

Kalkstickstoff der deutschen Landwirtschaft, welche schon jetzt 500 000 t Chilesalpeter und 150 000 t schwefelsaures Ammonium verbraucht, einen sehr willkommenen Zuschuß für ihre, noch keineswegs ausreichende Versorgung mit Stickstoffdüngemitteln bieten würde. Es ist vielmehr mit aller Bestimmtheit zu erwarten, daß, nachdem mit der ersten Versuchsanlage, welche für billigere Lieferung von Kraft und für Herstellung von Stickstoffdüngemitteln geschaffen ist, günstige Erfolge erzielt sind, sobald das Großkapital der Sache sich energisch zuwenden wird. Wenn in dieser Beziehung auch das Gebiet zwischen Ems und Weser infolge seiner günstigen geographischen Lage und infolge billiger Beschaffung von Kalk aus den Brüchen bei Rheine als besonders geeignet für die Entwicklung einer mächtigen und leistungsfähigen Industrie hervortritt, so werden aus den dort gewonnenen Erfahrungen mit der Zeit auch die anderen großen Moorgebiete Deutschlands Nutzen ziehen und durch entsprechende Verwertung des in ihnen seit Jahrtausenden brachliegenden Kapitals von Energie zu dauernder Vermehrung des Nationalwohlstandes beitragen.

Infolge der raschen Entwicklung unserer industriellen und sozialen Verhältnisse ist die deutsche Landwirtschaft mehr als die jeden anderen Landes auf intensiven Betrieb hingewiesen. Um einen solchen jedoch, namentlich unter den wenig günstigen Bedingungen, welche unser Klima bietet, durchzuführen, ist eine starke Zugabe stickstoffhaltiger Düngemittel neben und mit den Mineraldüngern, Phosphorsäure und Kali, absolut erforderlich. Für den stetig zunehmenden Bedarf an Stickstoffdüngemitteln genügt aber weder unsere eigene Produktion an Ammoniumsalzen, die im vorigen Jahre nur 135 000 t betrug, noch die Einfuhr von Ammoniumsulfat und Chilesalpeter, welche im Durchschnitt der letzten Jahre 540 000 t im Werte von rund 100 Millionen M erreichte.

Anstatt für solche und weiter anwachsende Kapitalbeträge dem Auslande tributpflichtig zu sein, wird Deutschland einen großen Teil derselben der eigenen elektrochemischen Produktion von Stickstoffdüngern überweisen können, und dadurch nicht allein den Kreis der Konsumenten landwirtschaftlicher Produkte vergrößern, sondern auch in weite, bisher öde und trostlose Moorgebiete eine blühende und ertragreiche Industrie und Landwirtschaft bringen!

Charlottenburg, im November 1903.

Dr. Adolph Frank,  
Chemiker und Zivilingenieur.

## Über einige Kohlenstoff- und Siliciummetalle und eine allgemein verwendbare Methode zur Kohlenstoffbestimmung in Metallen.

VON WALTHER HEMPEL.

(Eingeg. d. 7. I. 1904.)

Im Jahre 1892 hat mein damaliger Assistent Paul Rucktäschel eine Dissertation ausgearbeitet, mit welcher er in Rostock promovierte. Die von Rucktäschel gefundenen Tatsachen haben bis jetzt in den einschlagenden fachlichen Lehrbüchern keinerlei Berücksichtigung gefunden, sie bilden eine schöne Ergänzung der allbekannten Arbeiten von Moissan und wurden ausgeführt zu einer Zeit, wo dessen Publikationen noch nicht erschienen waren.

### Versuche zur Darstellung von Kohlenstoff-Metallverbindungen.

Mannigfache Versuche, welche angestellt wurden, die höchsten Kohlungsstufen der Metalle herzustellen, lehrten, daß es schwierig ist, dieselben mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln des Laboratoriums zu erhalten. Es wurde deshalb von dem Metall ausgegangen, dessen Legierungen mit Kohlenstoff am genauesten bekannt sind. Da uns die Technik im manganhaltigen Roheisen, im sogenannten Spiegeleisen, ein Produkt liefert, dessen Kohlenstoffgehalt bis etwa 5% steigt, so lag zunächst die Aufgabe vor, die Bedingungen festzustellen, unter denen eine Kohlenstoff-Eisenlegierung mit diesem Kohlenstoffgehalte im Laboratoriumsversuch hergestellt werden kann. Bei den angestellten Versuchen lag die Idee zugrunde, die betreffende Legierung durch Zusammenschmelzen von Metall und Kohlenstoff im elementaren Zustande darzustellen.

