Arbeiten im Gebiete hoher Temperaturen. VIII.

Von

OTTO RUFF und F. KEILIG.

Aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium
der Kgl. Techn. Hochschule zu Danzig.

Mit 5 Figuren im Text.

Kobalt und Kohlenstoff.¹

Einleitung § 1. — Versuchsbericht: § 2. Löslichkeit von C in flüssigem Kobalt. § 3. Siedetemperatur des an C gesättigten Metalls. § 4. Siedetemperatur des reinen Metalls. § 5. Zusammensetzung der Dämpfe. — Zusammenfassung § 6.

§ 1. Die einzige umfassende Untersuchung im Kobalt-Kohlenstoffsystem, welche bis jetzt vorliegt, stammt von BOECKER² aus dem Jahre 1912. BOECKER hat sich bemüht, die Grenzlinien dieses Systems von reinem Kobalt ab bis zur Sättigung an Kohlenstoff und bis zur Temperatur der Erstarrung des an Kohlenstoff gesättigten Metalls zu ermitteln. Die Führung der Linien *AB*, *AE*, *EB* und *EF* des Diagramms Fig. 1 und 2 gründet sich auf seine Versuche.

Über die Löslichkeit von Kohlenstoff in Kobalt bei höheren Temperaturen enthält die BOECKERSche Arbeit die Notiz, daß bei etwa 1700° maximal 3.9% Kohlenstoff von Kobalt gelöst werden. Einige noch unbestimmtere diesbezügliche ältere Angaben stammen von THOMPSON³ und von HEMPEL⁴, welcher letzterer beim elektrischen Schmelzen eines Gemisches von Kobalt und Ruß bis zu 8.45% Kohlenstoff zu lösen vermochte.

In der Erwartung, auch beim Kobalt wertvolle Anhaltspunkte für die Deutung der beim Eisen so lebhaft umstrittenen Linienzüge gewinnen zu können, haben wir uns die weitere Ergänzung der BOECKERSchen Linienzüge zur Aufgabe gemacht und diese Er-

¹ Auszug aus der Dissertation des Herrn F. KEILIG, Danzig, noch nicht gedruckt.

² BOECKER, *Met.* **9** (1912), 296.

³ *Centrbl.* **1863**, 956.

⁴ *Zeitschr. angew. Chem.* **17** (1904), 299.

gänzung in der gleichen Weise durchgeführt, welche bei den vorangegangenen Arbeiten ein so befriedigendes Ergebnis gezeitigt hatte.¹

Wir verfolgten zunächst den Verlauf der Löslichkeitslinie für Graphit bis zur Temperatur des Siedens der gesättigten Kobaltschmelze entlang *BY*, ermittelten die Temperatur *Y* und die Temperatur des Siedens von reinem Kobalt *X* und beschlossen unsere Arbeit mit einer Untersuchung über die Zusammensetzung der von der siedenden Kobalt-Kohlenstofflösung entwickelten Dämpfe.

Versuchsbericht.

§ 2. Die Löslichkeit von Kohlenstoff in flüssigem Kobalt. Für die Versuche wurde granuliertes Kobalt der Sächsischen Blaufarbenwerke in Niederpfannenstiel verwendet mit folgender Zusammensetzung:

99.35 %	Co
0.25 %	Ni
0.27 %	Fe
0.11 %	Si
	Spur Cu

Für jeden Versuch fanden 10—12 g Kobalt Verwendung, welche zur Sättigung mit Kohlenstoff in Graphittiegeln eingeschmolzen wurden. Bei höheren Temperaturen lösten diese von der Tiegelfwandung so viel Kohlenstoff, daß der Tiegel mehrfach ein Loch bekam; es wurde oberhalb etwa 2000° dem reinen Kobalt deshalb noch kohlenstoffhaltiges von vorausgegangenen Versuchen in solcher Menge zugesetzt, daß der Kohlenstoffgehalt der Mischung nicht mehr als die Hälfte des zu erwartenden betrug.

