

DISTILLEEREN EN KOKEN VAN METALEN IN GLAS.

DOOR

R. S. TJADEN MODDERMAN.

Bij 't lezen van bovenstaanden titel zal de lezer wellicht meesmuilen en de vraag opperen: ernst of kortswijl?

Toch is hetgeen het opschrift zegt werkelijk onlangs verricht in het laboratorium van de firma W. C. HERAEUS te Hanau, waar de proefnemer, de Heidelbergsche hoogleeraar FR. KRAFFT, bijgestaan door de doctoren R. KÜCH en E. HAAGN, alle vereischte hulpmiddelen vond en gelegenheid om die zoo noodig onder den arbeid te wijzigen. En tot de bedoelde metalen behoorden niet alleen cadmium en zink, waarvan de fabriekmatige bereiding op distillatie berust, hoewel niet in retorten van glas maar van vuurvasten leem, maar zelfs moeilijk smeltbare en nog moeilijker te verdampen metalen, zooals koper en goud.

Het glas — men zal het reeds vermoed hebben — is evenwel niet het gewone; het bestaat slechts uit één bestanddeel daarvan: het kwarts of kiezelzuur. Door het ontbreken van kalk, kali, natron, die voor de bereiding van gewoon glas aan het kwarts worden toegevoegd, kan het, alvorens week te worden, een ongeveer 800° hoogere temperatuur verdragen en is het bovendien tegen de sterkste temperatuurswisselingen bestand.¹ Hierom en wegens zijn weerstandsvermogen tegen vele chemische agentia, kan vaatwerk uit kwartsglas der chemie nog onschatbare diensten bewijzen, vooral in gevallen waarin platina onbruikbaar is of wegens zijn ondoorschijnendheid minder aangenaam.

KRAFFT bediende zich voor zijn proeven van kwartsglasbuizen,

¹ Een kwarts-kroes, fel witgloeiend gemaakt in de knalglasvlam, verdraagt ingieten van koud water, zonder schade te lijden. — Zulke, thans nog vrij dure, kroezen worden geleverd door HERAEUS te Hanau en door SIEBERT en KUHN te Kassel.

meermalen rechthoekig gebogen en van tweederlei dikte. Die met dunne wanden konden bij herhaling veilig tot 1200° , die met dikke tot 1400° verhit worden. De lucht werd in de buizen tot zulk een lagen druk gebracht als noodig is voor het maken van kathodenlicht. Bij die verdunning en de genoemde hittegraden werden de wanden der buizen niet door de daarin verdampende metalen aangetast. De buizen werden hermetisch gesloten door geslepen plaatjes van kwartsglas, waarbij als kleefmiddel een mengsel van 2 dln. witte was en 1 dl. wolvet dienst deed.

De tot verwarming dienende elektrische oven bestaat in hoofdzaak uit een porseleinen cilinder, waar om in dier voege zeer dun platina-blik gewonden is, dat tusschen de afzonderlijke windingen ruimten blijven, ter breedte van eenige millimeter. Van boven en onder sluitbaar met mica-plaatjes, ten einde de luchtcirculatie te beletten, is de cilinder in verticalen stand verschuifbaar opgesteld in een stevig rek. Al naar de te nemen proeven wordt hij opgetrokken of neergelaten, zóó dat hij de kwartsglasbuis omhult. Een gemakkelijk regelbare elektrische stroom, die men door de platinaspiraal leidt, brengt de hitte voort, die zoo snel aan porselein en diens inhoud wordt afgegeven, dat weinige minuten voldoende zijn om de buis van kamertemperatuur tot aan 1400° toe op elke verlangde temperatuur te brengen. Men kan die zoo lang constant houden als men wil: de meting geschiedt door thermo-elementen.

Het bovenstaande geeft eenigermate een denkbeeld van de vernuftige inrichting dezer proeven, die schitterend toelichten tot welke volkomenheid de chemische experimenteerkunst in den laatsten tijd gekomen is. Voor nadere bijzonderheden, die in een populair tijdschrift als dit misplaatst zouden zijn, zij naar de uitvoerige verhandeling van KRAFFT in de *Berichte* verwezen (p. 1690—1754 van den loopenden jaargang). Alleen zij nog aangestipt dat de buizen, in weerwil dat de verschillen in temperatuur van naburige plaatsen (het boven- of het onderstuk stak buiten den cilinder uit in de koude lucht) 1000° en meer bedroeg, herhaalde keeren dienst konden doen. Natuurlijk moesten zij telkens zorgvuldig gereinigd worden wat, behalve met water en alcohol, met zoutzuur, salpeterzuur én zelfs koningswater geschieden kon. Kwarts wordt daardoor niet aangetast. Aanraking met gloeiende metaaldampen deerde, gelijk reeds gezegd is, niet, doch oxydatie daarvan — bijgevolg luchttoetrede — moest vermeden worden, daar het kiezeldioxyde in de hitte zich

met metaaloxiden verbindt. Ook met alkaliën en gesmolten zouten mag het bij hoge temperaturen niet in aanraking komen.