Zur Gewinnung von feinverteiltem Eisen wurde Eisenchlorid mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und durch Glühen in Oxyd übergeführt. Die Reduktion des letzteren geschah im Rosettiegel mit Wasserstoff bei heller Rotglut, um die Bildung von pyrophorischem Eisen zu vermeiden. Die Legierungsversuche erfolgten nun derart, daß das pulverförmige reduzierte Eisen immig mit ausgeglühtem, käuflichem Kienruß gemischt wurde, welcher bei der Veraschung im Platintiegel nur einen Rückstand von 0,5% hinterließ. Für das spätere Zusammenschmelzen erwies es sich als vorteilhaft, die Mischung auf ein kleineres Volumen zusammenzupressen. Sehr geeignet hierzu ist die Preßform, welche zur Herstellung der Kohlezylinder bei der kalorimetrischen Unter-

suchung der Brennmaterialien benutzt wird. Braucht man die Vorsicht, daß man die Wände der Preßform vor dem Einfüllen der Mischung mit einem öligen Kohlenwasserstoffe, z. B. mit einem flüssigen Paraffin, einfettet, so erhält man mit dem Druck einer gewöhnlichen Handpresse Zylinder von beträchtlicher Festigkeit und metallglänzender Oberfläche.

Die Schmelzversuche konnten nicht in den käuflichen Graphittiegeln vorgenommen werden, da von den Metallen nicht unbedeutende Mengen aus dem Tiegelmateriel gelöst werden. Zahlreiche Versuche, Tiegel aus möglichst reinem Kohlenstoff herzustellen, führten zu folgender Vorschrift für die Anfertigung von Kohletiegeln: Man mischt 450 g Stärkemehl mit 100 g käuflichem Farinzucker und verkocht das Gemenge bei Abschluß der Luft im hessischen Tiegel. Die erhaltene Kohle wird fein pulverisiert und mit 100 g Ruß und 250 g Farinzucker gemengt. Man trocknet nun einige Stunden bei 100° und stampft die entstandene pulverförmige Masse fest in einen eisernen Tiegel ein, und zwar so, daß der Tiegel bis zum Deckel angefüllt ist. Letzterer wird mit Draht auf dem Tiegel befestigt. Erhitzt man nun den Tiegel schnell auf Rotglut so lange, bis keine Dämpfe mehr entweichen, so erhält man nach dem Erkalten ein festes Stück, aus welchem sich leicht ein Tiegel bohren läßt. Das Tiegelmateriel hinterließ beim Veraschen im Platintiegel nur 2% Rückstand.

Die zu schmelzenden Mischungen wurden in solche Kohletiegel eingefüllt und mit einer Schicht Ruß bedeckt. Die Erhitzung der Tiegel geschah in einem mit Gebläse versehenen Koksofen. Die Kohletiegel wurden in größere Graphittiegel eingesetzt, deren Hohlräume mit Holzkohlenpulver gefüllt war.

#### Versuche mit Eisen.

Versuch 1. 15 g reduziertes Eisen wurden mit 2 g Ruß gemischt, die Mischung zusammengepreßt und 40 Minuten lang im Koksofen auf Eisenschmelzhitze erhitzt. Es resultierten zahlreiche kleine Metallkugeln von außerordentlicher Härte und Sprödigkeit. Die Bruchfläche hatte das Aussehen des luckigen Weißeisens.

Zur Kohlenstoffbestimmung wurde bei diesem und den folgenden Versuchen die Lösung mit Kupferchlorid-Chlorammonium vorgenommen und der Rückstand mit Chromsäure nach Ullgren verbrannt.

Analyse. Gelöst: 1,2525 g  
 Gefunden CO<sub>2</sub>: 0,0842 g  
 Folglich: 1,84% C.

