

krankheiten und Schutzmitteln gegen Conception und sexuelle Infektionen. Wenn auch die Behörden auf diesem Gebiete verschiedentlich eingegriffen haben, so wird zweifellos doch noch viel Unheil im Volke angerichtet und das Volksvermögen durch gewissenlose Ausbeuter und Ausbeuterinnen schwer geschädigt. Bekanntlich besteht ja auch die Absicht, gegen die vorhandenen Mißstände mit gesetzgeberischen Maßnahmen einzuschreiten, doch ist das Vertrauen auf wirkliche Erfolge in eingeweihten Kreisen recht gering.

Es wäre auch an der Zeit, gegen die überhandnehmende Anpreisung von Schwindelmitteln vorzugehen, die sich in den Tageszeitungen in letzter Zeit mehr und mehr breit machen. In geschickter Weise finden sich dort an passender Stelle Rezepte für Hausmittel, deren Bestandteile „in jeder Apotheke“ zu haben sind. In Wirklichkeit handelt es sich aber um mit großer Reklame vertriebene Geheimmittel meist ausländischer Gesellschaften. Hierher gehört insbesondere die „To Kalon Manufacturing Co.“ Einige Präparate mögen hier kurz erwähnt werden. *Livola de composée* ist z. B. eine parfümierte Salicylsäurelösung für Haarwasser, die mit Bay-Rum und Menthol gemischt werden soll; *Fleurs d'O xoin* ein gefärbtes Rosenwasser mit Borax, Zinkoxyd und Glycerin; *Extrakt Petalias* eine Parfümlösung; *Parinolvach* eine Zinksalbe; *Boranium „beeren“* (!) sind phenolphthaleinhaltige Fruchtbonbons; *Salrado Compound* ist eine Mischung aus Mineralsalzen und vegetabilischen Abführmitteln; *dreifach konzentrierter Ansy* ist eine alkoholisch-wässrige Kreosot-Menthollösung. Daß alle diese Mittelchen zu unverhältnismäßig hohen Preisen verkauft werden, ergibt sich bei Berücksichtigung der enormen Reklame von selbst.

Der Navahoasphalt.

Von Dr. TH. ROSENTHAL, Merseburg.¹⁾

(Eingeg. 15./5. 1914.)

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung der einzelnen rohen Erdöle sind außerordentlich verschieden; es gibt kaum zwei Arten, die sich einander völlig gleichen. Dies ist auch erklärlich, wenn man bedenkt, daß einmal auch das Urmaterial, aus dem die Erdöle entstanden sind, niemals das gleiche gewesen sein kann, und zweitens doch sicher auch die Prozesse, die nachträglich auf das Erdöl eingewirkt haben, überall andere gewesen sind. Auch die bei der Bildung unmittelbar beteiligten Faktoren, wie Wärme, Druck, Dauer des Prozesses, Art des Gesteinsmaterials und der Katalysatoren haben zweifellos in verschiedener Weise eingewirkt und eine Differenzierung der Produkte herbeigeführt.

Ähnliche Verhältnisse können wir ja auch bei geologisch gleichartigen und auch sonst einander ganz ähnlichen Steinkohlen beobachten, von denen die einen bei der Destillation benzol- und phenolreiche, wieder andere hingegen naphthalin- und anthracenreiche Teere liefern.

Aber auch das geologische Alter der Erdöllagerstätten prägt sich häufig im chemischen Charakter der Öle aus; denn alle Bitumen sind steten Metamorphosen unterworfen. Das zeigt sich besonders, wenn das Erdöl von seiner ursprünglichen Lagerstätte in höhere Regionen wandert oder gar an die Erdoberfläche tritt. Die Veränderung, die es unter diesen Umständen erleidet, ist je nach der Zusammensetzung des Erdöls mehr oder minder tiefgreifend; sie besteht nicht nur in einer Verdampfung der leichter flüchtigen, also in einer Konzentration der höher siedenden Anteile, sondern vielfach auch in einer chemischen Veränderung seiner Komponenten durch Oxydation und Polymerisation. Die Methanole mit paraffinischer Basis scheiden, falls sie hochschmelzende Paraffine enthalten, letztere als

Ozokerit aus, die asphaltischen Naphthenole mit ihrem wechselnden Gehalte an ungesättigten, leichter zersetzlichen Verbindungen werden dickflüssig und gehen zunächst in einen bergteerartigen Zustand (Maltha) über. Dann aber erhärten sie immer mehr und mehr, und schließlich werden sie zu Asphalt.

