

# Chemische Reaktionen bei extrem hohen Temperaturen.

Von

C. Zenghelis.

Bis vor kurzer Zeit war die Verbrennung der Brennstoffe in Luft das einzig angewendete Mittel zur Erreichung hoher Temperaturen. Durch die Anwendung vorerwärmter Luft, bei Siemensschen Öfen oder bei Hochöfen, durch die rasche Verbrennung leicht verbrennlicher Elemente mit hohem Wärmeeffekt bei dem Bessemerprozess, ist es gelungen, Temperaturen, welche den Schmelzpunkt des weichen Eisens übertreffen und sich auf etwa  $2000^{\circ}$  belaufen, zu erzeugen. Weit höhere Temperaturen bekommt man nur auf elektrischem Wege, wegen der ungeheuern Energiemengen, welche man auf diese Weise in kleinem Raum entwickeln kann. So wird beim elektrischen Bogenlicht die höchste bis jetzt erreichte Temperatur erzeugt, welche man auf 3000 bis  $4000^{\circ}$ <sup>1)</sup> schätzen kann.

Doch ist es klar, dass es möglich wäre, dieselben Temperaturen, wenn auch nicht höhere, ebenso gut auf chemischem Wege zu erreichen. Zweifellos ist die Sonnentemperatur, welche von verschiedenen Forschern durch photometrische Bestimmung auf 7000 bis  $10000^{\circ}$  geschätzt ist, chemischen Reaktionen zuzuschreiben. Das Problem würde im wesentlichen darin bestehen, in engem Raum grössere Stoffmengen möglichst rasch zur Verbrennung zu bringen, und die Wärmeverluste auf ein Minimum herabzudrücken.

Durch Verbrennung in reinem Sauerstoff wird an Wärmeverlusten in Bezug auf Schnelligkeit, Leitung und Ballast in höchstem Grade gespart, und man darf bei der immer billiger werdenden Darstellung des Sauerstoffs auf eine technische Anwendung des Verfahrens hoffen.

Von andern Wärmeverlusten ist der durch Dissociation der gasförmigen Verbrennungsprodukte nicht der unbedeutendste. Wegen der Dissociation kann man durch Verbrennung des reinsten Kohlenstoffs

---

<sup>1)</sup> Le Chatelier, Journ. de Physique, 1. Mai 1892.

keine höhere Temperatur als von höchstens 2500° erreichen. Höher als bis zu diesem Grade ist auch Reklinhausen nicht gekommen, welcher Retortengraphit in seinem Ofen in Sauerstoff verbrannte, trotzdem sich theoretisch die Verbrennungstemperatur des Kohlenstoffs in Sauerstoff auf rund 10 000° beläuft.

Dagegen ist es neuerdings gelungen, durch die mittelbare Verbrennung des Aluminiums, mittels verbundenen Sauerstoffs, eine höhere Temperatur zu bekommen, nämlich etwa 2000—3000°, und dass trotzdem der Wärmeeffekt, theoretisch berechnet, um 10 000 Kalorien pro Kilogramm kleiner ist als bei der Verbrennung der Kohle.

Dieses günstige Resultat ist vor allem dem festen Zustand des Verbrennungsproduktes zuzuschreiben, wodurch Befreiung von dem Dissociationsverluste und Konzentrierung der Verbrennung in engem Raum bewirkt wird.

Zwar könnte man bei der Verbrennung des Aluminiums in Sauerstoff, wegen des viel höhern Wärmeeffektes, sowie wegen der engern Konzentrierung der Verbrennung, eine viel höhere Temperatur erreichen, da das Endprodukt, einfaches Aluminiumoxyd, nicht wie bei dem Goldschmidtschen Verfahren mit irgend einem andern Metall gemischt ist.

Theoretisch berechnet, unter der allerdings falschen Annahme, dass die spezifische Wärme der Oxyde, auch bei den höchsten Temperaturen konstant bleibe, kommt man für die Verbrennung des Aluminiums in der Mischung mit Eisenoxyd zu 5750°, für die in Sauerstoff dagegen zu 19 800°<sup>1)</sup>). Nimmt man eine Analogie zwischen der berechneten und der praktisch erreichten Temperatur an, so müsste man auf eine Temperatur von etwa 10 000° warten, da man bei dem Goldschmidtschen Verfahren praktisch auf die Hälfte des berechneten Wertes gekommen ist. Doch müsste man eigentlich verhältnismässig grössere Wärmeverluste erwarten, besonders, weil bei einer höhern Temperatur sich eine grössere Menge von Wärmeenergie in Lichtenergie umwandeln würde. In jedem Falle jedoch sollte die Temperatur eine viel bedeutendere sein.

