

Abteilung 6 (Sommer)

366 G

n. Keil

Politechnika Gdańska  
Zakład Chemii Nie

Über das System Kobalt-Kohlenstoff  
im Temperaturgebiet über 1500°.

Von der

Königl. Technischen Hochschule zu Danzig

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte Dissertation

vorgelegt

von

Dipl.-Ing. Fritz Keilig

aus Chemnitz.

Tag der Promotion: 22. Februar 1915.

Referent: Prof. Dr. OTTO RUFF.

Korreferent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. ALFRED WOHL.

Mit 2 Tafeln.



Leipzig

Druck von Metzger & Wittig

1915.

II 38530

Vergl. auch „Arbeiten im Gebiet hoher Temperaturen VIII“.

RUFF und KELIG: Kobalt und Kohlenstoff.

Zeitschrift für anorganische Chemie 88 (1914) 410.



B-ka GPG

D/G-494/57

Inhaltsübersicht.

Meinen lieben Eltern  
in herzlicher Dankbarkeit!



## Inhaltsübersicht.

	Seite
Einleitung . . . . .	7
1. Löslichkeit des Kohlenstoffs im Kobalt . . . . .	8
2. Siedepunkt des mit Kohlenstoff gesättigten Kobaltes . . . . .	17
3. Verdampfungsversuche der gesättigten Kobalt-Kohlenstoff- lösung . . . . .	19
4. Siedepunkt des reinen Kobaltes . . . . .	22
5. Graphische Auswertung . . . . .	23
6. Zusammenfassung . . . . .	27



## Einleitung.

Über die Löslichkeit von Kohlenstoff in Kobalt im Temperaturgebiet über  $1500^{\circ}$  sind bisher in der Literatur noch keine ausführlichen Angaben gemacht worden. Die Arbeit von BÖCKER<sup>1</sup> behandelt das System Kobalt-Kohlenstoff nur bis  $1300^{\circ}$ . Es findet sich dort noch die Angabe, daß bei ca.  $1700^{\circ}$  eine Lösung von maximal 3,9% Kohlenstoff stattfindet.

Ferner sind noch folgende Angaben von Interesse: THOMPSON<sup>2</sup> erhält ein Kobalt mit 4% Kohlenstoff durch Glühen von Kobaltoxyd mit Weinsäure im Kohletiegel; HEMPEL<sup>3</sup> schmilzt Kobalt mit Ruß im Graphittiegel im Gasofen bei Weißglut und findet je nach der Größe des Rußzusatzes 1.88 und 2.72% Kohlenstoff im Mittel. Bei elektrischem Schmelzen eines festen Gemisches von Kobalt mit Ruß erhält er, auch abhängig von der Größe des Rußsatzes, 6.47 und 8.45% Kohlenstoff in Lösung.

Ein kohlenstoffreicherer Produkt konnte er aus praktischen Gründen nicht erhalten. Nach seinen Angaben ist der Kohlenstoff, wie beim Eisen, chemisch gebunden.

Nachdem der Verlauf der Linien  $AB$ ,  $AE$ ,  $EB$  und  $EF$  der Diagramme (Figg. 1 u. 2) in der erwähnten Arbeit

<sup>1</sup> *Met.* 9 (1912), 296.

<sup>2</sup> *Centr. Blatt* (1863), 956.

<sup>3</sup> *Zeitschr. angew. Chemie* 17 (1904), 299.

von BÖCKER ermittelt war, wurden, um das Zustandsdiagramm des Kobaltes mit Kohlenstoff zu vervollständigen, bestimmt:

1. Der Verlauf der Löslichkeitslinie für Kohlenstoff  $BY$  bis zur Temperatur des Siedens der mit Kohlenstoff gesättigten Kobaltschmelze.

2. Die Siedetemperatur der mit Kohlenstoff gesättigten Schmelze, entsprechend Punkt  $Y$ .

3. Der prozentuale Gehalt an Kohlenstoff des Kobaltdampfes der siedenden Kobalt-Kohlenstoff-Lösungen, welche die Lage von  $Z$  und den Ansatz der von  $Z$  aus willkürlich gezeichneten Linie  $ZW$  (Trennungslinie für reinen Dampf und an Kohlenstoff gesättigten Dampf) ergeben.

Gleich  $ZW$  ist auch der Verlauf der im Diagramm gestrichelt gezeichneten Linien  $ZX$  (Trennungslinie für reinen Dampf zu Dampf und Schmelze) und  $XY$  (Dampf und Schmelze und Gebiet der reinen Schmelze) im einzelnen unbekannt.

4. Punkt  $X$  der Siedetemperatur des reinen Metalles.

Außerdem wurde versucht, durch metallographische Untersuchungen einen Aufschluß über die Zusammensetzung der Schmelze zu erhalten.

### I. Löslichkeit des Kohlenstoffs in Kobalt über $1500^{\circ}$ .

Für die Versuche wurde ein 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.



### A. Herstellung der Schmelzen.

Die Versuche erfolgten im RUFFSchen Vakuumofen unter denselben Bedingungen, wie sie bereits in der Arbeit von RUFF und GOECKE<sup>1</sup> angegeben worden sind.

