

Versuche über Metalldestillation,

von

Georg W. A. Kahlbaum.

Die Arbeiten, über die ich hier berichte, haben mich eine ganze Reihe von Jahren beschäftigt. Zwar habe ich früher darüber bereits vorgetragen, in Lausanne vor der schweizerischen, und in Nürnberg vor der deutschen Naturforscherversammlung; damals aber, jetzt darf ich es ja gestehen, durchaus gegen meinen Willen.

Durch Indiskretion war in den Katalog eines Händlers mit physikalischen Apparaten der von mir konstruierten Pumpe hinzugefügt, dass man mit Hilfe derselben auch Metalle destillieren könne, und da musste ich wohl oder übel doch schon sagen, was damals wahres daran war.

Ich that das ungern, weil ich noch vor Schranken stand, die erst noch zu überwinden waren; heut sind dieselben gefallen, und ist das gesteckte Ziel erreicht, das Ziel nämlich, eine der bequemsten Reinigungsmethoden der organischen Chemie, die Destillation, und zwar die fraktionierte Destillation, auf die Metalle, und zwar auf alle Metalle, anzuwenden.

Ich habe also eine neue Methode zu beschreiben. In ihrer Ausführung ist sie sehr einfach: Ein Destillierofen, eine Luftpumpe, und ein Manometer, das ist alles, was man braucht. Die Schwierigkeit bestand allein darin,

eine Pumpe zu bauen, die tage- und wochenlang einen Druck von einigen Hunderttausendstels-Millimetern hält, ein Manometer zu beschaffen, das solche Grössen zu messen gestattete, und handliche, nicht zu kostspielige Destillationsapparate anfertigen zu lassen, die tage- und wochenlang, ohne undicht zu werden, Temperaturen von 1000°, 1200°, auch 1400° aushielten, und auch noch eine kurze Zeit hindurch bis auf etwa 1600° erhitzt werden konnten.

Denn das musste ja erreicht werden, wenn wirklich Metalle destilliert werden sollten, es mussten dieselben längere Zeit, bei sehr niedern Drucken, möglichst hohen Temperaturen ausgesetzt werden können.

Ich begann natürlich mit den leichtest siedenden Metallen, den Alkalien, und arbeitete zunächst in Glas.

Ein U-förmiges Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glase, dessen einer geschlossener Schenkel in einen eisernen Tiegel tauchte, während der andere offene dem zur Pumpe führenden Teil des ganzen Apparates aufgeschliffen war, diente als Destilliergefäss. Erhitzt wurde in Bädern aus leichtflüssigen Metallegierungen.

Das ging gut für Kalium und Natrium, nicht mehr für Lithium, weil Lithium das Glas angreift, deshalb musste für das Letztere ein Silbertiegel in das Glasrohr eingesetzt werden. Kalium und Natrium greifen zwar das Glas auch an, auch Magnesium thut es, aber nicht in solchem Masse, dass der Apparat gefährdet würde.

Aus Glas lassen sich eine ganze Reihe Metalle destillieren, z. B. Wismuth, Silber, Cadmium, Magnesium, Thallium u. s. w., die ich nicht alle aufzählen will; ja es würden sich, meiner Erfahrung nach, wohl die bei weitem grössere Zahl derselben aus Glas destillieren lassen, wenn das Glas nicht weich und dann

durch den Luftdruck zusammengepresst würde. — Das Glas hat drei grosse Vorzüge: 1.) Durchsichtigkeit, 2.) Billigkeit, 3.) bequeme Bearbeitbarkeit; alle Glasapparate kann ich mir vor der Lampe selbst blasen.

Ich ging also recht ungern vom Glas ab. So habe ich mir zunächst mit eingesetzten Tiegeln, wie ich sie für das Lithium verwenden musste, geholfen; aber das ging auch nicht viel weiter, denn auch die Silbertiegel werden weich und zusammengepresst.

Besser geht es mit Platintiegeln, aber die kosten zu viel, und zudem wird das Platin bei hohen Temperaturen leichter angegriffen, als man glaubt. Zudem wird der Platintiegel auch im Innern des Glasrohres hochgeschoben, indem das Glas unten zusammenschmilzt und den Tiegel hebt.

