VII. *Ueber die Einwirkung des Sumpfgases und des ölbildenden Gases auf Metalloxyde bei erhöhter Temperatur;*
von W. Müller in Perleberg.

Das Verhalten des Sumpfgases, so wie auch des ölbildenden Gases gegen Eisenoxyd in der Weisgluth ist bekannt. Scheerer sagt in seinem Lehrbuch der Metallurgie (Bd. 2, S. 3), daß Eisenoxyd von beiden Gasen bei der genannten Temperatur leicht zu metallischem Eisen reducirt wird, indem sich sowohl der Kohlenstoff als auch der Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe auf Kosten des Sauerstoffs vom Eisenoxyd oxydiren. Diese Art der Einwirkung erklärt sich sehr gut, wenn man bedenkt, daß leichter und schwerer Kohlenwasserstoff in der Weisgluth in ihre Elemente zerfallen und das Eisenoxyd also dem Einflusse der beiden Reductionsmittel Kohlenstoff und Wasserstoff ausgesetzt ist. Nach beendeter Reduction wird, wie Scheerer weiter anführt, das metallische Eisen durch die frei werdende Kohle in Kohlenstoffeisen verwandelt.

In den unten beschriebenen Versuchen wurden dagegen meistens die Gase auf eine Temperatur gebracht, bei der sie noch nicht von selbst zerfallen und daher als Verbindungen einwirken.

Bei der Darstellung des Sumpfgases wurde theils die Methode von Persoz, theils die von Regnault befolgt. Zuerst wurde es nach der Vorschrift des letzteren aus Bleizucker, Kalihydrat und Kalk dargestellt. Wurde das Gemenge bei Rothgluth erhitzt, so resultirte stets nur eine bedeutend geringere Menge Gas als die, welche nach der von Persoz gegebenen Methode erhalten wurde. Wurde die von Persoz ¹⁾ angegebene Mischung von essigsaurem Natron, Kalihydrat und Kalk in einer beschlagenen Retorte im Kohlenfeuer erhitzt, so ergab sich stets annähernd die

1) Journal für praktische Chemie, Bd. 21, S. 260

vorher berechnete Gasmenge. Beim Erhitzen über einem Bunsen'schen Brenner konnte eine völlige Zersetzung nicht erreicht werden. Bei jeder Darstellung des Gases wurde ein kleiner Ueberschuß an essigsaurem Salze genommen, damit nicht durch überschüssiges Alkali Wasserstoff frei würde und mit dem Sumpfgase nachher zur Einwirkung käme. Das sich durch trockne Destillation des überschüssigen essigsauren Natrons bildende Aceton blieb bei dem Wasser des Gasometers und war also unschädlich. Zur Entfernung anderer durch trockene Destillation des kleinen Ueberschusses von essigsaurem Salze entstandener und das Sumpfgas verunreinigender Producte wurde dieses direct aus dem Gasometer durch concentrirte Schwefelsäure geleitet, eine Vorsichtsmaßregel, die sich vollständig begründet erwies, indem die Schwefelsäure jedesmal eine etwas dunklere Färbung annahm, wenn das Gas einige Zeit hindurchgeleitet war. Nach dem Durchgang durch die Schwefelsäure war dasselbe ganz geruchlos und verbrannte mit einer schwach gelben Flamme. Es wurde zur Entfernung etwa fortgerissener Schwefelsäure durch eine mit Kalihydrat gefüllte Röhre geleitet und kam so zur Verwendung.