Versuch 2. Das Eisen wurde in demselben Verhältnis mit Kohlenstoff gemischt, wie bei Versuch 1, die Erhitzung aber während 1½ Stunde vorgenommen. Das Produkt war ähnlich dem vorigen.

Analyse. Gelöst: 1,0180 g  
 Gefunden CO<sub>2</sub>: 0,0885 g  
 Folglich: 2,37% C.

Versuch 3. Dieselbe Mischung wie bei den vorigen Versuchen wurde 4 Stunden lang unter Anwendung des Gebläses geschmolzen. Das erhaltene Metall hatte im Bruche das Aussehen des sogenannten halbierten Eisens, d. h. es waren in der Grundmasse von Weißisen dunklere Partien von ausgeschiedenem Graphit zu bemerken.

Analyse. Gelöst: 0,9175 g  
 Gefunden CO<sub>2</sub>: 0,1015 g  
 Folglich: 3,02% C.

Diese Versuche lehren, daß bis zu vierstündigem Erhitzen von Eisen mit überschüssigem Kohlenstoff auf eine den Schmelzpunkt des Schmiedeeisens nicht beträchtlich übersteigende Temperatur noch keine Kohlenstoffeisenlegierung von dem bekannten Höchstgehalt an Kohlenstoff erhalten wird.

Die nächsten Versuche beziehen sich auf die Darstellung des manganhaltigen Roheisens.

Versuch 4. 15 g reduziertes Eisen wurden mit 1,55 g MnO (entsprechend 8% Mn) und 3 g Ruß gemischt, zusammengepreßt und 1 Stunde lang im Gebläseofen auf Weißglut erhitzt. Es resultierte eine äußerst harte, spröde, im Bruche feinkörnige Metallkugel vom Aussehen des grauen Roheisens.

Analyse. Gelöst: 1,2475 g  
 Gefunden CO<sub>2</sub>: 0,1072 g  
 % C: 2,34%.

Versuch 5. 15 g Eisen wurden mit 1,8 g MnO und 2 g Ruß 3 Stunden lang im Gebläseofen erhitzt. Das erhaltene Produkt hatte ein dem vorigen ähnliches Aussehen.

Analyse. Gelöst: 0,8917 g  
 Gefunden CO<sub>2</sub>: 0,1025 g  
 % C: 3,13%.

Die Versuche lehren, daß zur Herstellung der kohlenstoffreichsten Eisenverbindungen entweder eine längere Zeitdauer oder eine höhere Temperatur nötig ist. Es wurde darum zur elektrischen Schmelzung übergegangen. Die ersten Versuche mißglückten, da das angewendete Metall verbrannte und in die nebenbei gebildete Schlacke ging. Schließlich wurde ein tadellos wirkender

Apparat in der Weise hergestellt, daß man in der Mitte eines ganz eben geschliffenen Glastellers eine starke Polkohle, wie sie für die gewöhnlichen elektrischen Lampen in Verwendung sind, anbrachte und auf diese einen kleinen Kohlentiegel aufsteckte. Eine zweite Polkohle wurde, leicht verschiebbar, in den Hals einer Glasglocke eingesetzt. Durch Verschiebung der Glasglocke auf dem Teller und der Polkohle am Halz der Glocke konnte ein elektrischer Flammenbogen mit Leichtigkeit beliebig im Innern des Tiegels reguliert werden. Zur Herstellung einer reduzierenden Atmosphäre wurde durch die Glocke ein schneller Strom von Stickstoff und Kohlenoxyd geleitet. Einen derartigen Gasstrom erhält man mit großer Leichtigkeit, indem man durch einen mit Holzkohle gefüllten, stark glühenden Tiegel einen Strom von Luft saugt und die so erhaltenen Gase nach dem elektrischen Ofen führt. Es zeigte sich, daß ein geringer Sauerstoffgehalt dieses Gases, wenn er nur 1—2% nicht überschreitet, ohne jeden Belang ist.

Versuch 6. 15 g reduziertes Eisen wurden gemischt mit 1,8 g MnO und 3 g Ruß, das Gemisch zusammengepreßt und zur Entfernung jeder Spur Feuchtigkeit stark ge-  
glüht. Nach ungefähr 2 Minuten langem Schmelzen im elektrischen Ofen hatte sich eine größere Metallkugel gebildet, welche im Bruche das Aussehen des Spiegeleisens zeigte.