Aus später zu erörternden Gründen wurden zwei Reihen von Schmelzen hergestellt. Zu jeder Schmelze wurden 15 g Kobalt verwendet. Da jedoch bei hohen Temperaturen oft ein Durchschmelzen des Kohletiegels durch zu starke Aufnahme von Kohlenstoff erfolgte, wurde in diesem Gebiet dem Metall noch Kohlenstoff in Form von Rückständen höherer Schmelzen mit bekanntem Kohlenstoffgehalt zugesetzt. Das Schmelzmaterial bestand dann zur Hälfte aus reinem Metall, zur Hälfte aus Legierung. Diese Zusammenstellung konnte ohne weiteres gemacht werden, da die Menge des zugesetzten Kohlenstoffes weit unter der für die zu erwartende Löslichkeit berechneten zurückblieb. Probeversuche, ausgeführt mit Schmelzen von reinem Kobalt einerseits und Gemischen der geschilderten Zusammensetzung andererseits, ergaben bei der gleichen Temperatur denselben Kohlenstoffgehalt und bestätigten somit die Richtigkeit dieser Annahme.

Das Einschmelzen erfolgte in ca. 10 Minuten; in weiteren 10 Minuten wurde die Schmelze auf die gewünschte Temperatur gebracht und diese dann während der aus der Tabelle 1 und 2 ersichtlichen Versuchszeit eingehalten. Die Tiegel mit der Schmelze wurden in einen schmiedeeisernen Zylinder abgestürzt. Der Zylinder, welcher gasdicht am Ofen befestigt war, war bei höheren Versuchstemperaturen entweder mit Öl oder mit Eiswasser gefüllt. Durch die Verwendung von Öl sollten Kohlenstoffverluste aus der glühenden Schmelze während des Abschreckens vermieden werden.

---

<sup>1</sup> *Met.* 8 (1911), 417.

Eine solche Maßnahme erwies sich jedoch als unnötig und wurde bei der zweiten Versuchsreihe durch das viel bequemere Abstürzen in Eiswasser ersetzt. Um ein Herauspritzen des geschmolzenen Metalles aus dem Tiegel zu vermeiden, wurde bei der ersten Versuchsreihe bei Temperaturen von über 2000° in Wasserstoff von einer Atmosphäre Druck gearbeitet; angefertigt wurden in der ersten Versuchsreihe 20 Schmelzen; ihre Temperatur und ihr Gehalt an Gesamtkohlenstoff und Graphit ist aus der Tabelle 1 ersichtlich.

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	3.31	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	

Die Vollständigkeit der Sättigung sollte durch Kontrollschmelzen sichergestellt werden, in welchen zwischen 1600

bis 1800° bei einer Erhitzungsdauer von 10, 20 und 30 Minuten und einer und derselben Temperatur, ungefähr die gleichen Löslichkeitswerte erhalten wurden. Es wurde angenommen, daß die Sättigungsgeschwindigkeit auch bei Temperaturen über 1800° dieselbe bleiben würde, und darum zunächst unterlassen, auch in anderen Temperaturgebieten Schmelzen von verschiedener Erhitzungsdauer herzustellen. Da sich aber an der Löslichkeitslinie, welche sich aus den mit 10 Minuten Sättigungszeit erhaltenen Werten ergab, Unregelmäßigkeiten zeigten, wurden oberhalb 1900° Schmelzen mit verschiedener Erhitzungsdauer hergestellt, welche erwiesen, daß gerade von ca. 2000° ab eine Zeit von 10 Minuten zur vollständigen Sättigung der Schmelzen mit Kohlenstoff nicht mehr ausreichte.

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 Thermoele- ment H = Wasserstoff- Atmosph. V = Vakuum  Druck im Ofen 70 mm
19	1648	30	2.70	2.54	0.16	V	
1	1668	40	2.32	—	—	V	
20	1671	30	2.67	—	—	V	
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	
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	

Nach diesen Erfahrungen wurde eine zweite Reihe von Schmelzen (Tabelle 2) im ganzen Temperaturbereich hergestellt. Zu jeder Schmelze wurde dabei eine Kontrollschmelze von 10 Minuten längerer Dauer bei möglichst gleicher Temperatur angefertigt und mit dieser der Beweis erbracht, daß die Sättigung vollständig war, wenn die Analysen übereinstimmende Werte im Kohlenstoffgehalt ergaben.

Die Herstellung der Schmelzen erfolgte wie schon geschildert. Das Abschreckgefäß wurde mit Eis gefüllt und mit einer Kältemischung umschichtet. Für Temperaturen über  $2000^{\circ}$ , bei denen eine starke Aufnahme an Kohlenstoff eintrat, wurden Tiegel genommen, die eine Wandstärke von 3 mm hatten. Verwendet wurden 10–12 g Material von derselben Zusammensetzung wie bei Versuchsreihe 1 (halb Metall, halb Schmelzreste). Bis zur Temperatur von  $2450^{\circ}$  wurde unter etwa 30 mm Druck geschmolzen. Über dieser Temperatur trat bei so niedrigem Druck ein Verspritzen des Tiegelinhaltes ein; deshalb mußte, um den Verlauf von *BY* bis zu den höchsten erreichbaren Temperaturen festzustellen, von da ab in Wasserstoff von Atmosphärendruck geschmolzen werden. Die Wasserstoffatmosphäre veranlaßte aber eine Nebelbildung im Ofen, welche naturgemäß einen Teil des von der Schmelze ausgestrahlten Lichtes absorbierte und damit die optisch abgemessene Temperatur zu niedrig machte.

Die ungefähre Größe der hierfür nötigen Korrektur wurde wie folgt bestimmt: Eine Schmelze wurde in dem Temperaturgebiet, welches noch unter vermindertem Druck erreichbar war, in Wasserstoff von Atmosphärendruck mit Kohle gesättigt und analysiert (Nr. 22, Tabelle 2). Der ermittelte Kohlenstoffwert erlaubte, die Linie *MN*, welche zunächst nur die bei höheren Temperaturen in Wasserstoff von Atmosphärendruck ermittelten Löslichkeitswerte ver-

band, bis in das hinsichtlich der Temperatur bekannte Gebiet fortzusetzen und dann als Ganzes nach der Linie *B Y* hin so weit zu verschieben, daß sich die Werte gleicher Konzentration auf beiden Linien deckten. Diese Verschiebung betrug rund 100°. Etwa um diesen Betrag differierten also die Ablesungen in Wasserstoff von Atmosphärendruck von derjenigen unter vermindertem Druck.

