Die Chemie der hohen Temperaturen

von

Léon Franck,

chimiste-métallurgiste.

Ein Vortrag gehalten auf der Wanderversammlung des Vereines „Luxemburger Naturfreunde," „Fauna" zu Esch a. d. Alzette am 26. September 1897.

(Fortsetzung.) [1])

Auf solche Weise kann man beliebige Gasströme auf die erhitzte Substanz einwirken lassen. *Moissan* stellt uns die Resultate seiner sehr delicaten Untersuchungen in dieser Richtung in Aussicht.

Dieser Röhrenofen dient zur Darstellung des krystallisirten *Siliciumcarbides*, durch directe Vereinigung von Kohlenstoffdampf mit Siliciumdampf. Beim Studium der *Boride* des *Eisens*, des *Kobalts* und des *Nickels* hat er grosse Dienste geleistet. Unentbehrlich war er bei der Bereitung des *Zirkoniums*, des *Aluminiumcarbides*, des *Titancarbides*, der *Metallcarbide* und der *Nitride*.

Will man diesen Ofen zur Herstellung von Metallen benutzen, so giebt man dem Rohre zweckmässig eine geneigte Lage; man füllt oben das Gemisch von Oxyd und Kohle kontinuirlich ein und sammelt das unten ausfliessende Metall (bezw. Metallcarbid) in einen Tiegel.

Oefen mit mehreren Bogen.

Hier ist nur zu erwähnen, dass bei sehr grossen Dimensionen des elektrischen Ofens, mehr als ein Paar Elektroden angewandt werden können. Handelt es sich dabei um Herstellung von Metallen z. B. Chrom, in grösserem Massstabe, so giebt man der Sohle des Ofens eine geneigte Lage, damit an der tiefsten Stelle das flüssige Metall sich ansammelt.

Wir ignorieren, wie hoch die Temperatur ist, welche der elektrische Ofen zu erzeugen erlaubt, doch schätzen *Violle* und *Moissan* die höchste erreichbare Temperatur auf *3500°* im Minimum.

Schliesslich sei noch auf eine Modification des Mois-

1) Siehe „Fauna" 1897. 12. 225.

san'schen Ofens hingewiesen, welche von *Ducretet et Lejeune* [1]) speciell für den Gebrauch im Laboratorium bezw. in der Vorlesung in Vorschlag gebracht wurde.

Wir haben uns bis jetzt mit den verschiedenen Formen des elektrischen Ofens etwas näher bekannt gemacht und wollen nun zu den Reactionen desselben übergehen. Zuvor seien jedoch kurz die physikalischen Veränderungen besprochen, welche zahlreiche Susbtanzen unter dem Einfluss so hoher Temperaturen erleiden.

Schmelzung, Verflüchtigung und Krystallisation der Metalloxyde im elektrischen Ofen.

Bekanntlich gehören zu den schwerschmelzbarsten und wenig flüchtigen Verbindungen eine grosse Anzahl von Oxyden. Diese verhalten sich nun ganz anders im elektrischen Ofen.

Die Resultate hierüber hat Moissan in den „Comptes rendus" niedergelegt. Wir wollen selbe hier ganz kurz angeben.

Unterzieht man *Kalk* der Einwirkung eines elektrischen Lichtbogens unter Anwendung eines Stromes von 50 Volt und 25 Amp., so bedeckt sich derselbe mit glänzenden weissen Krystallen von reinem Kalk CaO (Vorzeigung).

Auch im Knallgasgebläse hat man schon solche erzeugen können und hin und wieder wurden selbe in Kalköfen beobacht.

Bei Anwendung eines stärkeren Stromes von 50 Volt und 100 Amps, wird die Krystallisation reichlicher und bei einem solchen von 70 Volt und 350 Amp. tritt Schmelzung des *Artzkalkes* ein.