Analyse. Gelöst: 1,4255 g  
CO<sub>2</sub>: 0,2096 g  
Folglich % C: 4,01%.

Versuch 7. 10 g Eisen wurden mit 1,3 g MnCO<sub>3</sub> und 1,2 g Ruß im Koksofen auf Weißglut erhitzt und die entstandenen kleinen Metallkugeln elektrisch zusammen-  
geschmolzen. Das Produkt war ein Spiegeleisen. Jedenfalls infolge der schnelleren Abkühlung war in der Randzone der Kohlenstoff zum Teil graphitisch ausgeschieden. Die Analyse des inneren Teiles ergab:

Gelöst: 1,7045 g  
Gefunden CO<sub>2</sub>: 0,3100 g  
% C: 4,96%.

Die Versuche 6 und 7 zeigen also, daß mit der vorhandenen Einrichtung die Möglichkeit gegeben ist, die kohlenstoffreichste Legierung des Eisens darzustellen.

#### Versuche mit Kobalt.

In der Literatur finden sich nur wenige Angaben über Kohlenstoff-Kobaltlegierungen. Nach Versuchen von Jungk<sup>1)</sup> bedingt die

Anwesenheit von Kobalt im Rohnickel, daß sich der gelöste Kohlenstoff beim Erkalten als Graphit ausscheidet. Die Graphitblättchen zeichnen sich nach ihm durch besondere Größe aus.

In Gmelin-Krauts Handbuch findet sich unter Kohlenstoff-Kobalt die Angabe von Thompson<sup>2)</sup>, wonach letzterer durch sechsständiges Glühen von 2 Teilen Kobaltoxyd mit 1 Teil Weinstein im verschlossenen, mit Kohle ausgefütterten Tiegel ein Metall von wismutähnlicher Farbe und außerordentlicher Härte und Sprödigkeit erhalten hat. Der Kohlenstoffgehalt des Metalles soll 4% betragen haben. Der Versuch wurde wiederholt, aber die Analyse des erhaltenen Produktes ergab ein anderes Resultat. Das Gemisch von Kobaltoxyd und Weinstein wurde in einem Kohlentiegel sechs Stunden lang auf helle Rotglut erhitzt. Es resultierte eine graue, bröcklige, zusammengesinterte Metallmasse, die an verschiedenen Stellen Messingfarbe zeigte. Wegen des ungleichförmigen Aussehens sah ich von einer Analyse ab. Um ein gleichförmiges Metallkorn zu erhalten, wurde nun das Produkt im Hempelschen Gasofen mit dem Gebläse 20 Minuten auf Schmelztemperatur des Kobalts erhitzt. Es resultierte ein äußerst hartes Metallkorn von grauer Farbe. Es war unmöglich, das Metall mit einem Stahlbohrer zu bohren, besaß demnach die Härte des blau angelassenen Stahls.

Analyse. Gelöst: 1,7092 g  
CO<sub>2</sub>: 0,0237 g  
% C: 0,44%.

Bei einem zweiten Versuch dauerte die Erhitzung des Gemisches von Oxyd und Weinstein auf Schmelztemperatur des Kobalts zwei Stunden lang. Das gewonnene Metallkorn hatte dieselben Eigenschaften.

Analyse. Gelöst: 2,8468 g  
CO<sub>2</sub>: 0,0638 g  
% C: 0,62%.

Daß bis jetzt noch keine exakten Kohlenstoffbestimmungen in den dem Eisen nahestehenden Elementen Kobalt und Nickel vorliegen, hat wohl seinen Hauptgrund darin, daß die meisten Methoden der Kohlenstoffbestimmung, welche beim Eisen zum Ziele führen, für Kobalt und Nickel nicht anwendbar sind. Die Methode von Berzelius, das Metall durch Kupferchlorid-Chlorammonium in Lösung zu bringen, führte nur sehr unvollkommen zum Ziele, da infolge des geringeren elektrischen Gegensatzes dieser Metalle zu Kupfer die Lösung nur äußerst langsam

<sup>1)</sup> Stölzel, Metallurgie (Bolleys Handbuch) II, 1544.