Ofenatmosphäre: Bis 2450°, d. h. bis nahe an die Siedetemperatur der Lösung unter 30 mm Druck haben wir die Schmelze im elektrischen Vakuumofen unter vermindertem Druck hergestellt. Oberhalb dieser Temperatur arbeiteten wir, um ein Verspritzen der Schmelzen zu vermeiden, in Wasserstoff unter Atmosphärendruck. Da aber Wasserstoff bei so hohen Temperaturen eine Nebelbildung im Ofen veranlaßt und dadurch die Temperaturmessung beeinträchtigt, mußten die unter diesen Bedingungen gemessenen, zu niederen Temperaturen eine Korrektur erfahren. Die Größe dieser wurde wie folgt bestimmt: Eine Schmelze wurde in dem Temperaturgebiet,

¹ Die Beschreibung unserer Arbeitsweise findet sich in der V. Arbeit dieser Reihe: Mangan-Kohlenstoff.

welches noch unter vermindertem Druck erreichbar war, in Wasserstoff von Atmosphärendruck mit Graphit gesättigt und analysiert (Nr. 22). Auf solche Weise konnte die Linie *MN*, welche zunächst nur die bei höheren Temperaturen in Wasserstoff von Atmosphärendruck ermittelten Löslichkeitswerte verband, bis in das hinsichtlich der Temperatur genau bekannte Gebiet fortgesetzt, und dann als Ganzes nach der Linie *BY* hin soweit verschoben werden, daß sich die Werte gleicher Konzentration auf beiden Linien deckten. Die Verschiebung betrug rund 100° ; etwa um diesen Betrag also war die Ablesung in der Wasserstoffatmosphäre verschieden von derjenigen unter vermindertem Druck.

Vollständigkeit der Sättigung: Merkwürdigerweise begegneten wir bei unserem Bemühen, die Schmelzen mit Kohlenstoff vollkommen zu sättigen, erheblich größeren Schwierigkeiten, als wir nach den Erfahrungen in den vorausgegangenen Arbeiten erwarten durften. Unsere erste Versuchsreihe von etwa 20 Schmelzen (vgl. Tabelle 1) ist durch den Umstand, daß ein Teil der Schmelzen nicht vollkommen mit Kohlenstoff gesättigt war, ziemlich wertlos geworden. Wir hatten uns zwischen 1550 und 1600° zwar davon überzeugt, daß ein Erhitzen während $10'$, $20'$ und $30'$ zu ungefähr denselben Löslichkeitswerten führte, aber versäumt, ähnliche Versuche auch bei höheren Temperaturen auszuführen, in der Voraussetzung, daß die höhere Temperatur die Geschwindigkeit der Sättigung keinesfalls beeinträchtigen würde. Einzelne Unregelmäßigkeiten in der Löslichkeitslinie, welche wir nach den mit $10'$ Sättigungszeit erhaltenen Werten gezeichnet hatten, führten zur Erkenntnis des Fehlers, und veranlaßten die Aufstellung einer zweiten Versuchsreihe (vgl. Tabelle 2) in welcher Sättigungszeiten von 20 — $40'$ eingehalten wurden, soweit nicht besondere Verhältnisse eine frühere Beendigung der Versuche notwendig machten. Indem wir bei den in der Temperatur einander naheliegenden Schmelzen die Sättigungszeit veränderten, gewannen wir die Möglichkeit, uns von dem Grad der Vollständigkeit der Sättigung ein Bild zu machen. (Das weit einfachere Verfahren auf Vollständigkeit der Sättigung für ein und dieselbe Temperatur durch Einhalten verschiedener Zeiten zu prüfen, ist wegen der Schwierigkeit, im elektrischen Ofen eine im voraus bestimmte Temperatur genau einzustellen und zu halten, nicht zur Anwendung gekommen.)

Abschrecken: Das Abschrecken der mit Kohlenstoff gesättigten Schmelzen geschah in unserer endgültigen Versuchsreihe aus-

schließlich in Eiswasser, nachdem wir uns in der vorausgegangenen Versuchsreihe überzeugt hatten, daß die Art des Abschreckens (in Öl, Wasser oder das leere kalte Abstürzrohr) keinerlei Unterschied in den analytischen Werten veranlaßte.