Man kann diesen Vorgang noch heute in der Natur beobachten, und zwar besonders auffällig auf der Insel Trinidad, wo nach einem Berichte von A. Sommer (Eng. Record, New York, 1. Juli 1911) in einer Tiefe von 200–300 m große Mengen von Gas und regelmäßig fließendes Öl erbohrt wurden. Das Öl besitzt ein sehr hohes spezifisches Gewicht (0,9595–0,9840), ist sehr viscos und geht beim Stehen allmählich in einen derart zähflüssigen Zustand über, daß es selbst bei der dortigen Tropenhitze nur schwierig in Rohrleitungen fortgeleitet werden kann. Durch Destillation lassen sich trotzdem aus dem zähen Rohöl etwa 15% eines leichten, benzinartigen Öls vom spezifischen Gew. 0,7545 gewinnen, während das spezifische Gewicht des Asphaltückstandes bis auf 1,000 steigt. Das Rohöl von Trinidad ist danach als ein Bergteer zu betrachten, in dem eine nicht unbeträchtliche Menge leichter, flüssiger Kohlenwasserstoffe paraffinischer Natur enthalten ist, während höher siedende Öle gänzlich fehlen, und es kann keinem Zweifel unterliegen, daß dieser Bergteer das Ausgangsmaterial des Trinidadseasphalts bildet.

Daß alle Bitumen selbst in verhältnismäßig kurzer Zeit eine Veränderung erleiden, wenn sie den Einflüssen der atmosphärischen Luft ausgesetzt sind, ist eine wohlbekannte Tatsache. Sie verlieren dabei einmal allmählich die leichter siedenden Anteile durch Verdunstung, ändern aber auch ihre molekulare Struktur durch fortgesetzte Oxydation und Polymerisation. Versuche von Hubbard und C. S. Reeve haben ergeben, daß gefluxter Bermudezasphalt schon nach 6 Monaten merklich an Gewicht verliert, während Petrolasphalte eine Gewichtszunahme aufweisen, die auf Oxydation zurückzuführen ist, mit der dann zugleich eine Erhärtung und eine Vermehrung der in Leichtbenzin unlöslichen Anteile organischer Natur verbunden sind.

Die Reihe der natürlichen flüssigen und festen Bitumen weist vom dünnflüssigen Erdöl bis zum harten Asphalt, ja bis zum spröden Asphaltit, keine Lücke auf. Alle Flüssigkeits-, Zähigkeits-, Festigkeits- und Härtegrade sind innerhalb der gegebenen Grenzen vertreten. Nach der Definition von Clifford Richardson ist Asphalt ein festes Bitumen, das unter 100° schmilzt und aus einer Mischung von gesättigten und ungesättigten polycyclischen Kohlenwasserstoffen und ihren Schwefel- und Stickstoffderivaten besteht, wovon der größere Teil (65–75%) in jenen Asphalten, die zur Pflasterung verwendet werden, in leichter Petroleumnaphtha löslich ist, während der darin unlösliche organische Teil sich sowohl in kaltem Tetrachlorkohlenstoff als auch in Schwefelkohlenstoff zum allergrößten Teile löst, aber nicht ohne Zersetzung schmelzbar ist. Die Zerlegung in die Komponenten führt Richardson folgendermaßen aus:

Durch siebenstündiges Erhitzen auf 180° werden die bis zu dieser Temperatur flüchtigen Bestandteile, welche Richardson „Petrolene“ nennt, ausgetrieben. Die Extraktion des Rückstands mit Petrolnaphtha von 88° (spez. Gew. 0,6442; von 25–70° etwa 90% übergehend), bzw. 62° Bé (spez. Gew. 0,7290) gibt die zweite Fraktion, die als „Malthene“ bezeichnet wird. Es folgt die Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff bei Lufttemperatur, aus der die dritte Gruppe der „Asphaltenene“ resultiert. In den meisten Fällen ist hiermit die Extraktion erschöpft; in manchen Asphalten findet sich jedoch noch ein geringer Teil Bitumen, das nicht an kaltem Tetrachlorkohlenstoff, wohl aber in Schwefelkohlenstoff von Lufttemperatur löslich ist, und das Richardson mit der Bezeichnung „Carbene“ belegt. Die in allen diesen Lösungsmitteln unlösliche organische Substanz wird als „Nichtbitumen“ betrachtet.

Nach diesen Ausführungen erscheint es erklärlich, daß die von Natur festen Asphalte keineswegs immer gerade die für einen gewissen Zweck, z. B. als Straßenbaustoffe.

¹⁾ Mitteilung aus dem Speziallaboratorium für die Untersuchung von Kohlen, Teeren, Mineralölen, Pechen, Asphalten, Bitumen aller Art von Dr. Th. Rosenthal, beedigtem Handelschemiker in Merseburg.

oder als Schutzmittel gegen Feuchtigkeit, geeignetsten Materialien sind. Der Oxydations- und Polymerisationsprozeß, der sich durch eine Vermehrung der spröden und harten Asphalte kund gibt, kann ja leicht so weit vorgeschritten sein, daß gewisse Eigenschaften, die für den bestimmten Verwendungszweck notwendig sind, mehr oder weniger zurücktreten oder ganz verschwunden sind. Diese Eigenschaften, so namentlich die Duktilität, lassen sich dann auch durch Zusatz der beliebigen Fluxmittel durchaus nicht immer zurückgewinnen, trotzdem es natürlich leicht gelingt, den Asphalt dadurch auf eine bestimmte Konsistenz zu bringen. Aber selbst wenn es auch möglich ist, durch Zusatz von geeigneten Fluxmitteln zu einem Asphalt von niedriger Duktilität ein solchen von höherer herzustellen, so dürfte ein solches Produkt doch noch keineswegs auf die gleiche Stufe mit einem Asphalt zu stellen sein, der schon von Natur aus eine gleich hohe Duktilität besessen hat und derart behandelt worden ist, daß sie ihm noch unverändert innewohnt. In den mit duktilen Mineralschmierölen gefluxten Asphalten würde die Duktilität eine Eigenschaft des Fluxmittels sein und bleiben, aber niemals für den Asphalt charakteristisch sein. Wenn das Fluxmittel mehr und mehr verdunstet, so verschwindet auch die künstlich hervorgebrachte Duktilität; eine Verbesserung des Asphalts ist also in bezug auf die Qualität keineswegs erreicht worden, ebensowenig wie in quantitativer Beziehung, da das verdunstete Mineralöl doch einen unmittelbaren Verlust bedeutet, und man von vornherein um soviel weniger Bitumen in dem Mischprodukt hat, als Öl zugesetzt wurde.

Besser geeignet zum Fluxen als die Mineralschmieröle sind wohl die flüssigen Asphalte selbst, sofern sie asphaltischer Natur sind. Aber selbst in diesem Falle kann das gefluxte Produkt noch recht minderwertig bleiben, wenn der Oxydations- und Polymerisationsprozeß beim festen Asphalt schon zu weit vorgeschritten ist.

