Die Absorption von Stickstoff durch Calcium und seine Legierungen.

VON OTTO RUFF UND HELLMUTH HARTMANN.

Mit 1 Figur im Text.

Für die Verwendbarkeit des Calciums zur Absorption von Stickstoff¹⁾ ist vor allem die Geschwindigkeit maßgebend, mit welcher der Stickstoff gebunden wird.

Nach den bisherigen Annahmen wird diese Geschwindigkeit einesteils durch die Temperatur, andernteils durch die Struktur des Metalles bestimmt. Bezüglich der Temperatur meint BRANDT festgestellt zu haben²⁾, daß die Absorptionsgeschwindigkeit oberhalb der Schmelztemperatur (800°) ganz außerordentlich groß ist; unterhalb der Schmelztemperatur bis 660° fast Null wird, dann wieder bis gegen 440° steigt und schließlich endgültig fällt, — und bezüglich der Struktur, daß ein grobkristallines Metall rascher reagiert als ein feinkristallines.

Im Gegensatz dazu haben wir beobachtet, daß reines, im luft-leeren Raum umgeschmolzenes Calcium, unabhängig davon, wie rasch es erstarrt ist bzw. welche Korngröße sein Gefüge besitzt, unterhalb seiner Schmelztemperatur praktisch indifferent gegen Stickstoff ist.

Die Ermittlung der Ursachen für diese Verschiedenheit der Beobachtungen und die Gewinnung einer möglichst sicher wirkenden Calciumlegierung war das Ziel dieser Arbeit.

Die Verschiedenheit der Beobachtungen konnte nur durch irgendeine Verunreinigung des von BRANDT verwendeten Metalls veranlaßt sein, sei es durch irgendein Fremdmetall, sei es auch durch Calciumnitrid. BRANDT selbst hat beobachtet, daß die Reaktion

¹⁾ HEMPEL, Gasanalyt. Methode. SODDY, C. B. 1909, I, 235.

²⁾ BRANDT, Dissertation, Leipzig 1915, „Über das metallische Calcium und seine Anwendung in der Gasanalyse“; sowie SIEVERT & BRANDT, Z. f. angew. Chem. 29 (1916) 402.

des Stickstoffs mit Calcium lebhafter wird, wenn die Oberfläche des Metalles erst einmal mit Nitrid bedeckt ist.

Unsere Versuche haben gezeigt, daß sowohl die Gegenwart von Calciumnitrid als auch diejenige gewisser Fremdmetalle unter bestimmten Bedingungen eine Beschleunigung der Stickstoffabsorption herbeiführt, und daß diese Beschleunigung durch die Herstellung entsprechender Calciumlegierungen in leicht reproduzierbarer Weise sicher gestellt werden kann. Damit wird die bisherige Unsicherheit des Erfolgs aufgehoben. Man kann Legierungen herstellen, die in wenigen Minuten schon bei $< 320^{\circ}$ das Argon aus atmosphärischem Stickstoff abzutrennen gestatten. Die niedrige Temperatur, bei der diese Legierungen noch Stickstoff absorbieren, ermöglicht auch eine weitergehende Reinigung der Edelgase von Stickstoff, als dies bisher der Fall gewesen ist; denn das Optimum des erzielbaren Reinheitsgrades ist bestimmt durch den Dissoziationsdruck des Calciumnitrids, welcher mit der Temperatur natürlich sinkt.

Die Herstellung der Calciumlegierungen.

Ein Verfahren, Calciumlegierungen mit kleinem und bestimmtem Gehalt an Fremdstoffen in einwandsfreier Weise herzustellen, ist noch nicht bekannt. Die große Verwandtschaft des Metalls zu Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure macht den Ausschluß der Gase nötig.

Man hat versucht den Zutritt der Gase dadurch zu beschränken, daß man über dem einzuschmelzenden Metall eine Decke von Calciumoxyd feststampfte¹⁾, oder aber dadurch, daß man das Metall unter einer Decke von Kalium-Natriumchlorid schmolz. Im ersten Fall verbrennt ein Teil des Metalls, der Rest wird nitridhaltig; im zweiten bewirkt die größere Dichte des geschmolzenen Alkalichlorids, daß das flüssig werdende Calcium teils durch die Salzdecke an die Oberfläche steigt und daselbst zu Oxyd verbrennt, teils aus dem flüssigen Alkalichlorid Alkalimetall aufnimmt und zerstäubt bzw. in viele kleine Kügelchen zerteilt wird. Die in letzterem Fall gebildete Calcium-Alkalimetallegerung fängt an der Luft schon bei starkem Stoß oder Schlag, mitunter auch schon von selbst Feuer.