Tabelle 1.
System Co—C (1. Versuchsreihe).

Vers.- Nr.	Korrig. Temp. in °	Vers.- Dauer in Min.	Kohlenstoffbestimmg.			Ge- schmolz. in	Bemerkungen
			Ges. C in %	Graphit in %	Geb. C in %		
VII	1543	20	2.60	2.54	0.06	V	V = Vakuum H = Wasserstoff-Atm.
VIII	1550	30	2.45	2.17	0.28	V	
I	1601	20	2.85	2.59	0.26	V	
II	1618	10	2.53	2.30	0.23	V	
IV	1687	20	3.18	3.04	0.14	V	
III	1739	10	2.67	2.43	0.24	V	
VI	1848	10	3.46	3.81	0.15	V	
V	1897	10	3.53	3.51	0.02	V	
IX	1822	22	3.07	3.04	0.03	V	
XIV	1994	10	3.94	3.66	0.28	V	
XVI	2056	10	4.04	3.28	0.76	H	
XIII	2205	10	4.50	4.10	0.40	H	
XVII	2301	10	5.37	—	—	H	
XI	2359	10	5.79	5.23	0.56	H	
XV	2351	10	5.65	—	—	H	
XIX	2463	10	6.62	—	—	H	
XII	2480	10	8.5	7.3	1.2	H	
XVIII	2539	10	7.4	—	—	H	
XX	2571	10	7.3	6.25	1.05	H	

Analytisches: Der Gesamtkohlenstoffgehalt wurde im Corleis-apparat in der von RUFF und MARTIN angegebenen Weise bestimmt; die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs dauerte etwa 5 Stunden. Zur Graphitbestimmung wurde die Legierung in 30% iger Salpetersäure gelöst.

Der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff war in allen Legierungen sehr klein und schwankte zwischen 0.1 und 0.3%.

Das Ergebnis der Analysen unserer beiden Versuchsreihen geben die Tabellen 1 und 2 wieder (System Co—C).

Graphische Auswertung: In das Diagramm (Fig. 1) haben wir nur die Zahlen der zweiten Versuchsreihe eingezeichnet; bis etwa 2000° decken sie sich ungefähr mit denjenigen der ersten; bei höheren Temperaturen sind die Abweichungen beider Reihen zum Teil ziemlich erheblich.

Obwohl wir nach den oben mitgeteilten Erfahrungen vielleicht besser getan hätten, die erzielten Höchstwerte allein als die rich-

Tabelle 2.
System Co—C (2. Versuchsreihe).

Vers.- Nr.	Korrig. Temp. in °	Vers.- Dauer in Min.	Kohlenstoffbestimmg.			Ge- schmolz. in	Bemerkungen
			Ges. C in %	Graphit in %	Geb. C in %		
16	1534	32	2.51	—	—	H	Temp. gemessen mit Thermoelement
19	1648	30	2.70	2.54	0.16	V	
1	1668	40	2.32	—	—	V	
20	1671	30	2.67	—	—	V	H = Wasserstoff-Atm. V = Vakuum
2	1906	40	3.35	3.07	0.28	V	
17	2062	30	4.75	—	—	V	
3	2070	30	4.39	4.28	0.11	V	Druck im Ofen 70 mm
7	2092	20	5.48	—	—	V	
21	2119	30	5.55	—	—	V	
18	2138	25	5.35	—	—	V	
4	2206	30	6.27	6.04	0.23	V	
8	2289	20	6.67	—	—	V	
5	2296	30	6.88	—	—	V	
22	2358	16	7.70	—	—	H	
6	2443	20	7.47	7.20	0.27	V	
9	2464	16	7.82	—	—	H	
12	2557	8	8.55	8.39	0.16	H	
13	2672	10	9.24	9.15	0.09	H	
14	2739	10	11.5	—	—	H	

tigsten zu betrachten und der Zeichnung zugrunde zu legen, haben wir es, um der Möglichkeit einer falschen Deutung vorzubeugen, doch vorgezogen, die Werte der zweiten Versuchsreihe bei der Zeichnung gleichmäßig zu berücksichtigen und die Löslichkeitslinie *BDY* in der in Fig. 1 dargestellten Weise zu ziehen.