Auf alle Fälle bildet das Fluxen einen kaum zu billigen Notbehelf, durch den das vorhandene Übel nicht beseitigt wird, wohl aber neue hinzugetragen werden. Letzteres ist namentlich dann der Fall, wenn das Fluxmittel in zu großer Menge angewendet wird; denn dadurch wird, sobald der gefluxte Asphalt den Einflüssen der Atmosphären ausgesetzt wird, die Bildung von Emulsionen zwischen Öl und Wasser nur gar zu sehr begünstigt. Wie viele andere Praktiker, so beurteilt auch E. J. de Smedt, der Erfinder des weit verbreiteten Sheet-(Walz-)Asphalt-pflasters, das jetzt auch seinen Weg nach Deutschland gefunden hat, das Fluxen der Asphalte recht ungünstig. Er spricht sich dahin aus, daß ein vermehrter Zusatz von Residuümölen (Fluxölen) zum Asphalt unerwünscht und schädlich sei, da die Qualität des Asphalts im Verhältnis zum Ölzusatz leide.

Andererseits ist es klar, daß aus einem bergteerartigen oder selbst aus einem flüssigen asphaltischen Erdöl, dessen Asphalt sich gerade in dem richtigen Entwicklungsstadium befindet, ein vorzüglicher, ganz nach Belieben mehr oder weniger fester Asphalt gewonnen werden kann, der alle gewünschten Eigenschaften in hervorragendem Maße aufweist, sofern man nur die ihm noch anhaftenden leichter siedenden Öle durch einen richtig geleiteten, physikalischen Prozeß, nicht aber durch brutale chemische Eingriffe entfernt. Denn ein Bitumen, das durch zu hohe Destillations-temperaturen in seiner Konstitution geschädigt ist, dessen kompliziert zusammengesetzte Moleküle zu einfacheren abgebaut sind, kann nicht dadurch gewissermaßen rekonstruiert werden, daß man es durch Zusatz einiger Prozente flüssiger Mineralöle wieder dehnbar macht.

Unter den aus dicken Asphaltölen („liquid asphalt“) gewonnenen Naturasphalten nimmt seit einiger Zeit der Navahoasphalt eine hervorragende Stellung ein.

Sein Ausgangsmaterial ist das zähflüssige californische Rohöl, das sich durch reichen Asphaltgehalt bester Qualität auszeichnet. Dieses Erdöl wird in der Hauptsache im südlichen Californien durch Bohrungen gewonnen. In dem Zustande, in dem es aus der Erde gefördert wird, enthält es außer mehr oder weniger erheblichen Mengen Wasser und Schlamm auch noch eine gewisse Menge leichter sie-

dender Anteile, die in den modern eingerichteten Anlagen der Union Oil Company of California in San Francisco, eines der größten Mineralölwerke der Welt, durch vorsichtige Erhitzen auf nicht zu hohe Temperaturen entfernt werden, nachdem zuvor auch die verunreinigenden Beimengungen ausgeschieden worden sind. Bei dem Verdampfungs- oder Konzentrierungsprozeß wird auf strengste Einhaltung eines bestimmten Hitzegrades, dessen Höhe sich danach richtet, ob das Endprodukt härter oder weicher werden soll, geachtet. Selbstregistrierende Thermometer liefern Temperaturkurven, die kaum von der Kreisform abweichen. Die Temperatur wird so niedrig gehalten, daß auf keinen Fall eine Zersetzung des wertvollen Bitumens, das als alleiniges Produkt gewonnen wird, eintritt. Die leichter siedenden Anteile werden nicht gesondert aufgefangen, vielmehr direkt verbrannt. Ihre Gewinnung würde eine andere, an die gewöhnliche Petroleumdestillation sich anlehende Arbeitsmethode nötig machen, unter der jedoch die Qualität des Asphalts zu leiden hätte. Das gewonnene Produkt ist unmittelbar gebrauchsfertig; es ist nicht notwendig, irgend ein Fluxmittel zuzusetzen, das dem Asphalt andere, ihm wesensfremde Eigenschaften zubringen würde. Es kann deshalb auf keinen Fall mit den Rückständen der Erdöldestillieren verglichen werden, die, weil sie einer bei weitem höheren Temperatur ausgesetzt waren, nicht mehr die Asphaltstoffe, die ursprünglich in dem destillierten Erdöl enthalten waren, darstellen, sondern nur noch deren oft recht minderwertige Zersetzungsprodukte, „kurze“, „käsige“ Asphalte, deren eigentümliche Duktilität äußerst gering ist, die bei warmer Temperatur rasch erweichen und in der Kälte zu Pulver zerfallen, wenn sie nicht mit dünneren Ölen gefluxt werden.