Immer, um beim Glas bleiben zu können, habe ich dann Porzellantiegel in der Kgl. Porzellan-Manufaktur in Berlin bestellt, die ich in die Glasröhren einschob.

Ich will hier die Gelegenheit nicht vorüber gehen lassen, der Direktion dieses Kgl. Institutes meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für die ausserordentliche Zuvorkommenheit, mit der dieselbe meinen vielen Anliegen stets entgegengekommen ist.

Die Porzellantiegel in Glas haben sich wohl bewährt; da der Boden der Tiegel hellglühend wird, so kann man die Vorgänge im Innern des Destillationsrohres gut beobachten; man sieht was vorgeht; man weiss, wann die Destillation beginnt. So lange dieselbe fortgeht, ist auch nichts zu befürchten, aber wenn man unterbricht und auch noch so langsam erkalten lässt, so kommt doch ein Punkt, an dem das Glas, wegen der verschiedenen Ausdehnung, um das Porzellan springt. Die Metalle sind dann noch heiss und oxydieren, und das Ziel musste ja natürlich sein, erst wenn der Appa-

rat ganz erkaltet war, Luft hinein zu lassen, ebenso wie auch erst mit der Erwärmung begonnen wird, wenn der Apparat ganz luftleer ist.

Doch habe ich mir auch über dieses Springen weghelfen können. Ich habe um die Porzellantiegel gewissermassen einen Verband von Asbest, den ich mir aus Asbest und Wasser, wobei man einen plastischen Teig erhält, anrührte, gelegt. Dieser Teig wurde um den Tiegel gepappt, getrocknet, und der Tiegel dann in das Destillierrohr geschoben, und dasselbe zugeschmolzen. Hat man auf diese Weise zwischen dem Glas und dem Porzellan eine Schicht Asbest, so springen, wenn nicht zu hohe Temperaturen angewendet werden, die Glasrohre nicht mehr; mit diesen Vorrichtungen kann man Kupfer z. B., und Gold noch aus Glas destillieren.

Braucht man noch höhere Temperaturen, so tritt derselbe Übelstand ein, der schon an dem Platintiegel gerügt wurde: der Tiegel wird gehoben bis an die Biegestelle, und beim Erkalten springt das Glasrohr dort. Ganz satt hineinpassen kann man den Tiegel nicht, wegen des nachherigen Schliessens des Rohres.

Ich musste also für die sehr hoch siedenden Metalle, wie Eisen, Chrom, Nickel u. s. w., zu Porzellanröhren meine Zuflucht nehmen, die für alle Metalle, die ich bisher bearbeitete, genügten.

Als Heizmittel habe ich ein gewöhnliches Wassertrummelgebläse, das Tag und Nacht ununterbrochen arbeitete, benützt, und demselben eine kurze Zeit hindurch, etwa $1\frac{1}{2}$, auch 2 Stunden, ein Sauerstoffgebläse substituiert. Länger kann man ein solches Gebläse nicht verwenden, weil es, soweit meine Erfahrungen gehen, einfach alles durchbrennt.

Natürlich habe ich längst die Metallbäder und Eisentiegel, auch den Rost, auf dem der Tiegel ruht, durch

Porzellan ersetzt, weil anhaltendes Erhitzen auf so hohe Temperaturen eben nur Porzellan, Steingut, Chamotte und dergl. aushält, wovon Porzellan immer das sauberste Arbeiten gestattet.

Tiegel und Rost halten auch die Operation ohne jede Gefährdung aus, wenn man die kleine Vorsicht gebraucht, zwischen die Berührungsstellen dünne Asbestplättchen zu legen; geschieht das nicht, so drückt der Rost den Tiegel, der nicht gehoben werden kann, beim Anwärmen zusammen, so dass er springt.

Das Sauerstoffgebläse, resp. den Fletscherbrenner, hält auch der Porzellantiegel auf die Dauer nicht aus, er schmilzt zusammen, so dass das Porzellan abtropft und der Tiegel ein Loch kriegt, aus dem die Huppererde, die ich als Sandbad benütze, kalkhaltiger Sand wäre längst zusammengeschmolzen, herauslaufen würde.