Die in Wasserstoff von Atmosphärendruck gefundenen Werte sind mit Ausnahme des einzigen Nr. 14, mit ihren direkt abgelesenen Temperaturen auf der Linie *MN* aufgetragen. Der Wert Nr. 14 ist durch die bei 2739° schon sehr starke Verdampfung des Kobalts beeinflusst. Die Verschiebung dieser Linie um etwa 100° ergab uns die korrigierten Temperaturen und damit die punktiert gezeichnete Verlängerung der Linie *BDY*.

Bei *D* gegen 2100° zeigt die Kurve eine auffällige Inflexion; sie liegt nahe der Stelle, wo die Schmelze die Zusammensetzung eines Trikobaltocarbids hat, und würde dieser noch näher liegen und noch ausgesprochener sein, wenn allein die höchsten Werte für Kohlenstoff, entsprechend der besten Sättigung, zur Zeichnung der Linie benutzt worden wären. Immerhin ist diese Inflexion und ihre Lage auch so noch auffällig genug, um an die ähnliche Lage der noch schärfer ausgesprochenen Inflexion *D* im Eisen und Nickel-Kohlenstoffsystem zu erinnern, und in Anbetracht

der nahen Beziehungen dieser Elemente zueinander auch zu ähnlichen Schlußfolgerungen bezüglich ihrer Bedeutung Anlaß zu geben. Es kommt noch hinzu, daß auch beim Kobalt in *D* ein Wechsel

Fig. 1.

System: Kobalt—Kohlenstoff (ca. 30 mm Hg).

des Bodenkörpers, welcher bis dahin der Graphit der Tiegelwände war, nicht eintritt. Die Schwierigkeiten zwischen 2100 und 2200°

eine vollständige Sättigung der Schmelzen mit Kohlenstoff zu erreichen, hatten uns eine solche Möglichkeit nahe genug gelegt mit der Annahme, daß sich die Wände des Tiegels vielleicht mit einem

Fig. 2.

System: Kobalt—Kohlenstoff (ca. 30 mm Hg).

festen Kobaltcarbid überziehen könnten, und daß dadurch die Sättigung mit Kohlenstoff verzögert würde.

Aber trotz sehr langen Erhitzens (bis zu 1 Stunde) von Kobalt-

schmelzen in Graphittiegeln und dabei öfterem Rühren haben wir weder zwischen 2100 und 2200° noch auch sonst die Bildung einer festen Substanz von der Wandung des Tiegels her oder gar ein Festwerden der ganzen Schmelze beobachten können; das letztere aber hätte früher oder später notwendigerweise der Fall sein müssen, wenn sich aus der flüssigen Schmelze ein festes Carbid ausgeschieden hätte.

Da nicht anzunehmen ist, daß die Löslichkeit des Kohlenstoffs in gebundener Form in den Kobaltschmelzen gegenüber derjenigen in Manganschmelzen erheblich größere Beträge (z. B. etwa 1%) erreichen dürfte, sind alle die Voraussetzungen erfüllt¹, welche — wie wir im Eisen-Kohlenstoffsystem gezeigt haben — aus der Lage bzw. Zusammensetzung der Schmelze bei der Inflexion einen Rückschluß auf die in der Schmelze vorhandenen Molekülararten gestatten, obwohl sonst selbst eine ausgesprochene Änderung in der Richtung einer Löslichkeitskurve eine solche Möglichkeit nicht gibt.² Die Metall-Kohlenstoffschmelzen enthalten eben in dem Falle einer sehr ausgesprochenen, knickartigen Inflexion praktisch nur eine einzige Molekülarart, und zwar das Carbid mit der Zusammensetzung der Schmelze bei der Inflexion. Ist die Inflexion weniger ausgesprochen, so wird die Möglichkeit einer solchen Schlußfolge um so geringer, je weniger scharf sich die Inflexion auf einen bestimmten Punkt festlegen läßt. In dem vorliegenden Fall weist die nicht sehr scharfe Inflexion auf ein Carbid mit etwa 6% oder etwas mehr Kohlenstoff hin, und indem wir dieses nun als ein Trikobaltocarbid ansprechen, dessen Kohlenstoffgehalt genau 6.3% beträgt, glauben wir, mit Rücksicht auf die Analogie zum Mangan, Nickel und Eisen, den Tatsachen am besten Rechnung zu tragen.