Auch gegenüber der zum Teil noch recht primitiven Raffinationsverfahren, denen diejenigen Asphalte unterworfen werden, die schon von Natur aus fest sind, bedeutet das erwähnte Arbeitsverfahren einen großen Fortschritt.

Nun hat man wohl auch versucht, die teilweise zersetzten Rückstände der Petroleumdestillieren oder gar auch von Haus aus ungeeignete asphaltische oder paraffinische Rückstände durch Verschmelzen mit Schwefel oder durch Einblasen von Luft zu „verbessern“. Allerdings erhält man durch solche Verfahren ein dichtes, asphaltartiges Material von bestechendem Aussehen, das jedoch trotz seiner gummiartigen Beschaffenheit wenig dehnbar ist, leicht bricht und jedenfalls ein recht minderwertiges Material in bezug auf bindende, wasserabstoßende und sonstige gegen atmosphärische Einflüsse schützende Eigenschaften darstellt.

Der nach dem Verfahren der Union Oil Company of California gewonnene Asphalt ist von unübertroffen konstanter Qualität. Natürlich kann er, ganz nach Wunsch, härter oder weicher hergestellt werden; stets aber fällt das Produkt durchweg gleichmäßig aus, im Gegensatz zu dem als Blasenrückstand bei der Destillation des Erdöls gewonnenen Abfallprodukt, das einmal härter, einmal weicher ausfällt, und zu dessen Einstellung auf die gewünschte Konsistenz immer erst wieder das unerwünschte Fluxöl in stets wechselnden, von neuem zu bestimmenden Mengen zugesetzt werden muß. Beim Navahoasphalt findet ein Fluxen des fertigen Produkts, also ein Mischen mit Mineralschmierölen oder flüssigen Erdölrückständen, das, wie schon bemerkt, zu mancherlei Unzuträglichkeiten führt, ganz abgesehen davon, daß es dem Asphalt einen Fremdkörper einverleiben und den wahren Charakter des Bitumens verschleiern wurde, nicht statt, ein Umstand, durch den in erster Linie die geringe Flüchtigkeit des technischen Asphalts bedingt wird.

Nach oft wiederholten Feststellungen von Dow und Smith in New York gibt der weiche Navahoasphalt (Navaho-Medium), dessen Penetration bei 25° auf der Dowmaschine 50 beträgt, nachstehende Analysenwerte:

Spez. Gew. bei 25°	über 1,000
Bitumen in 64° Bé-Naphtha (Benzin vom spez. Gew. 0,725) löslich	87,8%
Bitumen in Schwefelkohlenstoff löslich	mindestens 99,5%
Bitumen in Tetrachlorkohlenstoff löslich	mindestens 98,5%
Organisches Nichtbitumen	höchstens 0,3%
Asche	höchstens 0,2%

Schwefel	Spuren
Paraffin	nicht vorhanden
Verdampfungsverlust nach einstündigem Erhitzen auf 100°	0
nach 7stündigem Erhitzen auf 163°	0,1%
Duktilität bei 25°	bis 170 cm

Auf Grund dieser Analysenresultate und ihrer recht umfangreichen Erfahrungen erklären Dow und Smith, daß der Asphalt der Union Oil Company ein für Pflasterzwecke ungemein geeignetes Material darstellt. Sie haben sowohl in den Vereinigten Staaten von Nordamerika wie auch in zahlreichen großen Städten Großbritanniens Pflasterungen mit diesem Asphalt hergestellt, die jetzt schon über 10 Jahre im Gebrauche sind und sich sehr gut gehalten haben. Auch nach den Beschlüssen des von den bedeutendsten Städten Nordamerikas beschickten Kongresses, der im Februar 1910 in Chicago tagte und sich mit der Festsetzung von Normalien für Pflastermaterial beschäftigte, entspricht der Navahoasphalt allen jenen Bedingungen, die an ein erstklassiges Bitumen für Straßenbauzwecke zu stellen sind.