Dem zu begegnen, lege ich in die Tiegel dünne Quarzplatten, die dann meist halten; setzt man aber die Operation lange fort, so werden auch diese glatt rund durchgeschmolzen. Das ist mir passiert beim Zinn, wo dann schliesslich auch noch das Destillierrohr mit durchbrannte.

Erst bei diesen höchsten Temperaturen ist es mir denn auch gelungen, einige Tröpfchen Zinn zu destillieren, während bei Gelegenheit des Elektrochemiker-Kongresses zu München, 1897, ein Herr eine ganze Flasche mit destilliertem Zinn, wie er behauptete, vorlegte, und ich auf meine bescheidene Bemerkung, dass es mir bis dahin nicht gelungen sei, Zinn im Vakuum zu destillieren, aus den Reihen der Zuhörer belehrt wurde, dass Zinn bekanntlich sehr leicht destilliere.

Das, was da vorgewiesen und für destilliertes Zinn ausgegeben wurde, war natürlich nichts als mechanisch mitgerissener Flugstaub.

Die Temperaturen wurden gemessen mit einem Platin-Iridium Thermolement; aber ich gebe keine Zahlen an, sie sind mir nicht zuverlässig genug; hier muss noch Wandel geschafft werden.

Die Drucke wurden mit dem von mir angegebenen Mc'Leod'schen Volumometer gemessen. Um das Eindringen von Quecksilberdämpfen in den eigentlichen Destillationsapparat zu hindern, waren demselben noch 6 mit Goldblatt beschickte Glaskugeln, die in Kochsalz-Eis-Kältemischung eingebettet waren, vorgelegt; man konnte an der fortschreitenden Amalgamation sehr deutlich wahrnehmen, wie von Pumpe und Volumometer, auch bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, fortwährend Quecksilber in die kalten Glaskugeln hinüberdestillierte.

Ich habe, wenn ich nicht eines und das andere bei der Aufzählung vergesse, bisher destilliert:

Selen, Tellur, Kalium, Natrium, Lithium, Wismuth, Antimon, Cadmium, Magnesium, Aluminium, Silber, Kupfer, Gold, Nickel, Eisen, Chrom, Zinn und Zirkon.

Natürlich habe ich überhaupt nur Versuche mit verhältnissmässig höhersiedenden Substanzen gemacht, da es sich für mich zunächst darum handelte, die Methode allen Anforderungen genügend auszuarbeiten. So beschränke ich mich auch hier, die Resultate, die mit den bisher für nicht flüchtig ausgegebenen Metallen erzielt wurden, kurz zu beleuchten. Silber destilliert, was übrigens bekannt, bei ganz niedern Temperaturen, es sublimiert; ebenso Magnesium.

Kupfer war bisher nicht verflüchtigt, es destilliert ohne Schwierigkeit, doch ist die Anwendung von Porzellengefässen vorteilhaft.

Dr. von Kraatz-Koschlan, der die schönen Krystalle, die eine zusammenhängende Schicht um den innern Teil des Porzellanrohres bilden, untersuchte, hat darüber folgendes festgestellt.

„Die Kupferkrystalle bilden eine zusammenhängende krystalline Masse, aus der die einzelnen Krystalle mit ausgezeichnet spiegelnden Flächen hervorragen. Die Krystallbegrenzung ist durch Würfel und Oktaëder gegeben, wobei das Oktaëder immer herrscht, manchmal ausschliesslich entwickelt ist.“ —

Auch das *Gold* siedet unschwer und ist ebenfalls noch aus Glas destillierbar; jedoch auch hier ist die Grenze erreicht, so dass man für grössere Mengen Porzellengefässe anzuwenden hat.

Der Siedepunkt dürfte wohl höher als der des Kupfers, dieser als der des Silbers sein, so dass die Ordnung nicht dem Atomgewicht, sondern dem Atomvolumen entsprechen würde

Silber,

Kupfer,

Gold.

