die Temperatur etwas höher, aber nie zur dunkelsten Rothglut stieg, war die Verbindung in $\text{Mg}\ddot{\text{C}} + \text{Mg}\ddot{\text{H}} + 9\text{Mg}$ verwandelt worden, und würde wohl durch eine längere Erhitzung alle Kohlensäure und alles Wasser verloren haben. Diese durch eine Erhitzung von 300° C. erhaltene Magnesia erwärmte sich sehr stark, wenn sie in Berührung mit Wasser gebracht wurde. Die durchs Glühen, selbst durch schwaches Glühen erhaltene Magnesia hat also eine weit grössere Dichtigkeit, da sie sich in Berührung mit Wasser nicht erwärmt. — Es ist auffallend, dass die durch Fällung erhaltene Verbindung von Magnesiabhydrat mit kohlensaurer Magnesia sich bei 300° C. anders verhält, als das wasserhaltige neutrale Salz.

Auch die wasserfreie neutrale kohlensaure Magnesia, die unter dem Namen von Magnesit in der Natur vorkommt, verliert durch eine Temperatur von 300° C. keine Kohlensäure, und verändert sich in ihrer Zusammensetzung nicht. Wird dieselbe aber im gepulverten Zustande mit Wasser gekocht, so wird Kohlensäure obgleich sparsam entwickelt, welche mit den Wasserdämpfen entweicht.

LXXI.

Zur Theorie der Cementstahlbereitung.

Von

Prof. *W. Stein.*

A. d. polytechn. Centralblatt vom Verf. mitgetheilt.

Eine wirklich wissenschaftliche Erklärung des Processes der Cementstahlbereitung scheint vor dem Jahre 1836 gar nicht versucht worden zu sein. Man begnügte sich mit der Vorstellung, dass der Kohlenstoff direct, als Kohle, an das Eisen übergehe, und gewöhnte sich, diesen Fall einer gegenseitigen chemischen Einwirkung zweier vollkommen fester Stoffe als eine einzige Ausnahme von der allgemein gültigen Regel „*corpora non agunt, nisi fluida*“ zu betrachten. Im Jahre 1836 versuchte zuerst Arago in einem Vortrage, welchen er in der franz. Akad. d. Wissensch. hielt und der im Auszuge in Dinglers'

polyt. Journal, LX, S. 75, mitgetheilt ist, das Problem zu lösen, indem er nicht bloss den Process der Cementstahlbereitung, sondern auch den der Roheisenerzeugung zu erklären unternahm. Seine Erklärung beschränkt sich jedoch für den letzten Fall nur auf die Behauptung, dass die Gegenwart des Kohlenoxyds das Eisenoxyd reduciren und für den ersteren auf eine blosser Präsuntion. Er sagt nämlich: „Das Eisen wird (bei der Cementstahlbereitung) in einer Atmosphäre von Kohlenoxydgas erhitzt, aber dieses Gas kann keinen Kohlenstoff an das Metall abgeben. Auf welche Art durchdringt nun aber der Kohlenstoff das Metall? — offenbar geschieht diess durch den Wasserstoff.“ — Die so aufgestellte Theorie genügte also durchaus nicht, denn sie erklärte in keiner Weise die Aufnahme des Kohlenstoffs durch das Eisen.

Durch die Versuche von Stammer*) ist bekannt geworden, dass das Kohlenoxyd allerdings im Stande ist, Kohlenstoff an das Eisen abzugeben; hätte Arago diese schon gekannt, so würde das Vorhandensein dieses Gases im Hohofen ihm zur Erklärung des Kohlenstoffs im Roheisen vollkommen ausreichend gewesen sein, und wenn seine Gegenwart auch in den Cementtürkäten nachgewiesen worden wäre, so würde über seine Wirkung in denselben kein Zweifel obwalten.