Die Temperatur im Ofen wurde mit dem WANNER-Pyrometer Nr. 612 gemessen, mit Ausnahme von Schmelze 16 (2. Reihe), deren Temperatur mit dem Thermoelement verfolgt worden ist. Die Stromzahl des WANNER-Pyrometers und dessen Temperaturgenauigkeit wurden oft kontrolliert.<sup>1</sup> Als Korrektur war den abgelesenen WANNER-Graden die Lichtabsorption des Fensters des Ofenstutzens, durch welchen abgelesen wurde, hinzuzuzählen.

#### B. Analytische Untersuchung der Schmelzen.

Die abgestürzten Tiegel wurden zerschlagen, die von den anhaftenden Tiegelstückchen befreiten Reguli abgefeilt und dann mit Sandpapier nachgerieben. So gereinigt, wurden sie halbiert. Die Bruchfläche war für Legierungen mit wenig Kohlenstoffgehalt (bis ca. 3% Kohlenstoff) grau von feinkristallinischer Struktur. Mit Zunahme des Kohlenstoffgehaltes wurde das Aussehen schwärzer und die Beschaffenheit poröser. Bei höherem Kohlenstoffgehalt, von etwa 5% ab, war der Graphit im Metall schon mit bloßem Auge zu erkennen.

Waren die Tiegel in Öl abgestürzt worden, so wurden die Reguli zunächst mit Ligroin und Äther gewaschen, dann halbiert und die für die Analyse bestimmte Hälfte in Stückchen zerschlagen. Diese Stückchen wurden dann im

---

<sup>1</sup> Vgl. RUFF u. BORMANN, *Z. anorg. Chemie* 88 (1914), 368.

Asbestofen in einem Porzellanschiffchen eine Stunde lang im Kohlensäurestrom auf 200—250° erhitzt; sie waren dann von Öl befreit und konnten gepulvert werden.

Die gereinigten, in Eis abgestürzten Reguli wurden halbiert und deren eine Hälfte im Stahlmörser gepulvert. Es war nötig, jedesmal eine ganze Hälfte für die Analyse zu verwenden, da nur so ein der Zusammensetzung der Legierung entsprechender Durchschnittswert erhalten werden konnte.

Das Pulvern der Schmelze war bei höherem Kohlenstoffgehalt leicht, bei niederem schwerer durchführbar. Dabei wurde so verfahren, daß das Material im Stahlmörser möglichst klein zerschlagen und dann durch Schütteln auf glattem Papier in feines Pulver und gröbere Stückchen getrennt wurde. Diese Stückchen wanderten in den Stahlmörser zurück und wurden wie vorher behandelt. Eine bequemere Trennung, etwa durch Sieben, auszuführen war nicht möglich, da das Sieb stets größere Mengen von Graphit zurückbehält.

Analytisch bestimmt wurden: Gesamtkohlenstoff und Graphit; die Differenz ergab den gebundenen Kohlenstoff.

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes erfolgte im CORLEISSchen Apparat in derselben Versuchsanordnung, wie sie von RUFF und MARTIN<sup>1</sup> angegeben worden ist. Der Kolben war beschickt mit 35 ccm einer gesättigten Chromtrioxydlösung (180 CrO<sub>3</sub> entsprechend 100 H<sub>2</sub>O), 120 ccm Kupfersulfatlösung (200 CuSO<sub>4</sub> entsprechend einem Liter H<sub>2</sub>O) und 220 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Die Beschickung mußte für jede Analyse erneuert werden.

Für jede Analyse wurde 0,5—1 g Substanz genommen. Die Verbrennung war in 5 Stunden vollständig; doch wurde zur Kontrolle bei jeder Bestimmung nochmals eine Stunde

---

<sup>1</sup> *Met.* 9 (1912), 143.

nacherhitzt. Von jeder Schmelze wurden 2 Analysen ausgeführt; die gepulverte Substanz wurde vor der Entnahme gut durchgerührt, damit sie eine gleichmäßige Zusammensetzung hatte, da der spezifisch leichtere Graphit in dem Metallpulver leicht zu Entmischungen Veranlassung gab. Zur Graphitbestimmung wurde ca. 1 g Substanz mit 50 ccm verdünnter Salpetersäure 1:1 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Der ungelöste Graphit wurde im Goochtiiegel abfiltriert, gut gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz bei 130° getrocknet (2 Stunden). Der Graphit war frei von Kobalt; bei weiterem Erwärmen mit Salpetersäure war in ihm kein Kobalt mehr nachweisbar. Außerdem wurde der Graphit von 3 Bestimmungen im CORLEISSchen Apparat verbrannt und ergab durchschnittlich 97.2% Kohlenstoff.

Für Reihe 2 wurden nur einige Graphitbestimmungen ausgeführt, da keine anderen Ergebnisse als bei Reihe 1 zu erwarten waren. Der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff schwankte durchschnittlich zwischen 0.1 und 0.3%.

