

187. A. Stavenhagen und E. Schuchard: Zur Kenntniss des Wolframs, Molybdäns, Urans und Titans.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Februar 1902.)

Im Anschluss an die Mittheilungen des einen von uns über die Herstellung des Wolframs, Molybdäns und Urans¹⁾ ist bezüglich der weiteren Untersuchungen über die Reducirbarkeit der Sauerstoffverbindungen der genannten Metalle und der Gewinnung einiger bisher noch nicht dargestellter Legirungen Folgendes zu berichten.

Die Legirungen konnten in der Mehrzahl nach einem etwas abweichenden Verfahren, als das früher für die Metalle beschriebene, erhalten werden. Zur Herstellung schwer reducirbarer und schwer schmelzbarer Metalle war flüssige Luft nicht erforderlich, wenn für eine möglichst innige Berührung des Reductionsgemenges Sorge getragen und eine Mischung von Aluminiumpulver mit Aluminiumgries als Reductionsmittel verwendet wurde. Wir pressten daher das mit Alkohol zu einem dicken Brei angerührte Gemisch von pulverisiertem Metalloxyd und Aluminium feucht in die Tiegel und stellten dann nach theilweisem Trocknen durch Einpressen von Metallstäben in der Reductionsmasse Kanäle her, die zunächst das Austrocknen erleichterten und später als geeignete Zündkanäle zur möglichst schnellen Ausbreitung der Zündflamme in das Innere der Mischung dienten. Die Zündung wurde zum Theil in der von Goldschmidt beschriebenen Weise vorgenommen, zum Theil aber auch elektrisch oder durch rauchloses Geschützpulver (Röhrenpulver) bewirkt. Wie früher stellte sich auch bei diesen Versuchen stets heraus, dass auch die Anwendung eines Ueberschusses von Metalloxyd niemals ein aluminiumfreies Metall, bzw. eine aluminiumfreie Legirung zur Folge hatte.

Bei leicht reducirbaren Metallen war das beschriebene Verfahren weniger gut verwendbar, besonders, wenn es sich um die Verarbeitung grösserer Mengen von Reactionsgemischen handelte.

Bei unseren Versuchen konnten wir z. B. beobachten, dass eine Bleioxyd-Aluminium-Mischung bei der Zündung unter heftiger Detonation energisch explodirte. Aehnliches Verhalten zeigten einige andere Metalle mit niedrigem Schmelzpunkte und geringer specifischer Wärme, wie Wismuth, Zink, Quecksilber.

Durch Zusatz geeigneter Flussmittel, z. B. Flussspath, gelang es uns, auch bei den leicht reducirbaren Metallen den Verlauf der Reaction normal zu gestalten.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1513, 3064, 3065 [1899].

Mit Hülfe der beschriebenen Verfahren konnten wir bis jetzt folgende Legirungen herstellen:

W Co; W Mo.
 Mo Ur; Mo Fe; Mo Sb.
 U Fe; U Co; U Mn.
 Ti Fe; Ti Co; Ti Cu;
 Pb W; Pb Mo; Fe Ba.
 Cr Co W Mo; Ti W Mo; Mo Ur Cr Ti;
 Fe Mn Ur.

Bei dem Blei konnte leicht festgestellt werden, mit welchen Metallen es sich zu legiren vermag. Mit Wolfram z. B. bildet sich leicht eine Legirung, während die Reactionsgemische mit Eisen und Mangan zwei scharf von einander getrennte Reguli lieferten.

Ueber das chemische und physikalische Verhalten, sowie über die technische Verwendbarkeit der genannten und anderer Legirungen, mit deren Herstellung wir noch beschäftigt sind, soll in einer besonderen Mittheilung berichtet werden.

Das Titan konnten wir vorläufig nur mit anderen Metallen zusammen reduciren, nicht aber für sich allein.