In den Jahren 1845 und 1846 veröffentlichten zuerst Laurent und Leplay, und dann Gay-Lussac, ihre Ansichten über diesen Gegenstand. Die Ersteren stellten eine Theorie des Hohofenprocesses und der Cementation auf, indem sie erklärten, dass das Kohlenoxyd nicht bloss reduciren, sondern auch Kohlenstoff an das Metall abgebe. Die letztere Annahme ist von ihrer Seite nur eine Hypothese, die sie später widerrufen, an ihre Stelle die setzend, dass der Kohlenstoff flüchtig sei und so als Kohlenstoffdampf wirke. Gay-Lussac**) sucht die Theorie der Vorgenannten zu widerlegen, oder vielmehr nachzuweisen, dass der Kohlenstoff auch im festen Zustande, vorausgesetzt, dass er sehr fein zertheilt sei, sowohl bei der Reduction als Cementation des Eisens wirke.

*) *Dissert. de oxydi carb. vi reducendi. Berolini, 1850.*

**) *Dingler's Journal, CI, S. 122 ff.*

Schon seit mehreren Jahren glaubte ich, von der Thatsache ausgehend, dass Ferrocyankalium weiches Eisen in Stahl verwandeln kann, es müsse auch bei der Cementstahlbereitung das Cyan als Ueberträger des Kohlenstoffs an das Eisen betrachtet werden*). In dieser Ansicht wurde ich bestärkt, als Bunsen die Beobachtung machte, dass im Hohofen eine grosse Menge Cyankalium vorhanden sei, denn es schien mir nun unzweifelhaft, dass auch das Roheisen seinen Kohlenstoff durch Cyan erhalte. Ich stellte deshalb Versuche mit gasförmigem Cyan sowohl, als mit Cyankalium in Dampfform an und fand in beiden Fällen, dass eine Verstählung von weichem Eisen bewirkt wurde.

1) 38,775 Grm. Eisendraht, in Stücken von 2—3'' Länge und der Dicke eines Federkieses, wurden in eine Porzellanröhre eingelegt und in der Glühhitze während einer halben Stunde Cyangas darüber geleitet. Die Entwicklung des Cyangases wurde dann, nachdem das Feuer entfernt war, noch kurze Zeit fortgesetzt, bis die Porzellanröhre sich etwas abgekühlt hatte, und hierauf das Eisen schnell in kaltes Wasser geworfen. Nach dem sorgfältigen Abtrocknen auf einem 60° warmen Sandbade wogen die Drahtstücke 38,920; das Gewicht derselben hatte mithin um 0,145, oder ungefähr 0,3% zugenommen. Auf dem Bruche zeigten die Drahtstücke einen Kern von fasrigem Eisen von dunkler Farbe und eine Schale von weisser Farbe und feinkörnigem Gefüge; von der Feile wurde die Oberfläche nur schwer angegriffen und eine blank gemachte Stelle wurde durch einen Tropfen Salpetersäure dauernd schwarz gefärbt.

2) Cyankalium wurde in einen glühenden Tiegel gethan und dazu einige Drahtstücke von der in 1) erwähnten Art. Nach 10 Minuten wurden sie herausgenommen und abgelöscht. Auf der Oberfläche waren sie sehr weiss und so hart geworden, dass die Feile nicht griff. Auf dem Bruche zeigten sie ein sehr feines Korn und nur eine Spur des sehnigen Gefüges zeigte sich in der Mitte. Ein Tropfen Salpetersäure brachte einen schwar-

*) Diese Ansicht ist von mir schon vor mehreren Jahren in öffentlichen Vorträgen, auch neuerdings von Dr. R. Wagner sowohl in seiner technischen Chemie, als bei seiner Habilitation ausgesprochen worden.

zen Fleck hervor. Bei diesem Versuche waren indess nicht alle Stücke gleichmässig verändert.

3) In eine lange Verbrennungsröhre wurde an das eine Ende Eisendraht, an das entgegengesetzte Cyankalium gelegt und beide Enden durch Quecksilber passend abgesperrt. Nach dem Glühen, welches eine Viertelstunde gedauert haben mochte, war alles Cyankalium von seiner Stelle verschwunden und das Eisen zeigte sich, nach dem Ablöschen in Wasser, so hart, dass die Feile es nicht angriff. Zudem war die Oberfläche weiss, der Bruch feinkörnig, nur im Innern stellenweise sehnig, und Salpetersäure machte einen schwarzen Fleck.