Das Schmelzen von Calcium macht auch im luftleeren Raum einige Schwierigkeiten; denn das Metall verdampft bereits unterhalb seiner Schmelztemperatur (800°) in erheblichem Umfang, z. B.

¹⁾ Dissertation BRANDT, s. o.

ist es KNOCH¹⁾ gelungen, es im hochevakuierten Rohr schon bei 400° zu sublimieren.

So bleibt nichts übrig, als das Metall in einem gasdicht geschlossenen Gefäß oder in einer Atmosphäre von reinem Edelgas zu legieren.

Das erste Verfahren ist das allgemeiner verwendbare; wir haben es in zwei Ausführungsformen benutzt.

a) Man verwendet sorgsam gereinigte, kurz ausgeglühte eiserne²⁾ Tiegel oder Hülsen, entweder geschweißt aus Blech oder gedreht aus Rundstäben, stampft in diese die Metallmischung in Form reiner, grober Späne fest ein, drückt den oberen Rand flach zusammen, feilt ihn sauber und verschweißt ihn. (Die Wirkung des in den Tiegeln bei solchem Verfahren verbleibenden Luftrestes ist praktisch bedeutungslos.) Die geschlossenen Tiegel werden von Wasserstoff umspült in einem Röhrenofen $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 1000° erhitzt.³⁾

b) Schwach konische Eisentiegel werden mit dem Metall vollgestampft, mit einem Drahtnetz verschlossen und dann umgedreht, mit der Öffnung nach unten in einen weiteren Tiegel eingesetzt, in welchem sich eine geschmolzene Mischung von 100 Teilen Calciumchlorid und 16,5 Teilen Calciumfluorid befindet. Beim Erhitzen verschließt das geschmolzene Salzgemisch die untere Öffnung des Eisentiegels und hält die Luft von dessen Inhalt fern.⁴⁾

Die Reguli waren bis auf den arsenhaltigen glatt geschmolzen, hatten aber oft einen sehr grob kristallinen Bruch und darum geringen Zusammenhalt. Damit sie möglichst unverletzt aus dem Tiegel genommen werden konnten, wurde dieser der Länge nach aufgesägt, und die Tiegelwand vom Regulus abgewickelt. Es ging

¹⁾ C. B. 1909, I, 52.

²⁾ Eisen löst sich in Calcium bis zu 1000° nur wenig. Silikat- u. Magnesia-tiegel werden von Calcium angegriffen; Calcium nimmt Silicium, Aluminium, Magnesium aus deren Wandung auf.

³⁾ Wir haben auch Tiegel aus gebranntem Kalk hergestellt. Kalk saugt geschmolzenes Calcium begierig auf; es bildet sich eine graue, beim Anfeilen schwach glänzende Masse, in welcher Kalk und Calcium ineinander gelöst sind. Es bleibt noch zu entscheiden, ob sich dabei ein Suboxyd bildet oder ob eine Lösung von Calcium in Calciumoxyd vorliegt.

In Dampfform wirkt Calcium auf Calciumoxyd nicht ein. Wenn also ein Suboxyd bestehen sollte, so wäre dessen Partialdruck für Calcium bei höheren Temperaturen größer als derjenige des reinen Calciums. Vielleicht könnte man durch eine Extraktion des calciumoxydhaltigen Calciums mit flüssigem Ammoniak die Frage entscheiden.

⁴⁾ Zum Patent angemeldet.

Tabelle 1.