<sup>2)</sup> Chem. Centralbl. 1863, 956.

vor sich ging. Dieselbe war bei einem Versuche mit Kobalt noch nach 30 Stunden keine vollständige. Aus demselben Grunde ist die Lösung in Kupfervitriol nach Ullgren von vornherein als ausgeschlossen zu betrachten. Auch die Verflüchtigung der Metalle im Chlorstrome nach Wöhler kann wegen der Schwerflüchtigkeit der Chloride nicht in Frage kommen. Von den in Fresenius Handbuch empfohlenen Methoden zur Kohlenstoffbestimmung im Eisen erwies sich schließlich als einzig anwendbare die Methode der elektrischen Lösung von Weyl. Die Lösung wurde mit dem Strome eines Bunsenelements ausgeführt. Beide Elektroden waren durch eine Pergamentmembran getrennt. Die Anwendung der Methode in der von Weyl angegebenen Form setzt voraus, daß das zu untersuchende Metall in größeren Stücken vorhanden ist. Es darf nämlich die Berührungsstelle des Metalls mit dem Leitungsdrahte nicht in die Salzsäure tauchen, da sonst infolge der Ausscheidung des Kohlenstoffs der Strom bald unterbrochen würde. Zum Lösen von kleinen Metallkugeln erwies sich folgende Einrichtung zweckmäßig: Ein etwa 5 cm langes Stück Glasrohr wurde an dem einen Ende derart zusammengestaucht, daß sich ein flacher Teller bildete, welcher in der Mitte eine Öffnung zeigte. Dieser Teller diente zum Auflegen des zu lösenden Metallkorns. An der Seite war das Glasrohr unter einem rechten Winkel an einem Glasstab angeschmolzen, der etwa 2 cm von der Verbindungsstelle mit dem Glasrohre rechtwinklig gebogen war, und zwar parallel zum Glasrohre. Der Glasstab diente zum Befestigen der Einrichtung an ein Stativ mittels Klemmschrauben.

Sollte das Metall gelöst werden, so wurde es auf das tellerförmige Ende des Glasrohres gelegt und in das Becherglas mit verdünnter Salzsäure so eingestellt, daß nur etwa ein Drittel der Metallkugel von der Flüssigkeit benetzt wurde. Die Zuleitung des Stromes erfolgte nun durch einen starken Platindraht, welcher an ein Stativ mittels Klemmschraube derart befestigt war, daß er die Oberfläche der Metallkugel berührte und genügend viel Spannung besaß, daß beim Sinken der Kugel durch Ablösung der Strom nicht unterbrochen wurde. Der zurückbleibende Kohlenstoff wird am bequemsten durch Verbrennung mittels Chromsäure nach Ullgren bestimmt.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf Kobaltorten des Handels, und zwar ist der Vollständigkeit wegen eine Siliciumbestimmung mit beigefügt.

a) Reinstes Würfelskobalt von der Nickelaktiengesellschaft Fleitmann & Witte, Iserlohn.

	I.	II.	Si
Gelöst:	3,3390	3,8886	1,8027
CO <sub>2</sub> :	0,0725	0,0760	SiO <sub>2</sub> : 0,0122
% C:	0,59%	0,53%	Si: 0,32%

b) Ein amerikanisches Rohkobalt:

	I.	II.	Si
Gelöst:	7,3304 g	5,0120	0,9585
CO <sub>2</sub> :	0,2549 g	0,1800	SiO <sub>2</sub> : 0,0140
% C:	0,95%	0,97%	% Si: 0,68%

Beide untersuchten Metallstücke hatten etwa die Härte des Schmiedeeisens und zeigten im Bruche keinen ausgeschiedenen Graphit.

Die folgenden Versuche zur Darstellung von Kohlenstoff-Kobaltlegierungen erstrecken sich zuerst auf die Kohlenstoffaufnahme bei einer den Schmelzpunkt des Metalles nicht beträchtlich übersteigenden Temperatur und dann auf die Aufnahme bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens. Für sämtliche Versuche diente reduziertes Kobalt, erhalten durch Lösen von reinstem Würfelskobalt in Salpetersäure, Glühen des Nitrats und Reduktion des gebildeten Oxyds im Wasserstoffstrom.