Die weitere Zunahme des Kohlenstoffgehaltes der Kobaltschmelzen jenseits der Inflexion wird wohl durch die Bildung eines kohlenstoffreicheren Carbids veranlaßt. Über dessen Zusammensetzung läßt sich weiteres nicht sagen. Die Feststellung der Gegenwart eines solchen Carbids ist allein für die Erörterung der weiter unten behandelten Frage von Bedeutung, welche Zusammensetzung der Dampf hat, welcher sich bei höheren Temperaturen aus diesen Schmelzen entwickelt.

Aussehen der Reguli und metallographische Untersuchung: Die Bruchfläche der Reguli mit etwa 2.5% C war grau,

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 45 (1912), 3144.

² Metallurgie 8 (1911), 460.

von feinkristalliner Struktur. Mit Zunahme des Kohlenstoffgehaltes wurde die Farbe der Bruchfläche dunkler und die Beschaffenheit poröser. Bei höherem Kohlenstoffgehalt, etwa 5% und mehr, war der Graphit im Metall schon mit bloßem Auge zu erkennen.

Fig. 3.

Fig. 4.

System: Kobalt—Kohlenstoff.

Die Bruchfläche einer Reihe von Reguli wurde geschliffen, 10 Sekunden lang mit konz. Salpetersäure geätzt, vergrößert und

Fig. 5.

System: Kobalt—Kohlenstoff.

photographiert. Das Bild war in allen Fällen ein ziemlich ähnliches: Schwarze gröbere Graphitlamellen in rein weißem oder auch von feinen Graphitausscheidungen etwas grau gefärbtem Metall. Drei

Bilder werden genügen, um die wichtigsten Formen in 100facher Vergrößerung zu zeigen, da einige der Gefügebestandteile auch schon in den von BOECKER untersuchten Legierungen mit geringerem Kohlenstoffgehalt zu bemerken sind. Man erkennt in den Bildern der kohlenstoffreicheren Legierungen Fig. 3 (6.88% C) reichlich viel schwarze Graphitlamellen, umgeben von einem Hof weißen, kohlenstoffarmen Kobalts, dazwischen einen Bestandteil von eutektischem Gefüge, ähnlich demjenigen, welchen wir auch im Nickel-Kohlenstoffsystem beobachtet hatten. In den kohlenstoffärmeren Legierungen Fig. 4 (2.65% C) sieht man, wo die Abkühlung eine langsamere gewesen ist, neben den übrigen Bestandteilen auch tannenbaumähnliche Gebilde von Kobalt, ähnlich denjenigen, welche bei kohlenstoffhaltigem Eisen für die Entmischung der Mischkristalle kennzeichnend sind; war die Abkühlung sehr rasch vor sich gegangen, so erschienen die schwarzen Graphitlamellen zwischen den weißen Kobaltmischkristallen vielfach gekrümmt, wie in Bild Fig. 5 (2.65% C).

Alles in allem entsprachen die Bilder durchaus dem, was nach dem Verlauf der Löslichkeitslinie *BDY*, und in Anbetracht des geringen Gehaltes der abgeschreckten Reguli an gebundenem Kohlenstoff zu erwarten gewesen war.

Das Trikobaltocarbide, dessen Gegenwart in den Schmelzen für uns nach dem oben Ausgeführten nicht zweifelhaft ist, zerfällt während des Erkaltes so außerordentlich rasch in Kobalt und Graphit, daß es trotz des Abschreckens der Legierungen in den Schliffen als solches nicht mehr nachweisbar ist. Solange dessen Zerfall in der flüssigen Legierung vor sich geht, bilden sich grobe Graphitlamellen, zwischen welchen sich dann bei 1300° Mischkristallite lagern. Aber auch diese werden bei tieferer Temperatur unbeständig und liefern dann bei langsamerem Erkalten — wahrscheinlich noch bei 1300° oder wenig unterhalb 1300° — die tannenbaumartigen Ausscheidungen von kohlenstoffärmerem Kobalt, bei raschem Erkalten aber und tieferer Temperatur den von feinen, gekrümmten Graphitschnürchen durchsetzten Gefügebestandteil, welchen man seinem Aussehen nach als eutektischen bezeichnen könnte.