Legierung	Gehalt an Zusatzmetall Gew.-% ¹⁾	Eigenschaften d. untersuchten Legierungen	Absorptionszeit für		Temperatur
			1. Versuch	2. Versuch	
Rohcalcium des Handels . .	2,5% Si, Al, Mg, Fe	zähfaserig, fein kristallin	> 90	60	520
Dasselbe umgeschmolzen . .	"	gröber kristallin	> 55	35	"
Dasselbe mit Calciumnitrid .	0,3% N ₂	grob kristallin	> 30	20	"
"	1,0% N ₂	grob kristallin	15	10	"
"	3,0% N ₂	grob kristallin	25	15	"
Dasselbe mit Lithium . . .	0,88%	luftempfindl. funk. grob krist., niedrig schmelzend	∞	∞	520/400
"	2,06%	luftempfindlich, entzündlich, feinkörnig	15	40	520
"	4,9%	sehr luftempfindlich, leicht entzündlich, feinkörnig	20	20	"
"	3,15%	feinkristallin	70	—	400 ²⁾
"	11,0%	Struktur mittel	45	30	520
"	16,65%	luftempfindlicher als reines Ca, zäh faserig, fein kristallin	25	30	"
"	5,3%	Regulus ungleichmäßig zu- sammengeschmolzen, dicht	∞	∞	520/400
"	9,1%	grob kristallin, sehr spröde, bröckelig	∞	∞	520/400
"	3,4%	feinkristallin	> 60	> 60	520/400
"	11,7%	feinkristallin	> 60	65	400
"	20,7%	spießig kristallin, an der Luft schwarz werdend	> 45	35	520
"	9,8%	Bruch blasig	> 90	> 75	"
"	10,2%	feinkristallin, schwarz, teilweise gesaigert	> 90	> 100	"
"	24,0%	sehr grob kristallin, zum Teil gesaigert	∞	∞	520/400

¹⁾ Die Prozentgehalte entsprechen zumeist ziemlich genau 5 Atomprozenten. ²⁾ Bei 520° keine Absorption.

dies leicht, weil die Reguli außen mit einer dünnen Haut von Calciumoxyd überzogen waren, welche aus dem beim Ausglühen der Tiegel vor dem Füllen entstandenen Eisenoxyd nach der Gleichung

entstanden war. Wenn ein Tiegel nicht dicht gehalten hatte, so war der Inhalt nicht sauber zusammengeschmolzen, hing meist am oberen Ende und war von zahlreichen großen Blasen durchsetzt. Zur Vorbereitung für die Absorptionsversuche und um die Eigenschaften kennen zu lernen, wurden die Reguli auf der Drehbank auf kleine Zylinder von 8 mm Durchm. und 10 mm Länge abgedreht; sie erhielten damit alle dieselbe Oberfläche. Die dabei abfallenden sauberen Späne wurden gesammelt und zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an Zusatzmetall (vgl. Tabelle 1) verwendet.

Besonders bemerkenswert erscheinen in der Tabelle vor allem die Legierungen der Alkalimetalle. Sie sind ziemlich luftempfindlich, vom Lithium zum Kalium in steigendem Maße. Während bei der Lithiumlegierung nur kleine, besonders heiße Späne funken, entzündeten sich bei der Kaliumlegierung auch schon die großen Späne, welche beim Abdrehen entstehen.

Einen merkwürdig blasigen Bruch zeigt die Arsenlegierung, einen abnorm grobkristallinen diejenige des Zinks und die des Wismuts. Saigerung wurde bei den Legierungen des Antimons und Wismuts, nicht aber des Bleis beobachtet.

In den Legierungen mit Calciumnitrid ist das Nitrid entweder fest gelöst oder aber mit mehr Calcium in noch unbekannter Form verbunden. Eine metallographische Untersuchung der Calcium-Stickstofflegierungen wird die Frage voraussichtlich zu entscheiden gestatten.

Die Stickstoffabsorption.

Die Absorptionsversuche wurden in dem von BRANDT-SIEVERTS¹⁾ angegebenen Apparat zur Analyse von Edelgasen ausgeführt. Zur Heizung wurde aber statt eines einfachen Brenners ein kleiner Heraeusofen verwendet, der die genaue Messung der Temperatur gestattete.

Das Volumen des Absorptionsraumes wurde durch einen in das Absorptionsrohr eingesetzten gläsernen Füllkörper möglichst verringert und durch Druckmessungen mittels eines Hilfsvolumens ermittelt.

¹⁾ *Z. angew. Chem.* 29 (1916), 402.

Bei jedem Versuch wurde die Apparatur zunächst vollkommen evakuiert, dann der Ofen angeheizt. In der Mehrzahl der Fälle war die Versuchstemperatur 520°, weil sich diese Temperatur in der Apparatur besonders leicht konstant halten ließ; nur soweit ein besonderes Interesse vorlag, wurde auch bei anderen Temperaturen gearbeitet. Wenn Temperaturkonstanz eingetreten war, wurde eine bestimmte Menge atmosphärischen Stickstoffs eingelassen. Der Anfangsdruck wurde rasch abgelesen, die Ablesungen wurden alle 5 Minuten wiederholt. Die abgelesenen Drucke wurden als Ordinaten, die zugehörigen Zeiten als Abszissen zur Zeichnung von Kurven verwendet.