Zunächst wirkte das Gas auf Eisenoxyd ein. Um das letztere rein zu erhalten wurden meist Krystalle von Eisenvitriol in Wasser gelöst, das Eisenoxydul durch Salpetersäure oxydirt, das Oxyd durch Ammoniak gefällt, abfiltrirt, getrocknet und geglüht. Zuweilen wurde es auch aus metallischem Eisen durch Oxydation mittels Säure und Fällern durch Ammoniak hergestellt. Dieses Oxyd wurde in einer Kugelhöhre aus schwer schmelzbarem böhmischen Kaliglas erhitzt. Es trat sogleich eine bemerkenswerthe Menge Wasser auf, und das braune Oxyd nahm eine schwarze Farbe an. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden war keine Wasserbildung mehr zu bemerken, die Röhre erkaltete im Gasstrome und wurde gewogen. Dann wurde von Neuem $\frac{3}{4}$ Stunden lang Kohlenwasserstoff übergeleitet, geglüht und später gewogen. Die Gewichts-differenz der beiden Wägungen betrug nicht ein volles Milligramm. Die Reaction war daher als

beendet anzusehen, und das gewonnene Product wurde analysirt. Eine qualitative Prüfung auf Kohlenstoff blieb ohne Erfolg, und so war nur Eisen und Sauerstoff zu bestimmen. In der ersten Analyse geschah dieses durch Reduction einer bestimmten Menge der Substanz in einem Strome von trockenem Wasserstoff und nachheriges Wägen des Eisens und Wassers, welches letztere von einer mit Chlorcalcium gefüllten Röhre aufgenommen wurde. Das Resultat war:

0,208	Grm. Substanz gaben
0,1515	„ Eisen und
0,0635	„ Wasser, entsprechend
0,0564	„ Sauerstoff.

In Procenten:

72,84	Proc. Eisen und
27,12	„ Sauerstoff.

In einer anderen Analyse wurde die Menge des Eisens durch Titriren mit übermangansaurem Kali gefunden.

0,334	Grm. Substanz enthielten
0,241	„ Eisen, also
0,093	„ Sauerstoff.

In Procenten:

72,16	Proc. Eisen und
27,84	„ Sauerstoff.

Das in beiden Analysen gefundene Verhältniß des Eisens zum Sauerstoff ist sehr nahe dasjenige, in welchem sie im Eisenoxyduloxyd FeOFe_2O_3 verbunden sind. Diese Verbindung fordert nämlich

72,41	Proc. Eisen und
27,59	„ Sauerstoff.

Beim Auflösen der Substanz in Salzsäure, was leicht und ohne Gasentwicklung geschah, zeigte die Lösung sogleich das Eisenoxyd charakterisirende Gelb und außerdem wurde übermangansaures Kali durch dieselbe entfärbt. Es war demnach Eisenoxyd neben Eisenoxydul vorhanden. Eine weitere Reduction war in der Kugelhöhre beim Erhitzen mit einem Bunsen'schen Brenner nicht zu erzielen.

Bei späteren Versuchen wurde eine höhere Temperatur angewandt. Durch einen kleinen transportablen Ofen wurde eine Porzellanröhre gelegt, in dem sich ein Schiffchen mit Eisenoxyd befand, während die Röhre von Grubengas durchströmt wurde. Durch Holzkohlenfeuer war diese Porzellanröhre erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Masse untersucht. Es fand sich wieder Oxyduloxyd aber mit größerem Gehalt an Oxydul als früher, wie das aus der Gewichtsabnahme zu erkennen war. Ein genau übereinstimmender Gewichtsverlust wurde trotz mehrfacher Versuche nicht erhalten, nur schien die Menge des Oxyduls mit der der Höhe der Temperatur zuzunehmen. Um diese nun noch zu steigern wurde die aus Eisenblech bestehende Unterlage der Porzellanröhre fortgelassen und letztere unmittelbar zwischen glühende Kohlen gebracht. Die Temperatur in der Röhre war so eine starke Rothgluth. Es resultirte in Folge davon bei mehreren Versuchen übereinstimmend Eisenoxydul, wie zunächst die Gewichtsabnahme des Oxyds bewies. Bei der ersten Bestimmung verloren

1,339 Grm. Eisenoxyd
0,133 " entsprechend

9,93 Proc.