Aus diesen Versuchen geht, was auch vorher kaum zu bezweifeln war, hervor, dass durch Cyangas sowohl, als durch Cyankalium, das weiche Eisen in Stahl *bei einer Temperatur* verwandelt werden kann, *die weit unter seinem Schmelzpunkte*, oder dem Punkte liegt, bei welchem es weich wird. Die Annahme nun, dass das Cyan bei der Cementstahlbereitung eine besonders wichtige Rolle spiele, wird übrigens auch noch dadurch unterstützt, dass bekanntermassen thierische Kohle ein weit wirksameres Cementirpulver ist, als Holzkohle; dass die Oberflächen- oder Insatzhärtung nach Rinmann*) am besten mit Hülfe eines Cementpulvers, bestehend aus 4 Th. Birkenkohlen, 3 Th. Russ und 1 Th. verkohltem Leder, erfolgt u. s. w. Seine Entstehung würde unter dem Einflusse eines metallischen Körpers aus seinen Elementen, seine Wirkungsweise aber so gedacht werden müssen, dass es zuerst entweder bei Abwesenheit von Kali nur Cyaneisen, oder bei Gegenwart von Kali Cyaneisenkalium bildet. In beiden Fällen wird dann weiter das Cyaneisen zersetzt in Kohlenstoffeisen und Stickstoff, welcher entweicht. Der entweichende Stickstoff würde die Veranlassung zur bekannten Blasenbildung beim Cementstahl sein und diese selbst wieder beweisen, dass das zunächst auf der Oberfläche durch die Zersetzung von Cyaneisen gebildete Kohleneisen im Momente seiner Entstehung erweicht oder dickflüssig gewesen sein muss. Der entweichende Stickstoff wird zum Theil sich von Neuem mit Kohlenstoff zu Cyan verbinden, zum Theil aber wohl entweichen und daraus liesse sich die Erfahrung er-

*) Karsten's Handbuch der Eisenhüttenkunde, IV, S. 400.

klären, dass das Cementpulver nach dreimaligem Gebrauche untauglich wird.

Indessen erscheint die eben entwickelte Theorie der Cementstahlbildung nur für den Fall ohne Weiteres annehmbar, wo das Cementpulver aus thierischer Kohle besteht oder solche enthält, und es musste nachgewiesen werden, ob auch in jedem Holzkohlenpulver die Bedingung zur Cyanbildung, oder irgend ein anderer Stoff vorhanden sei, der das Cyan vielleicht vertreten könnte. Um diess zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt:

1) Es wurde in einer Probirröhre trocknes Kohlenpulver mit Kalium nur einen Augenblick erbitzt und deutliche Mengen von Berlinerblau erhalten.

2) 8 Unzen luftrocknes Kohlenpulver wurden in einer eisernen Flasche mit frisch ausgeglühtem und dann gelöschtem Kalkhydrat geglüht, das entwickelte Gas durch Salzsäure geleitet und 13 Gran Salmiak erhalten.

3) Ebensoviele Kohlenpulver, auf gleiche Weise behandelt, lieferte 19 Gran Salmiak.

4) 10 Unzen Kohlenpulver wurden mit 1 Unze reinem kohlen-sauren Kali in einem hessischen Tiegel mit auflutirtem Deckel geglüht, die geglühte Masse mit Wasser ausgelaugt, eingedampft und mit Eisenchlorid versetzt. Aus dem entstandenen Niederschlage wurde durch Salzsäure das Eisenoxyd entfernt und im Rückstand eine Menge Berlinerblau erhalten, welche nach dem Glühen einen Rückstand von $\frac{7}{10}$ Gran hinterliess.

Die angeführten Gewichtsverhältnisse können keinen Anspruch auf Genauigkeit machen und sollen nur beweisen, dass die Menge des Stickstoffs oder einer Stickstoffverbindung in den untersuchten Kohlen eine wägbare ist. Die Versuche 1 und 4 beweisen aber zur Genüge, dass der in den Kohlen vorhandene Stickstoff sehr leicht in Cyan verwandelt werden kann und der Versuch 4 lässt keinen Zweifel darüber zu, dass das schon von Reaumur*) als das beste erkannte Cementirpulver, welches aus 2 Russ, 1 Kohlenstaub, 1 Asche und $\frac{1}{2}$ Kochsalz bestand, durch Bildung von Cyankalium wirksam sein musste.

