

1-

S A M M L U N G

**Chemischer und chemisch-technischer
Vorträge.**

Unter Mitwirkung von

Dr. P. Askenasy-Frankfurt a. M., Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. Benedict-Elberfeld, Direktor Dr. E. Besemfelder-Oschersleben, Dr. Bodländer-Clausthal, Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Dr. H. Bunzel-Griesheim a. M., Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Prof. Dr. Donath-Brünn, Direktor Dr. B. Fischer-Breslau, Prof. Dr. Gattermann-Heidelberg, Dr. Grünhut-Wiesbaden, Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Direktor Dr. A. Heintz-Saarau i. Schl., Hütteninspektor E. Jensch-Kunigundehütte bei Kattowitz O.-S., Chef-Chemiker Freih. v. Jüptner-Neuberg (Steiermark), Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Dr. Marekwald-Berlin, Dr. M. Mugdan-Marly le Grand (Schweiz), Dr. F. Oettel-Radebeul, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Dr. Rau-Aachen, Dr. Max Scholtz-Breslau, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. V. Steger-Hagen i. W., Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Vongerichten-Strassburg i. E., Dr. Wohl-Berlin, Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs., Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

*III. Band. * 4. Heft.*

Neuerungen

in der

Chemie des Kohlenstoffes

und

seiner anorganischen Verbindungen.

Von

ED. DONATH und K. POLLAK.

MIT 2 ABBILDUNGEN.

STUTT GART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1898.

III/10

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Sammlung
Chemischer und chemisch-technischer
Vorträge.

Erster Band. 1896.

- Heft 1: **Die Metallecarbide und ihre Verwendung** von Professor Dr. Felix B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
" 2: **Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten** von Dr. Victor Steger. Mit 15 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
" 3: **Die Entwicklung der elektrochemischen Industrie** von Dr. Felix Oettel. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
" 4: **Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente** von Dr. Martin Mugdan. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
" 5: **Die Terpene** von Dr. Max Scholtz. gr. 8. geh. M. 1.—
" 6: **Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden** von Hanns Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
" 7/8: **Die Abwässer der Fabriken** von Dr. Hans Benedict. Mit 14 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—
" 9/10: **Die Einführung der Reihefe in die Gärungsgewerbe** von Dr. L. Grünhut. Mit 8 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—
" 11/12: **Kohlenstoffformen im Eisen.** Von Hanns Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—

Zweiter Band. 1897.

- Heft 1: **Die Benzoltheorie.** Von Dr. Willy Marckwald. gr. 8. geh. M. 1.—
" 2: **Der künstliche Aufbau der Alkaloide.** Von Dr. Max Scholtz. gr. 8. geh. M. 1.—
" 3/5: **Die Chemie des Weines.** Von Dr. L. Grünhut. gr. 8. geh. M. 3.—
" 6/7: **Ueber Tautomerie.** Von Prof. Dr. W. Wislicenus. gr. 8. geh. M. 2.—
" 8/9: **Die Goldindustrie der südafrikanischen Republik.** Von Prof. Dr. Felix B. Ahrens. Mit 15 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—
" 10/11: **Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie.** Von Dr. S. Aisinman. Mit 31 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 2.—
" 12: **Die Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffen** von Hanns Freiherr von Jüptner. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

Dritter Band. 1898.

- Heft 1/3: **Die Beziehungen der Benzolderivate zu den Verbindungen der Fettreihe** von Dr. Friedrich Goose. gr. 8. geh. M. 3.—
" 4: **Neuerungen in der Chemie des Kohlenstoffes und seiner anorganischen Verbindungen** von Ed. Donath und K. Pollak. Mit 2 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben erschienen:

Die künstlichen Fiebermittel.

Für Chemiker, Apotheker und Aerzte.

Von

Dr. Hugo Bunzel.

1898. geh. M. 4.—

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000300654



III-307150

~~III 17599~~

Neuerungen in der Chemie des Kohlenstoffes und seiner anorganischen Verbindungen.

Von

Ed. Donath¹⁾ und K. Pollak.

Mit 2 Abbildungen.

Die synthetisch-organische Chemie, die in den letzten Jahrzehnten zu so hoher Entwicklung gelangt ist, hat noch immer viele sehr wichtige ihr zufallende Aufgaben zu lösen, und schon haben sich viele namhafte Forscher einem neuen Arbeitsgebiete, nämlich dem der physikalisch-theoretischen Chemie, zugewendet, welche sich immer mehr als selbständige Disziplin von der Experimentalchemie sondert.

Es ist daher begreiflich, dass die anorganische Chemie, wenn auch hier immer nicht wenige namhafte Männer thätig waren, doch von einer im Vergleiche zur organischen Chemie relativ kleineren Anzahl von Forschern gepflegt wurde. Dass jedoch auch dieses Arbeitsgebiet noch immer ein sehr fruchtbares und ergiebiges ist, haben gerade die letzten 10 Jahre gezeigt. Nicht nur sind neue Grundstoffe oder wenigstens derzeit als elementar geltende Formen der Materie entdeckt worden, und der eine davon aus einem Stoffe, dessen chemische Natur als vollständig sichergestellt gelten konnte, nicht nur sind zahlreiche Glieder verhältnismässig neuer Körperklassen dargestellt und

¹⁾ Vorliegender Vortrag war im wesentlichen bereits von mir abgefasst, als ich infolge einer längeren Erkrankung mich veranlasst sah, um das rechtzeitige und zugesagte Erscheinen desselben zu ermöglichen, Herrn K. Pollak zur Fertigstellung desselben insbesondere die auszugsweise Bearbeitung von in den Comptes rendus enthaltenen Moissanschen Arbeiten zu übertragen. Ed. Donath.

Akc. Nr. 3245/51

BPK-B-166/2018

III/10

studiert worden, sondern in der Chemie eines der bekanntesten und wichtigsten Grundstoffe, des Kohlenstoffs, sind zahlreiche neuere und auch für die Technik direkt oder indirekt wichtige Forschungen zu verzeichnen, so dass deren vorliegende zusammenfassende Darstellung vielleicht nicht unerwünscht ist.

Zwei grössere Abschnitte dieser neueren Chemie des Kohlenstoffs und seiner unorganischen Verbindungen sind bereits in dieser Sammlung von Vorträgen für sich monographisch behandelt worden. So „Die Metallcarbide“ von dem Herausgeber vorliegender Sammlung von Vorträgen Prof. Dr. Felix B. Ahrens und „Die Kohlenstoffformen des Eisens“ von Hans Freiherr Jüptner v. Johns Dorf, und trotzdem erübrigt noch die Erörterung einer reichen Anzahl von wichtigen Thatsachen.

Als die technisch wichtigste Neuerung kann wohl die Entdeckung von flüchtigen gasförmigen Verbindungen des Kohlenoxyds mit gewissen Schwermetallen, den Metallcarbonylen, bezeichnet werden. Zwar war ein festes Metallcarbonyl schon lange bekannt, nämlich das bei der Destillation des metallischen Kaliums aus verkohltem Weinstein beobachtete Kohlenoxydkalium, wahrscheinlich $C_6(OK)_6$, ein schwarzes Pulver, welches nach Einwirkung der Luft bekanntlich stark explosiv wird und deshalb gewisse Vorsichtsmassregeln bei der Destillation des Kaliums nötig macht. Allein diese Verbindung erfuhr keine weitere Beachtung. Die Entdeckung dieser neuen Gruppe von Carbonylverbindungen verdanken wir Ludwig Mond, Dr. C. Langer und Friedrich Quincke, und die weitere technische Anwendung den ersten beiden allein. Die Geschichte dieser Entdeckung, die speziell für den technischen Chemiker äusserst interessant ist, ist ausführlich entwickelt in einer Broschüre von Ludwig Mond¹⁾, betitelt „The history of my process of nickel extraction, reprinted from the Journal of the Society of Chemical Industry, 30. November 1895“.

Ludwig Mond, einer der hervorragendsten und bekanntesten Grossindustriellen der chemischen Richtung in England, dem ja auch die Wissenschaft selbst schon viele wichtige Entdeckungen verdankt, beschäftigte sich mit seinem Verfahren der Chlorgewinnung aus den Chlorammoniumlaugen der Ammoniakfabriken, welches bekanntlich

¹⁾ Für die freundliche Uebersendung dieser und anderer auf obigen Gegenstand bezügliche Publikationen in englischer Sprache sowie Proben von Reinnickel etc., sage ich Herrn Ludwig Mond und Herrn Dr. C. Langer an dieser Stelle meinen besten Dank. Donath.

darin besteht, den Salmiak durch Ausfrieren aus diesen Laugen zu gewinnen, denselben in von aussen geheizten Retorten zu verdampfen und in Dampfform dann durch Metalloxyde, Nickeloxydul, Magnesia etc. zu zerlegen.

Dabei wird Ammoniak frei, während das Metalloxyd sich in das korrespondierende Chlorid verwandelt, welches dann durch einen heissen Luftstrom unter Abgabe des Chlors zu dem betreffenden Oxyd regeneriert wird. Mond fand zunächst, dass sich das Nickel von allen Metallen am allerbesten zur Konstruktion von bei seinen Apparaten notwendigen Umsteuerungsventilen eignet, weil es von den Salmiakdämpfen am wenigsten leicht angegriffen wird, dass es sich aber nach einiger Zeit mit einer schwarzen kohligen Schichte überzieht. Bei Versuchen im Laboratoriumsbetriebe zeigte sich diese Erscheinung nicht. Die Ursache für die Bildung jener kohligen Schicht beim Grossbetrieb glaubte er darin zu finden, dass die in diesem Falle verwendeten Kalkofengase gewisse Mengen CO enthielten, während im Laboratorium reines CO₂ verwendet wurde. Bei dieser Gelegenheit entdeckte Mond die Eigenschaft des Nickels, Kohlenoxyd unter Abscheidung von Kohlenstoff in Kohlensäure überzuführen.

Mond und Langer nahmen nun reines, fein zerteiltes Nickel, hergestellt durch Reduktion von Nickeloxyd durch Wasserstoff bei 400° C.; dieses wurde in einem Glasrohre bei verschiedenen Temperaturen bis zu 400° erhitzt, während gleichzeitig ein Strom reinen Kohlenoxydgases durchgeleitet wurde. Nach mehrtägiger Einwirkung wurde das Rohr samt dem Inhalte abkühlen gelassen, ohne den Gasstrom zu unterbrechen. Um jedoch die Giftigkeit der austretenden CO unschädlich zu machen, wurde das austretende Gas angezündet, wobei sie zu ihrer Ueberraschung fanden, dass während der Abkühlung des Apparates die Flamme leuchtend war und um so leuchtender wurde, je mehr die Temperatur sich 100° näherte. Auf einer vorgehaltenen kalten Porzellanplatte bildete sich ein Metallbeslag, ähnlich dem beim Marschschenschen Apparat erhaltenen Arsenspiegel. Beim Erhitzen der Röhre unter gleichzeitigem Durchleiten von CO verschwand die Leuchtkraft der Flamme, während auf der Porzellanplatte der Spiegel zurückblieb. Diese ihnen unerklärliche Erscheinung führten sie auf Verunreinigungen des angewandten Nickels und Kohlenoxydes zurück. Bei einem neuen Versuch mit ganz reinen Substanzen fanden sie aber dieselben Resultate. Sie leiteten nun das erhaltene Gas durch Kupferchlorürlösung, um das überschüssige Kohlenoxyd zu absorbieren, und zersetzten das austretende Gas in einer erhitzten Röhre, wodurch sie

das Nickel vom Gase trennten, und in diesem Gasreste fanden sie eine Menge CO, welche in „Aequivalenten“ ausgedrückt, dem vierfachen des Aequivalentes von Nickel entsprach.

Es gelang ihnen schliesslich, die entsprechende gasförmige Verbindung durch Kühlung mit Schnee und Salz in flüssigem Zustande in beliebig grossen Mengen zu erhalten. Die so gewonnene flüssige Substanz war farblos und gab bei -25° C. nadelförmige Krystalle. Die Substanz ist in Alkohol, Petroleum und Chloroform löslich, wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen und kann ohne Zersetzung destilliert werden. Erst bei 150° C. zersetzt sie sich vollständig in ihre Bestandteile: Nickel und Kohlenoxyd.

Die flüssige Substanz ist sehr beweglich, hat ein hohes Lichtbrechungsvermögen, einen charakteristischen Geruch und ist in hohem Grade flüchtig. Sie siedet unter einem Druck von 751 mm bei einer Temperatur von 43° C. ohne Zersetzung und verdampft rapid bei gewöhnlicher Temperatur, insbesondere in einem Strom anderer Gase. Das spezifische Gewicht der flüssigen Verbindung ist bei 17° C. 1,3185. Ein Gemisch des Dampfes mit Luft explodiert heftig bei Annäherung einer Flamme. Sowohl die Flüssigkeit, als auch der Dampf sind sehr giftig. Subkutane Einspritzung der chloroformigen Lösung dieser Substanz, von Professor Kendrick bei verschiedenen Versuchstieren durchgeführt, ergaben einen raschen Abfall der Temperatur. Sorgfältige quantitative Analysen ergaben Resultate, welche sehr genau der Formel $\text{Ni}(\text{CO})_4$ entsprechen. Die Dampfdichte, nach der Viktor Meyerschen Methode bei 50° bestimmt, wurde zu 6,01 gefunden, während die Formel $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 5,89 verlangt.

Das Nickelkohlenoxyd ¹⁾ ist chemisch sehr inaktiv; es reagiert nur auf Substanzen, welche eine beträchtliche Affinität zum Nickel haben, wie die Halogene, der Schwefel, der Sauerstoff und oxydierende Substanzen, welche sich mit dem Nickel verbinden und Kohlenoxyd freigeben. Chlor und Brom im Ueberschuss angewendet, gehen auch mit dem Kohlenoxyd eine Verbindung ein. Schwefel im trockenen Zustande bildet ein Sulfid des Nickels, welches der Formel Ni_3S_3 entspricht, und in Schwefelkohlenstoff aufgelöst bildet es Sulfide von wechselnder Zusammensetzung. Selen wirkt ähnlich, aber sehr langsam. Tellur zeigt kaum eine Wirkung. Metalle (sogar Kalium) wirken darauf nicht ein.

¹⁾ Siehe L u n g e s Bericht über die kolumbische Weltausstellung in Chicago, Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, 37.

Alkalien und Säuren (sogar starke Salzsäure) bewirken keine Veränderung, ausser sie sind oxydierende Agentien, wie Salpetersäure und Königswasser. Mit Metallsalzen erzielt man keine Reaktion, wenn sie nicht oxydierende Eigenschaften haben, wie die Hypochlorite, welche ein höheres Nickeloxyd bilden, oder im stande sind, Schwefel abzugeben, wie die Hyposulfite und Bisulfite.