Versuch 1. 10 g Kobalt mit 0,4 g Ruß gemischt gaben nach einstündigem Erhitzen auf Weißglut im Gasofen mit Gebläse ein graues, sprödes Metallkorn von der Härte des Stahles, welches im Bruche parallele Streifung zeigte.

Analyse.	Gelöst: 4,5645 g
	CO <sub>2</sub> : 0,3120 g
	% C: 1,87%.

Versuch 2. Dasselbe Gemisch wurde während 3 Stunden auf Kobaltschmelzhitze erhalten, die resultierende Metallkugel hatte dieselben Eigenschaften wie die bei Versuch 1 erhaltene.

Analyse.	Gelöst: 5,7010 g
	CO <sub>2</sub> : 0,3925 g
	% C: 1,88%.

Versuch 3. 10 g Kobalt mit 0,6 g Ruß 2 Stunden lang geschmolzen gaben eine rötlichgraue Metallkugel. Auf der Bruchfläche war keine Graphitausscheidung zu bemerken, wohl aber ein kristallinisches Gefüge, welches sich durch parallele Streifung zu erkennen gab, und zwar nach drei Richtungen, von denen die eine die beiden anderen senkrecht aufeinander stehenden unter einem Winkel von 45° schnitt.

Analyse.	Gelöst: 6,7680 g
	CO <sub>2</sub> : 0,6580 g
	% C: 2,65%.

Versuch 4. 10 g Kobalt mit 0,8 g Ruß 3 Stunden lang geschmolzen gaben ein ähnliches Produkt wie das beim vorigen Versuch erhaltene. Die Parallelstruktur ist auch an der Oberfläche der Metallkugel zu bemerken.

Analyse. Gelöst: 4,0508 g  
CO<sub>2</sub>: 0,4122 g  
% C: 2,80%.

Die eben beschriebenen Versuchsergebnisse zeigen große Ähnlichkeit mit den beim Eisen beobachteten Tatsachen. Bei einer die Schmelztemperatur des Kobalts wenig übersteigenden Hitze entstehen wie beim Eisen Legierungen bis zu etwa 3% Kohlenstoffgehalt.

Die folgenden Versuche der elektrischen Schmelzung zeigen ein abweichendes Resultat:

Versuch 5. 10 g Kobalt mit 1 g Ruß gemischt wurden zum Zylinder gepreßt und etwa 2 Minuten elektrisch geschmolzen. Es resultierte eine dunkelgraue Metallkugel von geringer Härte. Beim Bearbeiten mit dem Hammer zeigte sie in hohem Grade die Neigung, in dünne Lamellen zu spalten. Beim Lösen blieb der Kohlenstoff in äußerst dünnen, glänzend schwarzen Graphitblättchen zurück.

Analyse. Die elektrische Lösung erwies sich wegen der häufigen Unterbrechung des Stromes unzweckmäßig, weshalb die Lösung im Druckrohr vorgenommen wurde.

Gelöst: 0,9986 g  
CO<sub>2</sub>: 0,2370 g  
% C: 6,47%.

Versuch 6. 10 g Kobalt wurden mit 2 g Ruß geschmolzen. Es resultierten viele kleine Metallkugeln, welche wegen des überschüssigen Kohlenstoffs nicht zusammenschmelzen konnten. Durch Abblasen von demselben befreit, ließen sie sich durch nochmaliges Schmelzen zur Metallkugel vereinigen. Dieselbe hatte das Aussehen und die Eigenschaften wie das bei Versuch 5 erhaltene Produkt.

Analyse. Gelöst: 1,2335 g  
CO<sub>2</sub>: 0,3824 g  
% C: 8,45%.

Ein kohlenstoffreicheres Produkt konnte unter keinen Umständen erreicht werden, da die Mischung von Kobalt mit 20% Ruß auch bei längerem Erhitzen immer nur äußerst kleine Metallkugeln lieferte, welche durch den überschüssigen Kohlenstoff am Zusammenschmelzen gehindert wurden.