Bei einer zweiten Bestimmung, die mit neu hergestelltem Gase und mit frischem Eisenoxyd gemacht wurde, verloren

1,297 Grm. Eisenoxyd
0,138 " also

10,64 Proc.

Beide Resultate kommen den theoretisch verlangten 10 Proc. hinreichend nahe.

Die erhaltene Substanz ist grauschwarz und änderte ihr Gewicht bei 14stündigem Liegen auf der Wage nicht wesentlich. Sie löst sich in Salzsäure ohne Gasentwicklung auf und wird durch Ammoniak rein grün, durch gelbes Blutlaugensalz hellblau gefällt. Unzweifelhaft ist demnach Eisenoxydul erhalten. Dafs keine Kohle beigemengt ist er giebt die beim Kochen vollständige Löslichkeit in Salzsäure.

Das zweite Metalloxyd, welches der Einwirkung des Sumpfgases unterworfen wurde, war Manganoxyduloxyd. Dasselbe wurde aus reinem kohlen saurem Oxydul durch Glühen an der Luft gewonnen. Es wurde von dem leichten Kohlenwasserstoff leicht angegriffen und unter Wasserbildung in ein hellgrünes Pulver, das einen Stich in's Graue zeigte verwandelt. Die Reaction war bald beendet, wie aus zwei übereinstimmenden Wägungen erkannt wurde. Die Farbe des erhaltenen Productes sowohl, als auch sein Verhalten gegen Reagentien zeigten Manganoxydul an. Die Analyse bestätigte dieses.

0,759 Grm. Substanz gaben geglüht

0,818 " Manganoxyduloxyd

Gefunden sind also in 100 Theilen Manganoxyduloxyd 92,79 Manganoxydul, während die Theorie in 100 Theilen Manganoxydul angiebt.

Das erhaltene Manganoxydul zeigte sich recht beständig, selbst nach vierwöchentlichem Liegen an der Luft war seine Farbe fast unverändert.

Kobaltoxyduloxyd Co_2O_3 , aus reinem kohlen saurem Oxydul durch Glühen an der Luft dargestellt, wird beim Erhitzen im Grubengasstrome unter Wasserbildung zu metallischem Kobalt reducirt. Die Analyse wurde so ausgeführt, daß der Gewichtsverlust einer bestimmten Menge des Oxyduloxyds bestimmt wurde.

0,3015 Grm. Oxyduloxyd verloren

0,073

Dieser Verlust entsteht durch Entziehung des Sauerstoffs. Daß derselbe vollständig entfernt war, wurde daran erkannt, daß das gewonnene Product beim Erhitzen in einem Wasserstoffstrome weder Wasserbildung wahrnehmen liefs, noch eine Gewichtsveränderung erlitt. Nach der angegebenen Analyse sind in dem Oxyduloxyd nach Procenten gefunden:

75,79 Kobalt und

24,21 Sauerstoff

Die Formel Co_2O_3 verlangt

76,70 Proc. Kobalt und.

23,30 " Sauerstoff.

Die fast ein Proc. zu große Abnahme erklärt sich wohl dadurch, daß das durch Glühen an der Luft erhaltene Oxyduloxyd nicht genau nach der Formel Co_6O_7 zusammengesetzt ist, sondern wie zuerst Rammelsberg ¹⁾ und dann auch H. Rose ²⁾ und Fremy ³⁾ gefunden haben, daß entweder Co_3O_4 oder eine Verbindung von diesem und Co_6C_7 entsteht, jedenfalls also eine sauerstoffreichere Verbindung.

Zinkoxyd aus kohlensaurem Zinkoxyd durch Glühen dargestellt wurde vom Sumpfgas nicht verändert.

Zinnoxid, das durch Behandeln von metallischem Zinn mit Salpetersäure und nachheriges Glühen bereitet war, zeigte gleich dem Zinkoxyd im Strome des leichten Kohlenwasserstoffs keine Wasserbildung und erlitt ebenso wenig eine Gewichtsveränderung.