In bezug auf Reinheit, Duktilität, Bindekraft, Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärien und Ergiebigkeit bei der Verwendung als Pflastermaterial ist er den bekannten Asphalten von Trinidad und Cuba und selbst dem Bermudezasphalt überlegen. Nach den Feststellungen von Dow erreichte die Duktilität einiger bekannter Asphaltarten bei gleicher Konsistenz und gleicher Temperatur nachstehende Werte:

Californischer Asphalt (Navaho)	100 cm
Bermudezasphalt	52 „
Trinidadasphalt	37 „
Cubaasphalt	23 „
Texasasphalt	9 „

Dem Mexiko- und Texasasphalt, die übrigens nur als Abfallprodukte der Mineralöldestillieren in den Handel kommen, ist er wegen seines geringen Gehaltes an Paraffin Schwefel und fixem Kohlenstoff vorzuziehen.

In nachstehender Zahlentafel ist der Reingehalt an Bitumen des Navaho-, Bermudez- und Trinidadasphalts zusammengestellt:

	Bitumen	Asche	Organisches Nichtbitumen
Navahoasphalt	99,52%	0,17%	0,31%
Bermudezasphalt	93,88%	1,67%	4,45%
Trinidadasphalt	57,03%	36,49%	6,48%

Der Navahoasphalt eignet sich jedoch nicht nur in hervorragendem Maße zur Verwendung im Straßenbau, wobei man infolge seines hohen Gehalts an Reinbitumen mit dem gleichen Gewicht eine bei weitem größere Fläche bedecken kann als mit anderen Asphalten, sondern im gleichen Maße auch für die Zwecke der Dachpappenindustrie und der Isolierungstechnik; er wird ferner als Material für Lacke und für mancherlei Zwecke der chemischen und Elektrizitätsindustrie gern benutzt.

Ein nicht zu unterschätzender Vorteil bei der Verwendung von Navahoasphalt, der sich aus seinem hohen Gehalt an natürlichem Reinbitumen ergibt, ist der geringe Verbrauch an Feuerungsmaterial beim Aufschmelzen, sowie auch ferner der Umstand, daß sich keine Krusten in den Aufschmelzgefäßen bilden, deren Entfernung stets mit viel Mühe und Unkosten, sowie namentlich auch mit Zeitverlust verknüpft ist.

Im Jahre 1912 wurden in den Vereinigten Staaten von Nordamerika 228 000 tons californischen Asphalts verbraucht gegenüber 188 000 tons aller ausländischen Asphaltarten zusammen genommen. Vor 10 Jahren betrug die Gewinnung an californischem Asphalt nur 32 000 tons, ein Beweis, daß man seine vorzüglichen Eigenschaften immer mehr schätzen gelernt hat, und daß er immer ausgedehntere Verwendung findet. Zurzeit arbeiten 38 der größten amerikanischen Straßenbaugesellschaften, von denen einige in fast allen größeren Städten der Vereinigten Staaten Fabriken besitzen, mit californischem Asphalt. In 530 Straßen der Stadt New York ist dieses Material verwendet worden und selbst die Trinidad Paving Co. in Cleveland bestätigt, daß sie für ihre Straßenpflasterungen in einer ganzen Anzahl von

Städten mit bestem Erfolge californischen Asphalt neben Trinidadasphalt verwendet hat. Tatsächlich hat der Navahoasphalt alle Erwartungen in vollem Maße erfüllt, wie auch durch die Berichte zahlreicher Straßenbauexperten festgestellt ist.