Bei der einfachen Einrichtung meines Laboratoriums habe ich auch mit einfachen Mitteln in diesem Sinne experimentiert. Ich schüttete nach und nach Aluminiumpulver in einen gewöhnlichen hessischen Tiegel und verbrannte es in Sauerstoff, welches ich auf einem Gasometer, mit verhältnismässig hohem Druck, durch eine weite Glasröhre

<sup>1)</sup> Bei dieser Berechnung ist die spezifische Wärme des Eisens, sowie der andern Stoffe, der Vergleichung wegen bei gewöhnlicher Temperatur angenommen. Würde dieselbe bei 1000° (nach Pionchon spezifische Wärme = 0.218) genommen, so würde man im erstern Falle statt 5750 nur 4165°, im zweiten 13 050° finden.

zuführte. Der Tiegel war vorher in einem Zinkofen, oder besser Koksfeuer, bis zur starken Glut erhitzt, wobei das Aluminium, bei dem Einströmen des Sauerstoffs, verbrannte. Auch bei nicht vorher erhitztem Tiegel kann die Verbindung mit Sauerstoff durch Entzündung mittels brennenden Magnesiums stattfinden, doch ist dann natürlich die Erscheinung viel weniger lebhaft.

Aluminium kochte und verbrannte zischend, wobei ein Teil des gebildeten Oxyds schmolz, und es verdampfte sogar, indem sich feines Aluminiumoxydsublimat auf der Glasröhre absetzte. Die erreichten Resultate werde ich kurz erwähnen.

Starkes Platinblech, in kleinen Mengen in den Tiegel geworfen, schmolz und verdampfte sofort mit Heftigkeit, und nur ein kleiner Teil von demselben, 26, resp. 30.5%, wurde später in dem Inhalt des erkalteten Tiegels gefunden. Magnesia und Kalk in gepresster Pulverform und in kleinen Portionen, bei der raschen Verbrennung, hineingeworfen, schmolzen sofort und verdampften teilweise, während der grösste Teil sich, wie aus der Analyse hervorging, mit Aluminiumoxyd zum Calciumaluminat und Magnesiumaluminat verwandelte.

Verbrannte ich auf einer und derselben Seite des Tiegels schnell einige Gramme Aluminiumpulver, so wurde der Tiegel an dieser Stelle zum Schmelzen gebracht und zeigte daselbst ein Loch.

Bei dem entstehenden intensiv hellem weissem Licht gelangen mir scharfe Momentaufnahmen.

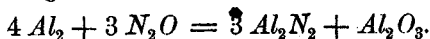
Unverbrannt gebliebenes Aluminium, bei rascher Hinzufügung des Aluminiumpulvers, schmilzt zu Kugeln, welche selbst im Innern einen Härtegrad von  $7\frac{1}{2}$ —8 zeigen.

Nachdem das Aluminium während einiger Sekunden im Sauerstoffstrom weissglühend verbrannte, wurde der Sauerstoff durch Stickstoffstrom ersetzt. Es vereinigte sich sofort mit demselben zu Aluminiumnitrit, und die Temperatur sank wegen der endothermen Reaktion.

Nach Zusetzung von neuem Aluminium und Zuleitung von Sauerstoff, auf sehr kurze Zeit, und dann wieder von Stickstoff und sofort, verblieb endlich eine hellgraue Masse, welche aus unverbranntem Aluminium, Aluminiumoxyd und Aluminiumnitrit bestand. Dieselbe mit Wasser leicht erwärmt, entwickelte Ammoniak neben andern Wasserstoffverbindungen, wie ich aus dem Geruch, welcher an den des unreinen Acetylene erinnerte, schliessen konnte. Ammoniak wurde durch Alkalizusatz rasch entfernt und analytisch bestimmt. Durch wiederholte Versuche ist es mir gelungen, 38.57% des verbrauchten Aluminiums so in Aluminiumnitrit zu verwandeln.

Aluminiumnitrit, und zwar in ziemlich bedeutender Menge (5—10%), bildete sich fast immer während der Erkaltung des Tiegels. Das kommt wahrscheinlich daher, dass ein Teil des Aluminiums, bei der raschen Verbrennung, unverbrannt bleibt, und dieses verbindet sich, wie bekannt, beim Erkalten mit dem Stickstoff der Luft.

Hoherhitztes Aluminium brennt, wie bekannt, in Wasserdampf, leitet man nun überhitzten Wasserdampf<sup>1)</sup> über so in hessischen Tiegeln verbranntes Aluminium, so geschieht die Verbrennung fast explosionsartig. Es verbrennt ebenfalls in Stickoxydul, doch nicht viel heftiger als in der Luft, weil bei der Verbrennung, zur Verbindung des Aluminiums mit dem Stickstoff, eine bedeutende Wärmemenge verbraucht wird. Die Reaktion geschieht sehr wahrscheinlich nach der Formel:



Zwei Analysen gaben mir, im Mittel, folgende Zusammensetzung des Verbrennungsproduktes. Von dem angewandten Aluminium waren 31.75% unverbrannt geblieben, während von dem übrigen 48.25% zu Nitrit und 20% zu Oxyd verbrannt wurden.

Aluminium brennt weiter in Stickoxyd. Die Verbrennung geschieht mit viel grösserer Intensität als bei der Verbrennung in Oxydul. Die Ursache beruht natürlich auf der grössern Menge an Sauerstoff, welcher in diesem Falle sich entwickelt, und der grössern Wärmemenge, welche bei der Dissociation des endothermen Oxyds frei wird.