### C. Metallographische Untersuchung.

Für die metallographische Untersuchung wurde die andere Hälfte der Reguli verwendet. Da nach dem Ergebnis der Analysen, welche in allen Fällen nur einen geringen Gehalt an gebundenen Kohlenstoff erkennen ließen, keine wesentliche Verschiedenheit des Gefüges in den verschiedenen Legierungen zu erwarten war, wurden hierfür aus dem ganzen Temperaturgebiet nur einige wenige Legierungen (1—5 der Tabelle 2) ausgewählt. Die Schliche wurden im Festigkeitslaboratorium der Techn. Hochschule<sup>1</sup> in der üblichen Weise hergestellt und mit dem ZEISSschen Apparat für metallo-

<sup>1</sup> Herrn Prof. Dr. LORENZ erlaube ich mir an dieser Stelle für die Erlaubnis zur Benutzung des Apparates aufrichtigst zu danken.

graphische Aufnahmen photographiert. Gewählt wurde eine hundertfache lineare Vergrößerung, da stärkere Vergrößerungen neue Gefügebestandteile nicht erkennen ließen. Die Schliffe wurden zunächst ungeätzt aufgenommen (Aufnahme 1 und 2). Das Bild war in allen Fällen das gleiche: Schwarze, gröbere Graphitlamellen in rein weißem oder auch von feinen Graphitausscheidungen etwas grau gefärbtem Metall.

Durch 10 Sekunden langes Ätzen mit konzentrierter Salpetersäure konnten auch die Gefügebestandteile im Metall erkennbar gemacht werden (Aufnahme 3—6).

Neben den mit der Schmelztemperatur an Menge und Größe wachsenden Graphitlamellen, welche von einem Hof von weißem kohlenstoffarmen Kobalt umgeben sind, sieht man in den geätzten Schliffen einen Bestandteil von eutektischem Gefüge, ähnlich demjenigen, welcher im Nickelkohlenstoffsystem beobachtet worden ist. In den kohlenstoffarmen Legierungen erkennt man da, wo die Abkühlung eine langsamere gewesen ist, neben den übrigen Bestandteilen auch tannenbaumähnliche Gebilde von weißem Metall (wohl reines 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 Kobalt-Mischkristallen vielfach gekrümmt (Aufnahme 3).

Ein dem Trikobaltkarbid, welches, wie später erörtert wird, in der flüssigen Schmelze vorhanden sein dürfte, entsprechender Bestandteil konnte in den Schliffen nicht nachgewiesen werden. Dieses Karbid zerfällt trotz des Abschreckens offenbar außerordentlich rasch in Kobalt und Graphit. Solange dieser Zerfall in der flüssigen Legierung vor sich geht, bilden sich grobe Graphitlamellen, zwischen welche sich dann bei 1300° Mischkristalle lagern. Aber auch diese werden bei tieferer Temperatur unbeständig und



liefern dann bei langsamerem Erkalten (wahrscheinlich noch bei  $1300^{\circ}$  oder wenig unter  $1300^{\circ}$ ) die tannenbaumartigen Ausscheidungen, bei raschem Erkalten aber in tieferer Temperatur den von feinen gekrümmten Graphitschnürchen durchsetzten Bestandteil, welchen man seinem Aussehen nach als eutektischen bezeichnen könnte.

## 2. Siedepunkt des mit Kohlenstoff gesättigten Kobaltes.

Die Versuche wurden unter den bereits von RUFF und BORMANN<sup>1</sup> ausführlich geschilderten Versuchsbedingungen ausgeführt. Zirka 20 g Metall wurden im Kohletiegel im Vakuum geschmolzen. Die Schmelze wurde dauernd beobachtet. Um eine schnellere und gleichmäßigere Sättigung zu erzielen, wurde das Metall während des Erhitzens mit einem Kohlestab gerührt. Das Einschmelzen erfolgte in ca. 10–15 Minuten. Dann wurde in ca. 15 Minuten die Temperatur auf ungefähr  $2000^{\circ}$  erhöht und von da ab langsam und unter öfterem Umrühren immer weiter gesteigert.

Da besonders bei Temperaturen zwischen  $2100$  und  $2200^{\circ}$  Schwierigkeiten bestanden, eine vollständige Sättigung der Schmelzen mit Kohlenstoff zu erreichen, konnte die Möglichkeit vorhanden sein, daß sich die Wände des Tiegels mit einem festen Kobaltkarbid überzogen und dadurch die Sättigung verhinderten oder wenigstens erschwerten. Es wurde deshalb bei diesen Versuchen besonders gut beobachtet, ob irgendwelches Festwerden der ganzen Schmelze oder ob Ausscheidungen an der Wand des Tiegels zu bemerken waren; aber trotz sehr langen Erhitzens (bis zu einer Stunde) konnten derartige Dinge nicht festgestellt werden.

<sup>1</sup> loco cit. S. 372.

Bei ca. 2400° zeigte die Schmelze ein langsames, regelmäßiges Aufstoßen der ganzen Masse. Wurde die Temperatur noch mehr gesteigert, so trat über 2500° stoßweises Aufwallen der ganzen Schmelze ein. Der Druck im Ofen stieg stark an und schließlich spritzte die Schmelze meist aus dem Tiegel. Sofort nach dem ersten Aufstoßen wurde der Druck im Ofen am Manometer abgelesen. Das Manometer war zuvor mit dem Kathetometer kontrolliert worden, die gefundene Abweichung von 0,6 mm wurde vom abgelesenen Druck abgezogen.

Die so ermittelten Werte des ersten Aufstoßens und starken Aufwallens und der dazugehörige Druck sind aus Tabelle 3 zu ersehen.

