

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 Glinski'schen Ansatz war der Siedebeginn  $105^\circ$ ; es siedeten:

bis 125°	22,9%
von 125 bis 140°	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°. Beim Fraktionieren mit einem G l i n s k i s chen Ansatz war der Siedebeginn 108°; es siedeten:

bis 125° 15,8%  
von 125 bis 140° 19,8%

Die Wiederholung beider Versuche ergab sehr nahe-liegende Zahlen, nämlich:

	Destillation mit Wasser.	Destillation ohne Wasser.
Abgetrieben	103,8 ccm	103,5 ccm
Spez. Gew. des Destillats bei 18,5°	0,7826	0,7865
Faktionierung des Destillats:		
Siedebeginn	104,5°	109°
bis 125°	22,5%	17,1%
125—140°	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 Carborundum 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 e m p e l und F. H. L i e r g , 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° gebildet wird<sup>5)</sup>.

Was nun das Vorkommen des Siliciumcarbids in technischen Produkten betrifft, hat L. Franck<sup>6)</sup> das Vorkommen krystallisierter Siliciumcarbide in einem Hochofenprodukt mehrfach beschrieben, und in einer von mir gemeinschaftlich mit H a i s s i g<sup>7)</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>8)</sup>: „Für die metallurgische Chemie läßt sich die Existenz dieser neuen interessanten Verbindung (des Carborundums), die allerdings unsere Kenntnisse 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 Härte mancher Kokse, mitunter über Glashärte, darauf zurückführen wollte, daß schon bei der Temperatur der Koksofen aus Kieselsäure und Kohle unter gewissen Umständen amorphes Siliciumcarbid in geringen Mengen sich bilden könnte, welches die Ursache dieser Härte wäre“<sup>9)</sup>.

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. W d o w i s z e w s k i<sup>10)</sup> in der über: „Die Bestimmung des Carborundums in Kokstiegelscherben“ interessante Mitteilungen gemacht werden. W d o w i s z e w s k i hat bei der Untersuchung von gebrauchtem und ungebrauchtem Kokstiegelmaterial 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 W d o w i s z e w s k i

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

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

5) 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. Frank, Stahl u. Eisen 1896, II, 585; 1897, I, 485.

7) 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> Donath, Oesterr. Z. f. Berg- u. Huttenwesen 1894,  
<sup>9)</sup> Nicht unerwähnt möchte ich lassen, daß O. Simmersbach in seinem grundlegenden Werke über die Kokschemie (Berlin, Springer, 1895) Beziehungen zwischen dem Gehalt an Kiesel säure und der Festigkeit der Kokse festgelegt hat. Nach Simmersbach (op. cit. S. 7, 81, 82 u. 85) nimmt mit zunehmendem Kiesel säuregehalt die Härte des Kokses ab und umgekehrt.

<sup>10)</sup> W d o w i s z e w s k i . Chem.-Ztg. 1910. 1209.

3,84% Siliciumcarbid; so hatte, um ein weiteres Beispiel anzuführen, ein bei Stahlschmelzhitze geglühter Tiegel 4,66% Carborundum enthalten, und nach drei Stahlschmelzungen war die Menge desselben auf 15,52% gestiegen.

Die Ermittlung des Gehaltes an Carborundum wurde also auf rechnerischem Wege vorzugsweise auf Grund der Aschenanalyse vorgenommen.

Es muß daher darauf hingewiesen werden, daß vorläufig der direkte experimentelle Nachweis des Vorhandenseins von Siliciumcarbid bzw. Ferrosilicium — eventuell elementarem Silicium — in gewissen Koksen noch aussteht. Da sich nun Carborundum und Ferrosilicium nach meinen speziellen Erfahrungen in analytischer Beziehung unterscheiden, so wird es, wie ich glaube, auch unter Mitbenutzung der mikroskopischen Untersuchung, doch gelingen, zu entscheiden, ob Carborundum oder Ferrosilicium oder eventuell beide zugleich in gewissen Koksen enthalten sind. Ich habe deshalb diesbezüglich schon früher begonnene, jedoch nicht zum Abschluß gebrachte Untersuchungen infolge der letzten Veröffentlichungen von H e m p e l und L i e r g wieder, in Gemeinschaft mit Herrn Ingenieur-Chemiker J. M r a z e k aufgenommen.

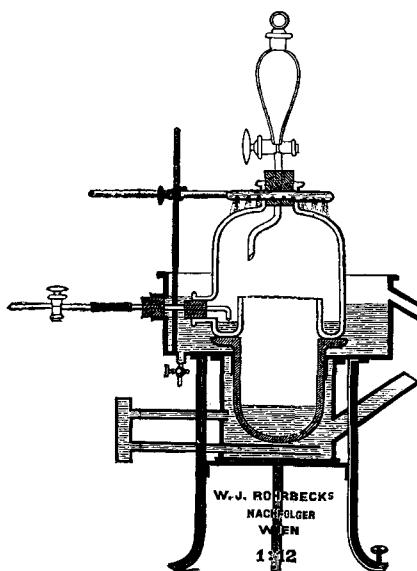
[A. 252.]

## Vakuumverdampfapparat für säure- oder alkalienhaltige Flüssigkeiten.

Von Dr. med. et phil. J A R O S L A V H L A D I K .  
K. u. K. Oberstabsarzt.

(Eingeg. 8./1. 1913.)