Mond und Langer haben vergeblich versucht, das Kohlenoxyd in dieser Verbindung durch andere zweiwertige Gruppen zu substituieren oder das Kohlenoxyd mittels dieser Verbindung in organische Substanzen einzuführen. Die Versuche in dieser Richtung haben eine sehr grosse Anzahl organischer Verbindungen umfasst, unter anderen die folgenden: Hydroxylaminhydrochlorid, Phenylhydrazinhydrochlorid, Dichloressigsäure, Tetrabromphenolbromid, Aethylenchlorid und Essigäther etc., aber in keinem Falle wurde ein Resultat erzielt.

Setzt man Nickelkohlenoxyd feuchter oder trockener Luft aus, so bildet sich sehr langsam eine flockige Substanz, welche ihre Farbe von Lichtgrün bis Dunkelgrün verändert. Diese Substanz löst sich in verdünnten Säuren unter Entwicklung von Kohlensäure vollständig auf; zahlreiche Analysen haben kein bestimmtes Verhältnis zwischen Ni und der entwickelten CO_2 ergeben. Wenn man sie bis zur dunklen Rotglut erhitzt, wird diese Substanz schwarz. Berthelot behauptet in einer der französischen Akademie der Wissenschaften vorgelegten Schrift, dass diese schwarze Farbe durch die Abscheidung von Kohlenstoff hervorgerufen werde, und schliesst daraus, dass die Verbindung von einer komplizierten Zusammensetzung sei und dass das Nickelkohlenoxyd, der Luft ausgesetzt, sich wie ein zusammengesetztes Radikal verhält, analog den organisch-metallischen Radikalen.

Berthelot beschreibt in derselben Abhandlung eine sehr schöne blaue Verbindung, welche er durch Behandeln des Nickelkohlenoxyds mit Stickoxyd erhielt. Da er aber keine Analyse dieser Substanz veröffentlichte, so lässt sich über die Beziehungen derselben zur Konstitution des Nickelkohlenoxyds nichts sagen.

Um jedoch über dieselbe Aufschluss zu erhalten, haben Mond und Prof. R. Nasini in Rom die physikalischen Eigenschaften dieser Flüssigkeit studiert, ganz besonders ihre Strahlenbrechung und -Zerstreuung. Die Einzelheiten dieser Untersuchung sind der *Academia dei Lincei* in Rom mitgeteilt und auch in dem „Journal für physikalische Chemie“ veröffentlicht worden.

In der eingangs angeführten Broschüre beschreibt Mond ebenfalls sehr ausführlich die Resultate seiner Untersuchungen über die

physikalischen Eigenschaften des Nickelkohlenoxydes, und es kann hier nur auf dieselbe hingewiesen werden.

L. Mond hat von der Entdeckung des Nickelkohlenoxydes als bald mehrere praktisch wichtige Anwendungen gemacht, so zuerst zur Gewinnung von Nickel aus oxydischen Erzen, in welchen dasselbe zuerst durch Behandlung mit reduzierenden Gasen bei 350° bis 400° in den metallischen Zustand überführt wird¹⁾.

Die Massen, welche das Nickel in fein verteiltem metallischen Zustande enthalten, werden bei einer unterhalb 150° liegenden Temperatur mit Kohlenoxyd behandelt, welches mit anderen Gasen gemengt sein kann, jedoch wenn möglich frei von Sauerstoff oder Halogenen ist.

Das Nickel verbindet sich hiebei mit dem Kohlenoxyd zu jener leicht flüchtigen Verbindung, Nickelkohlenoxyd, welche durch das im Ueberschuss angewendete Kohlenoxyd oder dessen Gemenge mit anderen Gasen leicht mitgeführt wird. Diese Verbindung wird bei allen unter 150° liegenden Temperaturen, selbst unter 0° , gebildet; es ist jedoch vorteilhaft, etwas über dem Siedepunkt derselben, bei etwa 50° , zu arbeiten. Bei dieser Behandlung werden die dem Nickel beigemengten Verunreinigungen, selbst das Kobalt nicht angegriffen und bleiben im Rückstande, während alles Nickel verflüchtigt wird. Die Behandlung mit Kohlenoxyd wird am besten in einem mit Rührwerk versehenen Apparat vorgenommen, um eine möglichst innige Berührung der Stoffe herbeizuführen. Das so erhaltene Gemenge, bestehend aus Nickelkohlenoxyddampf mit anderen Gasen, wird nun durch zweckmässig auf etwa 180° erhitzte Röhren oder Kammern geleitet, in welchen das Nickelkohlenoxyd wieder in seine Bestandteile Nickel- und Kohlenoxyd, zerlegt wird. Das Nickel wird hiebei in sehr reinem Zustande in zusammenhängenden, mehr oder minder an den Wandungen der Zersetzungsgefäße anhaftenden Massen mit warzenförmiger Oberfläche erhalten, während das Kohlenoxyd entweicht und wieder zur Behandlung frischen Materials dient. Nach einiger Zeit verlangsamt sich die Einwirkung des fein verteilten Nickels auf das Kohlenoxyd. Es wird daher die nickelhaltige Substanz von Zeit zu Zeit, wenn die Reaktion nachlässt, im Kohlenoxyd- oder Wasserstoffstrome auf 350° bis 400° erhitzt und erkalten gelassen. Dadurch wird seine Energie wieder hergestellt. Wenn es in gewissen Fällen

¹⁾ D.R.P. Nr. 57320. Nach Jahresb. d. chem. Technologie von Wagner-Fischer 1891, 210.

vorteilhafter ist, das Nickeloxyd nicht gleich nach der Darstellung zu zersetzen, so wird das Gemenge desselben mit anderen Gasen durch einen Kühlapparat geleitet, in welchem das Nickelkohlenoxyd zu einer Flüssigkeit verdichtet wird, welche leicht aufzubewahren ist. Das Nickel kann dann jederzeit aus der Flüssigkeit durch Erhitzen derselben bezw. durch Erhitzen ihres Dampfes abgeschieden werden.

Eine weitere Anwendung hat L. Mond¹⁾ von diesem flüchtigen Nickelcarbonyl zum Vernickeln verschiedener Gegenstände gemacht. Er²⁾ erhitzt die zu überziehenden Gegenstände und bringt dieselben dann mit den Dämpfen des Nickelcarbonyls, welche vorteilhaft mit anderen indifferenten Gasen verdünnt sind, in Berührung, oder er taucht, bestreicht oder bespritzt die zweckmässig erhitzten Gegenstände mit der flüssigen Verbindung, bezw. einer Lösung derselben in Benzol, Petroleum u. dergl. Die zu behandelnden Gegenstände haben reine Oberflächen oder sie werden vorher mit Graphit oder einem anderen geeigneten Material überzogen. Auf diese Weise können Gegenstände vernickelt oder es können Abdrücke derselben in Nickel, ähnlich denjenigen durch Galvanoplastik erzeugten, und dünne Nickelbleche und Röhren hergestellt werden.

Der für die Fabrikpraxis von Mond angewandte und in jüngster Zeit in der Zeitschrift für angewandte Chemie (1898, p. 41) angenommene Apparat (D.R.P. Nr. 95 417) zur Gewinnung von Nickel mittels Kohlenoxyd besteht aus zwei Teilen. Die abgerösteten und dadurch möglichst schwefelfrei und oxydisch gemachten Erze³⁾ werden im „Reducer“ durch Wasserstoff-, Generator- oder Wassergas in den metallischen Zustand übergeführt. Hierauf gelangen sie in den „Volatiliser“, in welchem sie bei einer Temperatur, die 80° nicht übersteigen darf, der Einwirkung des Kohlenoxydes ausgesetzt werden. Dieser Volatiliser besteht aus einem Eisencylinder, dessen verschiedene Abteilungen so eingerichtet sind, dass die Erze von den oberen nach den unteren Partien des Apparates durch ein Rührwerk fortbewegt werden, während das CO den Apparat in entgegengesetzter Richtung durchströmt. Das notwendige Kohlenoxyd erzeugt Mond aus Kohlensäure,

¹⁾ D.R.P. Nr. 57637. Nach Wagner-Fischer Jahrb. 1891, 211, sowie die oben angeführten Publikationen Monds.

²⁾ On Nickel Carbon Oxyde and its Application in Arts and Manufactures, by Ludwig Mond D.R.S. 1891.

³⁾ Die Zusammensetzung eines mir übersendeten so gerösteten Erzes entsprach nach den beigegebenen Mitteilungen 46,2% Nickel, 30,5% Kupfer, 0,76% Eisen und 1,9% Schwefel.

die er über glühenden Koks leitet. Die Kohlensäure gewinnt er durch Kochen einer Kaliumbicarbonatlösung, welche durch Einleiten von Rauchgasen einer Kesselfeuerung in eine Pottaschelösung erhalten wurde. Das nun mit Nickelcarbonyl beladene Kohlenoxyd leitet er durch eine Reihe von Rohren und Kammern, die bis auf 180° erhitzt werden, in welchen das Nickel, je nach der Stärke des Gasstromes, der Temperatur und der Menge des enthaltenen Nickelcarbonyl in mehr oder minder starken Schichten sich abscheidet.

Das CO, das nun den Apparat verlässt, wird wieder in den Volatiliser geleitet, wo es eine neue Menge Nickel verflüchtigt. Die im Volatiliser nach dieser Behandlung zurückbleibenden Erze werden nach entsprechenden Prozeduren wieder in gleicher Weise wie jetzt beschrieben behandelt. Die Reduktion des Nickeloxydes durch Generator- oder Wassergas beginnt bei etwa 300° . Bei 350° findet die Reduktion mit mässiger Schnelligkeit statt und wird das bei dieser Temperatur reduzierte Nickel vom Kohlenoxyd bei 50 bis 60° sehr leicht und fast vollständig aufgenommen. Bei 400 bis 450° reduziertes Nickel hingegen ist nicht mehr so fein verteilt, die Aufnahme desselben durch das Kohlenoxyd geschieht infolgedessen langsamer, da ein Teil des Nickels schon inaktiv geworden ist, so dass die Verflüchtigung nicht mehr vollständig stattfindet. Die Verflüchtigung des Nickels findet am schnellsten und vollkommensten bei 50 bis 60° statt. Wird diese Temperatur überschritten, so findet sofort eine partielle Zersetzung des anfänglich gebildeten Nickelkohlenoxyds statt; es erfolgt eine Abscheidung von metallischem Nickel, so dass die Verflüchtigung wiederum nur eine teilweise wird.

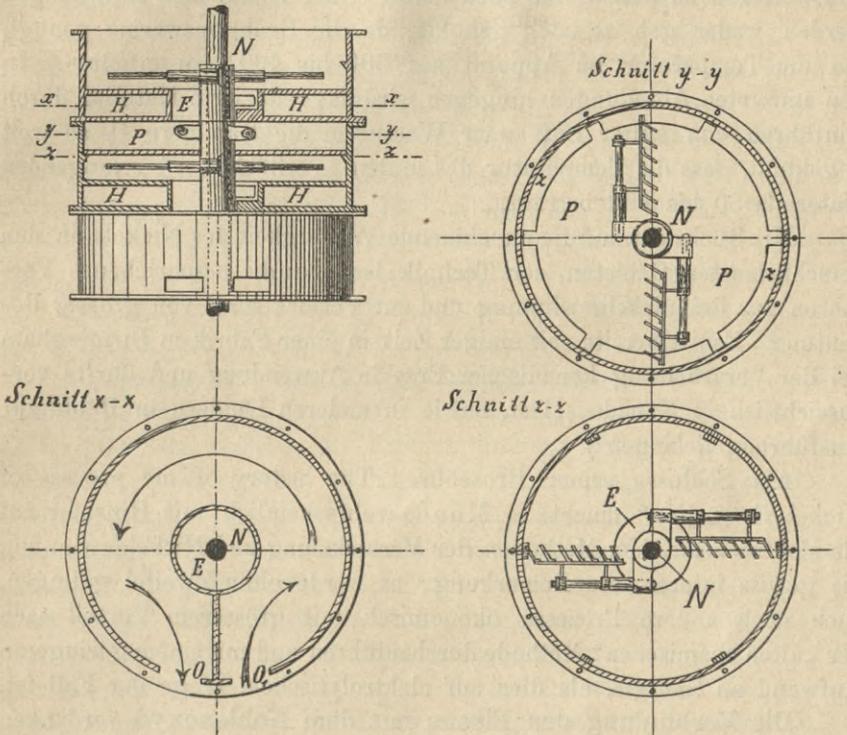
Der „Reduzierer“ muss so eingerichtet sein, dass in allen Teilen desselben die Temperatur des in Behandlung befindlichen Materials je nach Bedarf verändert und innegehalten werden kann. Um dies zu ermöglichen, wird der Reduzierer aus einzelnen kurzen Cylindern zusammengesetzt, deren jeder für sich allein von aussen erhitzt oder abgekühlt werden kann, um eine vollständige unabhängige Controle über die Temperatur des Materials in jedem einzelnen Cylinder desselben zu ermöglichen.

Das Erhitzen oder Abkühlen der einzelnen Cylinder oder Abteilungen findet (Fig. 1) im hohlen Boden H derselben statt. Der Hohlraum ist durch eine Scheidewand so geteilt, dass die Heizgase, die kalte Luft oder das Kühlwasser, welche durch die Oeffnung O_1 in den Hohlraum eintreten, nur in der Richtung des Pfeiles denselben durchstreichen und durch die Oeffnung O entweichen können. Die

Oeffnung O_1 eines jeden Cylinders ist durch eine Röhre, welche einen Schieber oder ein Ventil enthält, je nach Bedarf mit einer Heissluft-, Luft- oder Wasserleitung verbunden, während die Oeffnung O mit den entsprechenden Abzugskanälen oder Ableitungen in Verbindung steht. Die einzelnen Cylinders sind oben offen und werden so aufeinander gesetzt, dass der Boden des einen den Deckel des darunter befindlichen bildet.

Um eine gleichmässige Verteilung und ununterbrochene Fortbewegung des in Behandlung befindlichen Materials über die erhitzten

Fig. 1.



oder abgekühlten Böden der einzelnen Cylinders zu ermöglichen, bringt man im oberen Teil des Cylinders eine Platte P an, welche an die Triebwelle zwar anschliesst, deren freie Bewegung jedoch nicht hindert. Die Platte hat einen kleineren Durchmesser als der Cylinder, so dass ein Zwischenraum z frei bleibt, durch welchen das Material auf den Boden des Cylinders fallen kann. Die Triebwelle N trägt in jedem Cylinder zwei Rührer, welche das Material auf der Platte P von der

Mitte gegen den Umfang derselben und am Boden des Cylinders vom Umfang gegen die Mitte desselben schaffen, wo es durch die Oeffnung E, welche vom Heizraume H abgeschlossen ist, auf die im benachbarten unteren Cylinder befindliche Platte P fällt.