Kupferoxyd, aus salpetersaurem Salze durch Glühen bis zur vollständigen Zersetzung der Salpetersäure erhalten, wird durch Sumpfgas leicht zu metallischem Kupfer reducirt.

3,154 Grm. Kupferoxyd verloren

0,632 Grm. Sauerstoff.

In 100 Theilen Kupferoxyd sind also

79,96 Theile Kupfer und

20,13 " Sauerstoff gefunden.

Die Theorie giebt 79,66 Kupfer und

20,13 Sauerstoff

an, welche Zahlen mit den gefundenen hinreichend übereinstimmen.

Bleisuperoxyd, das aus Mennige durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure und nachheriges Auswaschen mit heißem Wasser genommen war, wurde selbst bei schwachem Erhitzen von Sumpfgas unter Explosion zu gelbem Bleioxyd reducirt. Wenn man bedenkt, wie lose ein Theil

1) Pogg. Ann. Bd. 78, S. 93.

2) Ebendaselbst, Bd. 84, S. 547.

3) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 83, S. 230.

des Sauerstoffs im Bleisuperoxyd gebunden ist, so daß an leicht oxydirbare Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur jener Sauerstoff abgegeben wird, Zucker z. B. beim bloßen Zusammenreiben mit Bleisuperoxyd nach Boettger's ¹⁾) Beobachtung unter Erglühen oxydirt wird, so kann die Explosion bei der Zersetzung des Sumpfgases nicht auffallen. Die Analyse, durch Bestimmung des Gewichtsverlustes in der Kugelhöhre ausgeführt, zeigte bei

2,931 Grm. Bleisuperoxyd

0,230 " Verlust.

Nach Procenten wurden demnach gefunden:

92,17 Bleioxyd und

7,83 Sauerstoff.

Die Theorie verlangt: 93,31 Proc. Bleioxyd

und 6,69 " Sauerstoff.

Die Gewichtsabnahme ist als $1\frac{1}{2}$ Proc. zu groß gefunden. Die bedeutende Differenz zwischen den durch die Theorie gegebenen und den experimentell gefundenen Zahlen erklärt sich durch die bei der Reduction des Superoxyds stattfindende Explosion, bei der ein Fortschleudern einzelner Theilchen des Pulvers nicht vermieden wurde.

Wismuthoxyd, das durch vorsichtiges Erhitzen von basisch salpetersaurem Salze bis zu Entfernung der Salpetersäure als ein gelbes Pulver erhalten war, wurde zwar erst nach ziemlich langer Zeit aber doch vollständig in Metall umgewandelt.

1,068 Grm. Wismuth verloren

0,101 " Sauerstoff.

Also sind in Procenten erhalten

90,54 Wismuth und

9,46 Sauerstoff

während der Theorie

89,66 Proc. Wismuth und

10,34 " Sauerstoff entsprechen.

Andere Oxyde wurden der Einwirkung des Grubengases nicht unterworfen. Die angeführten, nach ibrem che-

1) Ann. d. Chem. und. Pharm., Bd. 34, S. 94.