Een eerste reeks proeven had tot doel om ongeveer de temperaturen te leeren kennen, die men telkens aan de lucht in den cilinder geven moest, teneinde in het daarin gedompelde buis-toestel verschillende elementen tot verdampen en koken te brengen. KRAFFT noemt dit eigenaardig de badtemperaturen. De proeven werden genomen met kleine hoeveelheden (1—5 gram) van de volgende 10 elementen: selenium, tellurium, cadmium, zink, antimonium, bismuth, lood, zilver, koper en goud, die fijn verdeeld in het kortste been van de omgekeerd U-vormige buis kwamen. Deze werd dan snel leeggepompt tot daarin het groene kathoden-licht verscheen en vervolgens de cilinderoven er over gestulpt. Zodoende kon zich in het bovengekromde deel der buis geen sublimaat vormen, maar eerst in het benedeneind van het langste been, dat buiten den oven uitstekend door de lucht werd afgekoeld.

Van de uitkomsten dezer proeven zij 't volgende vermeld.

Zink en cadmium bleken, gelijk te verwachten was, in het luchtledig gemakkelijk distilleerbaar. Bij een badtemperatuur van 430° , en zelfs reeds van 300° , sublimeerde het zonder smelting, merkbaar aan een ring die in het lange, afdalende been ontstond. Waarschijnlijk zal dit ook nog wel bij lagere temperaturen gebeuren, wat niet onderzocht werd. In een tweede proef, waarin de badtemperatuur 640° was, smolt het zink en kwam in regelmatig koken, waarbij onder het distilleeren de getande randen gezien werden, aan grootere droppels in den spheroidaalstaat eigen. In korten tijd kon aldus 5 gram geheel gedistilleerd worden, onder achterlating van een zeer kleine ijzerhoudende rest. Met een grooter toestel van kwartsglas zou men op deze wijze het zink, zelfs bij kilo's tegelijk, kunnen distilleeren. Het cadmium vertoonde geheel dezelfde verschijnselen bij nog lagere warmtegraden, daar het bij een badtemperatuur van 322° reeds smolt en tusschen 448° en 474° onder regelmatig koken snel overging.

Dat alles was in het doorzichtige kwartsglas gemakkelijk zichtbaar, vooral met behulp van een spiegeltje, dat schuins onder den oven werd geplaatst.

Selenium distilleerde snel bij een badtemperatuur van 380° ; tellurium sublimeerde langzaam bij 430° , smolt in iets hoogere hitte en kwam flink in de kook bij 550° C.

Met het minder vluchtig lood werd de proef genomen in een buis met dikkeren wand. Het sublimeerde duidelijk bij 800° en toen de temperatuur hooger werd opgevoerd, kwam het gesmolten metaal bij 1100° in stormachtige beweging en distilleerde bij 1180° in korten tijd over. Ook dit element zal men dus in kwartsglas, bij groote hoeveelheden tegelijk, best kunnen distilleeren.

Veel minder vluchtig is het tin. Bij een ovenhitte van 1100° toonde het nog geen spoor van verdamping. Wel was het bij die hitte gesmolten en kwamen er groote bellen in, die bij het bersten fijne tindroppels tegen den glaswand slingerden. Doch van een beslag in de langere buis was geen sprake.

Daarentegen was antimonium niet moeilijk te sublimeeren. Bij 605° was het beslag nog gering, doch overvloedig bij 670° en tusschen 775° en 780° kon het snel gedistilleerd worden. Eveneens lukte dit, schoon bij hoogere hitte, met bismuth, dat eerst bij 540° een beslag gaf, bij 930° in fijne droppels gezien werd en bij ruim 1000° onder hevig koken overging.