#### Versuche mit Nickel.

Die Angaben über Kohlenstoffnickel sind in der Literatur zahlreicher, als es beim Kobalt der Fall ist. In Gmelin-Krauts

Handbuch findet sich die Angabe von Berthier und Erdmann, wonach Kohlenstoffnickel bei der Reduktion des Nickeloxyduls mit Kohle entsteht. Ferner nimmt Nickel nach Döbereiner beim Schmelzen auf Kohle vor dem Knallgasgebläse Kohlenstoff auf und wird dadurch spröde.

Nickelgraphit nennen Roß und Irving<sup>3)</sup> das Produkt, welches sie bei der Reduktion von Nickeloxyd mit Kohle erhalten haben.

Unbestimmt ist die Angabe über ein Kohlenstoffnickel, welches sich beim Glühen des Cyannickels bilden soll. Da es sehr wahrscheinlich war, daß die Cyanverbindungen beim Glühen die höchste Kohlungsstufe des betreffenden Metalls geben würden, so wurde zunächst dieser Versuch wiederholt. Ich stellte mir Cyannickel dar durch Lösen von Nickeloxydhydrat in verdünnter Essigsäure und Fällen der Lösung mit Cyanwasserstoffsäure. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen getrocknet und im Tiegel langsam unter Luftabschluß erhitzt. Unter schwachem Verpuffen trat hierbei Zersetzung ein, und es resultierte ein schwarzes, äußerst feines Pulver. Aus dieser Masse konnte durch starkes Erhitzen unter keinen Umständen ein Metallkorn erhalten werden, trotzdem der überschüssige Kohlenstoff abgeschlämmt und das rückständige Pulver mit Flußspat gemischt lange Zeit auf Schmelztemperatur des Nickels gehalten wurde. Wenn das Produkt nun eine Verbindung von Nickel mit Kohlenstoff darstellt, so ist dasselbe hienach jedenfalls nicht als Legierung zu bezeichnen, kommt also nicht in das Bereich unserer Untersuchung. Ebenso wenig kann der von Gautier und Hallopeau erwähnte Nickelkohlenstoff berücksichtigt werden, da auch dieser nicht den Charakter einer Legierung besitzt.

Von einer Wiederholung der Versuche, die zu den anderen eben erwähnten Nickelkohlenstofflegierungen führten, wurde abgesehen, da sie im wesentlichen mit den später anzustellenden Versuchen übereinstimmen, und da keine quantitativen Bestimmungen über den Kohlenstoffgehalt der betreffenden Legierungen vorliegen.

Was die Kohlenstoffbestimmung im Nickel anbelangt, so wurde schon erwähnt, daß von den beim Eisen gebräuchlichen Methoden nur die Methode der elektrischen Lösung nach Weyl anwendbar ist. In der Literatur finden sich nur in Stölzels Metallurgie, Bolleys Handbuch, einige Angaben über Kohlenstoffgehalte von Nickelsorten des Han-

<sup>3)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 128, 1111 bis 1113.

dels. Nirgends aber gibt es eine Angabe über die zur Kohlenstoffbestimmung angewandte Methode. Nach der oben angegebenen Methode wurden folgende Nickelsorten untersucht:

1. Reinstes Würfelnickel von der Nickelaktiengesellschaft Fleitmann & Witte, Iserlohn:

I.	II.	Si
Gelöst: 4,2624 g	4,9788 g	4,9788 g
CO <sub>2</sub> : 0,0784 g	0,0946 g	SiO <sub>2</sub> : 0,0160 g
C: 0,50 %	0,52 %	Si: 0,15 %.

2. Amerikanisches Rohnickel aus Philadelphia:

I.	II.	Si
Gelöst: 5,8866 g	6,5480 g	5,8866 g
CO <sub>2</sub> : 0,2717 g	0,3233 g	SiO <sub>2</sub> : 0,1060 g
C: 1,26 %	1,34 %	Si: 0,84 %.

Die Versuche zur Darstellung von Nickelkohlenstofflegierungen erstreckten sich wiederum zuerst auf die Kohlenstoffaufnahme des Metalls bei seiner Schmelztemperatur oder wenig höher und dann bei der Hitze des elektrischen Flammenbogens. Als Ausgangsmaterial diente das oben untersuchte reinstes Würfelnickel, welches durch Lösen in Salpetersäure, Glühen und Reduzieren im Wasserstoffstrom in Metallpulver übergeführt wurde.