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 Temperaturbestimmungen sich bei der Festsetzung der Temperatur beginnenden Siedens viel stärker geltend machen als der im Ofen herrschende Druck. Zeigt doch z. B. Versuch 1 unter 22 mm Druck eine etwas höhere Temperatur

als Versuch 5 mit 94 mm. Immerhin liegen die Werte noch nahe genug beisammen, daß die Temperatur des beginnenden Siedens für 30 mm Druck auf etwa  $\pm 10^0$  genau angegeben werden können. Eine einfache Schätzung führt zu dem Wert  $2410 \pm 10^0$ ; der Wert von Versuch 3, bei welchem offenbar ein besonders starker Siedeverzug stattfand, ist hierbei nicht in Betracht gezogen worden.

Eine größere Abhängigkeit vom Druck zeigt das starke Sieden und hier läßt sich, wo es zu bemerken war, eine mittlere Linie zwischen den beobachteten Werten ohne Schwierigkeit ziehen. Die Temperatur des starken Siedens kann so unter 30 mm Druck zu  $2490^0$  veranschlagt werden.

Die Temperatur von  $2410^0$  ergibt den Punkt Y des Diagrammes; die Löslichkeitslinie *BDY* für 30 mm Druck endigt dementsprechend bei Y, die punktiert gezeichnete Verlängerung ist nur unter höherem Druck zu erreichen und unter Atmosphärendruck ist sie bis zu etwa  $2700^0$  zu verfolgen.

### 3. Verdampfungsversuche von gesättigten Kobalt-Kohlenstoff-Lösungen.

Da es nicht möglich ist, die beim Sieden der Kobaltkohlenstofflösung entstehenden Dämpfe zu verdichten und zu analysieren, mußte so verfahren werden, daß eine gewogene Menge Metall im Kohletiegel mit Kohle gesättigt, dann möglichst vollkommen verdampft und schließlich der Rückstand analysiert wurde. Die verwendeten Tiegel und die Ausführung ähnlicher Versuche sind ebenfalls schon von RUFF und BORMANN<sup>1</sup> eingehend geschildert worden.

Das verwendete Metall wurde in Form möglichst kleiner Grannalien in den Tiegel eingewogen. Die angewendeten Tiegel waren zuvor bei  $2500^0$  leer ausgeglüht worden; sie

<sup>1</sup> loco cit. S. 374.

wurden dann in gleichen Zeiten (15—17 Minuten) nochmals auf 2500° erhitzt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Dabei traten für je 30 Minuten Erhitzungsdauer Gewichtsabnahmen von 0,0017, 0,0029, 0,0020 g ein. Ein vierter Tiegel wurde unter denselben Bedingungen 60 Minuten bei 2500° gehalten und zeigte einen Verlust von 0,0051 g. Der Tiegelverlust konnte also der Erhitzungsdauer ungefähr proportional gesetzt werden. Als durchschnittlicher Verlust ergab sich  $0.0023 \pm 0.0006$  g auf 30 Minuten Versuchsdauer. Diese Korrektur wurde bei der Berechnung der Versuchsergebnisse berücksichtigt.

Für den Versuch selbst wurde der durch die Kappe geschützte Tiegel mit dem eingewogenen Kobalt (0,5 g) unter den gleichen Bedingungen wie vorher beim Ausglühen in 15 Minuten auf 2500° erhitzt, d. i. also etwas über die Siedetemperatur des mit Kohlenstoff gesättigten Metalls und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Eine Gefahr des Verspritzens kam dabei nicht in Betracht, da die an der Außenwand des Tiegels abgelesene Temperatur immer etwas höher (ca. 40°) als die Innentemperatur ist. Nach dem Erkalten wurde der Tiegel gewogen und vorsichtig zerschlagen. Das Metall war bei keinem Versuch vollständig verdampft. Der nichtverdampfte Teil fand sich neben einigen Graphitfitterchen und Metallspritzern als kompaktes, aber von groben Graphitplättchen durchsetztes Metallkorn am Boden des Tiegels. An den Wandungen war kein Metall, doch wurden zur Sicherheit alle Tiegeltrümmer im Erlenmeyer mit verdünnter Salpetersäure 1:1 ca. 12 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Schon nach mehreren Stunden ließ sich das ausgelöste Korn zerstoßen, dabei in Graphitplättchen zerfallend. Die Lösung wurde abfiltriert, der Rückstand nochmals 4 Stunden mit Salpetersäure erwärmt und nochmals filtriert. Bei weiterem Auskochen mit Säure war kein Kobalt in der Lösung mehr

Tabelle 4.  
System Co—C.

Bezeichnung	a	e	f	p	p'	h	i
	g Co vor dem Verdampfen in den ausgeglüht. Tiegel eingewogen	g Co im Rückstand quantit. bestimmt	g Co, die verdampft sind	Verlust des Tiegels während des Verdampfens	Korrigierter Verlust des Tiegels $W = 0.0023 \pm 0.0006$ pro 30 Min.	g C, die verdampft sind	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



nachweisbar. Die Filtrate der einzelnen Versuche wurden mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft, mit Wasser aufgenommen und in ammoniakalischer Lösung bei 60° der Elektrolyse unterworfen. Die Elektrolyse wurde bis zur Gewichtskonstanz der Platinnetzelektrode fortgesetzt; die Flüssigkeit war dann vollkommen frei von Metall.

Von dem gefundenen Verdampfungsverlust wurde zunächst die Korrektur für den Tiegelverlust  $w$  abgezogen nach der Rechnung:  $(0.0023 \pm 0.0006) \frac{\text{Glühdauer}}{30 \text{ Minuten}}$ . Die Berechnung des Kohlenstoffgehaltes  $i$  im Dampfe geschah dann nach der Formel  $\frac{100 \cdot h}{p'} = i\%$  Kohlenstoff. Die Bedeutung der Buchstaben, die so ermittelten Werte und deren Berechnung sind aus der Tabelle 4 ersichtlich.