mischen Verhalten verschiedenen Gruppen angehörig, schienen hinreichend das Verhalten dieses Gases bei der erwähnten Temperatur darzuthun. Seine ganze Wirkung auf die Metalloxyde ist nur eine reducirende, alle Untersuchungen auf Kohlenstoff in den erhaltenen Producten blieben erfolglos. Der Wasserstoff desselben wird zu Wasser, der Kohlenstoff zu Kohlenoxyd oder Kohlensäure oxydirt. Die Bildung von Kohlenoxyd oder Kohlensäure erfolgt bei gleich schnellem Durchströmen des Gases, je nachdem der Sauerstoff der angewandten Oxyde mehr oder weniger fest gebunden ist. Bei der Reduction des Eisenoxyds und des Manganoxyduloxys konnte in den abziehenden Gasen keine Kohlensäure nachgewiesen werden, während das bei Bleisuperoxyd und Kupferoxyd durch vorgelegtes Kalkwasser sehr deutlich geschah. Ist der Sauerstoff in dem Oxyde sehr fest gebunden; so findet gar keine Einwirkung statt. Von den sogenannten edlen Metallen wurde keines der Einwirkung des Sumpfgases unterworfen, weil bei der Leichtigkeit, mit der dieselben ihren Sauerstoff gebunden haben, eine Oxydation des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs, wie beim Kobalt, Kupfer usw. von vorn herein zu erwarten war. Da die Oxydation des leichten Kohlenwasserstoffs allein von der Festigkeit abhängt, mit der der Sauerstoff gebunden ist, so giebt sie für diese Festigkeit einen Maassstab ab, und so geht aus dem angegebenen Verhalten des Eisenoxyds und des Manganoxyduloxys hervor, daß Eisenoxyduloxyd eine festere Verbindung ist als Manganoxyduloxyd. Daß das Grubengas bei der angewandten Temperatur weniger stark reducirend wirkt als namentlich der eine seiner Bestandtheile der Wasserstoff, ist ohne Zweifel der der Zersetzung entgegenwirkenden starken Affinität zwischen dem Kohlenstoff und Wasserstoff zuzuschreiben.

Das ganze angeführte Verhalten der Metalloxyde zeigt, daß die Verwandtschaft der Metalle zum Kohlenstoff in der Rothgluth nicht bedeutend ist. Bei denjenigen, welche reducirt werden, treten Metalle und Kohlenstoff im *status*

nascens neben einander auf ohne sich zu binden. Bei den Metalloxyden hingegen, die nicht vollständig reducirt werden, ist die Affinität des Metalles mit der des Sauerstoffs zum Wasserstoff zusammengenommen nicht hinreichend, das Metalloxyd und den Kohlenwasserstoff zu zersetzen.

Nachdem der Einfluss des leichten Kohlenwasserstoffs auf die genannten Metallverbindungen untersucht war, erschien es von Interesse, zu erforschen, in wie weit der schwere Kohlenwasserstoff, das ölbildende Gas ein von dem des Sumpfgases verschiedenes Verhalten zeige und namentlich, wie der beim Erhitzen desselben bis zur Rothgluth frei werdende Kohlenstoff einwirke. Das ölbildende Gas zerfällt zwar nach den Erfahrungen von Magnus ¹⁾ in der dunklen Rothgluth wenigstens theilweise, in Theer- und Sumpfgas; aber schon bei derselben Temperatur zersetzt sich ein Theil des ersteren in Kohlén und Wasserstoff. Jedenfalls tritt also bei voller Rothgluth, bis zu welchem Punkte die Temperatur gesteigert wurde, ein Theil des Kohlenstoffs aus dem schweren Kohlenwasserstoff in den *status nascens*.

Zur Darstellung des ölbildenden Gases wurde ausschliesslich die Methode von Mitscherlich ²⁾ benutzt, weil man nach derselben das Gas völlig rein erhält, wie sowohl die Untersuchungen von Mitscherlich selbst als auch die von Magnus ³⁾ bei Gelegenheit der eben erwähnten Arbeit ergeben haben. Es wurden, wie die genannte Methode es vorschreibt, 10 Theile concentrirter Schwefelsäure und 3 Theile Wasser genommen, eine Mischung, deren Siedepunkt das Thermometer bei 164° C. anzeigte. Dieselbe wurde im Kolben zum Sieden erhitzt und dann die Dämpfe von absolutem Alkohol hineingeleitet. Während der ganzen Zeit der Einwirkung war die Temperatur der Säure 165° — 168° C., wie sie bei der angegebenen Concentration derselben ohne Schwierigkeit constant zu erhalten ist.

1) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 9.