Es wird wieder das Aluminium teilweise zum Oxyd und teilweise zu Nitrit verbrannt. Das in diesen Fällen gebildete Nitrit oxydiert sich durch Chromsäure zum Oxyd, indem es rotes Stickoxydgas in gleicher Zeit bildet.

Hoherhitztes Aluminium zersetzt Kohlenoxyd, sowie Kohlendioxyd, indem es Kohle ausscheidet; wenn man es aber nach oben beschriebener Art, in hoherhitzten hessischen Tiegeln, bei Einleitung von Kohlensäure verbrennt, so bleibt keine Spur von Kohle übrig. Diese, hervorgegangen aus der Dissociation der Kohlenoxyde, verbrennt wahrscheinlich zum grossen Teil weiter, während nur ein kleiner Teil direkt, bei dieser hohen Temperatur, sich mit Aluminium verbindet; das gebildete Karbid entwickelt, mit kaltem Wasser behandelt, sehr wenig, mit warmem, einen regelmässigen Strom von Methan. Von Acetylen war keine Spur nachzuweisen. Moissan und Guntz<sup>2)</sup> haben schon bemerkt, dass sich bei der Darstellung von Aluminiumjodit aus Aluminiumpulver und

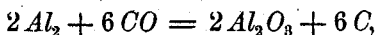
<sup>1)</sup> Matignon, Compt. rend. 130, 1390—1394.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 124, 187.

Jod im Kohlensäure- oder Kohlenoxydstrom letztere teilweise zersetzen, indem Aluminiumkarbid dabei entsteht. Diese Reaktion findet wahrscheinlich statt, weil sich bei der Verbindung des Aluminiums mit Jod, bei welcher 703 Kal. frei werden, eine so hohe Temperatur ergibt, dass die Kohlenoxyde sich zersetzen.

Die Verbrennung in Kohlenoxyd geschieht in lebhafterer Weise als in Kohlendioxyd, besonders weil es scheint, dass die Hauptreaktion in der Zersetzung der Oxyde mit Kohlenabscheidung besteht, welche weiter durch den Sauerstoff des schon vor der Berührung mit der Oberfläche des brennenden Aluminiums, grösstenteils dissociierten Oxyde verbrennt.

Bei dieser letztern Reaktion werden, bei der Verbrennung gleicher Aluminiumteile in Monoxyd, zweimal soviel Kalorien entwickelt als bei der Verbrennung in Dioxyd:



während durch Zersetzung von zwei Molen  $CO$  weniger Kalorien absorbiert werden (526 Kal.) als bei der Zersetzung von einem Mol  $CO_2$  (943 Kal.).

Die Bildung des Aluminiumkarbids aus den Bestandteilen bei dieser Temperatur spielt, wie die Analyse ergab, eine Nebenrolle. Es findet wirklich eine solche Vereinigung bei dieser Temperatur statt, und wenn ich dem Aluminiumpulver etwa 15% Russ oder Graphitpulver beimischte und eine unvollständige Verbrennung der Mischung im Sauerstoff bewirkte, so konnte ich die unmittelbare Bildung der Mischungsteile zum Aluminiumkarbid konstatieren.

Die meisten von den beobachteten Reaktionen sind endothermisch, wie es auch nach der bekannten Formel von vant' Hoff zu erwarten war.

Auf diese Formel mich stützend, habe ich mich zu untersuchen bemüht, ob der zur Verbrennung benutzte Sauerstoff bei dieser höchsten Temperatur nicht etwa in Ozon sich umwandelt.

Zu diesem Zweck habe ich durch eine mit Waschflasche und Aspirator verbundene Glasröhre Sauerstoff aus der Nähe des verbrennenden Aluminiums schnell gesaugt. Die Jodkaliumstärkelösung in der Waschflasche war plötzlich dunkelblau geworden.

Ich habe auch versucht, in diesen hohen Temperaturen Substanzen in geschlossenen Gefässen zu erhitzen. Zu diesem Zweck habe ich kleine Kugeln aus Magnesiaement, nämlich eine Mischung von Mag-

nesia mit kalt gesättigtem Magnesiumchlorür, hergestellt und Kohle, z. B. im Innern derselben, hinzugesetzt: diese Kugeln wurden leider durch die hohe Temperatur sowie die Bildung von Magnesiumaluminat immer angegriffen und zerstört, und das Experiment misslang.

Bei den oben beschriebenen Versuchen erreichte ich Reaktionen, von welchen einige zum ersten Male beobachtet sind, andere bekannte — wie die unmittelbare Bildung des Aluminiumnitrits und -karbids aus ihren Bestandteilen, ferner die Verdampfung von Platin, Magnesia, Kalk u. s. w. — welche bis jetzt nur im elektrischen Ofen erreicht waren, was beweist, dass bei Verbrennung von Aluminiumpulver im Sauerstoffstrom die höchste bis jetzt auf chemischem Wege erreichte Temperatur zu erzielen ist, die wenigstens so hoch, wenn nicht höher, liegt als im elektrischen Ofen.

Athen, Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.