,7824 bei  $18,5^\circ$ . Beim Fraktionieren dieses getrockneten Destillats mit einem Glinskischen Ansatz war der Siedebeginn  $105^\circ$ ; es siedeten:

bis $125^\circ$	22,9%
von 125 bis $140^\circ$	25,6%

Versuch 2:  
ohne Wasser

Temperatur im Ölbad.	Temperatur im Dampf.
160°	152°
167°	161°
172°	164,5°
171°	165°
170°	167°
170°	167,5°
169°	166,5°
168°	166,5°

Es wurden abgetrieben 103,4 ccm vom spez. Gew. 0,7864 bei  $18,5^\circ$ . Beim Fraktionieren mit einem Glinskischen Ansatz war der Siedebeginn  $108^\circ$ ; es siedeten:

bis $125^\circ$	15,8%
von 125 bis $140^\circ$	19,8%

Die Wiederholung beider Versuche ergab sehr naheliegende Zahlen, nämlich:

	Destillation mit Wasser.	Destillation ohne Wasser.
Abgetrieben	103,8 ccm	103,5 ccm
Spez. Gew. des Destillats bei $18,5^\circ$	0,7826	0,7865
Faktionierung des Destillats:		
Siedebeginn	104,5°	109°
bis $125^\circ$	22,5%	17,1%
125— $140^\circ$	23,8%	20,3%

Laboratorium der Verwaltung der Naphthaproduktionsgesellschaft Gebr. Nobel in St. Petersburg.

[A. 242.]

## Zum Vorkommen des Siliciumcarbids in technischen Produkten.

Von Ed. DONATH, Brünn.

(Eingeg. 20./12. 1912.)

In einer bedeutsamen Arbeit betitelt: „Beiträge zur Chemie des Verkokungsprozesses“ haben im Vorjahr W. Walther H. Hempel und F. H. Lierg<sup>1)</sup> angegeben, daß die für den Koks charakteristische grauschwarze Farbe und große Festigkeit ihren Grund in der Bildung von Ferrosilicium und Carboration und um hat. In der dasselbe Thema behandelnden Dissertation von Lierg<sup>2)</sup> beschreibt allerdings auch dieser Versuche zum Nachweis der Carborundumbildung im Koks, führt aber S. 16 seiner Dissertation an: „Bei der erwiesenen Schwerverbrennlichkeit des Carborundums erscheint es daher unwahrscheinlich, daß das etwaige reduzierte Silicium an Kohlenstoff gebunden ist, vielmehr dürfte es vielleicht elementar oder als Ferrosilicium vorliegen, das ja ebenfalls sehr hart, jedoch viel leichter verbrennlich ist.“ Lierg führt ferner am Schlusse seiner Dissertation (S. 58) als eines der Resultate seiner Arbeit an, daß der exakte Nachweis erbracht wurde, „daß alle Kokse erhebliche Mengen von nicht oxydiertem Silicium enthalten, das möglicherweise elementar oder als Ferrosilicium vorliegt.“

Durch diese Veröffentlichungen sehe ich mich veranlaßt, einiges von mir über das Vorkommen von Siliciumcarbid (Carborundum) in technischen Produkten in mehreren Publikationen mitgeteilte hier wieder zu besprechen, da ich

<sup>1)</sup> W. H. Hempel und F. H. Lierg, diese Z. 24, 2044 (1911).

<sup>2)</sup> F. H. Lierg, Inaug.-Dissertation 1910. Weida i. Thür. — Die schwierige Beschaffung dieser Dissertation und eine etwas längere Erkrankung sind die Ursachen der späten Veröffentlichung des Vorliegenden.

bereits dort ähnliche Anschauungen, wie die eben zitierten von H. E. M. P. E. L. ausgesprochen habe.

Zunächst sei zur Geschichte und Bildung des Siliciumcarbids bemerkt, daß das Siliciumcarbid nicht, wie man mitunter annimmt, von Acheson zuerst auf elektrochemischem Wege, sondern schon früher ohne Anwendung der Elektrizität von P. Schützenberger und Colson<sup>3)</sup> dargestellt worden ist. Moissan<sup>4)</sup>, der im Gebläseofen Kohlenstoff in Silicium auflöste, erhielt Siliciumcarbid in schönen Krystallen von mehreren Millimetern Länge und bemerkte hierzu: „Dieses Verfahren beweist, daß Siliciumcarbid leicht in einem Lösungsmittel zwischen 1200 und  $1400^\circ$  gebildet wird“.