Mit derselben Legierung wurden stets zwei, oft auch drei Versuche hintereinander ausgeführt.

Die Mehrzahl der Absorptionskurven sind in der nebenstehenden Figur wiedergegeben.

Die einer solchen Kurve, z. B. derjenigen mit 5 Atomprozenten Na, zugrunde liegenden Beobachtungen sind in Tabelle 2 enthalten.

Der Verlauf der Kurven ist verschieden. Bei den meisten steigt die Geschwindigkeit der Absorption zunächst langsamer an, behält dann einige Zeit ihren Wert und fällt schließlich wieder mit sinkendem Stickstoffdruck. Ein solcher Verlauf ist kennzeichnend für die autokatalytische Reaktionsbeschleunigung und am ausgesprochensten bei der

ersten Absorption des Rohcalciums zu beobachten. Der Katalysator kann in diesem Fall nur ein an Calcium gesättigtes Nitrid sein. Wenn größere Mengen des Nitrids von Anfang an vorhanden sind, wie im Rohcalcium nach der ersten Absorption oder in dem mit Nitrid legierten Calcium, ist der anfängliche Anstieg der an sich schon erheblichen Geschwindigkeit geringer oder nicht mehr zu beobachten. Da ein solcher Anstieg auch bei den Legierungen mit Natrium, Kalium, Strontium und Barium entweder fehlt oder nur andeutungsweise zu finden ist, und die Absorptionsgeschwindigkeiten auch bei diesen trotzdem größere Werte erreichen, so ist zu folgern, daß diese Metalle, also die dem Calcium gegenüber positiveren, ähnlich beschleunigend wirken, wie das Nitrid.

Tabelle 2.
Barometerstand 757 mm. Temperatur 520°.

Erste Absorption.				Zweite Absorption.			
<i>t</i> min.	<i>p</i> ₁	<i>p</i> ₂	<i>p</i> ₀	<i>t</i> min.	<i>p</i> ₁	<i>p</i> ₂	<i>p</i> ₀
0	540	376	593	0	540	376	593
5	787	87	57	5	693	198	262
10	810	62	9	10	737	147	167
15	810	61	8	15	770	109	96
				20	789	86	54
				25	801	72	28
				30	807	66	16
				35	810	62	9
				40	810	61	8

Die anderen Metalle lassen die Absorptionsgeschwindigkeit des umgeschmolzenen Rohcalciums entweder praktisch unverändert (Al, Mg, Pb, Sn) oder verlangsamen sie (As, Sb) oder heben sie ganz auf (Bi, Cu, Zn).

Ein Einfluß der Größe der Kristallite der Legierungen hat sich nicht mit Sicherheit feststellen lassen. Zwar absorbiert das einmal umgeschmolzene, gröberkristalline Rohcalcium rascher als das frische. Die Beschleunigung dürfte aber, da beim Umschmelzen der Stickstoffgehalt des Metalls um ein wenig erhöht wird, weniger durch die Veränderung der Struktur als durch die Vermehrung des Nitridgehaltes veranlaßt worden sein. Bleibt der Nitridgehalt unverändert, so absorbiert das Metall im abgeschreckten feinkristallinen Zustand eher rascher als im langsam gekühlten, grobkristallinen. Auch zeigen gerade einige der schlechter oder gar nicht absorbierenden Legierungen, wie z. B. diejenigen des Antimons, Zinks und Wismuts ein besonders grobkristallines Gefüge.

Die größere Absorptionsgeschwindigkeit einmal umgeschmolzenen und langsam abgekühlten Metalls, welche BRANDT (s. v.) nicht zureichend auf dessen gröber kristalline Struktur zurückgeführt hat, findet damit eine ausreichende Erklärung. BRANDT hat sein Metall unter einer gestampften Decke von Calciumoxyd in einem Eisenrohr an der Luft geschmolzen und dann langsam erkalten lassen; dabei mußte sich eine gewisse Menge Nitrid bilden und zwar um so mehr, je langsamer das Metall erkaltete, und von je höherer Temperatur aus die Abkühlung vor sich ging, — im Einklang mit BRANDTS Beobachtungen.