Auch Golddampf setzt sich in Krystallen an. Herr Dr. v. Kraatz schreibt darüber:

„Die Gold-Krystalle sind teils Würfel, teils Oktaëder. Die Oktaëder liegen fast stets auf einer Fläche auf, zeigen dann durch Verzerrung häufig sechsseitigen Umriss und sind oft nach einer Kante gestreckt, so dass sie dann stäbchenförmig erscheinen und nur durch die endliche, schiefe Begrenzung als Oktaëder identifiziert werden können. Die Würfel sind immer gestreckt nach einer Hauptaxe und erscheinen dadurch als quadratische Säulen. Würfel und Oktaëder liegen regellos durcheinander, an einem Würfel wurde ein Berührungszwilling nach O (1: 1: 1) beobachtet.“ —

Das *Eisen* lässt sich aus Glas nicht mehr verflüchtigen, wohl aber aus Porzellan.

Es scheinen Siedepunkt und Sublimationspunkt ungefähr zusammenzufallen, denn die kleinen, nach Gold-

schmidt reduzierten Eisenkügelchen, die zur Destillation dienten, backten fest zusammen, ohne geschmolzen zu sein; sie haben noch Form gehalten.

Das *Eisen* schlägt sich krystallinisch mit fast silberweisser Farbe an den Wandungen nieder; da, wo langsamere Abkühlung die Ausbildung einzelner Krystallindividuen begünstigt, schiessen auch solche an. Überdies urteilt Hr. Dr. von Kraatz:

„Kleine, aber ausgezeichnet glänzende Krystalle zeigen unter dem Mikroskop die Begrenzung von (vorwiegend) Würfel mit Oktaëder (untergeordnet). Auf den Würfelflächen zeigt sich häufig starke Riefung und Streifung parallel der Combinationskante mit einer Oktaëderfläche, und diese Erscheinung ist wohl als Zwillingbildung nach O (1: 1: 1) aufzufassen. Manchmal tritt das Oktaëder allein auf und gestattet die Flächenwinkel zu 60° zu messen. Es dürften hier die schönsten bisher beobachteten Eisenkrystalle vorliegen.“ —

Bemerkenswert ist, dass, von Gold und Silber nicht zu sprechen, Eisen und Kupfer, wenn in dieser Weise durch Destillation gereinigt, in gewöhnlicher Luft so gut wie gar nicht oxydiert werden, sie sind sauerstofffest; es ist ganz etwas ähnliches wie das nach Goldschmidt reduzierte Chrom und Mangan, die sich ja auch unendlich viel besser halten, als die kohlenstoffhaltigen Produkte der alten Darstellungsweise.

Ich habe ein Stückchen Porzellan mit Beschlag von destilliertem Eisen, seit Ende März, also beiläufig $\frac{3}{4}$ Jahr, in der Tasche getragen, dasselbe ist noch ganz unverändert.

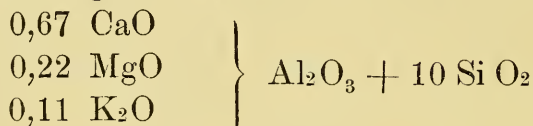
Gold-, Silber-, Kupfer- und Eisendämpfe greifen weder Glas noch Porzellanglasur an,¹⁾ es kann infolge-

¹⁾ Beim Kupfer bin ich nicht ganz sicher.

dessen die Verdünnung ziemlich weit, d. h. bei heller Rotglut, also bei etwa 1100° bis auf $0,00005$ mm Druck getrieben werden.

Nicht so weit, nur bis etwa $\frac{3}{10000}$ mm, lässt sich, für beiläufig die gleiche Temperatur, die Verdünnung beim *Chrom* bringen. Chrom greift die Glasur erheblich an.

Nach einer gütigen Mitteilung der Direktion der Kgl. Porzellan-Manufaktur in Berlin entspricht die Zusammensetzung der Glasur etwa der Formel:



Der Alkaligehalt wird durch Einführung von Norwegischem Feldspath erzielt, daher enthält die Glasur immer auch Natron

Das Alkali wird nun durch Chromdämpfe reduziert, und Kalium und Natrium destillieren als Metalle über, als welche wir, Herr Dr. Thon und ich, sie spektroskopisch, und als Platindoppelsalz, nachweisen konnten.

Während also Natrium bei niedern Temperaturen Chrom aus dem Chlorid reduziert, tritt das umgekehrte Verhältnis für die Sauerstoffverbindungen bei hohen Temperaturen ein.