Het zilver toonde sporen van verdamping toen het begon te smelten, 't geen in de dikwandige buis bij 970° gezien werd. Een duidelijke spiegel werd waargenomen, toen 1090° bereikt was. Evenwel kon zelfs bij 1229° , toen de proef werd gestaakt, nog niet van een eigenlijke distillatie gesproken worden. De proef werd herhaald met 9,2 gram door electrolyse bereid zilver. Hiervan ging, hoofdzakelijk in de laatste 11 minuten, bij temperaturen van 1315° — 1340° , 7 pct. over. Mitsdien zou in ongeveer twee uur de geheele hoeveelheid vervluchtigd zijn, zoodat men mag aannemen, dat bij 1400° — een hittegraad met den toestel nog te bereiken — ook het zilver vlot te verkoken is.

Minder vluchtig dan het zilver is het koper, waarvan het eerste zwakke beslag in het lange been der buis bij 1090° werd waargenomen, nadat bij 1080° de smelt-temperatuur overschreden was. De proef werd voortgezet tot 1316° . Er was toen wel is waar een spiegel verkregen, die, onder de loupe bezien, uit zeer kleine droppels bleek te bestaan, maar deze was merkbaar zwakker dan van zilver, onder dezelfde omstandigheden verkregen. Om in 't luchtledig koper te verkoken zou men, volgens KRAFFT, een toestel moeten maken waarin 1500° — 1600° te bereiken is, wat nog wel uitvoerbaar schijnt.

Nog moeilijker dan koper verdampt goud. Voor de proef werd 0,7 gram gouddraad genomen. Bij 1180° werd het dun vloeibaar en

de verhitting voortgezet tot 1375°. In het lange been der dikwandige kwartsglasbuis had men toen geheel onderaan een zwakken zilver-spiegel, die in verdund salpeterzuur gemakkelijk oploste, daarboven een strook van 5—6 m.M. zonder eenig beslag en daarop volgde dan een goudspiegel. Deze, in koningswater opgenomen, gaf na bijvoeging van ijzervitriool 1,6 milligram aan goud. Dit laatste is dus zelfs in het luchtledig moeilijk vluchtig en zou men voor een werkelijke distillatie toestellen moeten hebben, die veroorloven tot ongeveer 1800° te gaan.

Toch kan, gelijk uit het bovenstaande blijkt, reeds nu een handige proefnemer aan een auditorium de vluchtigheid van het goud laten zien en tegelijkertijd het daarin nooit ontbrekende zilver, dat zich als vluchtiger 't eerste afzet.

In ronde cijfers uitgedrukt, is derhalve het éénwaardige zilver in vacuo distilleerbaar bij 1400°, het tweewaardige koper bij 1600°, en het driewaardige goud bij 1800°.

De tweede reeks proeven had tot doel voor het luchtledig nauwkeurig de kookpunten van metalen vaststellen, voorzover dat met de beschrevene hulpmiddelen mogelijk was. De daarvoor gebezigde kwartsglasbuis is, ter hoogte van 0,24 M., nagenoeg rechthoekig omgebogen, zoodat de dampen uit dit bijna horizontale en gedurende de proef niet verwarmde stuk terug moeten vloeien. In het gesloten, iets verwijld benedeneind is zijdelings een nauw en van onderen gesloten kwartsglas-buisje ingesmolten, waarin een thermoelement plaats vindt, dat de temperatuur nabij het kokende metaal moet aanwijzen. Die „binnen“-temperatuur is, naar men begrijpt, gedurende de proefnemingen steeds lager dan de bad-temperatuur, aangezien buis en inhoud deze van de lucht in den porceleinen cilinder moeten overnemen. Groot vooral wordt het verschil natuurlijk terwijl het metaal smelt, waardoor de binnentemperatuur op dezelfde hoogte staan blijft en dan later, als het gesmolten metaal kookt. Ook in deze proeven wordt de cilinder verticaal verschuifbaar opgesteld, maar — andersom als in de eerste reeks — wordt de opening nu van onderen door een micaplaat gesloten en de kookbuis er boven in vasten stand opgehangen. Door den cilinder min of meerder ver op te trekken, wordt de buis van onderen naar boven over een korter af langer stuk verhit en kon men zodoende gedurende het koken de metaaldampen tot kleinere of grootere hoogten doen opklimmen. Deze hoogten („Steighöhen”) werden ge-

meten en tegelijkertijd de daaraan beantwoordende kookpunten afgelezen. Dit geschiedde daarom, omdat, gelijk KRAFFT vroeger gevonden had (*Ber. d. D. Chem. Ges.* 1899, bladz. 1623), in het ver gedreven luchtledig van het kathodenlicht het kookpunt eener vloeistof afhangt van de hoogte der kolom boven haar door haar eigen damp gevormd. De invloed daarvan is grooter, naarmate het moleculairgewicht der stof hooger is.