*) Karsten's Handbuch der Eisenhüttenkunde, IV, S. 469.

5) Kohlenpulver wurde in einer eisernen Flasche geglüht und das Gas in einem Pepy'schen Gasometer aufgefangen. Es wurde eine sehr bedeutende Menge Gas erhalten, welches mit kaum leuchtender, bläulichgelb gefärbter Flamme brannte. Von 4 Loth Holzkohlenpulver, welche den Raum von 16 Loth Wasser einnahmen, wurde eine Gasmenge erhalten, welche den Raum von 32,5 Pfd. Wasser erfüllte, mithin das 65fache Volumen. Dieses Gas enthielt Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoff (Grubengas) und Stickstoff*). Die Kohlensäure wurde durch Kali ermittelt und ihre Menge betrug im Anfange der Entwicklung 6%, zu Ende derselben war sie gar nicht mehr in dem Gase vorhanden. Das Kohlenoxydgas wurde durch in Salzsäure gelöstes Kupferchlorür bestimmt und seine Menge zu 15% gefunden; auch dieses war in den letzten Gasportionen nicht mehr zu bemerken. Das Kohlenwasserstoffgas wurde durch Absorption mittelst Chlor und Aetzkali abgeschieden. Die Gesamtmenge des durch Chlor und Aetzkali absorbirten Gases betrug 70%. Dass dasselbe weder reines Wasserstoffgas noch schweres Kohlenwasserstoffgas enthalten habe, ist allerdings nur dadurch bestimmt worden, dass weder Chlor im Dunkeln, noch geschmolzenes Kalium etwas Namhaftes davon absorbirte. Phosphor brachte eben so wenig eine Volumverminderung hervor, es war sonach auch kein Sauerstoff vorhanden. Das Gas, welches nach Abscheidung der genannten Gasarten übrig blieb, unterhielt das Verbrennen nicht und musste sonach Stickstoff sein; seine Menge betrug 9%. Bunsen und Playfair haben bekanntlich früher schon beim Glühen von Kohlen ähnliche Resultate erhalten**), geben jedoch keinen Stickstoffgehalt an, was darin seinen Grund haben könnte, dass sie vielleicht eine ganz frische Kohle zu ihren Versuchen verwendeten.

Die angeführten Versuche beweisen, wie mir scheint, zur Genüge, dass auch die Holzkohle Stoffe in sich enthält, durch deren Gegenwart die Stahlbildung bei der Cementstahlbereitung sich erklären lässt. Da es nämlich bekannt ist, dass das Leuchtgas in der Cementstahlfabrikation zu benutzen ist, was eben nur

*) Ueber eine Anwendung dieses Gases als wohlfeiles Brennmaterial, anstatt Weingeist, soll später eine kurze Notiz gegeben werden.

**) Rammelsberg, Lehrb. der chem. Metallurg. S. 46.

darin seinen Grund haben kann, dass dieses Gas bei einer höhern Temperatur Kohlenstoff in sehr fein zertheiltem Zustande abscheidet, so folgt daraus von selbst, dass auch jedes andere Gas, welches sich bei höherer Temperatur in ähnlicher Weise zersetzt, dem Leuchtgas ähnlich wirken muss. Dahin gehören aber das leichte Kohlenwasserstoff- und, nach Stammer's Versuchen, das Kohlenoxydgas bei Gegenwart von Eisen. Diese beiden Gase sind es, welche bei der Bereitung des Cementstahles mittelst reiner Kohle, den Kohlenstoff in einem Zustande so feiner Zertheilung liefern, dass er vom glühenden Eisen aufgenommen werden kann. Indessen geht auf diesem Wege die Stahlbildung jedenfalls schwieriger von statten, als bei Gegenwart von Cyan, was ich durch Versuche mit Kohlenoxydgas einestheils selbst erprobt habe, womit es mir nicht gelang, unter denselben Verhältnissen Stahl zu erzeugen, unter welchen ich mittelst Cyan oder Cyankalium denselben mit Leichtigkeit erhalten hatte; was aber auch dadurch sehr deutlich zu erkennen ist, dass alle Sachverständigen darin übereinstimmen, dass durch Zusatz von Pottasche zur Holzkohle, oder durch Anwendung von thierischer Kohle ein besserer Stahl erhalten werde, als mit Holzkohle allein. Jedenfalls wird die Stahlbildung erleichtert und beschleunigt, wenn die zur Bildung von Cyankalium nöthigen Bedingungen erfüllt werden und darum ist es rationell, und, wie schon Reaumur auf empirischem Wege ermittelt hat, vortheilhaft, der Holzkohle Holzasche beizumischen. Auch bin ich fest überzeugt, dass ein mehrmals gebrauchtes Kohlenpulver, nachdem es einige Zeit an der Luft gelegen hat, mit Zusatz von Asche immer von Neuem wieder zum Cementiren benutzt werden kann, vorausgesetzt, dass die Kohle nicht durch oft wiederholtes Glühen ihre Fähigkeit, atmosphärische Luft zu absorbiren, verliert.

