

198. Walther Hempel: Ueber das Verhalten der verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs gegen Eisen bei hoher Temperatur.

(Eingegangen am 1. April.)

Eine grosse Reihe sehr interessanter Untersuchungen sind ausgeführt worden um die Bedingungen festzustellen, unter welchen die Kohlung des Eisens bei den metallurgischen Processen erfolgt. Es ist mit Sicherheit erwiesen, dass der Kohlenstoff in seinen gasförmigen Verbindungen in den Kohlenwasserstoffen, dem Cyangas und Kohlenoxyd bei verhältnissmässig niederen Temperaturen glühendes Eisen zu kohlen vermag, es ist gezeigt, dass man mit Leichtigkeit in Glasröhren bei der Temperatur, welche die gewöhnlichen Elementarapparate geben, mit jeder der genannten Verbindungen Schmiedeeisen in Stahl überführen kann. Ueber das Verhalten des festen Kohlenstoffs liegen hingegen sehr widersprechende Angaben vor. Einen ausserordentlich werthvollen Beitrag hat die Theorie der Stahlkohlung durch die »Studien über den Cementstahlprozess« von R. Mannesmann¹⁾ erhalten, in welchen der Nachweis erbracht ist, dass beim Process des Cementirens der feste Kohlenstoff vorwiegend durch Molekularwanderung wirkt. Mannesmann hat ferner gezeigt, dass zwischen der Wirkung der Holzkohle, des Koks und Graphit nur geringe Verschiedenheiten stattfinden. Für Klarlegung dieser für die Theorie des Hochofenprocesses wichtigen Frage habe ich selbst die nachfolgenden Versuche angestellt, welche ergeben haben, dass der Diamant bei einer bedeutend niederen Temperatur, als die andern Modificationen des Kohlenstoffs das Eisen kohlt und dass im Widerspruch mit der in der Literatur vielfach verbreiteten Meinung der feste Kohlenstoff unterhalb der Rothgluth Eisen überhaupt nicht zu kohlen vermag, vorausgesetzt, dass man das Eisen und den Kohlenstoff bei Ausschluss jeder Spur von Sauerstoff in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt.

Zu den Versuchen diente Schmiedeeisenblech des Handels, welches nach einer Analyse

0.021 pCt.	Kohlenstoff
0.04	» Silicium
0.336	» Mangan

enthält.

Die verwendeten Diamanten waren vollkommen farblos und vorher in einer Stickstoffatmosphäre zur Rothgluth erhitzt worden.

Der amorphe Kohlenstoff wurde aus chemisch reinem Zucker durch langsames Erhitzen bis zur Weissgluth hergestellt.

¹⁾ Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses, 1879, Seite 31.

Der Stickstoff wurde durch Ueberleiten von getrockneter atmosphärischer Luft über eine lange Schicht von glühendem Kupferpulver gewonnen.

1. Versuch. Ein etwa 8 cm langes, 1 cm breites Stück Blech wurde zu etwa $\frac{1}{3}$ an der einen Seite mit amorphem Kohlenstoff (Zuckerkohle) an der entgegengesetzten Seite mit Graphit (aus Roheisen auskrystallisiert) und in der Mitte mit Diamantstaub bedeckt, in einer schwer schmelzbaren böhmischen Glasröhre im Stickstoffstrom, etwa 2 Stunden lang der höchsten Temperatur ausgesetzt, die bei angelegten Thonplatten mit einem Elementarapparat zu erreichen ist. Nach dem Versuch zeigte sich das Eisen unverändert, es hatte nicht an Gewicht zugenommen.

2. Versuch. Ein gleich vorgerichtetes Blech wurde in einem Porzellanrohr unter Anwendung eines Gebläses in einem dafür passend hergerichteten Thonofen im Stickstoffstrom einer etwas höheren Temperatur wie in Versuch 1 ausgesetzt. Nach den Versuchen war das Eisen überall da, wo es mit dem Diamant in Berührung gekommen war in Weisseisen übergegangen, es war zu kleinen kugelförmigen Stücken zusammengeschmolzen, da hingegen wo der amorphe Kohlenstoff und der Graphit gelegen hatte, war es scheinbar unverändert, es war so geschmeidig wie vorher.

Beim 3. und 4. Versuch wurde zum Zweck besserer Berührung der amorphe Kohlenstoff in das Blech eingepackt und vor dem Einsetzen in das Rohr durch einige Hammerschläge eine ganz innige Berührung des Eisens und Kohlenstoffs gesichert.

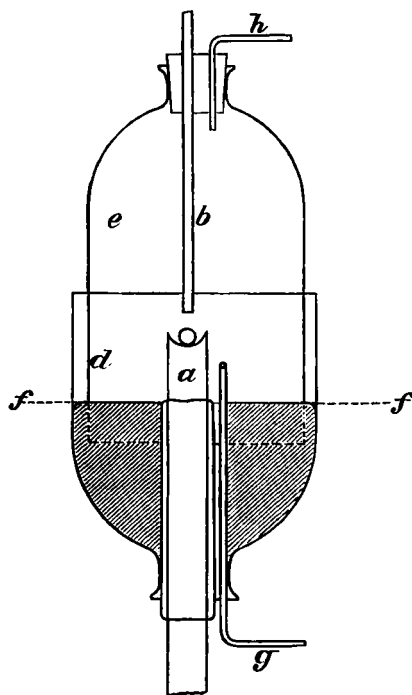
Um die Temperatur zu messen wurden bei einem besondern Versuch nach der Prinsep'schen Methode bei übrigens vollständig gleichen Bedingungen in das Porzellanrohr eine Anzahl Goldplatinlegierungen in Plättchenform eingeführt. Es ergab sich unter Zugrundelegung der Erhard-Schertel'schen revidirten Zahlen¹⁾ als Minimalkohlungstemperatur des Diamants 1160°.