Die obersten zwei bis drei Abteilungen des Reduzierers dienen zum Erhitzen des nickeloxydhaltigen Materials auf die zur Einleitung der Reduktion nötige Temperatur (300°). In den nächstfolgenden Abteilungen findet die Reduktion statt, dabei wird viel Wärme frei, so dass die Zuführung der Heizgase in die Heizkammern hier allmählich verringert werden muss, um die Temperatur des Materials nicht über 400° steigen zu lassen; die noch weiter unten befindlichen Abteilungen werden weder geheizt noch gekühlt, da die Reaktionswärme genügt, um die Temperatur im Apparat auf 300 bis 400° zu erhalten. In den untersten Abteilungen hingegen wird das reduzierte Material durch Einführen von kalter Luft oder Wasser in die Kammern H so weit abgekühlt, dass die Temperatur des in den „Verflüchtiger“ gelangenden Materials 50 bis 60° beträgt.

Mit Rücksicht auf die zunehmende Wichtigkeit des Nickels in den verschiedensten Gebieten der Technik ist Mond's beschriebenes Verfahren zur Reinnickelgewinnung und zur Vernickelung von grosser Bedeutung. Es ist bereits seit einiger Zeit in einer Fabrik in Birmingham bei der Verarbeitung kanadischer Erze in Anwendung und dürfte voraussichtlich in Kanada selbst, sowie in anderen Ländern in Bälde zur Ausführung gelangen¹⁾.

Am Schlusse seiner Broschüre „The history of my process of Nickel Extraction“ macht L. Mond wahrscheinlich mit Hinsicht auf die elektrochemischen Methoden der Vernickelung und Nickelgewinnung die gewiss interessante Bemerkung, es werde ohne Zweifel gelingen, auch noch andere Prozesse ökonomisch mit grösserem Vorteil nach der „alten chemischen“ Methode durchzuführen und mit einem geringeren Aufwand an Energie, als dies auf elektrolytischem Wege der Fall ist.

Die Verbindung des Eisens mit dem Kohlenoxyd verdanken wir ebenfalls L. Mond, dessen Versuche anfangs nicht von Erfolg begleitet waren. Später jedoch gelang es ihm, eine analoge Eisen-carbonylverbindung zu erhalten.

Lässt man nach L. Mond und F. Quincke²⁾ fein verteiltes Eisen, welches durch Reduktion von Eisenoxalat im Wasserstoffstrom bei 400° nur wenig übersteigender Temperatur erhalten wurde, im

¹⁾ Wahrscheinlich ist dies derzeit schon der Fall. Donath.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, 2248 und Wagners Jahresb. 1891, 200.

Wasserstoff auf 80° erkalten, und leitet dann Kohlenoxyd darauf, so färbt das austretende Gas die Flamme eines Bunsenbrenners, in den man es einströmen lässt, fahlgelb. Diese Färbung bleibt auch bestehen, wenn das Gas bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Stunden aufbewahrt wird und beim Durchleiten des Gases durch eine erhitzte Glasröhre wird ein Eisenspiegel erhalten bei Temperaturen zwischen 200° und 350° , während sich bei höherer Temperatur schwarze Flocken bilden. Diese schwarzen Flocken enthalten neben dem Eisen 53 bis 79% Kohlenstoff. Auch aus den verschiedensten Eisenoxydpräparaten wurde die flüchtige Verbindung erhalten, wenn dieselben bei gleicher Temperatur, wie für Oxalat angegeben, mit Wasserstoff behandelt wurden; aber auch bei Anwendung aus Oxalat erhaltenen Eisens, welches bei weitem die besten Resultate gibt, ist die Menge des verflüchtigten Metalles sehr gering geblieben. Während einer 6 Wochen lang fortgesetzten Behandlung von 12 g fein verteiltem Eisen mit Kohlenoxyd konnten nur im ganzen 2 g verflüchtigt werden. Da die Einwirkung des Kohlenoxyds nach einiger Zeit nachlässt, so musste alle 5 bis 6 Stunden die Operation unterbrochen und im Wasserstoffstrom das Eisen 20 Minuten lang auf 400° erhitzt werden. Betrug der Kohlenoxydstrom stündlich 2,5 l, so enthielt das austretende Gas im höchsten Falle 0,01 g Eisen in dieser Zeit, was (da der flüchtigen Eisenverbindung eine dem $N(CO)_4$ analoge Zusammensetzung $Fe(CO)_4$ zukommt), weniger als 2 ccm, der Verbindung im Liter Gas entspricht. Leitet man Gas, welches die Eisenverbindung mit sich führt, in konzentrierte Schwefelsäure, so wird die Verbindung völlig absorbiert, aber die Lösung zersetzt sich rasch. Leitet man die Gase durch Benzol oder schwere Teer- oder Mineralöle, so wird die Verbindung teilweise absorbiert, aber alle Stoffe, welche versucht wurden, nehmen nur geringe Mengen auf. Diese Lösungen sind dunkelbraun gefärbt und zersetzen sich an der Luft unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. Nach den genannten Forschern sei es naheliegend, eine derartige Eisenkohlenoxydverbindung sowohl mit den Hohofenprozessen, als auch mit der Zementstahlbildung in Verbindung zu setzen. Es wäre immerhin möglich, dass diese Verbindung sich auch bei höheren Temperaturen bildet, aber sofort wieder zerstört wird und dadurch in verschiedener Weise chemisch wirkt.

Auch Berthéllot¹⁾ hat durch Einwirkung von Kohlenoxyd (am besten bei $45^{\circ} C.$) auf Eisen (erhalten durch Glühen des Oxalates

¹⁾ Compt. rend. 112, p. 1343.

und nachheriger Reduction mit Wasserstoff) dieses Eisencarbonyl erhalten, welches ein helleres Brennen des Kohlenoxydes veranlasst. Auf Porzellan, welches in die Flamme hineingehalten wurde, setzten sich Flecke von Eisenoxyd an, welche, in Salzsäure gelöst, die charakteristische Blutlaugensalzreaktion geben. Beim Durchleiten des Gases durch dünne, bis zur Rotglut erhitzte Röhren erhält man spiegelnde Abscheidungen von metallischem Eisen.

Auch nach Berthélot spielt das neu entdeckte Eisencarbonyl zweifellos eine Rolle bei verschiedenen metallurgischen Prozessen; die Grunersche Beobachtung der Kohlenstoffabscheidung und Kohlendioxydbildung bei Einwirkung von Kohlenoxyd auf fein verteiltes (schwammiges) Eisen könnte auf die vorübergehende Bildung und baldige Zersetzung des Eisencarbonyls zurückzuführen sein.

Das Vorkommen von Eisencarbonyl im Wassergas haben zuerst H. E. Roscoe und Fr. Scudder¹⁾ konstatiert. Sie beobachteten auf den Magnesiakämmen der Fahnehjembrenner Abscheidungen von Eisenoxyd²⁾, welche nach eingehender Untersuchung nur von einer flüchtigen Eisenverbindung herrühren konnten. Wassergas in Stahlcylindern auf 8 Atm. komprimiert, zeigte das Auftreten dieser Verbindung viel stärker. Es gelang ihnen auch mittels Kältemischungen eine kleine Quantität dieser flüchtigen Verbindung zu verflüssigen, welche mit Salzsäure und Ferrocyankalium eine tiefblaue Färbung gab.

Siegfried Stein³⁾ bemerkt hiezu, dass die betreffenden Erscheinungen von Eisenchlorid herrühren dürften. Kohlen und auch Kokes wären nämlich immer kochsalzhaltig und bei der Wassergasdarstellung setzt sich das Kochsalz mit dem Eisenoxyd der Brennstoffasche unter Bildung von flüchtigem Eisenchlorid um; die von Roscoe und Scudder beschriebene Reaktion der Berlinerblaubildung weise auch auf Eisenchlorid hin.

Abgesehen davon, dass auch ohne diese Annahme von S. Stein nach den von genannten Autoren beschriebenen Bedingungen Berlinerblaubildung möglich ist, ist es wohl doch etwas zu gewagt, auf Grund einer hypothetischen Annahme Beobachtungen eines Forschers wie Roscoe einfach als unrichtig hinzustellen.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, 3843.

²⁾ In Wilkowitz habe ich auf den Magnesiakämmen der Fahnehjembrenner ebenfalls häufig rostrote Abscheidungen beobachtet (Donath).

³⁾ Stahl und Eisen 1892, 492.

Auch im gewöhnlichen Leuchtgas soll nach Guntz¹⁾ Eisen-carbonyl enthalten sein. Es wurde zuerst beim Leuchtgas von Nancy beobachtet, dass bei anhaltendem Brennen von Gasflammen die Cylinder sich mit anfangs weissen, dann rosa und schliesslich rot gefärbten Flecken überzogen, welche sich als eisenoxydhaltig erwiesen. In der dortigen Gasanstalt wurden der gewöhnlichen Lamingschen Reinigungsmasse überschüssige Eisenspäne zugesetzt, aus welchen durch Einwirkung des im Leuchtgas stets enthaltenen Kohlenoxydes Eisen-carbonyl entstehen kann. Als in einer anderen Gasanstalt der Reinigungsmasse ebenfalls metallisches Eisen zugesetzt wurde, zeigten die Lampencylinder sofort auch die roten Flecke von Eisenoxyd.

In ausführlicher Weise hat jüngst Dr. H. Strache²⁾ über das Vorkommen von Eisencarbonyl im Wassergas berichtet. Nach ihm ist dasselbe und die dadurch bedingte Abscheidung von Eisenoxyd auf den Fahnehjelmischen Glühkörpern die Ursache, warum sie ihre Leuchtkraft in kurzer Zeit verlieren. Die Bildung des Eisenkohlenoxydes erfolgt hinter dem Reiniger durch Einwirkung des Kohlenoxydes auf das Material des eisernen Rohrnetzes und ist nach der Beobachtung von Ingenieur Dicke in Fürstenwalde bei Berlin im Sommer wegen der höheren Temperatur stärker als im Winter. Deshalb empfiehlt Strache verzinkte oder geteerte Rohre zu verwenden. Strache hat weiter einen Reinigungsapparat konstruiert, mittels dessen man unter Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Absorptionsmittel das Eisenkohlenoxyd vollständig aus dem Wassergas³⁾ entfernen kann. Darauf bezieht sich eine jüngst von Strache genommene Patent (D.R.P. 72816).

Das Gas wird entweder früher durch glühende Röhren geleitet, wobei sich das Eisenkohlenoxyd unter Abscheidung von Eisen zersetzt, oder es wird mit konzentrierter Säure gewaschen⁴⁾, welche ebenfalls das Eisenkohlenoxyd unter Bildung löslicher Eisenverbindungen zersetzt⁵⁾. Strache ist der Ansicht, dass durch die Entfernung des Eisenkohlenoxydes aus dem Wassergas die hauptsächlichsten Hinder-

¹⁾ Bull. Soc. Chem. 1892, 3. Serie 7, 281. Chem. Zeit. Repert. 1892, 194.

²⁾ Journ. f. Gasbeleuchtung etc. 1894, 41 und Verhandlungen der 33. Jahresversammlung deutscher Gasfachmänner etc., ebendasselbst p. 81.

³⁾ Eisenkohlenoxyd löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe auf, doch schon in mässiger verdünnter nicht.

⁴⁾ Der Reinigungsapparat ist in seiner Konstruktion dem Standardwäscher der Leuchtgasfabriken ähnlich.

⁵⁾ Chem. Ztg. 1894, 226.

nisse, welche seiner Verwendung als Beleuchtungsmittel gegenüberstanden, beseitigt werden dürften.

Aehnliche Carbonylverbindungen wie die beschriebenen dürften auch noch andere Metalle bilden.

Herbeck und Lunge¹⁾ haben gelegentlich von Versuchen über die quantitative Bestimmung von Benzol neben Aethylen im Leuchtgase sich veranlasst gesehen, die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Platin und Palladium zu studieren. Aus ihren Versuchen ergibt sich, dass sowohl Platin als Palladium mit Kohlenmonoxyd bestimmte chemische Verbindungen einzugehen scheinen. Die Versuche, diese an der Oberfläche der genannten Metalle gebildeten Verbindungen durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln zu trennen, ergaben zwar ein negatives Resultat. Der Umstand, dass erst durch Erhitzen auf 250° das aufgenommene Kohlenoxyd, und zwar plötzlich, frei gemacht wurde, spricht jedoch besonders für die Existenz bestimmter chemischer Verbindungen, welche analog dem Nickel- und Eisencarbonyl zusammengesetzt sein dürften. Da sie aber weder sich verflüchtigen liessen, noch auch in irgend einem Lösungsmittel sich auflösten, so war es den Genannten bisher nicht möglich, ihre Isolierung zu erzielen, noch ihre Formel zu ermitteln.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass fortgesetzte Studien in dieser Richtung die Anzahl der Metallcarbonylverbindungen noch vermehren werden.

Im Anschlusse an frühere Versuche hat Berthéllot²⁾ eine interessante neue Reaktion des Kohlenoxydes gefunden.

Leitet man durch eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat Kohlenoxydgas, so entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur ein brauner Niederschlag, welcher beim Kochen und beim Ueberschuss des Gases schwarz wird. Berthéllot erklärt diese Reaktion als neuen Beweis für die Beziehungen des Kohlenoxydes zu den Aldehyden. Unabhängig davon hat J. Habermann³⁾ die gleiche Reaktion des Kohlenoxydes beobachtet. Leitet man nach ihm durch eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltige Luft, so bräunt sich die Lösung rasch mehr oder weniger stark, und bei etwas bedeutenderen Mengen von CO bilden sich schwarze Flocken von Silber, während in der Lösung Kohlensäure nachweisbar ist. Es wurden nun Versuche über die Empfindlichkeit des Reagens angestellt,

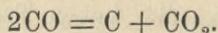
¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie. Sep. Abd. 16, 1898, p. 50.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1892, p. 324.

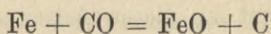
³⁾ Compt. rend. 1891, 112, p. 597.

indem aus gelbem Blutlaugensalz erzeugtes CO, mit Kupferchlorür auf seinen Gehalt an CO geprüft, in der Buntaschen Gasbürette mit Luft gemischt, der Einwirkung einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-ammoniak ausgesetzt wurde. Eine Mischung von 0,1 CO zu 99,9 Luft zeigte noch eine deutliche Braunfärbung. Ein Versuch mit Luft allein zeigte gar keine Reaktion, so dass thatsächlich diese Lösung ein sehr empfindliches Reagens für CO ist. Als quantitatives Reagens ist es aber nicht zu empfehlen, da nach J. Habermann nur etwa 5% des unvermischten Gases rasch absorbiert werden. Das Reagens, das erzeugt wird, indem eine Silbernitratlösung so lange mit Ammoniak versetzt wird, bis ein kleiner Teil Silbernitrat ungelöst bleibt, welcher dann durch Filtration entfernt wird, kann, vor Staub geschützt, lange Zeit unverändert aufbewahrt werden.