Die Erklärung der Carbonisation des Eisens im Hohofen er giebt sich nach dem Angeführten von selbst. Hier wirken Kohlenwasserstoff und Kohlenoxydgas, so wie Cyankalium, gemeinschaftlich, ja es kann wohl sogar zugegeben werden, dass hier, so wie in allen Fällen, wo geschmolzenes Eisen mit Kohle in Berührung kommt, eine unmittelbare Aufnahme stattfindet. Für die Wirksamkeit des Cyankaliums scheint die verschiedene Beschaffenheit der Hohofengase in verschiedenen Höhen über der

Form ganz deutlich zu sprechen: Bunsen*) fand nämlich unter den Gasen des Hohofens von Veckerhagen

$5\frac{3}{4}'$	über der Form	64,58 ⁰ / ₀	Stickstoff
$8\frac{3}{4}'$	" " "	61,45 ⁰ / ₀	"
$11\frac{3}{4}'$	" " "	63,89 ⁰ / ₀	"
$13\frac{1}{3}'$	" " "	62,47 ⁰ / ₀	"
$14\frac{3}{4}'$	" " "	66,29 ⁰ / ₀	"
$16\frac{1}{4}'$	" " "	62,25 ⁰ / ₀	"

Die Abnahme der Stickstoffmenge bei $8\frac{3}{4}'$ über der Form bis zu $14\frac{3}{4}'$ beweist, dass ein Process im Hohofen stattfindet, durch welchen ein Theil des Stickstoffs gebunden wird. Diess ist die Bildung von Cyankalium. Die plötzliche und auffallende Zunahme der Stickstoffmenge aber bei $16\frac{1}{4}'$, die in ähnlicher Höhe bei anderen Experimentatoren und anderen Hohöfen stets wieder vorkommt**), beweist eben so klar, dass ein Theil von irgendwie gebunden gewesenem Stickstoff plötzlich wieder frei geworden ist. Die Ursache hiervon liegt, wie ich nicht zweifle, darin, dass in den höheren Teufen des Schachtes, wo die Analysen wiederum eine Abnahme des Stickstoffgehaltes nachweisen, Ferrocyankalium gebildet wird, welches beim Niedergehen mit der Gicht sich zersetzt in Cyankalium, Kohlencisen und freien Stickstoff. Für die Wirksamkeit des Kohlenoxyds lässt sich aus den Hohofengasen schwieriger der Nachweis führen, weil die Zersetzung des Kohlenoxyds durch das Eisen in Kohlensäure und Kohle nicht so auffällig bemerkbar wird, da sofort wieder eine Reduction der Kohlensäure stattfinden muss; dagegen finden sich nur höchst geringe Mengen von Grubengas und Wasserstoff, was darin seine Erklärung findet, dass das erstere zersetzt und der freie Wasserstoff, wie nicht anders möglich, zu Wasser wird.

*) Rammelsberg, Lehrb. der chem. Metallurg. S. 109.

**) S. Rammelsberg a. a. O. S. 109, die Versuche von Langberg und Scheerer und S. 111 Bunsen's Versuche mit dem Hohofen von Alfreton.