Die Versuche ergaben also einen durchschnittlichen Wert von  $2 \pm 0.6\%$  Kohlenstoff im Dampf.

Hiermit war die Lage des Punktes  $Z$  im Diagramm bestimmt.

#### 4. Siedepunkt des reinen Kobalts.

Ca. 15 g Kobalt wurden in einem Tiegel aus reinem Zirkondioxyd<sup>1</sup> im Vakuum eingeschmolzen. Der Tiegel war bei 1400° gesintert und bei 2500° im elektrischen Ofen vorgebrannt worden.

Ausgeführt wurden 3 Versuche.

Versuch 1. Ein Sieden der Schmelze war nicht zu bemerken, doch trat bei 2334° ein starkes Verdampfen von Kobalt auf, was ein weiteres genaues Ablesen der Temperatur und Beobachten der Schmelze unmöglich machte.

Versuch 2. Der Tiegel schmolz seitlich durch, der Versuch wurde abgebrochen, bis 2263° war kein Sieden bemerkbar gewesen.

<sup>1</sup> Vgl. RUFF u. BORMANN, loco cit. S. 373.

Versuch 3. Bei  $2411^{\circ}$  traten starke Nebel auf, fernerer Ablesen der Temperatur unmöglich.

Nach diesem Ergebnis wurden die Versuche wegen der Nebelbildung, welche jede genaue Temperaturablesung und Tiegelbeobachtung unmöglich machten, abgebrochen. Der Intensität der Nebel nach zu urteilen, mochte die Siedetemperatur des Metalles bei  $2375^{\circ}$  bezüglich  $2411^{\circ}$  erreicht oder schon überschritten worden sein. Als Siedetemperatur wurde deshalb ca.  $2375^{\circ}$   $\left(\frac{2334 + 2411}{2}\right)$  unter 30 mm Druck angenommen und bei X in das Diagramm eingetragen.

### 5. Graphische Auswertung.

Bei Zeichnung des Diagrammes (Fig. 1) sind nur die Werte der zweiten Versuchsreihe berücksichtigt worden, da die erste Versuchsreihe durch den Umstand, daß die bei höheren Temperaturen hergestellten Schmelzen an Kohlenstoff nicht vollkommen gesättigt waren, ziemlich wertlos geworden ist. Bis  $2000^{\circ}$  decken sich die Werte beider Reihen so ziemlich, bei höheren Temperaturen werden die Abweichungen aber erheblich.

Durch die Werte der Reihe 2 wird der Verlauf der Linie  $BDY$  bestimmt. Die punktierte Verlängerung dieser Linie ergibt sich durch die Verschiebung der Linie  $MN$ , welche die durch Schmelzen in Wasserstoff von Atmosphärendruck erhaltenen Werte verbindet.

Der Wert der Schmelze Nr. 14 ist durch die bei ca.  $2740^{\circ}$  schon sehr starke Verdampfung des Kobaltes beeinflusst und deshalb unberücksichtigt geblieben.

Die Kurve  $BDY$  zeigt bei  $D$ , gegen  $2100^{\circ}$ , eine auffällige Inflexion; dieselbe liegt nahe der Stelle, wo die Schmelze die Zusammensetzung eine Trikobaltkarbids hat und erinnert an die noch schärfer bemerkbaren Inflexionen im

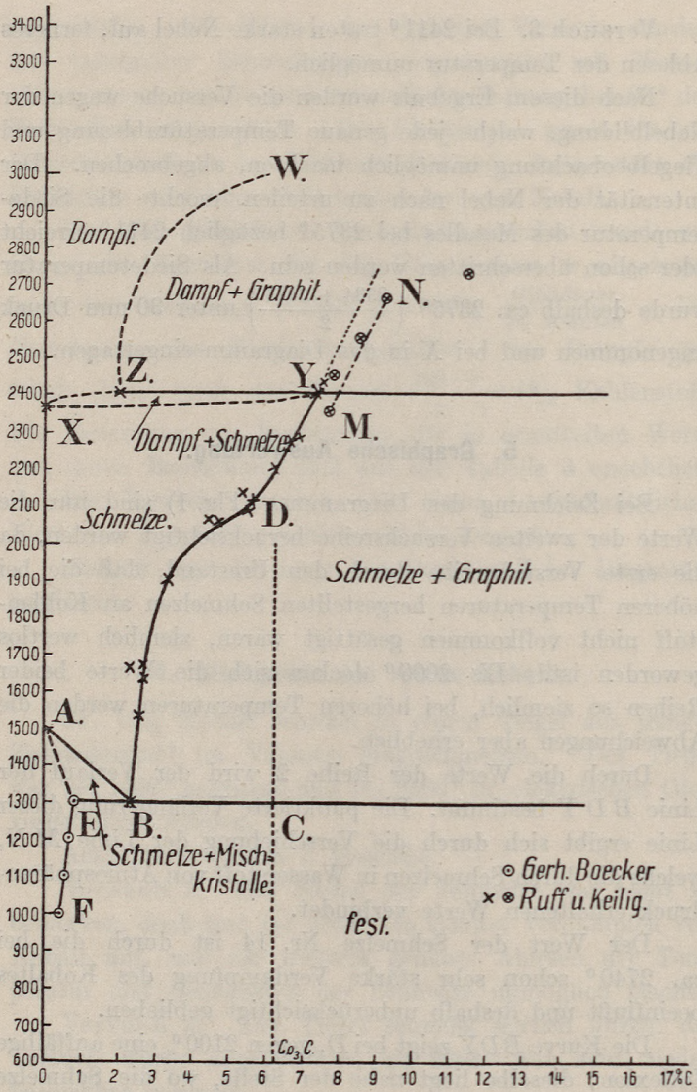


Fig. 1.