Ueber die Einwirkung des Kohlenoxydes auf fein verteiltes Eisen und Mangan, sowie das Verhalten des ersteren bei höheren Temperaturen überhaupt sind in letzter Zeit ebenfalls einige bemerkenswerte Untersuchungen angestellt worden. Nach Schützenberger wirkt Kohlenoxyd, das frei von Kohlensäure ist, auf reines Eisen in der Weise ein, dass sich Kohlenstoff und Kohlendioxyd bilden nach der Formel:



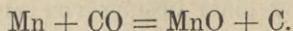
Diese Umsetzung soll bekanntlich eine der Quellen der Kohlendioxydbildung im Hohofen sein. Guntz¹⁾ liess nun Kohlenoxyd auf Eisen einwirken, welches er in äusserst fein verteiltem Zustande durch Destillation des Amalgams in Luftleere und bei niedriger Temperatur bei 250 bis 280° erhalten hatte. Bei dunkler Rotglut wird Kohlenoxyd von diesem Eisen absorbiert, wobei letzteres durch Kohlenstoffabscheidung sich schwärzt, während Kohlensäure nur in sehr geringer Menge auftrat. Dieser Prozess scheint nach der Gleichung



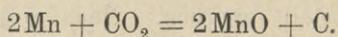
zu erfolgen. Noch energischer wirkt in dieser Richtung das auf gleiche Weise erhaltene Mangan; erhitzt man dasselbe bei ungefähr 400° in einem Glasrohr in einem Strom reinen Kohlenoxydgases, so beginnt das Metall in einem bestimmten Moment zu erglühen und glüht auch ohne weitere Erhitzung von aussen fort und verbrennt mit einer bis zur Weissglut sich steigenden Hitze. Gleichzeitig wird selbst bei

¹⁾ Compt. rend. 1892, 114, 115; durch Chem. Ztg. Ref. 69, 1892.

schnellem Gasstrom alles Kohlenoxyd ohne Gasentwicklung absorbiert. Der Prozess entspricht daher zweifellos der Gleichung:



Beim Behandeln des schwarzen Rückstandes mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure löst sich das Manganoxydul, während eine sehr fein verteilte, auf Platinblech verbrennbare Kohle hinterbleibt. Aus dieser Reaktion von Mangan gegen Kohlenoxyd lässt sich schliessen, dass sich Eisen gegen Kohlenoxyd ebenso verhält. Ueberschüssiges Kohlenoxyd wirkt dann teilweise auf gebildetes Eisenoxydul ein, wodurch das Vorkommen von Kohlensäure in dem Gase und von Eisenoxydul in dem metallischen Eisen herrührt; wenn die Reaktion mit Mangan vollständig und glatt verläuft, so kommt dies davon her, dass das Manganoxydul, wie Moissan gezeigt hat, durch Kohlenoxyd bei keiner Temperatur reduziert wird, und dass nach Guntz Mangan in Kohlensäure ebenso leicht verbrennt wie in Kohlenoxyd.

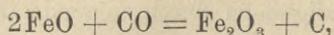


Bei sehr hohen Temperaturen werden die Oxydule von Mangan und Eisen durch Kohlenstoff reduziert, indem die betreffenden Metalle und Kohlenoxyd entstehen. Bei hohen Temperaturen verläuft daher die Reaktion umgekehrt, als wie bei ungefähr 500° — für die Metallurgie des Eisens sind diese Reaktionen des Eisens von grosser Wichtigkeit; sie erklären einerseits, warum schwammiges Eisen beim Zusammentreffen mit Kohlenoxyd in einer bestimmten Zone des Hohofens sich oxydiert und dabei Kohlenstoff entsteht, während andererseits in einer anderen Zone Eisenoxydul von Kohlenoxyd reduziert wird, um Eisen und Kohlenoxyd zu geben, sowie dass endlich Eisen in der heissen Zone des Hohofens infolge der fein ausgeschiedenen Kohle sich leicht kohlt.

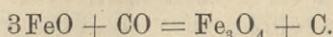
Sarnström¹⁾ macht zu diesen Arbeiten von Guntz mehrfache Bemerkungen. Er bezweifelt zunächst, dass in der Ofenzone, wo die Kohlenstoffabscheidung stattfindet, metallisches Eisen vorhanden ist, weil der dort wirksame Gasstrom mit Stickstoff und Kohlenoxyd so verdünnt ist, auf ca. 60 Vol. N. 10CO₂ und 20 bis 30 CO, dass seine Reduktionskraft eine sehr geringe ist. Aus diesen und anderen Gründen schliesst er, dass in dem Ofenteile, wo die Kohlenstoffablagerung erfolgt, kein metallisches Eisen vorhanden sein kann und erstere aus

¹⁾ Teknisk Tidskrift 1893, p. 61.

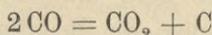
der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisenoxydul bei verhältnismässig niedriger Temperatur abzuleiten ist, entsprechend der Formel:



wahrscheinlicher nach der Formel:



Ueber das Verhalten des Kohlenoxydgases bei höheren Temperaturen hat auch Berthelot¹⁾ experimentelle Studien angestellt. Ob zwar dieses Gas selbst bei den höchsten Temperaturen beständig ist, weil seine Dampfdichte bei denselben konstant bleibt, so tritt bekanntlich schon bei viel niedrigeren Temperaturen (nach Saint-Claire Deville bei Rotglut, nach Berthelots eigenen Untersuchungen selbst schon bei dunkler Rotglut) eine Zersetzung unter Bildung von Kohlensäure und Abscheidung geringer Mengen von Kohlenstoff ein. Wollte man diesen Vorgang, wie es üblich war, durch eine direkte Dissociation nach der Gleichung

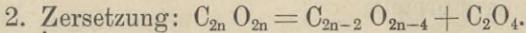
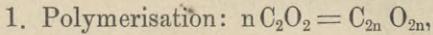


erklären, so wäre nicht einzusehen, dass eine so unverkennbare Neigung zur Zersetzung, die sich schon bei 600 bis 700° kundgibt, mit zunehmender Temperatur nicht wächst, sondern selbst bei 3000° nicht stärker ist. Die Kohle, die dabei auftritt, ist übrigens, wie Berthelot gezeigt hat, mit dem gewöhnlichen Kohlenstoff nicht identisch, sondern eine mehr oder weniger hohe Polymerisation desselben. Berthelot hat diese Verhältnisse einer eigenen Untersuchung unterzogen. Sorgfältig getrocknete Glasröhren wurden mit Kohlenoxyd gefüllt, welches durch Auskochen einer mit diesem Gase gesättigten Kupferchlorürlösung, Darüberleiten über festes und gelöstes Aetzkali, Chromchlorür, Schwefelsäure und wieder Aetzkali erhalten wurde (dadurch wurde jede Spur von Kohlensäure und Sauerstoff eliminiert). Die zugeschmolzenen Glasröhren wurden nun einer Temperatur von 500 bis 550° ausgesetzt. Hiebei wurde immer das Auftreten von Kohlensäure in nahezu gleichen Mengen konstatiert, ohne Abscheidung von Kohlenstoff, während bei höheren Temperaturen, bei heller Rotglut, an den Enden der Röhren zwei Ringe von ausgeschiedenem Kohlenstoff wahrzunehmen waren.

Diese Thatsachen schliessen jede direkte Dissociation des Kohlenoxydes aus, indem die Kohlensäure, die schon bei 500° entsteht, nur

¹⁾ Compt. rend. 112, p. 594.

gleichzeitig neben einer komplementären Verbindung sich bilden kann, welche bei Rotglut unter Kohlenstoffabscheidung sich zersetzt. Die Reaktion liesse sich allgemein durch folgende Gleichung ausdrücken:



Nach Berthelot erfolgt also die Entstehung der Kohlensäure unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenstoffsuboxyden, deren Existenz auch aus anderen, früher entwickelten Gründen wahrscheinlich ist. Diese Suboxyde, deren Bildung nach denselben Gesetzen erfolgen soll wie die pyrogene Polymerisation und Zersetzung der Kohlenwasserstoffe ¹⁾, zersetzen sich bei höheren Temperaturen unter Kohlenstoffabscheidung und Bildung eines sauerstoffreicheren Oxydes.

Die endgiltige experimentelle Feststellung und Charakterisierung solcher Kohlenstoffsuboxyde würde zweifellos für die metallurgische Chemie, insbesondere für die Kenntnis der Reduktionsprozesse, von grossem Werte sein.

An dieser Stelle wäre noch die Beobachtung von C. Engler und J. Grimm ²⁾ zu erwähnen, die aus Blutlaugensalz und Schwefelsäure erzeugtes Kohlenoxydgas, das von Sauerstoff und Kohlensäure vollständig befreit wurde, durch Kalkwasser, hierauf durch ein Gefäss mit destilliertem Wasser, das von aussen erwärmt wurde, ferner durch ein Porzellanröhrchen und dann wieder durch Kalkwasser leiteten. Das Gas, das im kalten Zustande durch den Apparat ging, erzeugte keine Trübung des Kalkwassers in der letzten Waschflasche. Bei einer Erwärmung auf 150° war ebenfalls keine Trübung bemerkbar, ebenso wenig bei 200 und 250°. — Bei 300° trübte sich das Kalkwasser merklich, und die Trübung wurde bei Fortsetzung des Versuches immer intensiver. Das Kalkwasser in der ersten Waschflasche blieb vollständig klar. Daraus geht hervor, dass die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasser zu Kohlensäure schon bei einer Temperatur von 250 bis 300° vor sich geht, welche Umsetzung eventuell sogar schon bei niedrigeren Temperaturen in sehr geringem Grade stattfindet, eine Thatsache, welche für die Wassergaserzeugung von Belang ist.

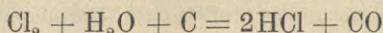
Von technischem Interesse ist auch eine Arbeit von Alexander Naumann ³⁾ und F. G. Mudford über die Einwirkung einer Mischung von Chlor und Wasserdampf auf glühende Kohle. Sie finden, dass

¹⁾ Essai de Mécanique chimique II, p. 132.

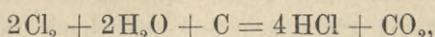
²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 3, p. 191.

³⁾ Chemisches Centralblatt 1897, 1, Nr. 13, nach Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 347—54.

die Umwandlung von mit Wasserdampf beladenem Chlor, das über glühende Kohle geleitet wird, nicht nach Lorenz, nach der Gleichung



verläuft, sondern nach der Gleichung



wobei aber durch verschiedene Verhältnisse beim Experimentieren auch CO, H und ein nicht verbrauchter Teil Cl auftreten können. Verfasser versprechen sich mit Rücksicht auf die elektrolytische Darstellung des Chlors eine praktische Anwendung obigen Prozesses.

Ueber die Eigenschaften und die Natur des Kohlenstoffes selbst sind in den letzten Jahren ebenfalls einige sehr bemerkenswerte Untersuchungen ausgeführt worden. Die gewöhnliche Ansicht, dass die verschiedenen Formen des Kohlenstoffes: Diamant, Graphit und amorphe Kohle, nur Allotropien sind, welche sich vorzugsweise durch ihre physikalische Verschiedenheit unterscheiden, konnte allerdings schon lange nicht aufrecht erhalten werden infolge der Beobachtungen, welche man über die spezifische Wärme dieser drei allotropen Zustände gemacht hat, und welche dieser Anschauung widersprachen. Da die spezifische Wärme des amorphen Kohlenstoffes grösser als die des Graphites und diese wieder grösser als die des Diamantes ist, und da die spezifische Wärme der festen Substanzen im allgemeinen mit der Atomzahl im Molekül wächst, so ist schon aus diesem Grunde anzunehmen, dass auch das Molekül des amorphen Kohlenstoffes in seiner Struktur viel komplizierter sei als das der anderen Kohlenstoffformen. Auf diese Verhältnisse haben nun die Untersuchungen von W. Luzi¹⁾ bedeutendes Licht geworfen. Derselbe hat zunächst endgiltig konstatiert, dass amorpher Kohlenstoff innerhalb eines geschmolzenen und erstarrenden Magmas von Silicaten, welche sich gegen denselben ganz indifferent verhalten, in wohl ausgebildete Graphitkryställchen übergeht, indem er z. B. durch Zusammenschmelzen von Kaliglas, Flussspat und feuchtem Russ in der erstarrten glasigen Masse dann in reichlicher Menge mikroskopische, wohl charakterisierte Graphitkryställchen erhielt.

Er hat dann weiter beobachtet, dass nicht alle in der Natur vorkommenden Graphite die schon von Schaafhäutl, Marchand und Brodie beobachtete Reaktion geben, sich, mit konzentrierter

¹⁾ W. Luzi, Ber. d. deutsch. chem. Ges. in Berlin 1891, 4085 und 1892, 1378, sowie Zeitschr. f. Naturwissenschaft 64, p. 224.

Salpetersäure befeuchtet, beim Erhitzen stark aufzublähen und dabei eigentümliche, wurmförmliche, bis 15 cm lange Gebilde (Graphitwürmer) zu erzeugen, welche äusserst interessante Eigenschaften besitzen; dieselben nehmen mitunter das Hundertfache des Volums des angewendeten Graphitstückes an. Luzi hat eine grosse Anzahl natürlicher Graphite und auch der elektrischen (künstlichen) Graphite untersucht und dabei gefunden, dass sich die Graphite gegen konzentrierte rauchende Salpetersäure verschiedenartig verhalten, obzwar die Analysen keinen Unterschied betreffs der elementaren Zusammensetzung erkennen liessen. Eine Reihe dieser Graphite zeigt ganz deutlich die Aufblähung mit Salpetersäure, die andere nicht. Die erste bezeichnet Luzi als Graphite, die letzteren als Graphitite. Im körnigen Kalk von Wunsiedel im Fichtelgebirge hat ferner Luzi ein amorphes Mineral untersucht, welches nach Sandberger identisch sein sollte mit Graphitoid oder Schungit, einer sehr kohlenstoffreichen Kohle. Die Eigenschaften dieses amorphen Kohlenstoffminerales zeigten jedoch, dass es durchaus nicht identisch ist mit der gewöhnlichen amorphen Modifikation des Kohlenstoffes, wie man sie aus Holzkohle oder durch Zersetzung organischer Verbindungen und entsprechende Weiterbehandlung erhält.