Es gelang uns, die Temperatur bei den Reductionen dadurch zu erhöhen, dass wir das Reactionsgemisch entweder in weissglühende Chamottetiegel einbrachten oder im eigens hierzu construirten Knallgasofen bis zur Selbstentzündung erhitzen und zur besseren Abscheidung des Regulus die Temperatur ganz allmählich sinken liessen. Vergleichende Versuche bei der Reduction von Kobalt ergaben z. B., dass im Knallgasofen die erhaltene sapphirartige Schlacke besser und einheitlicher durchgeschmolzen war, als im mit 300 Ampère arbeitenden elektrischen Ofen. Die Untersuchung des im elektrischen Ofen mit Aluminium reducierten Kobaltregulus zeigte, dass Letzterer eine nicht unwesentliche Kohlenstoffmenge aufgenommen hatte. Da die Beschaffenheit der bei den Versuchen erhaltenen Schlacken darauf hindeutete, dass die Temperatur im Knallgasofen, entgegen der üblichen Annahme, eine höhere war, als im elektrischen Ofen, so sind wir damit beschäftigt, zu versuchen, die in beiden Oesen herrschenden Temperaturen nach der von H. Wanner¹⁾ angegebenen Methode zu messen.

Leider ist es uns bisher nicht möglich gewesen, für den nach dem Gegenstromprincip mit Vorwärmung der Gase Wasserstoff und Sauerstoff arbeitenden Knallgasofen geeignetes Tiegelmaterial zu finden. Die Tiegel hielten zwar anfangs das Vorwärmen im Ofen aus, sobald aber die Temperatur beim Eintritt der Reaction sich weiter steigerte,

¹⁾ Chem.-Ztg. 25, 1029.

floss fast ausnahmslos die Chamottemasse tropfenweise unten zum Ofen heraus, sodass eine vollständige Durchführung der Versuche bis jetzt noch nicht möglich war.

Die bei der Herstellung von Metallen und Legirungen als Nebenproduct entstandenen Schlacken untersuchten wir auf ihr Verhalten gegen Kathodenstrahlen. Es zeigte sich, dass gewisse Metalle, die mit in die Schlacke übergegangen waren, ein charakteristisches Leuchten bewirkten, sodass z. B. leicht festzustellen war, ob die Schlacke nur aus Korund bestand, oder ob sie noch Metalle enthielt. So erheilt Blei der Schlacke ein blaues, Eisen und Magnan ein grünes, Chrom ein rothes, Uran ein gelb- bis braun-grünes, Wolfram ein violettes Leuchten. Erhöht wird die Leuchtkraft der Schlacke und zugleich treten die für die Metalle charakteristischen Farben deutlicher hervor, wenn die Schlacke Flussspath enthält.

138. Hans Stobbe: Notiz über die Darstellung des Desoxybenzoins.

[Mittheilung aus dem I. chem. Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 19. Februar 1902.)

Das Desoxybenzoïn wird wohl grösstentheils nach dem zuerst von Zinin¹⁾ beschriebenen Verfahren, d. h. durch Reduction des Benzoïns mit Zink und alkoholischer Salzsäure dargestellt.

Dieses erste Verfahren und besonders die Aufarbeitung des Reactionsproductes sind bald darauf von Zinin selbst, später von Victor Meyer und Oelkers²⁾, ferner von Wilhelm Wachter³⁾ in wenigen Punkten modifizirt worden.

Nicht immer hat man befriedigende Ausbeuten an Desoxybenzoïn erzielt⁴⁾. Der Grund hierfür liegt ohne Zweifel darin, dass kleine Aenderungen in der Reinheit und in den Mengenverhältnissen der Ingredientien, in der Dauer und der Art des Erhitzen wesentlich zur Bildung anderer Reductionsproducte⁵⁾ (Hydrobenzoïn, Stilbenhydrat,

¹⁾ Ann. d. Chem. 119, 180 [1861]. ²⁾ Diese Berichte 21, 1296 [1888].

³⁾ Diese Berichte 25, 1728 [1892].

⁴⁾ Zinin, Ann. d. Chem. 149, 375 [1869], J. Thiele, Ann. d. Chem. 319, 163 [1901] und Andere. Beide schlagen vor, als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Desoxybenzoïns das Chlorobenzil zu verwenden.

⁵⁾ Zinin, Ann. d. Chem. 126, 218 [1863]. — Limprecht und Schwabert, Ann. d. Chem. 155, 59 [1870]. — Goldenberg, Ann. d. Chem. 174, 332 [1874].