Die afhankelijkheid wordt door KRAFFT daaruit verklaard, dat een vloeistof ook in een zeer ver gedreven luchtledig toch in waarheid nog niet in een volledig vacuum kookt, maar onder den druk van haar eigen verzadigden damp. En aangezien in de nabijheid van het absoluut luchtledig de geringste drukvermeerdering het kookpunt sterk verhoogt, moet dit zeer merkbaar worden, wanneer men de dampzuil boven de ziedende vloeistof door uitwendige verhitting der kookbuis gelegenheid geeft, al hooger en hooger op te klimmen.

De eerste proeven, ter bepaling van kookpunten in vacuo met wisselende damphoogten, werden genomen met cadmium, waarvan 22 gram in de buis kwam. Er werden drie bepalingen verricht, die hoofdzakelijk tot doel hadden om zich te overtuigen, dat terwijl men de badtemperaturen snel deed rijzen, de kookpunten niettemin maar weinig klommen. Iets moest dit laatste toch het geval zijn. Want ook in den tijd dat de oven zijn stand behoudt ten opzichte van de buis, zullen in deze laatste de dampen toch al hooger en hooger opklimmen, als de toenemende badtemperatuur een steeds snellere verkoking teweeg brengt.

Zooals KRAFFT nu in een graphische teekening doet zien, klommen de badtemperaturen in de eerste proef, (elke proef duurde 12 minuten) bij een gemiddelde damphoogte van 6 c.M. van 462°—540°, terwijl de kookpunten slechts van 425°—450° toenamen. Gedurende de tweede bepaling, waarbij de cilinderoven zooveel hooger opgewonden was, dat de dampen het nu tot 9 à 10 c.M. hoogte konden brengen, rees de badtemperatuur van 490°—582° en de kookpunten van 435°—470°. Eindelijk in de derde bepaling, bij een damphoogte van 13—14 c.M., klom de badtemp. van 485°—590° en de kookpunten slechts van 430°—485°.

Ook van zink (20 gram, zoo zuiver als het in den handel komt) werden drie bepalingen gedaan, doch ditmaal de badtemperatuur, gedurende de 8—10 min. die elke proef duurde, geheel constant

gehouden, zoodat men de werkelijke kookpunten ziet, die aan de verschillende hoogten der dampzuilen beantwoorden:

	Badtemperatuur.	Hoogte der metaaldampen.	Temp. van het kokende zink.
I	714°	± 60 m.M.	545°
II	714°	" 100 "	553°
III	714°	" 135 "	560°

Met 28 gram van het minder vluchtige bismuth werden geheel op dezelfde wijze proeven genomen, bij de nagenoeg gelijkblijvende hitte van 1100°:

	Badtemperatuur.	Hoogte der metaaldampen.	Temp. van het kokend bismuth.
I	1102° (gedur. 7 min.)	± 60 m.M.	993°—995°
	1106° (" 5 ")		
II	1098° (" 4 ")	" 90 "	1013°—1015°
	1102° (" 8 ")		
III	1098° (" 12 ")	" 135 "	1045°

Een eigenaardig gezicht leverde de verdichting van den onzichtbaren metaaldamp op tegen de wanden van de buis, even boven den ovenrand. Men zag ontelbare fel roodgloeiende druppels ontstaan, die tegen het glas bijeenfloeden. Die verdichting deed niet denken aan 't geen zij werkelijk was: het gevolg van bekoeling — veeleer scheen zij dat van sterke verhitting te zijn.

Van het antimonium werd het kookpunt minder hoog bevonden. Nadat (23 gram) het bij 625° gesmolten was, kwam het, bij één damphoogte van slechts weinige centimeters, in de kook bij 735°, terwijl de badtemperatuur 778—780° bedroeg.

Eindelijk werd nog een proef met lood verricht en wel met 27 gram uit den handel. Bij geringe hoogte der dampzuil en een badtemperatuur, die gedurende 5 min. op 1226° bleef, kookte het tusschen 1140°—1142°.

Toen daarop, door optrekken van den cilinder, de dampen 45 m.M. hooger konden oprijzen en de badtemperatuur weer op 1225° gebracht was, kookte het lood, 10 min. lang, op 1172—1173° en dus een dertig graad hooger.

't Geen KRAFFT in 1899 voor verzadigde koolwaterstoffen door nauwkeurige proeven gevonden had, met betrekking tot hare kookpunten in vacuo, die met de hoogten harer dampen rezen, is dus door deze merkwaardige proeven ook van toepassing gevonden op metalen.