In einigen Fällen, so z. B. beim Zink, Arsen, Antimon bildet das Zusatzmetall Verbindungen¹⁾ mit dem Calcium. Die 5 Atomprozentige Zusatzmetall dürften in keinem Fall ausreichen, alle Calciumatome zu binden, und auch kaum dazu, dem Stickstoff eine Einwirkungsgrenze zu setzen²⁾, selbst wenn eine besonders hohe Koordinationszahl angenommen wird (z. B. etwa ZnCa_{10}).

Die verschiedenen Kurven lassen sich unter diesen Umständen nicht durch eine gemeinschaftlich mathematische Beziehung darstellen. Wegen der katalytischen Beschleunigung durch das Reaktionsprodukt (Nitrid) und der dadurch bedingten Inkonzanz der Oberfläche versagen die bekannten Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen; die Nitridbildung setzt sich an verschiedenen Stellen der Oberfläche mit recht verschiedener Geschwindigkeit nach der Tiefe zu fort. Aber alle Kurven laufen asymptotisch einem Grenzwert des Druckes zu, welcher durch den Rohargongehalt des Luftstickstoffs zu rund 6,4% bestimmt ist. Die Zeit, innerhalb welcher dieser Grenzwert erreicht wird, kann darum als Maß für die Wirkung des Zusatzes dienen. Sie ist in Tabelle 1 in den beiden letzten Vertikalreihen für jede einzelne Legierung, und zwar sowohl für die erste, als auch die daran sich anschließende zweite Absorption mitgeteilt worden.

Der Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsgeschwindigkeit ist bei Calcium mit 1,0% Stickstoff etwas eingehender verfolgt worden. Das Ergebnis der Versuche ist in Tabelle 3 zusammengestellt.

Also selbst bei 320° und darunter lassen sich bei ausreichendem Gehalt an Nitrid ganz erhebliche Absorptionsgeschwindigkeiten erzielen.

¹⁾ DONSKI, *Z. anorg. Chem.* **57** (1908), 185.

²⁾ TAMMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **107** (1919), 107.

Tabelle 3.

Temp. C°	Dauer der Absorption in Minuten			Bemerkungen
	1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	
320	15	5	7	während der 2. u. 3. Absorption Ansteigen der Temp. auf 330 bzw. 340°
400	10	5	5	während der 2. Absorption Ansteigung der Temperatur auf 410°
500	15	10	8	—
620	25	25	—	—
740	60	30	—	nach I glatte, gesinterte Decke von Nitrid
745	50	20	—	während der 2. Absorption Ansteigen der Temp. auf 760° und Erweichen des Metalls

Die Gründe für die verschiedene Geschwindigkeit der Stickstoffabsorption liegen also teils auf physikalischem Gebiet, in der Beschaffenheit und Entwicklung der Oberfläche, sowie den Volumverhältnissen beim Umsatz, teils auf chemischem.

Damit die Absorption bis zum völligen Verbrauch des Metalls fortschreiten kann, muß dessen Oberfläche dauernd durchlässig für Stickstoff bleiben; es darf als Folge der Stickstoffaufnahme keine Verdichtung der Oberfläche eintreten.

Für reines Calcium und für Temperaturen, welche wesentlich unterhalb seiner Schmelztemperatur liegen, geschieht dies auch nicht. Es tritt nicht bloß keine Volumvermehrung, sondern eine Volumverminderung ein; denn das Atomvolum des Calciummetalls ist größer als dasjenige des daraus hervorgehenden Nitrids:

Dichte des Calciums für	1,59;	Atomvolum	25,214
„ „ Stickstoffs für	1,0265;	„	13,648
„ „ Nitrids ¹⁾	2,7006;	Mol „	54,80
Atomvolum von 3Ca	=	75,64	
Molekularvolum von Ca ₃ N ₂	=	54,80	

Die Folge dieser eigentümlichen Volumverhältnisse ist, daß die Nitridschicht für den Stickstoff durchlässig bleibt.

Erlaubt höhere Temperatur einen beschränkten Platzwechsel der Calciumatome und Nitridmoleküle, so schrumpft die Nitridschicht zusammen; die Oberfläche wird dichter und die Absorption langsamer. Dadurch aber, daß sich die Absorption nach der Tiefe zu ungleichmäßig fortsetzt, treten in der Oberfläche Spannungen auf;

¹⁾ Bei 700° dargestellt.

die Oberfläche wird bei Temperaturwechsel leicht rissig und läßt das Gas wieder in beschränktem Umfang durchtreten.