§ 3. Siedetemperatur des an Kohlenstoff gesättigten Kobalts. Die Versuche wurden ebenso wie bei den anderen Metallen im elektrischen Ofen und bei einem Druck von etwa 30 mm durchgeführt. Wir beobachteten gegen 2400° ein langsames regelmäßiges Aufstoßen des Metalles, das „beginnende Sieden“ und gegen 2500° ein stoßweises Aufwallen der ganzen Schmelze, begleitet von einem

raschen Ansteigen des Druckes im Ofen, wenn Metallspritzer das heißere Heizrohr des Ofens erreichten; häufig spritze hierbei auch alles Metall auf einmal aus dem Tiegel.

Die beobachteten Zahlen enthält Tabelle 3.

Tabelle 3.
System Co—C.

Versuch Nr.	Beginn des Siedens	Starkes Sieden	Druck in mm Hg
1	2405	2469	21.9
2	2417	2511	36.6
(3)	2503	2551	49.3
4	2405	—	59.0
5	2397	2538	93.9
6	—	2506	84.4
7	2420	2483	43.0
8	2425	—	22.1

Eine graphische Extrapolation aus diesen Werten auf die Temperatur beginnenden Siedens unter 30 mm Druck ist unmöglich. Man erkennt, daß Umstände mehr sekundärer Art, wie der Siedeverzug und die Schwierigkeiten der Temperaturbestimmung, die Temperatur stärker beeinflussen, als der Druck; fanden wir doch z. B. unter 22 mm Druck in Versuch 1 eine etwas höhere Temperatur als unter 94 mm in Versuch 5. Unsere Werte liegen trotzdem nahe genug beisammen, daß die Temperatur des beginnenden Siedens für 30 mm Druck auf etwa $\pm 10^\circ$ angegeben werden kann. Eine einfache Schätzung führt zu dem Wert $2415 \pm 10^\circ$; der Wert von Versuch 3, bei welchem offensichtlich ein besonders starker Siedeverzug stattgehabt hat, ist hierbei nicht in Betracht gezogen worden. Die Temperatur starken Spritzens kann in derselben Weise für 30 mm Druck zu etwa 2490° veranschlagt werden.

Wir lassen unsere Löslichkeitslinie *BDY* für 30 mm Druck dementsprechend mit 2415° bei *Y* enden; die punktiert gezeichnete Verlängerung ist nur unter höheren Drucken zu erreichen und unter Atmosphärendruck bis zu etwa 2700° zu verfolgen.

§ 4. Siedetemperatur des reinen Kobalts. Das Kobalt wurde wie die übrigen Metalle in Zirkontiegeln erhitzt, welche bei 2400 — 2500° vorgebrannt worden waren. Schon ehe ein eigentliches Sieden des Metalles festzustellen war, füllte sich das Heizrohr zwischen 2340 und 2400° mit Metallnebeln, welche eine weitere Temperaturablesung und Beobachtung des Tiegelinhaltes unmöglich machten. Der Intensität der Nebel nach zu urteilen,

konnte die Siedetemperatur des Metalles bei 2410° erreicht oder schon überschritten sein; wir haben die Siedetemperatur des Kobalts deshalb mit etwa 2375° unter 30 mm Druck angenommen, und so auch bei dem Punkte X in unser Diagramm eingetragen; wir schätzen die Fehlergrenze dieser Angabe keinesfalls höher als $\pm 40^{\circ}$.