Es ist danach wohl anzunehmen, daß sich sein Bitumen gerade in dem notwendigen jungen, frischen, lebendigen Zustande befindet, der für alle Verwendungszwecke, sei es für den Pflasterbau oder die Fabrikation von Dachpappe und Isoliermaterial durchaus nötig ist, wie das ja auch die Analysenzahlen erweisen.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß der Navahoasphalt auch in Deutschland siegreich vordringen wird, zumal man ja auch hier, wenigstens in letzter Zeit, gelernt hat, gutes brauchbares von minderwertigem Material zu unterscheiden. Die modernen Verkehrsmittel verlangen unerbittlich moderne Straßen, und Amerika kann uns auch in dieser Beziehung, wie in so vielen anderen, als Vorbild dienen.

Die amerikanischen Chemiker haben mit unermüdlichem Fleiße das schwierige Gebiet der Untersuchung von Bitumen für ihren praktischen Verwendungszweck bearbeitet und Methoden geschaffen, die die Beurteilung des Wertes der verschiedenen Bitumen gestatten. Sie haben die Begriffe der Penetration, der Duktilität und Bröcklichkeit aufgestellt und die Beziehungen klargestellt, die zwischen dem Gehalt eines Bitumens an Paraffin, Schwefel, Kohlenstoff und Wasserstoff einerseits und seinen Eigenschaften andererseits bestehen. Freilich ist noch lange nicht alles ergründet, und es bleibt immer noch recht viel zu tun übrig, so daß auch die deutschen Chemiker noch ein reiches Feld für ihre Betätigung vorfinden. [A. 99.]

Über die Absorption des Stickstoffs durch Calcium.

VON RICHARD BRANDT.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingeg. 12./5. 1914.)

Entgegen Angaben in der Literatur¹⁾ wurde gefunden, daß metallisches Calcium nicht nur in fein verteiltem Zustande, sondern auch in kompakter Form — etwa in Stücken von 3—5 g und noch größer — quantitativ verhältnismäßig schnell in Nitrid überzuführen ist, wenn man es bei 400 bis 500° in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt. In diesem Temperaturgebiet dringt der Stickstoff auch durch eine dicke Nitridschicht bis ins Innere des Metalls hinein. Beispielsweise absorbierte ein Stück Calcium von 2,1870 g 406,7 ccm Stickstoff (0°, 760 mm) = 23,1 Gew.-%. Die Formel Ca_3N_2 verlangt 23,3 Gew.-%. In einem anderen Falle nahm ein Stück Calcium von 3,6818 g an Stickstoff auf 0,8443 g, entsprechend 22,9 Gew.-%. Die gewonnenen Produkte enthielten danach 99,8 resp. 98,9% Calciumnitrid.

Bei der Überführung in Nitrid bleibt die durch das Metall gegebene äußere Form vollkommen erhalten und es entstehen an der Oberfläche keine Spalten und Risse. Die vollkommen in Nitrid übergeführten Stücke sind mit Meißel und Hammer leicht spaltbar und mittels Reibschale ohne große Mühe in ein kastanienbraunes Pulver überzuführen. Auf der Bruchfläche zeigen sie eine auffallend grobkristallinische Struktur. An den Rändern der Bruchfläche ist das Nitrid rostbraun, in der Mitte vorwiegend grauschwarz gefärbt.

Die Geschwindigkeit der Stickstoffabsorption durch Calcium ist in ihrer graduellen Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt worden. Es ergab sich, daß die Geschwindigkeit von Zimmertemperatur bis 300° praktisch gleich Null ist, von 300—650° mit einem Maximum bei etwa 440° sehr beträchtliche Werte besitzt, dann aber merkwürdigerweise von 650 bis etwa 800° wieder einen Nullwert annimmt, um oberhalb des Calciumschmelzpunktes (790—810°) von neuem zu beträchtlichen Werten anzusteigen.

Die hier in ihren Ergebnissen kurz skizzierten Untersuchungen werden erweitert und auf andere Metalle und auf Legierungen ausgedehnt.

¹⁾ Vgl. die Arbeiten von Dafert u. Miklauz: Wiener Monatshefte 30, 649 (1909); 34, 1685 (1913).