5., 6., 7., 8. Versuch. Um die Kohlungstemperatur des amorphen Kohlenstoffs zu ermitteln, wurde durch einen Schlösing'schen Ofen, wie solcher von Wiesnegg in Paris zu beziehen ist, etwa 3 Centimeter von der unteren Austrittsöffnung der Verbrennungsgase ein Loch zur Aufnahme der Porzellanröhre quer durchgebohrt und dann ein Stück Schmiedeeisenblech mit Zuckerkohle bedeckt in einem Schiffchen, welches aus einem Stück Gaskohle hergestellt war, in der Röhre im Stickstoffstrom mit dem Schlösing'schen Löthrohr erhitzt. Zur Messung der Temperatur wurden in gleicher Höhe mit dem Porzellanrohr eine Reihe von Prinsep'schen Legierungen in einer Chamottkapsel eingesetzt.

¹⁾ Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreiche Sachsen 1879.

Man hatte es so vollkommen in der Hand durch Aenderung der Luftpressung des Schlösing'schen Löthrohrs die Temperatur zu steigern oder zu vermindern und während der Dauer eines Versuches constant zu erhalten. Es war bei dieser Einrichtung möglich die Kohlungstemperatur ziemlich genau zu ermitteln. Die Minimal-kohlungstemperatur lag zwischen 1385 und 1420°. Das Eisen war bei dieser Temperatur zum Theil unverändert, zum Theil in Graueisen übergegangen. Bei niederer Temperatur fand keine Kohlung statt, bei höherer Temperatur kohlte es sich mit Leichtigkeit, es war immer Graueisen gebildet.

9. Versuch. Um endlich das Verhalten des Kohlenstoffs zum Eisen bei der höchsten erreichbaren Temperatur, bei welcher der elementare Kohlenstoff gasförmig ist, zu beobachten, wurde ein Stück des obigen Schmiedeeisens zwischen die Kohlenpole einer starken elektrodynamischen Maschine gebracht und unter dem Einfluss des elektrischen Stromes in einer Stickstoffatmosphäre geschmolzen.



Nebenstehende Figur zeigt die Anordnung des Apparates, darin ist *a* der positive, *b* der negative Pol, dieselben sind in die Hälse der Glasglocken *d* und *e* gasdicht eingesetzt. Das Ende des positiven Poles ist zu einem kleinen Tiegel ausgehöhlt. Die untere Glocke ist bis zur Linie *f* mit Quecksilber gefüllt, so dass die obere Glocke leicht gehoben und gesenkt werden konnte, ohne den gasdichten Schluss der ganzen Vorrichtung zu gefährden. Der Kohlenpol *a* ist gegen die Berührung des Quecksilbers durch eine Glasröhre geschützt. Bei *g* und *h* sind Glasröhren eingesetzt, durch welche vor Beginn des Versuches so lange ein Strom von Stickstoff durch den Apparat geleitet wurde, bis in den abströmenden Gasen kein Sauerstoff mehr nach-

gewiesen werden konnte. Hierauf wurde in den so vorgerichteten Apparat ein Stück des obigen Schmiedeeisens einige Minuten unter den Einfluss des elektrischen Stromes gesetzt, wobei der Abstand der Polkohlen mit der Hand regulirt wurde. Das Eisen schmolz in

wenigen Secunden zu einer kleinen Kugel zusammen und zeigte nach der Unterbrechung des Versuches die Struktur des Weisseisens.

Das verschiedene Verhalten des Diamantes und des amorphen Kohlenstoffs gegen Eisen findet eine schöne Analogie in dem verschiedenen Verhalten des weissen und amorphen Phosphors gegen Lösungsmittel.

Der weisse Phosphor ist löslich in Schwefelkohlenstoff, der amorphe ist darin unlöslich. Der weisse Kohlenstoff des Diamant löst sich im Eisen bei 1160° , der amorphe nicht.

Der amorphe Phosphor geht bei einer Erhitzung über seine Entstehungstemperatur in den weissen über, der amorphe Kohlenstoff wird durch Erhitzen auf 1400° also um circa 250° über die Kohlungstemperatur des Diamantes löslich in Eisen, er zeigt also die Eigenschaften des weissen Kohlenstoffs.

199. K. Gasiorowski und V. Merz: Nitrile aus formylylirten aromatischen Aminen.

(Eingegangen am 25. März.)

Nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann ¹⁾ gehen die aromatischen Amine, wenn man sie mit Oxalsäure destillirt und das Destillat mit concentrirter Salzsäure erhitzt, in Nitrile, dann Carbonsäuren über.

Die Ansicht, dass die Nitrile, wenigstens der Hauptmenge nach, unter dem Einfluss der concentrirten Salzsäure aus den zuvor gebildeten Formylverbindungen entstehen, lässt sich wohl nicht mehr festhalten.

Die Formylverbindungen werden eben beim Erwärmen mit Mineralsäuren völlig analog wie andere Säureamide, also unter Bildung von Ameisensäure und Base, und zwar besonders leicht zersetzt.

Und in der That lieferte ein mit Formanilid und ganz concentrirter Salzsäure ausgeführter Controllversuch auch nicht eine Spur von Benzoesäure.

Wir untersuchten ferner, ob das Benzonnitril aus genannter Formylverbindung nicht auch ohne Weiteres, schon beim blossen rückfliessenden Kochen, in erheblicher Menge entstehe.

Es wurde unter Luftausschluss durch Wasserstoff operirt. Angewandt 10 g Formanilid.

Zunächst machte sich Pseudocyanürgeruch bemerkbar, welcher später wieder verschwand. Die Siedetemperatur war im Anfang 278° ;

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 142, 221.