Während dieser die Dichte 1,57 bis 1,581 hat, sich bei der Oxydation mit Kaliumchlorat oder konzentrierter rauchender Salpetersäure vollständig löst, ohne die geringste Spur von Graphitoxyd oder Graphititoxyd zu liefern, hat oben erwähntes amorphes Mineral die Dichte 2,21 bis 2,26, löst sich bei Behandlung mit angeführten Oxydationsmitteln nicht auf, sondern geht in ein unlösliches krystallinisches Graphititoxyd über, welches ganz analog oder identisch ist mit auskrystallisierbarem, elektrisch darstellbarem Graphititoxyd. Nach Luzi hat man deshalb gegenwärtig folgende Modifikationen des Kohlenstoffes zu unterscheiden:

1. Diamant.
2. Graphit. Gibt die sogenannte Salpetersäurereaktion des Graphites und ist stets krystallin.
3. Graphitit. Gibt die Salpetersäurereaktion des Graphites nicht. Der Graphitit tritt nun wieder auf als:
 - a) krystallisierter Graphitit, wie z. B. der elektrische Graphitit, ferner sibirischer Graphitit etc.
 - b) amorpher Graphitit; bisher ist als solcher erkannt der Graphitit von Wunsiedel im Fichtelgebirge und Storgard in Finnland.

In ihrem chemischen Verhalten sind die angeführten Formen dadurch charakterisiert, dass Diamant, wie Luzi sich neuerdings durch wiederholte Versuche überzeugte, durch ein Gemisch von Kaliumchlorat und konzentrierter Salpetersäure fast gar nicht angegriffen wird, der Graphit sich dabei in unlösliche, gelbe, aus mikroskopischen, scheinbar rhombischen Kryställchen von Graphitoxyd: $C_{24}H_9O_{13}$ verwandelt, der (elektrische) Graphitit in das ebenfalls unlösliche Graphititoxyd¹⁾, während der gewöhnliche amorphe Kohlenstoff, wie man ihn durch Reinigung von Holzkohle mit verschiedenen Agentien und schliesslicher Behandlung mit Chlor bei höheren Temperaturen erhält, durch das genannte Oxydationsgemisch gänzlich aufgelöst, wegoxydiert wird, ohne die geringste Spur von Graphitoxyd zu liefern.

Luzi²⁾ hat übrigens später auch gefunden, dass Graphite und Graphitite sich auch in ihren Oxydationsprodukten, die man durch Behandlung mit Kaliumchlorat und konzentrierter Salpetersäure erhält, wesentlich unterscheiden; erstere geben hiebei ein Graphitoxyd, welches vollkommen lichtdurchlässige, dünntafelförmige Krystalle bildet und beim Erhitzen unter Rücklassung eines ungeheuer aufgeblähten Rückstandes sich zersetzt, während das Graphititoxyd ein Pulver ohne Krystallform darstellt, welches beim Erhitzen einen staubigpulverigen Rückstand hinterlässt.

W. Luzi³⁾ hat ferner eine eigentümliche Modifikation von spiegelndem silberfarbigem Kohlenstoff dadurch erhalten, dass er einen hochoerhitzten Porzellangegegenstand (ca. 1770⁰), der sich also im Zustand höchster Weissglut befindet, längere Zeit einer leuchtenden, stark russenden Flamme aussetzte, wobei sich das Porzellan, je nachdem es glasiert oder nicht glasiert war, mit einer eigentümlichen Kohle beschlug.

Der auf unglasiertem Porzellan abgesetzte Kohlenstoff gleicht vollständig einem Graphitüberzuge, ist nicht spiegelnd und gibt auf Papier einen Strich, der vom echten Graphitstrich nicht zu unterscheiden ist. War das Porzellan glasiert, so hat es jetzt einen hellen, silberfarbigem, ganz metallisch aussehenden und vollkommen spiegelnden Ueberzug, der von einem Silberspiegel kaum zu unterscheiden ist. Teilweise haftet derselbe fest an dem Porzellan, zum Teil sondert er sich aber auch ab, wobei prächtige spiegelnde, gewöhnlich dreistrahlige

¹⁾ Elektrischer Graphit, sowie der natürliche Wunsiedler Graphit geben das von Graphitoxyd verschiedene Graphitoxyd.

²⁾ Berliner Berichte 1893, 890.

³⁾ Chem. Ztg. 1892, Ref. 66 aus Berl. Ber. 1892, 214.

Facetten von wundervollem Glanz entstehen. Wird dieser Kohlenstoff, welcher sich so vom Porzellan abge sondert hat, ganz abgeblättert, so rollt er sich zusammen zu ganz Metallspänen gleichenden Rollen, welche ausserordentlich dünn und ungemein leicht sind. Sie haften an allen Gegenständen genau wie Blattsilber und rufen dabei auch ein ganz ähnliches Aussehen hervor. Auf je höhere Temperatur und je anhaltender man das glasierte Porzellan in dem Gebläseofen erhitzt, desto spiegelnder und silberähnlicher wird der sich absetzende Kohlenstoff. Er ist aschefrei und verbrennt schon an der Luft nicht schwierig. Trotz der ungemeinen Dünne der Blättchen lässt dieser Kohlenstoff keine Spur Licht durch.

Die vom Verfasser früher beschriebene Salpetersäurereaktion der Graphite gibt weder die graphitähnliche, noch die silberglänzende Kohle; beide Varietäten sind also keine Graphite.

Die Thatsache, dass der Kohlenstoff in einer so grossen Anzahl von Modifikationen aufzutreten vermag, findet nach Luzi ihre Erklärung in einer von ihm wörtlich in folgender Weise formulierten Anschauung:

Alle diejenigen Elemente, welche in Verbindungen mit anderen Elementen sogenannte Ketten, Ringe oder Kerne von verschiedener Grösse und Struktur mit einer ganz verschiedenen Anzahl von einzelnen Atomen zu bilden vermögen, kurz, deren Atome in einem besonders hohen Grade die Fähigkeit besitzen, ihre Valenzen untereinander zu sättigen, können auf Grund eben dieses Vermögens im freien Zustande eine grössere Anzahl von Modifikationen bilden, indem sie eben auch als freie Elemente Kerne, Ringe oder Ketten, welche aus einer verschiedenen Anzahl und in verschiedener Weise miteinander verbundenen oder gelagerten Atome bestehen, zu bilden im stande sind.

Beim Kohlenstoff kann man auf Grund der entwickelten Anschauung wohl die Entdeckung oder vielmehr Charakterisierung von noch zahlreichen, bisher unbekanntem Modifikationen erwarten. Dass die Ursache der Allotropie bei dem elementaren Kohlenstoff nicht einfach auf einer verschiedenen Anordnung der Moleküle (also auf mehr physikalischen Eigenschaften) beruht, sondern tiefer liegt, nämlich in der verschiedenen Grösse und Struktur der Moleküle selbst, dafür spricht vor allem auch noch die ausserordentlich schwierige oder vielmehr in den meisten Fällen ja überhaupt nicht ausführbare Umwandlung der Kohlenstoffmodifikationen ineinander.

Mit Rücksicht auf diese von Luzi erhaltenen Resultate und die

von ihm aus den bisherigen Thatsachen gezogenen Folgerungen lassen sich, wie wir glauben, ungezwungen folgende Anschauungen über die Natur des Kohlenstoffes aufstellen:

1. Das einzelne Atom des elementaren Kohlenstoffes ist in besonders hohem Grade befähigt, mit anderen gleichen Atomen zu Molekülen von mehr oder minder hoher Atomzahl zusammenzutreten, welche sich jedoch nicht nur durch die Grösse des Molekulargewichtes, sondern auch durch die Art der Verkettung in Form von Ketten oder von Ringen und durch die mehr oder minder grössere Innigkeit der Bindung (mit 1, 2 oder 3 Valenzen) voneinander unterscheiden.

2. Die verschiedenen allotropen Zustände des Kohlenstoffes stellen daher Carbonmoleküle dar, welche gleichzeitig im Verhältnis der Polymerie und Isomerie zu einander stehen.

3. Bisher sind allerdings (nach Luzi) bloss 5 solcher allotropen Zustände bekannt. Es existieren aber zweifellos eine grössere Anzahl derselben, und so wie es bestimmt nach Luzi's Untersuchungen eine grössere Zahl von graphitischen und graphititischen Kohlenstoffformen gibt, dürften sich auch die verschiedenen amorphen Kohlenstoffe, je nachdem sie aus Russ, Zuckerkohle, Holzkohle, Koks etc. durch entsprechende chemische Reinigung herstellbar sind, in ihren Eigenschaften gemäss ihrer verschiedenen Molekularstruktur unterscheiden.

4. In den amorphen Kohlenstoffformen ist die Atomzahl im Molekül die grösste. Die Bindung der einzelnen Carbonatome ist eine weniger innige und wahrscheinlich kettenförmige, infolgedessen ist das Molekül ein wenig stabiles und wird bei höherer Temperatur und hinreichendem Zutritt von Sauerstoff leicht gesprengt, wobei jedes Carbonatom infolgedessen leicht zu Kohlendioxyd verbrennt. Durch energische Oxydationsmittel auf nassem Wege, wie Kaliumchlorat und konzentrierte Salpetersäure, wird es ebenfalls vollständig oxydiert und gelöst.

5. Durch hohe Temperaturen erfolgt eine Dissociation dieser hochatomigen Moleküle, wodurch Moleküle von geringerer Atomzahl und gleichzeitig innigerer Bindung von wahrscheinlich mehr geschlossener und schliesslich ringförmiger Struktur entstehen¹⁾. Es sind dies

¹⁾ Dass sich fünf- und sechsgliedrige Kohlenstoffringe (Penta- und Hexamethylen) nicht nur verhältnismässig leicht bilden, sondern auch eine grosse Stabilität, Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien besitzen, während Kohlenstoffringe mit niedrigerer Atomzahl schwieriger entstehen und weniger stabil sind, ist aus der organischen Chemie bekannt. v. Baeyer hat bekanntlich für diese Erscheinungen eine äusserst interessante, auf stereochemische Betrachtungen basierte Erklärung gegeben.

die Graphitite und Graphite, welche aus stabileren Molekülen bestehen; dieselben verbrennen infolgedessen schwieriger und werden auch durch Reagentien sowohl auf schmelzflüssigem wie auch auf nassem Wege schwerer angegriffen, wobei, wenn eine Veränderung erfolgt, jedoch stets Verbindungen entstehen, die eine grössere Anzahl von Carbonatomen im Molekül enthalten.

6. Die Bildung dieser graphitischen Formen wird wesentlich begünstigt, wenn der amorphe Kohlenstoff neben sehr hohen Temperaturen der Einwirkung eines chemisch indifferenten, schmelzflüssigen Mediums ausgesetzt wird. Je höher die Temperatur und je länger die Einwirkung dieses Mittels, desto mehr graphitischer Kohlenstoff entsteht. Bei sehr hohen, bisher von uns praktisch nicht erreichten Temperaturen und entsprechender Beschaffenheit und lange genug andauernder Wirkung des feurigflüssigen Mediums dürfte wahrscheinlich die Diamantform entstehen; dieselbe stellt wahrscheinlich das Molekül von kleinster Atomzahl und innigster Atombindung dar.

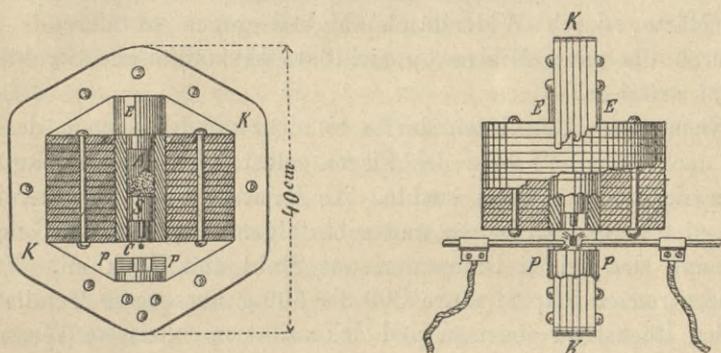
Die Resultate der Luzischen Untersuchungen dürften wohl auch unsere Anschauungen über die Kohlenstoffformen im Eisen beeinflussen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass wir in den technischen Formen des Eisens nicht nur graphitische, sondern auch graphititische Modifikationen des Kohlenstoffes finden werden.

Ueber das Verhalten von Eisen gegen Kohlenstoff bei hohen Temperaturen und starkem Druck hat Moissan¹⁾ unter Benützung seines elektrischen Ofens Versuche angestellt. Wird Eisen bei 1100 bis 1200° mit Kohlenstoff gesättigt, so ist in der erkalteten Schmelze Graphit und amorpher Kohlenstoff enthalten; bei sehr hohen Temperaturen (gegen 3000°) scheidet sich jedoch nur schön krystallisierter Graphit aus. Wenn man unter solchen Umständen mit Kohlenstoff gesättigtes Eisen dann auf irgend eine geeignete Weise rascher abkühlen lässt, so kann man aus demselben durch Behandlung mit kochender Salzsäure Kohlenstoff in drei Modifikationen erhalten; nämlich wenig Graphit, einen „kastanienbraunen“ Kohlenstoff, der auch im Meteoriten von Canon Diablo gefunden wurde, und einen spezifisch schweren Kohlenstoff, den man durch Schlemmen und nacheinander folgende Behandlung mit Kaliumchlorat, räuchender Salpetersäure, Flusssäure, Schwefelsäure isolieren kann. Er hat Aehnlichkeit mit den schwarzen Diamanten, die Dichte 3 bis 3,5 und ritzt Rubin.

¹⁾ Compt. rend. 116, 218—224; auch Berl. Ber. 1893, Ref. 178.

C. Friedel¹⁾ hat in den Troilitknöllchen (Schwefeleisenknöllchen) des Meteoriten von Canon Diablo Diamanten gefunden und deshalb versucht, mit Hilfe von Eisen und Schwefel Kohlenstoff in Diamant zu verwandeln. In die Höhlung eines weichen Stahlblockes, welcher hermetisch verschraubbar war, wurde früher Schwefelkohlenstoff eingebracht und auf Kirschrotglut erhitzt. Es zeigte sich, dass der Schwefel hierbei durch den ganzen Stahlblock hindurch diffundierte und die Höhlung mit amorphem Kohlenstoff ausgekleidet war. Lässt man Schwefelkohlenstoff auf Gusseisenspäne bei 500° längere Zeit einwirken, so erhält man, nachdem man das entstandene Schwefeleisen weg gelöst und den kohligen Rückstand mit Kaliumchlorat und Schwefel-

Fig. 2.



säure behandelt hat, kleine Mengen eines schwarzen Pulvers, welches Korund ritzt.