2) Mitscherlich, Lehrb. d. Chem. 4. Aufl., Bd. 1, S. 196.

3) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 3.

Das entweichende Gas wurde in eine mit kaltem Wasser umgebene Flasche geleitet, um etwa mit übergeführte Alkoholdämpfe zu condensiren. Von der Flasche wurde es weiter in ein Gasometer geführt. Aether oder schweflige Säure, die neben anderen Producten durch einen schlechten Gang der Operation hätten gebildet werden können, waren in wesentlicher Menge nicht wahrzunehmen und wären außerdem durch das Wasser des Gasometers entfernt worden. Das Gas wurde bei seinem Austritt aus dem Gasometer durch Chlorcalcium getrocknet und kam dann zur Verwendung.

Die angewandten Metallverbindungen waren nur solche die der Einwirkung des Sumpfgases unterworfen waren, und sämmtlich auf dieselbe Weise erhalten, wie dort angegeben. Auf die Darstellung derselben ist es deshalb überflüssig wieder einzugehen. Eisenoxyd wurde zunächst in der Kugelhöhre im Strome des schweren Kohlenwasserstoffs erhitzt. Schon bei mäßigem Erwärmen begann die Einwirkung, wie aus der Bildung von Wasser zu erkennen war. Nach einer gewissen Zeit der Reaction wurde die Wasserbildung schwächer; aber es dauerte dann noch lange ehe sie gänzlich aufhörte. Die Gewichtsveränderung, durch mehrere Wägungen festgestellt, war folgende. Anfangs fand Gewichtsabnahme statt, die jedoch nicht die Höhe von 30 Proc. erreichte, wie aus mehreren kurz auf einander folgenden Wägungen zur Zeit, wo die Wasserbildung in der Kugelhöhre zu Ende ging, erkannt wurde. Das Maximum der Abnahme betrug gegen 20 Proc. Später nahm das Gewicht wieder zu, ohne daß in dieser Zunahme ein Ende zu erkennen war. Wird Eisenoxyd zu metallischem Eisen reducirt, so beträgt die Gewichtsabnahme 30 Proc. Es konnte also nicht einfache Reduction erfolgt seyn. Entweder mußte noch Sauerstoff beim Eisen geblieben seyn oder es war für den entwichenen Sauerstoff ein Bestandtheil des Kohlenwasserstoffs, der Kohlenstoff aufgenommen. Daß das letztere geschehen, lehrt die Behandlung des erhaltenen Products im Wasserstoffstrome, bei der weder

Wasser gebildet noch eine Veränderung im Gewicht bemerkt wurde. Beim Uebergießen der sammtschwarzen Substanz mit Salzsäure fand eine lebhafte Gasentwicklung statt und es trat der von der Auflösung des Roheisens her bekannte stinkende Kohlenwasserstoff in erheblicher Menge auf. Gleichzeitig wurde Kohle ausgeschieden. Es ergab sich somit, daß bei der aufgenommenen Kohle ein Unterschied zu machen war zwischen dem Theile, der als Kohlenwasserstoff auftrat und dem, welcher in Substanz abgeschieden wurde. Der eine Theil war gebunden, der andere beigemengt. Zur Feststellung der relativen Gewichtsverhältnisse wurde eine bestimmte Menge der Substanz in Salzsäure gelöst, die ausgeschiedene Kohle abfiltrirt, im Filtrate das Eisen zu Oxyd oxydirt und durch Fällern mit Ammoniak bestimmt. Die Differenz zwischen dem Gewichte der ursprünglichen Substanz und dem des Eisens, sowie der ausgeschiedenen Kohle ergab eine Menge an gebundenem Kohlenstoff, die bedeutend größer ist als diejenige, welche gewöhnliches Roheisen enthält.