§ 5. Zusammensetzung des Dampfes der unter 30 mm Druck siedenden, an Kohlenstoff gesättigten Kobaltschmelze. Es wurde zunächst der Leerverlust der Tiegel bestimmt. Drei Tiegel wurden erst bei 2500° leer ausgeglüht, dann gewogen, wieder in den Ofen eingesetzt und nun innerhalb 15 bis 17 Minuten auf 2500° gebracht und 30 Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten. Sie zeigten einen Gewichtsverlust von 0.0017, bzw. 0.0029, bzw. 0.0020 g; ein vierter Tiegel wurde 60 Minuten auf 2500° gehalten und erlitt einen Gewichtsverlust von 0.0051 g. Der Verlust war also der Erhitzungsdauer ungefähr proportional und betrug im Durchschnitt

$$0.0023 \pm 0.0006 \text{ g}$$

für je 30 Minuten Versuchsdauer. Dieser Wert wurde der Berechnung des Ergebnisses der folgenden Verdampfungsversuche zugrunde gelegt.

Das Ergebnis dieser — wie bei Mangan, Nickel und Eisen — ausgeführten Versuche zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4.
System Co—C.

Bezeichnung	a g Co vor dem Verdampfen in den ausge- glüht. Tiegel eingewogen	e g Co im Rück- stand quanti- tat. bestimmt	f g Co die ver- dampft sind $a - e$	p Verlust des Tiegels wäh- rend des Verdampfens	p' Korrigierter Verlust des Tiegels $W = 0.0023 \pm$ 0.0006 pro 30 Min.	h g C die verdampft sind $p' - f$	i Gew.-% C im Dampf $\frac{h \cdot 100}{p'}$
I	0.5512	0.3693	0.1819	0.1877	0.1835 ± 0.0012	0.0014 ± 0.0012	0.76 ± 0.65
II	0.5730	0.2208	0.3522	0.3641	0.3595 ± 0.0012	0.0073 ± 0.0012	2.06 ± 0.33
III	0.4942	0.2464	0.2478	0.2605	0.2539 ± 0.0017	0.0061 ± 0.0017	2.4 ± 0.67
IV	0.5221	0.3211	0.2010	0.2110	0.2064 ± 0.0012	0.0054 ± 0.0012	2.65 ± 0.58

Das Metall war bei keinem Versuch vollständig verdampft. Der nicht verdampfte Teil fand sich neben einzelnen Graphitfitterchen und Metallspritzern als kompaktes, aber von großen Graphitblättchen durchsetztes Metallkorn am Grunde des Tiegels.

Das Kobalt im Rückstand wurde aus dem Tiegel mit Salpetersäure herausgelöst; die Lösung wurde eingedampft und mit Schwefel-

säure abgeraucht. Das im Rückstand gebliebene Kobaltsulfat — verunreinigt mit etwas Eisensulfat aus dem Graphittiegel — wurde in Ammoniak aufgenommen, aus der Lösung wurden die Eisenhydroxydflockchen durch Filtration entfernt und das Kobalt durch Elektrolyse abgeschieden.

Das Ergebnis der einzelnen Versuche schwankt, wie die Tabelle zeigt, ziemlich stark, und führt zu einem — im Vergleich mit den übrigen Metallen — so überraschend hohen Wert für den Kohlenstoffgehalt des Dampfes, daß wir geneigt sein möchten, an seiner Richtigkeit zu zweifeln. Es ist uns aber trotz sorgfältiger Nachprüfung nicht möglich gewesen, eine Fehlerquelle aufzufinden, welche wir für die Abweichung verantwortlich machen könnten.

Das Mittel aller Versuche ergibt $2.0 \pm 0.6\%$ C im Dampf.

Dieser Wert ist als Punkt Z in das Diagramm (Fig. 1) eingetragen worden.