Ein Strom von 110 Volt und 1200 Amp. erlaubt in 5 Minuten einige 100 gr. Kalk zu verdampfen. Die Wände des Kalkofens waren nach dem letzteren Versuch 2—3 cm. tief in eine krystallinische durchscheinende Masse vom spez. Gew. 3,12 bei 18° verwandelt (Vorzeigung).

Strontian und *Baryt* schmelzen noch leichter wie Kalk und nehmen beim Erhalten Krystallstruktur an.

Magnesia krystallisiert bei hoher Temperatur wie der Kalk; sie bildet glänzende, oft mehrere Millimeter lange Krystalle. (Vorzeigung).

---

1) Compt. rend. 116. 639.

Bei Anwendung eines Stromes von 50 Volt und 120 Amp. gelingt das Experiment sehr gut.

Arbeitet man mit einem Strome von 360 Amp. und 70 Volt, so giebt die Magnesia eine geschmolzene, milchige, durchscheinende Masse (Vorzeigung).

Mit dem Uebergange in die krystalinische Struktur und in den geschmolzenen Zustand ist eine Zunahme des spezifischen Gewichtes der Magnesia verbunden:

Nach Ditte [1]) hat die

bei 350° getrocknete Magnesia bei 0° das spez. Gew: 3,1932
„ Rotglut „ „ „ „ „ „ „ 3,2482
„ Weissglut „ „ „ „ „ „ „ 3,5699

Moissan fand folgende Zahlen.

Spez. Gew. (bei 20°) der im Windofen calcin. Magnesia 3,577
„ „ „ „ „ Krystallisirten „ 3,589
„ „ „ „ „ geschmolzenen „ 3,654

Bei weiterer Steigerung der Temperatur kann auch die Magnesia verpflüchtigt werden.

Thonerde, im Kohlentiegel erhitzt, schmiltzt bei 50 Volt und 25—30 Amp. und krystalisiert rasch beim Erkalten. Setzt man ihm etwas Chromoxyd zu, so erhält man sie in Form von Rubin. Schon ein Strom von 75 Amp. und 250 Volt genügt, um eine lebhafte Verdampfung der Thonerde zu bewirken.

Chromoxyd, bei Anwendung eines Bogens von 30 Amp. und 55 Volt, schmilzt leicht und giebt eine geschmolzene, mit schwarzen Krystallen bedeckte Masse. (Vorzeigung).

Im geschmolzenen Zustande verbindet es sich leicht, mit Kalk zu einer krystallisierten Verbindung $Cr_2 O_3$, 4 CaO.

Mangansuperoxyd verflüssigt sich rasch unter der Einwirkung des elektrischen Flammenbogens; es kocht und giebt unter Sauerstoffabgabe Manganoxydul das von dem Kalktiegel aufgesaugt wird. Es hinterlässt eine krystallisierte braune Masse, die wahrscheinlich aus einer Vereinigung zweier Oxyde zusammengesetzt ist.

Eisenoxyd verhält sich ähnlich *Nikeloxydul* und *Kobaltoxydul* schmelzen ebenfalls und erstarren krystallinisch (Vorzeigung).

---

1) Ditte. De l'influence qu'exerce la calcination de quelques oxydes métalliques sur la chaleur dégagée pendant leur combinaison. Comptes rendus. t. LXXIII, p. III. et p. 191.

Kupferoxyd wird zum Teil in Kupfer und Sauerstoff gespalten, zum Teil verbindet es sich mit dem Artzkalk zu einer krystallinischen Verbindung (Vorzeigung).

Zinkoxyd verdampft leicht und lagert sich in den kälteren Theilen des Ofens in Form kleiner Nadeln ab.

Siliciumoxyd (Kieselsäure) schmilzt bei Anwendung eines Stromes von 350 Amp. und 70 Volt. schnell und siedet kurz darauf. Die kondensierte Kieselsäure hat die Form kleiner Kügelchen.

Tintansäure endlich schmilzt bei Anwendung eines Stromes von 25 Amp und 50 Volt und liefert schwarze prismatische Krystalle.