Was nun das Vorkommen des Siliciumcarbids in technischen Produkten betrifft, hat L. Franck<sup>5)</sup> das Vorkommen krystallisierter Siliciumcarbide in einem Hochofenprodukt mehrfach beschrieben, und in einer von mir gemeinschaftlich mit Haissig<sup>6)</sup> veröffentlichten Abhandlung: „Zur Kenntnis des technischen Ferrosiliciums“ haben wir gelegentlich experimenteller Studien über technisches Ferrosilicium es ausgesprochen, daß wir in dem hochhaltigen Ferrosilicium zwar nicht das Siliciumcarbid als solches isolieren konnten, doch das Vorhandensein desselben mit Rücksicht auf das Verhalten des ersteren gegen verschiedene Agenzien für sehr wahrscheinlich halten.

Auf die Möglichkeit der Bildung von Siliciumcarbid bei der Verkokung habe ich bereits im Jahre 1894 in einem Aufsatze, betitelt: „Über neuere Ergebnisse der chemischen Forschung usw.,“ hingewiesen und hierüber u. a. folgendes bemerkt<sup>7)</sup>: „Für die metallurgische Chemie läßt sich die Existenz dieser neuen interessanten Verbindung (des Carborundums), die allerdings unsere Kenntnis von dem Verhalten von Kohlenstoff zu Kieselsäure bei hohen Temperaturen, sowie dem Verhalten beider gegeneinander sehr erweitert, bisher nicht direkt verwerten; es wäre denn, daß man die ungewöhnliche Härtete am Koks, mitunter über Glashärte, darauf zurückführen wollte, daß schon bei der Temperatur der Koksöfen aus Kieselsäure und Kohle unter gewissen Umständen amorphes Siliciumcarbid in geringen Mengen sich bilden könnte, welches die Ursache dieser Härtewäre“.

Diese bereits im Jahre 1894 ausgesprochene Vermutung findet einerseits eine Bestätigung in der eingangs erwähnten Arbeit von H. E. M. P. E. L., andererseits auch in der im Jahre 1910 veröffentlichten Arbeit von H. Wodziewski<sup>10)</sup> in der über: „Die Bestimmung des Carborundums in Koksriegelscherben“ interessante Mitteilungen gemacht werden. Wodziewski hat bei der Untersuchung von gebrauchtem und ungebrauchtem Kokstiegelmateriale aus den Resultaten der Analyse — allerdings auf indirektem Wege — das Vorhandensein von Carborundum festgestellt. Schon die Masse von neugeformten Rohtiegeln enthielt eine gewisse Menge von Carborundum, welche bei Verwendung der Tiegel zu Stahlschmelzungen stetig zunahm. In der Masse eines neugeformten Rohtiegels fand Wodziewski

<sup>3)</sup> P. Schützenberger und Colson, Compt. rend. 114, 1089 (1892).

<sup>4)</sup> Moissan. Der elektrische Ofen.

<sup>5)</sup> Nach einer kürzlich veröffentlichten Arbeit von H. W. Gillett (J. Ind. Engin. Chem. 3, 242; Konf. Chem. Zentralblatt 1911, I. 1724) betreffend „Temperaturmessungen in einem Versuchscarborundumofen“ wurde die Bildung des Carborundums bei  $1820^\circ$  ( $\pm 20^\circ$ ) und die Zersetzung dieses Produktes bei  $2220^\circ$  ( $\pm 20^\circ$ ) festgestellt. Nach Gillett wird in den üblichen Öfen amorphes Carborundum wahrscheinlich nicht gebildet.

<sup>6)</sup> L. Franck, Stahl u. Eisen 1896, II, 585; 1897, I, 485.

<sup>7)</sup> Donath und Haissig, Ebenda 1897, 670. Vgl. auch Donath, Zur Geschichte der Siliciumcarbide. Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenwesen 1903,

<sup>8)</sup> Donath, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenwesen 1894,

<sup>9)</sup> Nicht unerwähnt möchte ich lassen, daß O. Simmersbach in seinem gründlegenden Werke über die Kokchemie (Berlin, Springer, 1895) Beziehungen zwischen dem Gehalt an Kieselsäure und der Festigkeit der Kokse festgelegt hat. Nach Simmersbach (op. cit. S. 7, 81, 82 u. 85) nimmt mit zunehmendem Kieselsäuregehalt die Härte des Kokses ab und umgekehrt.

<sup>10)</sup> Wodziewski, Chem.-Ztg. 1910, 1209.