§ 6. Zusammenfassung. Das Temperaturkonzentrationsdiagramm der Kobalt-Kohlenstofflegierungen gestaltet sich nunmehr wie folgt:

Die Verlängerung unserer Löslichkeitslinie für Graphit in flüssigem Kobalt schneidet die sogenannte eutektische Linie EC_1 , deren Lage BOECKER bestimmt hat, etwa bei B (Fig. 2). In demselben Punkte mußte diese Linie auch die Grenzlinie für die Ausscheidung von Mischkristallen treffen, welche BOECKER gleichfalls gezeichnet hat, und zwar als A_1B_1 . Der Punkt A_1 , die Schmelztemperatur von reinem Kobalt, ist von BOECKER bei 1450° eingetragen, inzwischen aber mehrfach neu bestimmt worden. DAY hat 1489.5° gefunden¹, BURGESS und WALTENBERG $1478 \pm 5^\circ$.² Um etwa 35° liegt BOECKERS Punkt A_1 also zu niedrig. Aber auch der weitere Verlauf der Linie A_1B_1 ist, wie allein schon die unregelmäßige Lage der von BOECKER ihr entlang ermittelten Punkte beweist, ohne eine ziemlich weitgehende Extrapolation nicht zu zeichnen; es gilt für diese Linie dasselbe, was für die entsprechende Linie des Nickel- und Eisen-Kohlenstoffsystems gilt: Der geringe Wärmeeffekt, welcher bei Beginn der Ausscheidung der Mischkristalle auftritt, veranlaßt bei der Aufnahme von Erstarrungskurven Unterkühlungen, welche die genaue Festsetzung des Beginns dieser Ausscheidung häufig nahezu unmöglich machen. Einigermäßen sicher bestimmt erscheint uns nach den Erfahrungen am Nickel-

¹ Amer. Journ. Science [4] 29, 93—161.

² Z. anorg. Chem. 82, 361—372.

Kohlenstoffsystem zurzeit allein die Lage der sogen. eutektischen Linie EB_1 bei 1300° .

Wir trugen deshalb kein Bedenken, die BOECKERSche Linienführung aufzugeben und die Linie AB von 1490° aus nach dem Punkte B zu führen, dessen Lage durch unsere Löslichkeitsbestimmungen mit 2.4% Kohlenstoff bis auf etwa $\pm 0.2\%$ sichergestellt ist. Natürlich ändert sich entsprechend auch die Richtung der Linie EA_1 zu EA .

Die Löslichkeitslinie BDY zeigt bei D die von uns schon oben hinsichtlich ihrer Bedeutung ausreichend gewürdigte Inflexion und endet bei 2415° in Y mit dem Sieden der Schmelzen unter 30 mm Druck. Daß die Löslichkeitslinie im oberen Teil richtig geführt ist, beweist deren Verlängerung für höhere Drucke, welche wir punktiert gezeichnet haben, weil sie nicht direkt bestimmt, sondern nur aus der Lage von MN hergeleitet werden konnte.

Oberhalb Y besteht unter 30 mm Druck keine flüssige Schmelze mehr, nur noch Dampf und fester Graphit. Die Zusammensetzung des Dampfes, welcher aus der siedenden, an Kohlenstoff gesättigten Schmelze entwickelt wird, zeigt der Punkt Z ; er liegt bei etwa 2% Kohlenstoff, einem Gehalt, welcher, mit unseren Beobachtungen an den anderen Legierungen verglichen, merkwürdig groß ist.

Die Siedetemperatur des reinen Kobalts bei X haben wir mit 2375° angenommen; es ist nicht unmöglich, daß diese Temperatur künftig einmal an die Siedetemperatur kohlenstoffgesättigten Kobalts noch näher heranrückt; eine erneute Untersuchung über die Lage des Punktes Z wird dann nötig sein.

Der Verlauf der Verbindungslinien ZX , XY und der Linie ZW ist im einzelnen unbekannt; die Linien sind deshalb gestrichelt gezeichnet. ZW scheidet den reinen Dampf von dem an Kohlenstoff gesättigten Dampf, dessen Zusammensetzung für jede Temperatur eben durch die Linie ZW angedeutet wird, und dem festen Graphit. ZX trennt in ähnlicher Weise den reinen Dampf von dem Gebiet, in welchem Dampf und Schmelze unter 30 mm Druck nebeneinander bestehen, und XY das letzterwähnte Gebiet von dem Gebiet der reinen Schmelze, deren Dampfdruck kleiner als 30 mm ist.

Danzig, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Mai 1914.