Versuch 1. 10 g Nickel mit 0,5 g Ruß gemischt gaben nach zweistündigem Erhitzen im Koksofen eine große Anzahl kleiner Metallkugeln. Nach dem Abblasen des überschüssigen Kohlenstoffs konnte aus diesen durch Zusammenschmelzen ein größeres Metallstück erhalten werden. Die Farbe der Bruchfläche war graphitähnlich und völlig gleichmäßig. Das Metall war so weich und zähe, daß es mit dem Meißel ähnlich wie Blei zerschnitten werden konnte. Vielleicht dürfte das so erhaltene Metall dem von Ross und Irving mit Nickelgraphit bezeichneten Produkte entsprechen. Die Analyse wurde im Druckrohr vorgenommen.

Gelöst: 2,5986 g
CO <sub>2</sub> : 0,1630 g
C: 1,71 %

Versuch 2. 10 g Nickel mit 0,8 g Ruß 3 Stunden lang im Koksofen mit Gebläse auf höchste Weißglut erhitzt, lieferten wiederum zahlreiche kleine Metallkugeln, welche für sich zusammengeschmolzen eine Metallkugel gaben, die dem in Versuch 1 erhaltenen Produkte äußerlich völlig gleich sah.

Analyse. Gelöst: 4,7228 g
CO <sub>2</sub> : 0,3710 g
C: 2,14 %

Ein bemerkenswerter Unterschied zeigte sich zwischen den bis jetzt erhaltenen Kohlenstoffnickellegierungen und den Kohlenstoff-

kobaltlegierungen von annähernd demselben Kohlenstoffgehalt. Während bei Kobalt ein äußerst hartes Metall mit kristallinischer Struktur entstand, sind die Nickellegierungen sehr weich, ohne Kristallstruktur, ähnlich dem durch elektrische Schmelzung erhaltenen Kohlenstoffkobalt, und unterscheiden sich äußerlich nicht von dem in den folgenden Versuchen durch elektrische Schmelzung erhaltenen Kohlenstoffnickel.

Versuch 3. 20 g Nickel wurden mit 2,5 g Ruß zusammengepreßt und 10 Minuten lang im Flammenbogen erhitzt. Die erhaltene Metallkugel spaltete beim Zerschlagen in dünne Blätter, doch war es auch mit bewaffnetem Auge unmöglich, den graphitischen Kohlenstoff als solchen von dem Metalle zu unterscheiden.

Die Analyse im Druckrohr ergab:

Gelöst: 0,8310 g
CO <sub>2</sub> : 0,1400 g
C: 4,69 %

Versuch 4. 20 g Nickel mit 4 g Ruß gemischt ließen sich nur zu kleinen Metalltropfen schmelzen. Erst durch wiederholtes Abblasen des Kohlenstoffs und Schmelzen konnte hieraus ein größeres Metallkorn erhalten werden.

Analyse. Gelöst: 0,6120 g
CO <sub>2</sub> : 0,1404 g
C: 6,25 %

Aus den Versuchen geht hervor, daß das Nickel ebenfalls große Neigung besitzt, im geschmolzenen Zustande Kohlenstoff aufzunehmen. Während aber bei Eisen und Kobalt ein großer Teil des Kohlenstoffs in dem erkalteten Metalle im chemisch verbundenen Zustande verbleibt, ist der von Nickel gelöste Kohlenstoff fast nur als graphitischer Kohlenstoff vorhanden. Als die höchste Kohlenstoffstufe des Nickels muß die Legierung mit etwa 6,25 % Kohlenstoff angesehen werden.

(Schluß folgt.)

## Bestimmung von Kohlendioxyd neben Chlor besonders im elektrolytischen Chlor.

✓ Von Dr. Ing. MAX SCHLÖTTER.  
(Eingeg. d. 8. I. 1904.)

Unter diesem Titel gibt C. Offerhaus<sup>1)</sup> einen Auszug aus seiner Dissertation und führt darin zur Bestimmung dieser in einem Gemisch nebeneinander vorhandenen Gase drei Methoden an, die im wesentlichen auf Absorption des Chlors und des Kohlendioxyds in Natriumhydroxydlösung beruhen. Dabei

<sup>1)</sup> Diese Z. 16, 1033, (1903).