So leicht auch das Kohleneisen von Salzsäure angegriffen wird, so schwierig ist doch die vollständige Zersetzung desselben. Nach stundenlangem Kochen in ziemlich starker Säure war noch immer die zurückbleibende Kohle nicht ganz frei von Eisen, wie beim Verbrennen derselben im Porzellantigel wahrgenommen wurde. Bromeis¹⁾ glaubt daß die Schwierigkeit der vollständigen Aufschließung verschiedener Eisensorten nicht durch eine Verbindung mit Kohlenstoff, sondern mit Schwefel, Phosphor und Kieselerde bedingt sey. Diese Annahme ist nach den angegebenen Erfahrungen zu modificiren, mögen auch die Verbindungen des Eisens mit Schwefel, Phosphor und Kieselerde dem Auflösen hindernd in den Weg treten, so vermag das doch auch Kohlenstoff allein, denn das angewandte Eisenoxyd war sorgfältig dargestellt und also frei von den erstgenannten Stoffen. Trotzdem, daß also nur Kohle und Eisen vorhanden waren, konnte das letztere durch 6½ stündi-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 43, S. 248.

ges Kochen mit Salzsäure nicht ganz in Lösung gebracht werden. Der stinkende flüssige Kohlenwasserstoff war nach $6\frac{1}{2}$ stündigem Kochen nicht mehr durch den Geruch wahrzunehmen, wie das schon Bromeis ¹⁾ nach mehrtägigem Erhitzen mit Salzsäure gefunden und als Beweis angegeben hat gegen die Behauptung von Berzelius, daß dieser Kohlenwasserstoff mit der ausgeschiedenen Kohle chemisch verbunden sey.

Im Anfang der Einwirkung wird noch nicht Kohleneisen gebildet, wie folgender Versuch zeigte. Als das Eisenoxyd einige Zeit im Strome des ölbildenden Gases erhitzt und dann erkaltet war, wurde ein Theil davon mit Salzsäure übergossen. Es war durchaus keine Gasentwicklung zu bemerken, obschon sich der schwarze Körper leicht in der Säure löste. Die Lösung nahm gleich die das Eisenoxyd charakterisirende gelbe Färbung an, und die Substanz selbst war magnetisch. Offenbar war Eisenoxyduloxyd vorhanden. Das Eisenoxyd wird also erst zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reducirt, bevor die Kohlung beginnt. Andererseits kann aber ebenso wenig wie die directe Bildung von Kohleneisen angenommen werden, daß das Eisenoxyd vollständig zu metallischem Eisen reducirt werde, und daß nachher das reducirte Eisen, Kohlenstoff aufnehme. Das steht mit den oben erwähnten Gewichtsbestimmungen nach verschiedenen Zeiten der Einwirkung des Gases auf Eisenoxyd in Widerspruch, wenn man davon absieht, daß die Methode jener Bestimmungen ein absolut richtiges Resultat nicht verbürgt. Somit wird man zu der Annahme geführt, daß dem Eisenoxyd durch das ölbildende Gas ein Theil seines Sauerstoffs entzogen wird, daß die dadurch entstandene niedrigere Oxydationsstufe des Eisens aber den noch übrigen Sauerstoff nur unter gleichzeitiger Aufnahme von Kohlenstoff abgibt. Das ist nun dieselbe Art der Umsetzung, die wir bei der Umwandlung zweier chemischen Verbindungen in Körper derselben Art überhaupt beobachten, und das ist ein Grund mehr dem fraglichen Kohlen-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 43, S. 244.

stoffeisen den Charakter einer chemischen Verbindung zuzuschreiben.

Dafs sich bei der Einwirkung von ölbildendem Gase auf Eisenoxyd eine chemische Verbindung von Kohlenstoff mit Eisen bildet, könnte auf den ersten Blick die oben ausgesprochene Behauptung, dafs Kohlenstoff und Metalle wenig Verwandtschaft zu einander haben, unzustofsen scheinen. Indessen mufs man bedenken, dafs bei der angewandten Temperatur der schwere Kohlenwasserstoff sehr leicht zersetzt wird, der Wasserstoff und vielleicht auch ein Theil des Kohlenstoffs tritt zum Sauerstoff des Eisens, und dieses trifft mit einem anderen Theil des Kohlenstoffs im *status nascens* zusammen, und so wird eine Verbindung hervorgerufen. Das ist noch immer kein Beweis einer grossen Affinität.