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



Eisen- und Nickel-Kohlenstoff-System. In Anbetracht der nahen Beziehungen, welche Eisen, Nickel und Kobalt verbinden, ist es deshalb wohl möglich, daß auch diese nicht sehr scharfe Inflexion auf die Existenz eines Karbids in der Schmelze mit ungefähr 6% Kohlenstoff hinweist; dasselbe muß dann analog den beim Eisen, Nickel und Mangan beobachteten Karbiden als Trikobaltokarbid angesprochen werden. Die weitere Zunahme des Kohlenstoffgehaltes der Kobaltschmelzen mit steigender Temperatur erscheint dann durch die Bildung noch eines zweiten kohlenstoffreicheren Karbides in der Schmelze bedingt, welches auch schon gegen 2000° neben dem Trikobaltokarbid in merkbarer Konzentration auftretend, den Verlauf der Inflexion verflacht und so die Ausbildung einer schärferen Wendung der Kurve bei etwa 6,3% Kohlenstoff verhindert. Über die Zusammensetzung dieses zweiten Karbids läßt sich vorläufig natürlich nichts Genaueres sagen.

Oberhalb Y besteht unter 30 mm Druck keine flüssige Schmelze mehr, sondern nur noch Dampf und fester Graphit. Die Zusammensetzung des Dampfes, welcher aus der siedenden, mit Kohlenstoff gesättigten Schmelze entwickelt wird, zeigt Punkt Z an.

Die Verlängerung der Löslichkeitslinie für Graphit *BDY* schneidet die eutektische Linie *EC* (Fig. 2), deren Lage von BÖCKER ermittelt worden ist, bei *B*. Als Schmelzpunkt des reinen Kobaltes hatte BÖCKER eine Temperatur von 1450° bestimmt und als *A* in seinem Diagramm eingetragen. Der Schmelzpunkt ist aber inzwischen mehrfach neu bestimmt worden und von DAY<sup>1</sup> mit 1489.5°, von BURGESS und WALDENBERG<sup>2</sup> mit 1478 ± 5° angegeben worden.

Der Punkt *A* liegt also mindestens 35° zu niedrig.

---

<sup>1</sup> *Amer. Journ. Science* [4] 29, 93—161.

<sup>2</sup> *Journ. angew. Chemie* 82, 361—372.

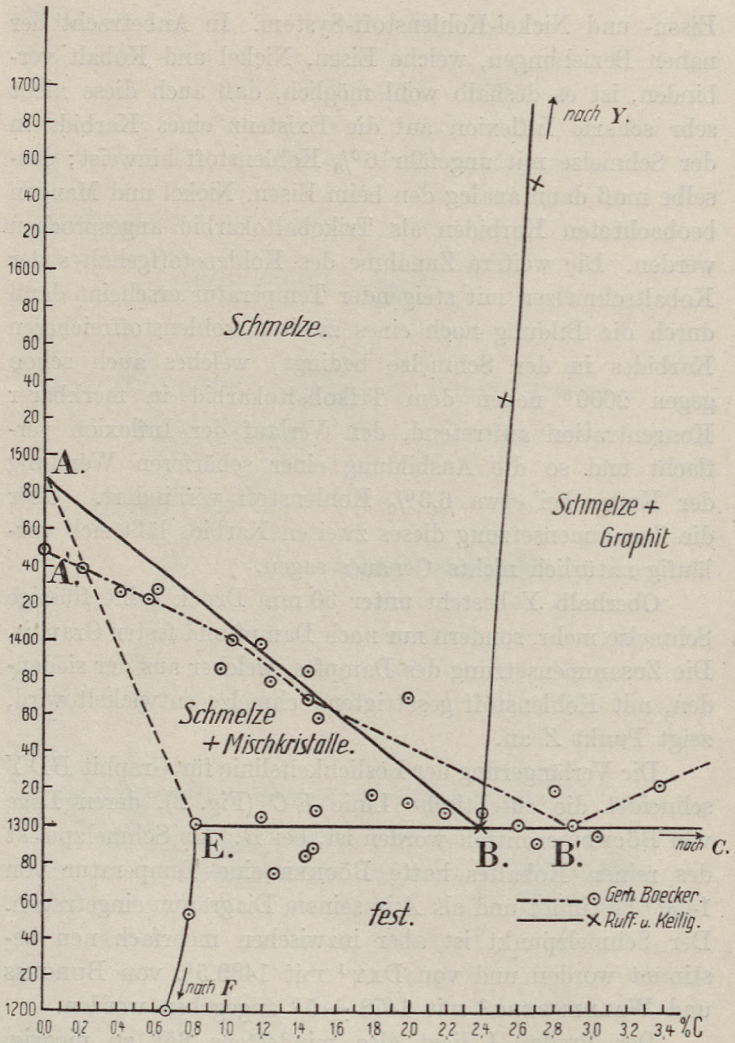


Fig. 2.

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

Da aber auch der Verlauf der Linie  $AB$ , wie die unregelmäßige Lage der von BÖCKER ihr entlang ermittelten Punkte beweist, ohne weitgehende Extrapolation nicht zu zeichnen ist, wurde diese Linienführung überhaupt aufgegeben und die Linie  $AB$  mit  $1485^{\circ}$  geradlinig nach dem Punkte  $B$  geführt, dessen Lage durch den Verlauf von  $BDY$  mit  $2.4\%$  Kohlenstoff bis auf ca.  $\pm 0.2\%$  festgestellt ist. Entsprechend ändert sich dann auch die Richtung der BÖCKERschen Linien  $EA$  und  $EA$ .