In der österreichischen Chemikerzeitung u. a. O.<sup>1)</sup> hatte ich seinerzeit einen Apparat zur Verdampfung und Trocknung im Vakuum beschrieben, dessen Prinzip folgendes war. Die in der von einem Wasserbade erwärmten Verdampfungs pfanne gebildeten Dämpfe kondensieren sich an der Innenseite einer der Pfanne aufliegenden Glasglocke und sammeln sich in einer Rinne, aus welcher sie durch einen Hahn in eine Vorlage fließen. Glasglocke und Rinne werden von außen mit Leitungswasser berieselten und dadurch gekühlt. Der Apparat hat sich bis nun, was tadelloses Funktionieren, Vakuumdichtigkeit und Dauerhaftigkeit anlangt, bewährt und in vielen bakteriologischen und chemischen Laboratorien eingebürgert, so daß ich eigentlich keinen Anlaß hatte, irgend eine Neuerung vorzunehmen. Öfters wurde nur der Einwand erhoben, daß man in



<sup>1)</sup> Österr. Chem.-Ztg. 16 (1910). Biochem. Z. 28, 1. Heft. Z. anal. Chem., Heft II, 51. Bd.

dem Apparate saure und alkalienhaltige Flüssigkeiten nicht verdampfen könne, weil ein großer Teil desselben aus Metall bestehe und daher angegriffen werde. Ich ließ aus diesem Grunde den Apparat, soweit er mit Dämpfen in Berührung kommt, aus Glas und Porzellan konstruieren, dabei waren jedoch einige nicht geringe Schwierigkeiten zu überwinden. Eine Verdampfungsschale aus Porzellan mit ebenem Rande zur Aufnahme der Glasglocke konnte leicht fertiggestellt werden, schwieriger war es jedoch, die Sammelrinne und den Ablauf, deren Herstellung am Metallapparate keine besonderen Schwierigkeiten bot, in Glas und Porzellan nachzuahmen. Dies gelang dadurch, daß der untere Rand der Glasglocke so wie bei einem Exsiccator nach H e m p e l nach der Innenseite umgebogen auf den Rand der Porzellanschale aufgeschliffen und an seinem unteren Teile mit einem seitlichen Tubus versehen wurde. Die Dämpfe schlagen sich an der Innenseite der von außen mit Wasser gekühlten Glocke nieder, und das Kondensat sammelt sich in dem aufgebogenen unteren Rande derselben. Der seitliche Tubus wird mit einem Kautschukpropf verschlossen, durch dessen Bohrung ein etwa 12 cm langes Glasröhrchen hindurchgesteckt ist; mit seiner nach abwärts gerichteten Spitze taucht es in das gesammelte Kondensat. Der außerhalb des Tubus befindliche gerade Teil des Röhrchens ist von dem Wasser umgeben, das sich in dem ringförmigen kupfernen Kühlecken befindet. In gleicher Höhe mit dem Glastubus ist auch an dem Kupferbecken ein Tubus angebracht und mit einem Stöpsel verschlossen, durch dessen Bohrung der gerade Teil des Röhrchens ebenfalls hindurchgesteckt wird, so daß noch ein Teil desselben frei herausragt. Dieses wird durch einen kurzen Vakumschlauch mit einem Glashahn und dadurch mit dem Manometer (Vakuummeter), der zur Aufnahme der verdampften Flüssigkeit bestimmten Flasche und der Luftpumpe verbunden. Die ganze Montierung zum Gebrauche dieses Apparates geschieht in einfacher Weise nach folgender Vorschrift:

Man nehme die Glocke und schiebe das lange, am Ende gekrümmte Glasröhrchen mit der Krümmung mit samt dem Gummistöpsel in den Glastubus der Glocke fest hinein, dann setze man die Glocke auf die Porzellanschale auf, indem man zuerst das andere Ende des erwähnten Glasröhrchens durch den korrespondierenden Tubus des Kupferblechrandes von innen durchsteckt. Nun schiebt man von außen den größeren Gummistöpsel über das Röhrchen so weit, daß er den kupfernen Tubus sperrt. Mit dem vorstehenden Ende des Glasröhrchens wird dann mittels eines kurzen Vakumschlauches der Glashahn verbunden. Beim Durchstecken der Glasröhre durch Gummistöpsel ist unbedingt Glycerin, beim Einführen der Gummistöpsel in gläserne Tubuse am besten Vaseline anzuwenden.

Die zu verdampfende Flüssigkeit kann so wie beim Metallapparate entweder von Haus aus in die Porzellanschale gegossen oder nach und nach durch den Hahntrichter im oberen Tubus der Glocke zugetropft werden. Der Apparat ist absolut gasdicht, seine Leistung trotz des Umstandes, daß die Pfanne nicht aus Metall, sondern aus Porzellan besteht, nur um wenig geringer als die des Metallapparates.

Verfahren und Apparat sind durch österreichisches Patent und durch deutschen Reichsgebrauchsmusterschutz geschützt.

Der Apparat wird von der Firma W. J. Rohrbecks Nachfolger, Wien, I., geliefert. [A. 2.]

### Berichtigung.

In dem Fortschrittsbericht über die ätherischen Öle und Riechstoffe (25, 2580ff. [1912]) sind unter „Canada“ Zolltarifentscheidungen des „Board of General Appraisers“ betr. Benzophenon und Terpinhydrat erwähnt, die in den Vereinigten Staaten von Amerika gefällt worden sind. (Das „Board of General Appraisers“ ist eine Behörde der Vereinigten Staaten.)