Moissan studierte ferner ausser der Verflüchtigung der Oxyde auch die der Metalle und Metaloïde und es ist ihm gelungen *Kupfer* und *Silber*, *Platin*, *Aluminium*, *Zinn*, *Gold*, *Mangan*, *Eisen* und *Uran*, *Silicium*, *Bor* und sogar *Kohlenstoff* in den gasförmigen Zustand überzuführen.

Fassen wir die Resultate zusammen, so sehen wir, dass hohe Temperatur ein allgemein anwendbares Mittel ist, um Oxyde zur Krystallisation zu bringen; dass bei den hohen Temperaturen des elektrischen Flammenbogens die Metalloide und die Metalle welche man bis heute als unschmelzbar glaubte, selbst flüchtig sind. Die stabelsten Verbindungen der Mineralchemie verschwinden im elektrischen Ofen, sei es durch Zersetzung oder durch Verflüchtigung.

Es bleibt nun, um diesen höchsten Temperaturen zu widerstehen, eine Reihe neuer Verbindungen, die sehr gut krystallisieren und eine ausnahmsweise Beständigkeit besitzen.

Es sind die Boride, Silicide, Carbide, (Nitride und Phosphide).

Wir wollen uns nun zu den chemischen Reactionen im elektrischen Ofen wenden.

Chemische Reactionen im elektrischen Ofen.

Unter den zahlreichen chemischen Reactionen, welche bisher im elektrischen Ofen ausgeführt wurden, steht obenan die Reduktion von Oxyden. Wir wissen, dass gewisse Oxyde durch die Kohle nicht reduzierbar waren. Hier nenne ich zum Beispiel, die *Kieselsäure*, die *Oxyde* der *Erdalkalimetalle*, diejenige des *Urans*, *Vanadins* und *Zirkons*.

In diesen Fällen hat sich bei der gesteigerten Temperatur des elektrischen Ofens die Reduktion durchführen lassen.

Ferner hat es sich gezeigt, dass Metalle sowohl wie Metalloide bei diesen hohen Temperaturen eine erhöhte Verwandtschaft zum Kohlenstoff besitzen,

Als Product der Reaction erhält man daher in der Regel Carbide, aus welchen man allerdings in einer Reihe von Fällen, durch sekundäre Reactionen, die reinen Elemente darstellen kann.

Um diese Metalle sowohl wie Metalloide zu erhalten, genügt es in die Höhlung des elektrischen Ofens eine gewisse Quantität Magnesia zu bringen, darauf einen Kohlenstofftiegel, welcher das Gemisch von Kohle und des zu reducierenden Oxydes enthält.

Haben wir es mit einem leicht flüchtigen Metalle zu thun, so arbeiten wir im Röhrenofen in einer Wasserstoffatmosphäre, und die Metalldämpfe werden in einer kalten Vorlage condensiert.

So stellen wir Calcium, Strontium und Baryum dar; nur erhalten wir dieselben in Pulverform.

Ich gebe bei jedem Metalle die zu gebrauchenden Vorsichtsmassregeln kurz an.

(Fortsetzung folgt).



La culture de la vigne

et la fabrication des vins dans le Luxembourg.

(Suite V.)

Après avoir énuméré les revenus et possessions du prieuré de Marienthal, il importe d'en tirer les conséquences sur la propagation de la vigne dans le comté de Luxembourg. Il est vrai que le relevé de ces possessions à lui seul ne suffit pas à ces fins, ce relevé ne pouvant nous donner en somme que l'indication de quelques lieux où la vigne était cultivée: il faut donc, pour obtenir une estimation approximative et quelque peu exacte de la superficie des vignes, avoir recours à d'autres données.

Voyons d'abord les possessions du dit prieuré dans la cour de Grevenmacher. Dans cette localité l'abbaye de Marienthal possédait quinze journaux de vignes; le journal mesurant environ 35 ares, on a une surface de 525 ares.