Bei den Legierungen treten Komplikationen auf. Das Zusatzmetall kann den Platzwechsel der Atome begünstigen, indem es die Schmelztemperatur erniedrigt, aber auch im entgegengesetzten Sinne wirken. Chemisch verhält es sich bald ähnlich dem Calcium und kann ihm parallel Nitrid bilden (Al, Mg, Li), bald ist es dem Stickstoff gegenüber praktisch indifferent und wird die Reaktion des Calciums mit Stickstoff dann nicht sehr stören (Pb, Sn), bald geht es auch mit dem Calcium eine Verbindung ein und kann dann praktisch indifferent (Pb, Sn) oder verlangsamend wirken (As, Sb, Bi, Zn, Cu). Nur in wenigen Fällen wirkt der Zusatz ausgesprochen begünstigend (Na, K, Ba, Sr).

Welche Umstände im einzelnen Fall vorliegen, ist auf Grund der vorliegenden Versuche allein nur in wenigen Fällen entgültig zu entscheiden. Saigerungen haben wir beim Wismut, Antimon und Lithium beobachtet; sie dürften die Verzögerung und beim Lithium den Stillstand der Reaktion veranlassen. Auch die Verzögerung der zweiten Absorption bei der Natriumlegierung dürfte in einer solchen eine befriedigende Erklärung finden, weil der Natriumgehalt ihres Kernes während der Absorption stieg. Aber wichtiger als diese mehr äußerlichen Beobachtungen erscheint uns eine andere — nämlich die, daß es die dem Calcium gegenüber positiveren Elemente sind, welche die Reaktion beschleunigen, und die negativeren, welche sie verlangsamen. Die Zugabe von positiveren Metallen hat eine Lockerung, diejenige von negativeren eine festere Bindung der Valenzelektronen des Calciums zur Folge. Von welcher Bedeutung eine solche Änderung der Festigkeit der Elektronenbindung für das Eintreten oder Ausbleiben einer Reaktion wird, dürfte besser erst dann erörtert werden, wenn noch mehr Beobachtungsmaterial dazu vorliegt.

Zusammenfassung.

Calcium und calciumreiche Legierungen lassen sich in einem gegen die Luft abgeschlossenen Eisentiegel schmelzen. Den Abschluß erreicht man in befriedigender Weise, wenn man die Tiegelöffnung entweder autogen verschweißt oder durch eine Calciumchloridfluoridschmelze schließt, in welche der Tiegel mit der Öffnung nach unten eingesetzt wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeit solcher Legierungen mit Stickstoff wird hauptsächlich von den Volumverhältnissen, der Temperatur und dem Potential des Zusatzmetalles, sowie von dem Gehalt der Legierung an Calciumnitrid beeinflusst. Die starke Volumverminderung des Calciums bei der Bildung des Nitrids erhält die Außenschicht des Metalles porös, solange sie keine Sinterung oder Saigerung verdichtet bzw. eine zu hohe Temperatur ein teilweises Schmelzen veranlaßt. Trotzdem erscheint völlig reines Calcium gegen Stickstoff ganz oder nahezu passiv. Nur diejenigen Metalle beschleunigen die Stickstoffbindung, welche positiver als das Calcium sind, während die negativeren auf die Bindung entweder ohne Einfluß sind oder sie verlangsamen. Eine Sonderstellung hat das Calciumnitrid, dessen beschleunigende Wirkung sich bei allen Calciumlegierungen bemerkbar macht, wenn sie an der Luft umgeschmolzen worden sind.

Ein solcher Nitridgehalt ist auch die Ursache dafür, daß ein bei höherer Temperatur unter einer Decke von Calciumoxyd umgeschmolzenes und langsam erkaltetes Calcium Stickstoff besser absorbiert als frisches. Die damit verbundene Vergrößerung der Struktur des Metalls, welche BRANDT für wesentlich hält, ist der Vergrößerung des Nitridgehaltes gegenüber ziemlich bedeutungslos. Mit einer etwa 5% nitridhaltigen Calciumlegierung läßt sich aus atmosphärischem Stickstoff schon bei $< 320^{\circ}$ in wenigen Minuten reines Argon gewinnen.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Januar 1922.