## 6. Zusammenfassung.

Der Kohlenstoff zeigt mit zunehmender Temperatur eine steigende Löslichkeit im Kobalt, welche in dem erreichbaren Temperaturgebiet unter Atmosphärendruck bis  $9.24\%$  Kohlenstoff verfolgt worden ist. Bei  $2100-2200^{\circ}$  ist in der Schmelze die Gegenwart eines Trikobaltkarbides ( $Co_3C$ ) anzunehmen.

Die Siedetemperatur der mit Kohlenstoff gesättigten Lösung unter etwa 30 mm Druck ist zu  $2415 \pm 10^{\circ}$  gefunden worden. Die Temperatur des starken Siedens liegt bei  $2490^{\circ}$ .

Der aus einer gesättigten Kobalt-Kohlenstoff-Lösung unter etwa 30 mm Druck entweichende Dampf enthält  $2.0 \pm 0.6\%$  Kohlenstoff.

Der Siedepunkt des reinen Metalles unter etwa 30 mm Druck wurde bei  $2375 \pm 10^{\circ}$  gefunden. Eine starke Nebelbildung im Ofen erschwerte eine genauere Bestimmung dieser Temperatur.

---

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom März 1912 bis Oktober 1913 im Anorganischen und Elektrochemischen Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Danzig ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle erlaubt Herrn Prof. Dr. Otto RUFF für die Anregung zu dieser Arbeit und für die jederzeit gern gewährte liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

### Lebenslauf.

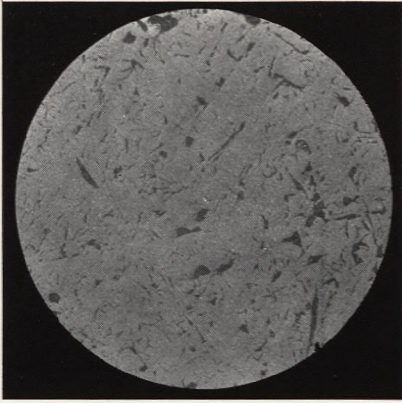
Am 8. September 1889 wurde ich, KARL FRIEDRICH KEILIG als Sohn des Kaufmanns MAX KEILIG und seiner Gemahlin SELMA geb. PECHSTEIN zu Chemnitz geboren. Ich besuchte daselbst die Städtische Oberrealschule bis Ober-Sekunda, hielt mich in der Zeit von Ostern 1906 bis Ostern 1907 zwecks sprachlichen Studien in Neuchâtel (Schweiz) auf und arbeitete gleichzeitig als Volontär in der Papierfabrik Serrières b. Neuchâtel.

Von Ostern 1907 bis Michaelis 1910 besuchte ich die Abteilung für Chemie der Königl. Gewerbeakademie zu Chemnitz und setzte dann meine Studien an der Technischen Hochschule zu Danzig fort.

Im Oktober 1911 bestand ich daselbst das Verbands-examen, im Februar 1913 die Diplom-Vorprüfung und im Januar 1915 die Diplom-Hauptprüfung.

---

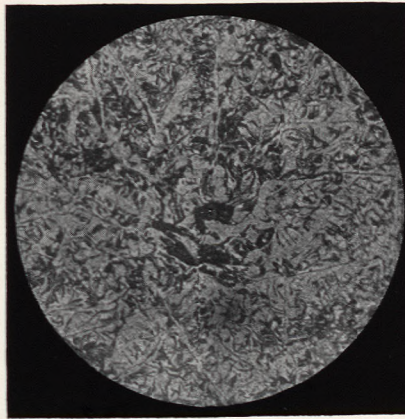




1. 1668° ungeätzt.



2. 2206° ungeätzt.

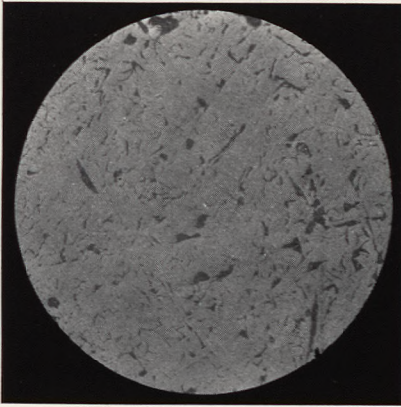


3. 1668° geätzt.

Fritz Keilig.



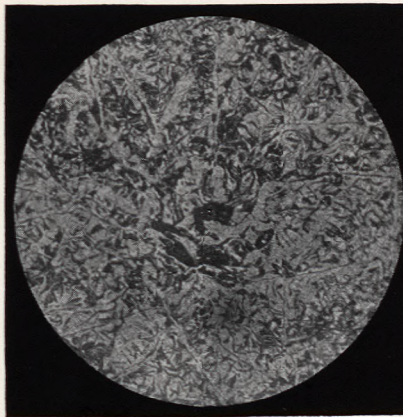




1. 1668° ungeätzt.

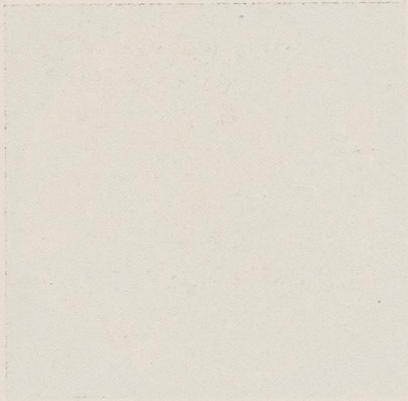


2. 2206° ungeätzt.



3. 1668° geätzt.

Fritz Keilig.



Widada Lok & Bina  
Pulitikaniki  
Gdarskial



BIBLIOTEKA GŁÓWNA

II

38530

Politechniki Gdańskiej