Die Resultate der letzt angeführten Untersuchungen waren also schon früher geeignet, die Anschauung zu stützen, dass der Diamant nur bei sehr hohen Temperaturen (die vielleicht nur auf elektrischem Wege erreichbar sein dürften?) und mittels eines geeigneten schmelzflüssigen Lösungsmittels erhalten werden können.

Von obiger Anschauung Moissans ausgehend, hat auch A. Majorana²⁾ versucht, Kohle in Diamant umzuwandeln. In dem von ihm hiezu konstruierten Apparat (Fig. 2) wird ein Kohlenstück durch den elektrischen Strom erhitzt und gleichzeitig durch explodierendes Schiesspulver einem ungeheuren Druck ausgesetzt.

¹⁾ Compt. rend. 126, 224—226; auch Berl. Ber. 1893, Ref. 178.

²⁾ Chemisches Centralblatt 1897, 2, 887, nach Atti. R. Accad. dei Lincei Roma [5] 6, 2, 141—47.

In dem leeren Cylinder A läuft ein gut passender Stempel S, oben ist der Cylinder hermetisch durch das Eisenstück E geschlossen. Die aus Stahl gearbeitete Kammer A ist durch Eisenringe verstärkt, welche durch den sechsseitigen Eisenrahmen K umspannt werden. Der Stempel S trägt einen kleinen Stahlcylinder, an welchem unten ein Stück Kohle C von 2 g befestigt ist. Unter C befindet sich ein Metallambos P, welcher eine kleine Höhlung zur Aufnahme von Kohle besitzt. C wird durch den elektrischen Bogen erhitzt, welcher zwischen den Kohlenelektroden erzeugt wird. Ist die Erhitzung geschehen, so wird Schiesspulver, welches sich in A befindet, durch eine elektrische Zündung zur Explosion gebracht, so dass die entstehenden Gase das Stück S und mit ihm C mit ungeheurer Gewalt gegen P pressen. So gelingt es in der That, Teilchen zu erzeugen, welche sich durch Dichte, durch Härte, durch Widerstandsfähigkeit gegen oxydierende Säure und durch die unter Mikroskop sichtbare krystallinische Struktur als Diamant erweisen.

Nach diesen Resultaten durfte es nicht wundernehmen, dass man in den technischen Formen des Eisens selbst nach der Diamantmodifikation des Kohlenstoffes suchte. L. Frank¹⁾ scheint zuerst mit Erfolg dies gethan zu haben und gibt folgenden genaueren Gang zur Gewinnung der reinen Diamanten aus Stahl und Eisen an. Er löst in konzentrierter Salpetersäure 300 bis 500 g nussgrosse Metallstücke, lässt den Rückstand absetzen und dekantiert mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Eisenreaktion; hierauf wird der Rückstand zweimal mit Flusssäure gekocht, wodurch die meisten Silicate entfernt werden; nach dem Auswaschen bis zur neutralen Reaktion wird zur Beseitigung eventuell entstandener Fluorverbindungen mit Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde ausgekocht und ausgewaschen, Kohlenstoff und Carburete werden durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure entfernt und der Rückstand gewaschen und getrocknet. Er wird hierauf mit chloresauerm Kali und rauchender Salpetersäure tagelang auf 60 bis 80° zur Entfernung von Graphit und Kohlenstoffsilicium erwärmt, dann gewaschen und nach vollständiger Entfernung der letzten Graphitoxyspuren durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser in einer Platinschale gespült, nach dem Abgiessen des Wassers mit Flusssäure gekocht, gewaschen, abermals mit konzentrierter Schwefelsäure gekocht und bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Der Rückstand wird mit Methylenjodid wiederholt

¹⁾ Chemisches Centralblatt 1898, 1, Nr. 4, sowie Stahl und Eisen 17.

geschüttelt und hierauf der Bodensatz unter dem Mikroskop auf krystalinischen Kohlenstoff untersucht, der höchstens mit sehr kohlenstoffreichem (?) Siliciumcarbid vermischt ist.

Gehämmerte und gewalzte Stahlproben lieferten nur scharfe Bruchstücke und Splitter von Diamanten, während ungehämmerte und ungewalzte deutliche Oktaëder erkennen liessen. Interessant ist ferner, nach Franks Angaben, der Umstand, dass die Quantität der Diamanten im Stahl mit zunehmender Erzeugungstemperatur wächst. Besonders aber merkwürdig ist es, dass sich in gewissen von ihm untersuchten Hohofenprodukten (vom Hohofenherd und Gestell) schöne, durchsichtige Diamanten von grösseren Dimensionen vorgefunden haben.

Nähere Untersuchungen über diese Thatsachen hat Frank in Aussicht gestellt und hofft, dass es gelingen werde, den Diamantengehalt des Stahles quantitativ zu ermitteln und unter Anwendung grösserer Drucke und höherer Temperaturen Stahlsorten von besonderer Härte zu fabrizieren. Denn es scheint nach ihm sicher zu sein, dass die Anwesenheit krystallisierter Carburete und Diamanten in feinverteiltem Zustande die Härte des Stahles bedeutend erhöht.

Alle diese Diamanten zeigen sich äusserst spröde und zerspringen ausserordentlich leicht. Sollte es erst einmal erreicht sein, das richtige Lösungsmittel für Kohlenstoff gefunden zu haben, schliesst Frank, so könnte man unter Anwendung bedeutenden Druckes und unter der enormen Hitze des elektrischen Lichtbogens dahin gelangen, grössere Diamanten herzustellen, und die bis zur Zeit erreichten Resultate beweisen nach ihm zur Genüge die Möglichkeit der Verwirklichung dieser Bestrebungen.

Frank liefert auf einer grossen Tafel detaillierte Abbildungen der aus Stahl erhaltenen Diamanten, von welchen er den grössten und schönsten als Stein Luxemburgs benennt, der nach seiner Ansicht wahrscheinlich die Reihe der grösseren künstlichen Diamanten eröffnet.

Es wäre sehr wünschenswert, wenn diese in wissenschaftlicher und in technischer Beziehung wichtigen Untersuchungen Franks von anderer Seite wiederholt werden würden.

Moyat soll es gelungen sein, mittels des elektrischen Lichtbogens Diamanten in grösseren Exemplaren zu erzeugen. Er brachte Holzkohle und Eisenspäne in einen Stahlcylinder, füllte ihn schliesslich mit flüssiger Kohlensäure und verschloss ihn. Mittels zweier in dieses Stahlbehältnis eingeführten Elektroden wurde obengenannte Mischung dem elektrischen Lichtbogen ausgesetzt. Das Eisen kommt zum Schmelzen, löst den Kohlenstoff auf, die flüssige Kohlensäure wird bei

dieser hohen Temperatur gasförmig und übt infolgedessen einen enormen Druck auf den Cylinder und dessen Inhalt aus. Beim Abkühlen scheidet sich der Kohlenstoff in Krystallen von ansehnlicher Grösse aus und die Masse bleibt völlig zusammenhängend. Nach eingetretener Abkühlung öffnet man den Cylinder und die Krystalle werden durch Lösen des Eisens in verdünnter Salzsäure freigelegt; sie sind nach der Behauptung Moyats theils wirkliche, theils dem Diamanten ähnliche Körper. Statt durch flüssige Kohlensäure kann man den Druck auf beliebige andere Weise hervorrufen (Zusatz von Paraffin, Vaseline etc.), wesentlich aber sei nur der Umstand, dass die Masse während der Einleitung des elektrischen Stromes und während der Zeit der Abkühlung unter hohem Druck sich befinde. Statt Eisen können auch andere kohlenlösende Metalle verwendet werden: Nickel, Kobalt etc.

W. Borchers¹⁾ bespricht im allgemeinen die Bedingungen, welche der Krystallisation von Kohlenstoff aus Metallbädern am günstigsten sind. Nach Borchers hat Moissan bei seinen Krystallisationsversuchen deshalb nur Diamanten von äusserst kleinen Dimensionen erhalten, weil der Kohlenstoff bei seinen Versuchen nicht in dem grössten, absolut erzielbaren Maximum der Sättigung enthalten war, sondern nur in den relativ grössten, aber doch zu geringen Quantitäten.

Nach Borchers lassen sich diese Bedingungen im folgenden formulieren:

1. Unter hohem Druck krystallisiert der Kohlenstoff aus seinen Lösungen in Metallen.

2. Krystallisierter Kohlenstoff kann unter Druck Temperaturen vertragen, welche oberhalb des Erstarrungspunktes stark gekühlten Eisens liegen.

3. Durch hohen Druck kann die Löslichkeit des Kohlenstoffs in geschmolzenem Eisen gesteigert werden und damit auch die Grösse der während des Erkaltens der Lösung sich bildenden Krystalle.

Nach Borchers' früheren Versuchen scheinen weiter verschiedene andere Substanzen, die entweder mit Kohlenstoff Legierungen eingehen oder leicht dissociierende Verbindungen bilden, der Krystallisation desselben förderlich zu sein.

Auch die gasförmigen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff, Sauerstoff etc. wirken in gleicher Weise.

¹⁾ Chemisches Centralblatt 1897, 1, p. 850, nach Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 393—98.

Moissan hat sehr eingehende Untersuchungen über die Bildung und die Eigenschaften des künstlichen Graphites angestellt. Nach Moissan besitzen ausser Eisen eine grosse Zahl von Metallen, wie das Aluminium, Platin, Chrom, Uran, Vanadium die Eigenschaft, Kohlenstoff bei genügend hoher Temperatur aufzulösen und ihn dann beim Erkalten in Form von Graphiten abzuscheiden. Moissan benützte zu seinen Versuchen aber nur Eisen als technisch wichtigstes Metall, das auch unter den angeführten Metallen am leichtesten zu verflüssigen ist.

Da der Schmelzpunkt des grauen Gusseisens bei 1150° C. liegt, so nimmt Moissan¹⁾ an, dass der Graphit des bei seinen Versuchen benützten Gusseisens von St. Chamond, bei ungefähr derselben Temperatur entstanden ist. Das Gemisch von amorphem Kohlenstoff und Graphit, welches durch die Einwirkung von Chlor auf dieses Eisen bei dunkler Rotglut entstanden ist, wurde mehrmals mit rauchender Salpetersäure, sodann mit Flusssäure behandelt, und der zurückbleibende Graphit zeigte nach dem Waschen und Trocknen folgende Eigenschaften. Er besitzt die Dichte 2,17, verbrennt im Sauerstoffstrome bei 670° C. und bildet sehr kleine Krystallgruppen von scharf ausgeprägtem hexagonalen Charakter oder unregelmässige im Bruche glänzende Massen mit lebhaftem Farbenspiel. Nach der zweiten Behandlung mit Salpetersäuremonohydrat und Kaliumchlorat, erhält man ein graues krystallinisches Graphitoxyd; wendet man hingegen konzentrierte Salpetersäure unter sorgfältiger Vermeidung jeder Feuchtigkeit an, so entsteht bereits bei der ersten Einwirkung ein hellgraues Graphitoxyd, das bei der zweiten Behandlung gelb wird.

Bei anderen Versuchen wurde der Kohlenstoff in der Weise isoliert, dass dasselbe Gusseisen mit einer Mischung von Salzsäure und ein wenig Salpetersäure behandelt wurde. Diese letztere diente dazu, das Eisen in den Zustand des in verdünnten Säuren leichter löslichen Eisenchlorids überzuführen, und durch sie die Hauptmenge des amorphen Kohlenstoffes zu zerstören. Der gewaschene und getrocknete Rückstand wird mehrmals mit rauchender Salpetersäure aufgenommen, und hierauf mit Flusssäure und Schwefelsäure zur Entfernung der Mineralsubstanzen behandelt. Der Rückstand, welcher wie Graphit aussieht, aber nicht mehr als 80 bis 85% Kohlenstoff enthält, enthielt 1,3% Asche und 0,15% Wasserstoff. Der Gehalt an letzterem schwankte zwischen

¹⁾ Compt. rend. 1894, 2, p. 1245.

0,15 bis 0,8 % (dieser Graphit enthielt auch Stickstoff, welcher von Aetzkalk zu Ammoniak umgesetzt wurde).

Es ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass während der Behandlung mit Säuren sich ein Körperkomplex gebildet hat, der aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff besteht, und Temperaturen von 400° Widerstand zu leisten vermag. Die Körperkomplexe scheinen durch die Hydrogenisierung und Oxydation des Eisencarburets entstanden zu sein und schliessen sich ihrer Constitution und ihrem Verhalten nach eng an die von Eggertz durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Gusseisen erhaltenen und an die von Schützenberger und Bourgeois sowie anderen mittels Kupfersulfat aus weissem Eisen isolierten Körper an.

Den Graphit des stark erhitzten Eisens erzeugte Moissan, indem er weiches Eisen in einem Kohlentiegel bei Gegenwart von überschüssiger Zuckerkohle im elektrischen Schmelzofen einem Strome von 2000 Ampère und 60 Volts 10 Minuten lang aussetzte. Das Eisen löste grosse Mengen Kohlenstoff auf und wurde so zähe und teigig, dass der Tiegel umgekehrt werden konnte, ohne dass das Metall herausfloss. Nach Erkalten der Masse bei Luftabschluss fand sich am Boden des Gefässes ein spröder Guss mit sehr hübschen Graphitkrystallen von mehreren Millimetern Durchmesser. Auch fand Moissan auf der Oberfläche des Metalles einige Fragmente, die nur sehr wenig Eisen enthielten und durch die Vereinigung mehrerer Graphitkrystalle entstanden waren. Der metallische Anteil wurde durch Chlor bei dunkler Rotglut angegriffen und zur Zerstörung von eventuell vorhandenem amorphen Kohlenstoff mit rauchender Salpetersäure behandelt.

Der so erhaltene Graphit zeigte tiefschwarze, glänzende, oft unregelmässige Krystalle, sowie auch kleinere filzartig vereinigte Kryställchen, welche letztere durch Kondensation von Kohlenstoffdampf entstanden zu sein scheinen. Dieser Graphit besitzt eine Dichte von 2,18, verbrennt im Sauerstoffstrome bei 650° C. und enthält 99,15 % Kohlenstoff, 0,17 % Asche, 0,28 % Wasserstoff; er ist viel reiner als der des gewöhnlichen Gusseisens und scheint nur eine sehr geringe Menge hydrogenisierter Stoffe zu enthalten, welche sich stets in dem durch Säureeinwirkung erhaltenen Graphite des gewöhnlichen Eisens vorfinden. Diese bei so hoher Temperatur erhaltenen Graphite zeigen auch bei Behandlung mit oxydierenden Gemischen eine grosse Beständigkeit, denn die erste und zweite Einwirkung ergeben kein Resultat. Erst bei der dritten Behandlung mit solchen entsteht ein ungefärbtes oder leicht tingiertes Graphitoxyd, das angerauchtem

Glase ähnlich sieht und sich in regelmässigen sechseckigen Formen ausscheidet.