Das Niederschlagen von metallischem Chrom wird dadurch übrigens nicht verhindert; die deutlich im Silikat angegriffene Glasur überzieht sich mit einer Schicht verschiedener — wohl Oxyde, — unter denen neben einem braunen auch das grüne Sesquioxyd Cr_2O_3 auftritt. — Auf dieser schützenden Schicht setzen sich, theils vereinzelt, theils zu einer Haut vereinigt, glänzende Krystalle an, die jedoch meist keine scharf begrenzten Flächen zeigen.

Das destillierte Chrom war Goldschmidt'sches Fabrikat; auch hier hielt sich die Verdampfung auf der Grenze zwischen Sublimation und Destillation.

Zuletzt habe ich noch Versuche gemacht mit einer Legierung Aluminium-Zirkon, die ich der Güte des Herrn Professor Muthmann verdanke.

Es fand deutliche Verdampfung statt, wobei die übergelenden Dämpfe die Porzellanglasur lebhaft angriffen, sich eine ziemlich starke Schicht bleigrauen Aussehens absetzte, die mit weisser Flamme verbrannte, und die sich unter dem Mikroskop als aus kleinen aneinandergereihten, erstarrten Tröpfchen erwies, auf denen grössere Kügelchen aufsassen. Da es kein reines Aluminium war (deutlich sprach dagegen die Sprödigkeit), so vermuten wir, Herr Prof. Muthmann und ich, dass es mit Silicium ganz durchsetzes Aluminium sei. Das Aluminium saugt ja geradezu mit Begierde Kiesel ein.

Der Rückstand war wesentlich verändert, zeigte deutlich Krystallbildung und ist voraussichtlich wenn nicht reines, so doch stark angereichertes Zirkon.

Schon hieraus zeigt sich, dass der Zweck, den ich ja mit diesen Arbeiten überhaupt verfolge — denn nur die Thatsache, dass alle Metalle flüchtig sind, zuerst experimentell nachgewiesen zu haben, kann mir nicht genügen — ich sage die Trennung von Aluminium und Zirkon zeigt, dass der Zweck, den ich mit diesen Arbeiten verfolge, die Metalle rein darzustellen, angebahnt ist.

Mit einem deutlichen Beleg dafür will ich schliessen.

Ich habe mich eines Münzverbrechens schuldig gemacht. Ich habe eine Kaiserl. Deutsche Reichsmünze destilliert — allerdings nur ein Zehnpfennigstück.

Ein solches wiegt bekanntlich 4 g und enthält 25 % Kupfer, d. h. 1 g.

Diese 25 % Kupfer habe ich mühelos herausfraktionieren können. Das reine Nickel, unter Verlust von 0,95 g, blieb als fast weisser Metallregulus zurück; ein wenig des Nickels destillierte mit über, das sich als Silberspiegel an den Wänden niederschlug; es ging mehr und mehr in rot über, um endlich eine dichte Haut prachtvoll leuchtendem Kupfers, mit deutlichen Krystallen besetzt, zu bilden.

Es ist also das Ziel, die Anwendung der fraktionierten Destillation auch auf die Metalle auszudehnen, thatsächlich erreicht. —

Mit einer gewissen Befriedigung, darf zum Schluss wohl noch darauf hingewiesen werden, dass als diese Studien seiner Zeit begonnen wurden, noch so gut wie gar keine Apparate vorlagen, die eine Durchführung derselben gestattet hätten.

Vom Ersten bis zum Letzten, die Schiffe und die Hähne, die Quecksilberschlüsse, Volumometer und Selbstthätige Quecksilberpumpe, sie alle und in all ihren Teilen, sind in dem hiesigen physikalischen chemischen Laboratorium, konstruiert und gebaut worden, und haben von Basel aus sich verbreitet und freundliche Aufnahme gefunden, so auch anderwärts ihren Zweck erfüllend, dem Fortschritt der Wissenschaft zu dienen.

Basel, physikal. chem. Laboratorium der Universität,
am ersten November 1899.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel](#)

Jahr/Year: 1900

Band/Volume: [12_1900](#)

Autor(en)/Author(s): Kahlbaum Georg Wilhelm August

Artikel/Article: [Versuche über Metalldestillation 214-224](#)