Bei Anwendung konzentrierter Säuren tritt erst bei der vierten Behandlung eine völlige Umwandlung in das gelbe Oxyd ein. Diese Versuche lassen deutlich erkennen, dass der Widerstand der Graphite des Eisens oxydierenden Agentien gegenüber eine Funktion der Temperatur ist, bei welcher sie erhalten wurden.

Moissan versuchte ferner nicht nur hohe Temperaturen, sondern auch hohen Druck bei Erzeugungen der zu seinen Untersuchungen benützten Graphite anzuwenden. Die flüssige Gusseisenmasse wurde zu diesem Zwecke in kaltem Wasser rasch gekühlt. Nach der Behandlung mit Chlor, wie sie bereits oben beschrieben wurde, blieb ein glänzender Graphit von schöner schwarzer Farbe zurück, der ganz andere Formen zeigte, als alle anderen Graphite. Er bestand aus kurzen dicken Krystallen, deren Kanten oft abgestumpft waren, und aus unregelmässigen Massen, deren abgerundete Formen, ein beginnendes Schmelzen anzudeuten schienen. Seine Dichte ist 2,16, er verbrennt im Sauerstoffstrome bei 660° C. und ergibt bei der Analyse 1,29 % Asche und 0,64 % Wasserstoff. Durch gewöhnliche Oxydationsmischungen beginnt er sich bei der dritten Behandlung mit denselben in das Oxyd zu verwandeln und zur Erreichung des gelben Oxydes sind vier Einwirkungen erforderlich.

Graphite wurden ferner auch noch dargestellt durch die Einwirkung von Silicium auf Gusseisen, indem Moissan den mit dem Eisen verbundenen Kohlenstoff im Gusseisen durch Silicium verdrängte.

Die nähere Beschreibung der Durchführung dieses Versuches ist in einer früheren Veröffentlichung Moissans: „*Deplacement du carbone par le bore et le silicium dans la fonte en fusion*“ enthalten.

Der aus dieser Behandlung resultierende Graphit von schöner schwarzer Farbe und sehr regelmässigen Krystallen, besitzt eine Dichte von 2,2, enthält 98,82 % Kohlenstoff, 0,85 % Asche und 0,2 % Wasserstoff. Von Oxydationsgemischen wird er leicht angegriffen und bereits die erste Behandlung mit gewöhnlicher Salpetersäure bewirkt teilweise Veränderung und an den Rändern treten hie und da Fragmente von Graphitoxyd auf. Nach der dritten Behandlung ist die Umwandlung eine vollständige. Das grüngelbe Oxyd besitzt lebhaften Glanz und die Krystalle haben die Form jener des Graphites erhalten. Mit konzentrierter Salpetersäure ist die Umwandlung in das gelbe krystallisierte Graphitoxyd schon nach der dritten Einwirkung des oxydierenden Agens eine vollständige.

Bemerkenswert ist unstreitig die Thatsache, dass bei allen Graphiten, welche Moissan bei seinen Versuchen erhalten hat, die Gegenwart von Wasserstoff konstatiert werden musste und er trachtete danach, eine Begründung für die Gegenwart desselben zu finden. Dieser Wasserstoff kann nach seinen Ansichten entweder entstanden sein durch physikalische Vorgänge, und zwar Kondensation von Wasserstoff im Graphit, oder durch chemische Vorgänge, indem nämlich Hydrogenisierung des Eisencarbids oder gewisser Arten des amorphen Kohlenstoffs eintritt. Moissan zeigte im Weiteren, dass aber ein auf sehr hohe Temperatur gebrachtes Gusseisen keinen Wasserstoff enthält. Er nahm zu diesem Zwecke stark gekohltes Gusseisen, das er bei Luftabschluss einem Strom von 2200 Ampère und 60 Volts aussetzte. Die an der Oberfläche sich ausscheidenden Graphitteilchen wurden nun in einem Porzellanschiffchen mit den anhaftenden Eisenteilchen im luftverdünnten Raume auf 500° durch 10 Stunden erhitzt, und nachdem sie auf 200° abgekühlt waren, wurde ein trockener Luftstrom darüber geleitet. Die nun folgende Verbrennung von 0,076 g Graphit ergab kaum eine Zunahme des Wasserabsorptionsrohres von 1 mg die innerhalb der Versuchsfehler liegt. Moissan zieht aus den oben angeführten Versuchen folgende Schlüsse:

1. Bei gewöhnlichem Druck erhält man einen Graphit, der um so reiner ist, je höher die Temperatur war, bei welcher er entstanden ist.
2. Diese Graphite zeigen sich gegen die Einwirkung oxydierender Gemische als (Kaliumchlorat und Salpetersäure) um so widerstandsfähiger, je höher die Temperatur war, bei welcher sie erzeugt wurden.
3. Unter dem Einflusse höherer Drücke nehmen die Graphitkrystalle mehr den Charakter geschmolzener Massen an.
4. Der geringe Wasserstoffgehalt dieser Graphite vermindert sich mit der Zunahme der Reinheit. Nicht mit Reagentien vorher behandelter Graphit, welcher vor seiner Verbrennung mit Sauerstoff im luftleeren Raum erhitzt wurde, gibt dann bei der Verbrennung im Sauerstoff kein Wasser mehr.
5. Bei der Einwirkung verschiedener Säuren auf Gusseisen bilden sich Wasserstoff und sauerstoffhaltige Körperkomplexe, welche gegen dunkle Rotglut widerstandsfähig sind, aber durch Erhitzen im Sauerstoffstrom wie Graphit verbrennen.

Die Metallcarbide im allgemeinen sind bereits zusammenhängend im ersten Heft dieser Sammlung behandelt worden. Wir halten es jedoch an diesem Orte für zweckmässig, die seit dem Erscheinen dieses Heftes hinzugekommenen wichtigeren Neuerungen zu verzeichnen. Zu-

nächst müssen wir konstatieren, dass die in der Litteratur fast allgemein aufgenommene Angabe, dass das Siliciumcarbid oder Carborundum von Acheson zuerst auf elektrochemischem Weg erhalten und durch die Chicagoer Ausstellung zu allererst bekannt wurde, unrichtig ist.

Schon einige Jahre früher haben Schützenberger und A. Colson¹⁾ Verbindungen aus C, Si und O, sowie aus C, Si und N erzeugt, indem sie reines Si einer CO₂-Atmosphäre oder einem Strom mit N beladenen carburierten Gases bei dunkler Rotglut aussetzten.

Viel später beschreibt Colson eine Verbindung von C und Si, die durch starkes Erhitzen von Si in einem mit Benzoldämpfen beladenen Wasserstoffstrom erhalten wurde und die Zusammensetzung SiC₂ besass.

Alle angeführten Verbindungen zeigten dasselbe Aussehen und unterschieden sich nur durch die analytischen Resultate. Die grünen Pulver wurden von Flusssäure und konzentrierten kaustischen Alkalienlösungen nicht angegriffen; beim Schmelzen mit Pottasche wurden sie bei Rotglut zersetzt unter Entwicklung von H, eventuell Ammoniak, und Bildung von Kaliumsilicaten. Der Verbrennung im Sauerstoffstrom und mit Kupferoxyd widerstanden sie. Wohl aber wurden sie durch Bleichromat verbrannt. P. Schützenberger²⁾ hat dann weiter allein die Einwirkung von Silicium auf Kohlenstoff bei höheren Temperaturen untersucht.

In einem ca. 20 bis 30 cm fassenden Tiegel aus Retortenkohle, der durch einen Deckel aus dem gleichen Material geschlossen war, wurde ein Gemisch gleicher Teile krystallisierten und gepulverten Siliciums und gepulverter Kieselsäure eingetragen. Letztere wirkt lediglich als Verteilungsmittel. Der Tiegel kam in einem zweiten, etwas grösseren Tiegel aus feuerfestem Ton und letzterer wurde wieder in einen dritten, ziemlich grossen Tiegel gestellt, wobei die Zwischenräume mit Kienruss angefüllt wurden. Nach mehrstündigem Erhitzen des Ganzen auf lebhaftes Rotglut wurde die etwas gefrittete und grünliche Reaktionsmasse, welche mit siedender Kalilösung keinen Wasserstoff entwickelte, also kein Silicium mehr enthielt, mit Flusssäure gekocht, wodurch alle Kieselsäure und etwas Stickstoffsilicium gelöst wurden. Es hinterblieb ein hellgrüner Rückstand, das Kohlenstoffsilicium SiC. Dasselbe wird durch siedende Kalilösung und durch Flusssäure nicht angegriffen und ist unschmelzbar. Die Verbindung

¹⁾ Compt. rend. 1892, 1, p. 1089.

²⁾ Compt. rend. 1892, 114, 1089 und Chem.-Zeit. 1892, Ref. 193.
Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. III.

entstand nicht auf Kosten des Kohletiegels, der nicht angegriffen wurde, sondern durch Reduktion von Kohlenoxyd durch Silicium bei lebhafter Rotglut.

Nach diesen Mitteilungen unterliegt es gar keinem Zweifel, dass Schützenberger, und nicht Acheson, der erste war, der das dem Carborundum entsprechende Siliciumcarbid in Händen hatte. Die Bildung dieser Verbindung erfolgt nach Schützenberger demnach auf eine andere Weise, als sie von Acheson später in grösserem Massstabe auf elektrochemischem Wege dargestellt wurde.

Wenn man bedenkt, dass Siliciumcarbid unter geeigneten Bedingungen schon bei der Temperatur der lebhaften Rotglut sich bilden kann, so ist es nicht schwer erklärlich, weshalb das Siliciumcarbid auch bei anderen technischen Prozessen sich bildet. So führt Léon Frank¹⁾ in seiner Abhandlung über die Diamanten des Stahles die Thatsache an, dass ihm gelegentlich einer Reparatur am Gestell und Herd des Hochofens III der Gesellschaft Metz & Comp. in Esch a. d. Alzette (Luxemburg) ein Produkt zur Untersuchung zugekommen war, welches alle möglichen feuerfesten Verbindungen enthält, unter denen insbesondere brillant krystallisierter, grüner Siliciumkohlenstoff hervorzuheben ist. Zu diesem Körper gelangte Frank durch successive Behandlung dieses Hochofenproduktes mit stets kräftiger wirkenden Säuren. In einer weiteren Arbeit will Léon Frank²⁾ sogar ein diamantähnliches kohlenstoffreiches Siliciumcarbid entdeckt haben.

Flusseisen, zu dessen Herstellung Calciumcarbid als Reduktionsmittel verwendet worden war, wurde nach dem von Moissan angegebenen Verfahren gelöst, die SiO_2 -Verbindungen wurden mit Flusssäure zerstört, der Graphit nach Moissan abgetrennt und der Rückstand mit Königswasser, Flusssäure und konzentrierter Schwefelsäure gereinigt. Im Rückstand finden sich diamantähnliche, teils wasserblaue, teils gelbe bis grünliche Krystalle mit $D. = 3,1$ bis $3,3\%$, welche Rubin ritzen. Die Analyse ergab $14,34\%$ Si und $84,95\%$ C; hiernach liegt ein Siliciumcarbid vor, das alle Eigenschaften des Diamants, auch dessen Krystallform hat, aber doppelt bricht. Da es unwahrscheinlich war, dass sich die Verbindung in der verhältnismässig niedrigen Temperatur beim Eintragen des Calciumcarbids in das Eisen gebildet haben sollte, wurde ersteres untersucht und in

¹⁾ Stahl und Eisen 1896, 2, 585; Stahl und Eisen 1897, p. 485.

²⁾ Chemisches Centralblatt 1897, 2, p. 251, sowie Stahl und Eisen 17, p. 485.

der That das diamantähnliche, an C hochprozentige Siliciumcarbid vorgefunden. Nach den bei der Verwendung von kieselsäurereichem Graphit zur Calciumcarbiddarstellung gewonnenen Erfahrungen glaubt der Verfasser, dass das Calciumcarbid um so mehr Siliciumcarbid enthält, je kieselsäurereicher das zur Darstellung des ersteren verwendete Material war.

Ed. Donath und Max Haissig¹⁾ haben in einem technischen, hochhaltigen Ferrosilicium zwar nicht das Siliciumcarbid als solches isolieren können, doch halten sie das Vorhandensein desselben in diesem Produkte mit Rücksicht auf das Verhalten desselben gegen verschiedene Agentien für sehr wahrscheinlich.

Das Carborundum scheint in der Metallurgie des Eisens, speziell in der Flusstahlerzeugung, eine ziemlich wichtige Anwendung zu finden.

Wie bekannt, pflegte man gewissen Stahlsorten bis zu 0,2% Silicium in Form von Ferrosilicium zuzusetzen. F. Lürmann schlägt nun vor, den Stahlbädern das Silicium in Form von Siliciumkohlenstoff zuzuführen, da dieses infolge seiner anhaftenden Verunreinigungen, als da sind: Mangan-, Magnesium- und Aluminiumcarbid, geradezu verbessernd auf die Qualität des zu erzeugenden Stahles wirkt und die Stahlbäder nicht wie Ferrosilicium durch die Anhäufung von Schwefel und Phosphor verunreinigt. Gelingen es nun, Carborundum auf eine Weise zu erzeugen, dass dabei auf seine andere Verwendung, die es gegenwärtig als Schleifmittel und Ersatz für Schmirgel erfährt, nicht Rücksicht genommen zu werden brauchte, dann hätte es dem Ferrosilicium gegenüber unzweifelhafte Vorteile (Zeitschrift Elektrot. 1896. 3. 113; Chem.-Ztg. Reper. 1896. 29. 286). Lürmann hat bereits über die eventuelle Anwendung des Siliciumcarbids in der Eisenhütten-technik einige interessante Zahlenangaben gemacht; es würde sich der Jahresbedarf an Kohlenstoffsilicium für das Deutsche Reich allein auf 2444 Tonnen im Werte von ca. 1½ Millionen Reichsmark beziffern.

Eine neue Methode zur Erzeugung von Metallcarbiden hat Moissan²⁾ angegeben. Er lässt schmelzendes Calciumcarbid auf Metalloxyde einwirken, wobei eine doppelte Umsetzung stattfindet, indem sich das Metall mit Kohlenstoff, das Calcium des Carbides mit Sauerstoff verbindet. Auf diese Weise wurden erhalten: Aluminiumcarbid Al_4C_3 , Mangancarbid, Molybdäncarbid, Wolframcarbid und Titan-

¹⁾ Stahl und Eisen 1897, Nr. 16.

²⁾ Chemisches Centralblatt 1897, Nr. 14.

carbid. Auch Siliciumcarbid kann im elektrischen Ofen aus Bergkrystall und Calciumcarbid nach der Formel $2 \text{SiO}_2 + \text{CaC}_2$ leicht erzeugt werden.

E. D. Campbell¹⁾ stellte auf folgende Weise ein reines Eisencarbid her. Tiegelgussstahl in Stäben gewalzt wurde als Anode in 4%iger Salzsäure benützt; der abgeschiedene Rückstand, der auf das sorgfältigste gereinigt wurde, zeigte einen Prozentsatz an C, welcher der Formel Fe_3C entspricht. Bei Lösung desselben in konzentrierter Salzsäure entstanden Olefine und Wasserstoff. Die Olefine bestanden hauptsächlich aus Butylen. Verfasser nimmt an, dass das Carbid eine ähnliche Zusammensetzung hatte, wie die Olefine, und dass der bei der Behandlung mit Salzsäure entweichende Kohlenstoff zuerst Olefine gibt, die aber den gleichzeitig entwickelten Wasserstoff addieren und dabei Paraffine bilden.

Henri Moissan²⁾ stellte durch direkte Vereinigung von Eisen mit Kohlenstoff ein Carbid in folgender Weise her. Es wurde reines Eisen und Zuckerkohle im elektrischen Ofen auf hohe Temperatur gebracht und dann langsam abgekühlt, wobei nur wenig gebundener Kohlenstoff gefunden wurde. Kühlte man aber auf 3000° erhitztes, mit Kohlenstoff gesättigtes Eisen im kalten Wasser rasch ab, so erhielt man in der Masse ein Carbid, das mit dem Stahlcarbid identisch ist³⁾.

Nach C. M. A. Bignon und L. M. Bullier (D.R.P. 77166) hat Kohlenstoffuran die Eigenschaft, durch Aufschlagen eines harten Körpers zahlreiche Funken von sich zu geben, welche unter Entwicklung einer sehr hohen Temperatur vollständig verbrennen. Die Funken entstehen dadurch, dass bei dem Aufschlagen des harten Körpers auf das verhältnismässig weiche Kohlenstoffuran zahlreiche Partikelchen abgerissen und zum Glühen gebracht werden und infolge des hohen Kohlenstoffgehaltes vollständig verbrennen bei einer Verbrennungstemperatur von angeblich 3200° bis 3500° . Dementsprechend kann das Kohlenstoffuran in der mannigfachsten Weise für Zündvorrichtungen aller Art verwendet werden, in welchen auf geeignete Weise ein harter Körper gegen das Kohlenstoffuran geschlagen oder an demselben entlang gestrichen wird, wodurch zahlreiche Funken hervorgerufen werden.

¹⁾ Chemisches Centralblatt 1897, 1, p. 157, nach Amer. Chem. J. 18.

²⁾ Chemisches Centralblatt 1897, 1, p. 964; Compt. rend. 124.

³⁾ Ueber natürlich vorkommendes Eisencarbid im Cohenit siehe auch Chem.-Zeit. Repert. 1898, 74, nach Meddelelser om Grønland 1897, 15, 293.

Auch Moissan spricht in der Sitzung der Pariser Akademie vom 24. Februar 1896 (Prometheus 1896, 381) über die Temperatur der Uranfunken und zeigt, dass ein Barren reinen oder gekohlten Uranmetalls, beim Schlagen mit einem harten Körper grosse und glänzende Funken gibt. A. Cherneux hat gefunden, dass solche Uranfunken die Eigenschaft haben, explosive Gasgemische wie Luft und Grubengas sofort zu entflammen, und schliesst daraus auf eine sehr hohe Temperatur der Funken, die über 1000° betragen soll.

Er meint auch diese Wirkung der Uranfunken für Zündvorrichtungen anwenden zu können, speziell als ungefährliche Zünder für gewisse Grubenlampen. Nach diesen Mitteilungen scheint es jedoch, dass nicht Urancarbid allein, sondern metallisches Uran selbst schon solche mit hoher Temperatur verbrennende Funken beim Schlagen mit einem harten Körper gibt.

Camille Matignon ¹⁾ beschäftigte sich eingehend mit den Eigenschaften des Natriumcarbides, die in folgendem beschrieben sind: Weisses, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, D¹⁵. 1,575. Bildungswärme — 9,8 Kal. Unempfindlich gegen Schlag oder Reibung. Sauerstoff und trockene Luft sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung; beim Erwärmen erfolgt Oxydation zu Na_2CO_3 unter Lichterscheinung. Mit trockenem Chlör reagiert es unter Lichterscheinung und Bildung von Kohle. Brom wirkt zuweilen unter Explosion, Jod weniger heftig unter Bildung von C_2J_4 . Phosphor wirkt heftig auf das Carbid ein; es entsteht Phosphornatrium. Auf Wasser geworfen, gibt Natriumcarbid eine heftige Explosion unter Bildung von Kohle; mit sehr kleinen Mengen kann man die normale Reaktion der Carbide, Entwicklung von Acetylen, ausführen. In HCl-Gas entflammt das Carbid unter Bildung von 2NaCl , C_2 und H_2 ; lässt man das Gas auf in Aether suspendiertes Carbid wirken, so entsteht nur Kochsalz und Acetylen. In CO_2 - und SO_2 -Gas tritt Lichterscheinung auf, zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Kohlenoxyd ist unterhalb 250° ohne Einwirkung. H_2S wirkt nicht sehr heftig ein und bildet NaSH und Acetylen. Die Oxyde des Stickstoffes wirken erst bei hoher Temperatur ein. Oxydierende Körper, wie Chlorate, Nitrate, Dichromate geben mit dem Carbid ausserordentlich empfindliche Explosivgemische. Auch mit einigen Chloriden und Jodiden entstehen Explosionen; besonders gefährlich sind die Chlorverbindungen des Phosphors, Aluminiums, Eisens und Bleies. Mit Alkyljodiden und Bromiden tritt bei ca. 180° Re-

¹⁾ Chemisches Centralblatt 1898, I, p. 966.

aktion ein, und zwar gewöhnlich unter Bildung der symmetrischen Acetylene $R-C\equiv C-R$; Isobutyljodid gibt gewöhnliches Acetylen und Isobutylene; Brombenzol ist auch bei 180° ohne Einwirkung. Mit primären und sekundären Alkoholen bildet sich Acetylen und das entsprechende Alkoholat. Mit Ketonen, Aldehyden und Estern tritt heftige Reaktion ein, und zwar stets unter Bildung von Acetylen. Säureanhydride und Chloride wirken in der Wärme ein.

M. P. E. Létang¹⁾ überzieht zur Konservierung des Calciumcarbides die einzelnen Carbidstücke mit einer Masse, welche aus 55% Glykose, 5% Petroleum und 40% Schlemmkreide besteht und entzieht dadurch das Carbid der Einwirkung der Feuchtigkeit der Luft. Auch erreicht er dadurch, dass der zurückbleibende Kalkbrei flüssig bleibt.

P. Yvon²⁾ verwendet Calciumcarbid zur Darstellung absoluten Alkohols. Das in kleine Körner zerschlagene Carbid wird in den zu entwässernden Alkohol eingetragen und nimmt begierig das Wasser desselben auf. Diese Eigenschaft des Carbides wurde auch dazu verwendet, dasselbe als Reagens für absoluten Alkohol zu benützen, da man sofort beim Eintragen des Carbides sieht, ob der betreffende Alkohol wasserfrei ist oder Wasser abzugeben hat.

¹⁾ Chemische Industrie 1897, p. 444.

²⁾ Chemiker-Zeitung 1898, p. 23.



Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

HANDBUCH
der
ANORGANISCHEN CHEMIE.

Unter Mitwirkung von

Dr. Benedict, Prof. Dr. von Buchka, Dr. Gadebusch, Dr. Haitinger,
Dr. Lorenz, Prof. Dr. Nernst, Dr. Philipp, Prof. Dr. Schellbach, Prof. Dr. von Sommaruga,
Dr. Stavenhagen, Prof. Dr. Zeisel

herausgegeben von

Dr. OTTO DAMMER.

Drei Bände. gr. 8. 1892—1894. geh.

Band I	Mark 20.—	Band II ²	Mark 25.—
„ II ¹	„ 18.—	„ III	„ 25.—

Ergänzungsband:

Buchka, Prof. Dr. K. von, **Physikalisch-chemische Tabellen**

der anorganischen Chemie. gr. 8. 1895. geh. M. 10.—

Die Vollendung eines so umfassenden und gründlichen Werkes innerhalb eines Zeitraumes von zwei Jahren muss als eine Leistung, wie sie in der chemischen Literatur kaum noch einmal auftritt, anerkannt werden. Es ergibt sich hieraus für die Benutzung des Werkes der Vortheil, dass es, wie gegenwärtig kein anderes, ein **vollständiges Bild des augenblicklichen Standes der anorganischen Chemie** darbietet.

Die glänzende Aufnahme, welche das grosse Unternehmen in der gesammten Fachpresse gefunden hat, ist ein Beweis, dass Herausgeber und Mitarbeiter ihre Aufgabe nach jeder Richtung hin vortrefflich gelöst haben. **Gründlichkeit und praktische Richtung, Genauigkeit und Vollständigkeit, Kürze und Präcision, sowie klare Darstellung sind die Vorzüge,** welche in allen Fachblättern immer wiederholt lobend hervorgehoben werden. „*Die Diction in den uns vorliegenden beiden Bänden ist geradezu bewunderungswürdig präcis und klar*“ — sagt die Pharmaceut. Wochenschrift.

Das **Handbuch** ist aber auch weitaus das billigste, da es an Reichthum der Angaben nur mit den grössten Werken der chemischen Literatur verglichen werden kann und hinter diesen im Preise weit zurücksteht. Vielen Lesern wird eine hier zum ersten Mal gebotene synchronistische Zusammenstellung der chemischen Journale willkommen sein, welche die Benutzung der chemischen Literatur ganz wesentlich erleichtert.

Verlag von FERDINAND E

Das Buch entspricht also nach Anlage und Bearbeitung der organischen Chemie und kann zur schnellen Orientierung in der Chemie unbedingt empfohlen werden.

Hiernach erscheint dem Referenten das Dammer'sche Handbuch der anorganischen Chemie, welches wissenschaftlich arbeitend und vorzüglich und gewissenhaft abgefasst.

Wegen seiner Ausführlichkeit und Gründlichkeit der Bearbeitung kann das Buch nur warm empfohlen werden. **Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinen-Wesen im Preuss. Staate, Heft 3, Bd. 42.**

Schon allein hierin (in der raschen Vollendung) liegt ein grosser Vorzug des Werkes begründet, welches, wie aus einem Gusse bearbeitet, ein Gesamtbild aller Forschungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie bis zur heutigen Zeit darbietet, wie kein anderes.

Chemisches Centralblatt 1894.

Das Buch kommt dem Bedürfniss nach einem wissenschaftlichen Nachschlagewerk in der anorganischen Chemie, das dem heutigen Stande der Wissenschaft entspricht, voll und ganz entgegen.

Zeitschr für phys. u. chem. Unterricht.

Wenn die Lieferung der beiden fehlenden Bände so schnell erfolgt, als es in Aussicht gestellt wird, so wird sich das Werk bei dem anerkannten Verlangen, das danach besteht, und bei seiner Gediegenheit in den Kreisen der Anorganiker bald eben so viele Freunde erwerben, wie das von Beilstein in denen der Organiker.

Chemisch-techn. Repertorium 1892, I, 2.

Wir können hier nochmals die knappe Darstellung bei grosser Fülle des gebotenen Materials und der Quellennachweise hervorheben. Das Werk ist ein vortreffliches Nachschlagewerk.

Biedermann's chem.-techn. Jahrbuch 1894.

Im Dammer'schen Handbuch dürfen wir sonach ein schönes und vollständiges Werk begrüssen, und kann ihm somit eine ausgedehnte Verbreitung gewiss prognosticirt werden.

Oesterr. Chemiker- und Techniker-Ztg. 1892, Nr. 17.

So viel können wir schon jetzt sagen: dass es ein ausserordentlich brauchbares Hilfsmittel für den Chemiker darstellt, dem es so manches zeitraubende Suchen in Zeitschriften und Handbüchern ersparen wird.

Jahresrundschau über die chem. Industrie 1893.

Wir werden beim weiteren Erscheinen dieses vortrefflichen Werkes nochmals darauf zurückkommen.

Chemisch-techn. Notizen 1892, Nr. 21.

Ein ausgezeichnetes, eine eminente Arbeitsleistung darstellendes Werk.

Krit. Vierteljahrsschr. für Berg- u. Hüttenmänn. Litteratur 1892, VIII.

Der Herausgeber ist ein bewährter und als solcher längst bekannter Redacteur von Handbüchern. Wie alle von ihm unternommenen Arbeiten trägt auch die vorliegende den Stempel der Ordnung, Gewissenhaftigkeit und Tüchtigkeit. Das Handbuch der anorganischen Chemie ist daher dem Chemiker und Naturforscher überhaupt eine wichtige und verlässliche Fundgrube.

Naturw. Wochenschr. 1894, Nr. 4.

Dies grosse Werk ist im besten Sinne ein „Standard work“; seine Benutzung wird durch die Uebersichtlichkeit der Anordnung und den schönen Druck sehr erleichtert. Es wird dem Chemiker ebenso unentbehrlich werden wie Beilstein's Organische Chemie.

Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch.

Der jetzt vorliegende erste Theil des zweiten Bandes ist in der That ebenso wie die bisher erschienenen Bände ein vorzügliches Handbuch und ein werthvolles Hilfsmittel für denjenigen, der auf anorganisch-chemischem Gebiete wissenschaftlich arbeitet.

Zeitschrift für anorgan. Chemie, VII, 3.

Der Schlussband dieses Werkes ist erschienen und bestätigt wieder in erfreulicher Weise das mehrfach an dieser Stelle Behauptete, dass nämlich kein anderes Handbuch der anorganischen Chemie bezüglich der Vollständigkeit, der Zuverlässigkeit und der zweckmässigen Art der Darstellung mit diesem zu rivalisiren vermag.

Deutsche Chemiker-Zeitung, Seite 238.

Es ist in der That ein Werk geboten worden, das in sehr knapper Form und bei einer durch die Sache gebotenen Beschränkung alles enthält, was auf dem Gebiete der anorganischen Chemie sicher bekannt ist. — In chemischen Laboratorien und chemischen Bibliotheken ist das Werk unentbehrlich.

Naturw. Wochenschr. 1895, Nr. 14.

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

WYDZIAŁ GŁÓWNY

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



III-307150

Druk. U. J. Zam. 356. 10.000.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000300654

Stuttgart.