In Betreff der dem Kohleneisen beigemengten Kohle ist zu bemerken, dafs man die Quantität derselben willkürlich vermehren kann. Wenn aus dem ölbildenden Gase in der Rothgluth als erste Zersetzungsproducte Sumpfgas und Theer auftreten, so wird jene Kohle unstreitig durch ein nachheriges Zerfallen des Theers frei werden. Geht der Procefs auf die genaunte Weise vor sich, so ist vielleicht die Gegenwart der fein vertheilten Metalle oder Metallverbindungen in der Röhre Ursache für das völlige Zerfallen des Theers. Factisch ist wenigstens, dafs der Inhalt der Kugel, wenn er vorsichtig aus derselben gebracht wurde, keinen Geruch nach Theer zeigte, während sich hinter der erhitzten Kugel bei allen Versuchen der Theer an den Wänden der Röhre in kleinen Tropfen ansammelte.

Manganoxyduloxyd wurde von dem ölbildenden Gase rasch zu graugrünem Oxydul reducirt, wie ausser der Farbe die Wägung anzeigte. Später wurde die Substanz dunkler und nahm an Gewicht zu, ohne Frage in Folge der Beimengung von Kohle, wie das beim Kochen mit Säure auch zu erkennen war.

Das Maximum des Verlustes, der bei 0,782 Grm. Manganoxyduloxyd bemerkt wurde, betrug 0,0525 Grm. oder

6,71 Proc., während die fragliche Reduction genau 7,08 Proc. Verlust verlangt. Die Annäherung erschien hinreichend bei der Schwierigkeit gerade in dem Momente zu wägen, wo die Reduction aufhört und die Ausscheidung der Kohle beginnt.

Kupferoxyd, im Strome des schweren Kohlenwasserstoffs erhitzt, wird leicht zu metallischem Kupfer reducirt. Ist das geschehen, so beginnt die Ausscheidung von Kohle. Das Maximum der beobachteten Gewichtsabnahme betrug bei 1,2305 Grm Kupferoxyd 0,241 Grm. oder 19,58 Proc., während 100 Theile Kupferoxyd 20,13 Theile Sauerstoff entsprechen. Es ist also bloße Reduction anzunehmen.

Ohne Zweifel werden sich alle durch Sumpfgas reducirebaren Metalloxyde gegen ölbildendes Gas dem Kupferoxyd analog verhalten. Sie sind sämmtlich im *status nascentis* mit dem in gleichem Zustande befindlichen Kohlenstoff des Sumpfgases ohne Wirkung zusammengetroffen, und in dieser Hinsicht sind die Verhältnisse bei der Einwirkung des schweren Kohlenwasserstoffs nicht geändert, so daß die Resultate nicht andere seyn können, wie man das ja auch beim Kupferoxyd sieht.

Zinnoxid, mit ölbildendem Gase erhitzt, nimmt gleich eine schwarze Färbung an, während sein Gewicht sich vermehrt. Es erleidet offenbar keine andere Veränderung als eine mechanische Vermengung mit der aus dem Gase sich ausscheidenden Kohle.

Im allgemeinen sieht man, daß das ölbildende Gas in der Rothgluth zuerst eine reducirende Wirkung auf Metalloxyde ausübt. Der aus demselben durch die Höhe der Temperatur frei werdende Kohlenstoff lagert sich erst dann an die Substanzen ab, wenn der Sauerstoff entweder völlig entfernt ist oder so weit wie es die Festigkeit, mit der er gebunden ist erlaubt. Nur beim Eisen wird der gebundene Sauerstoff zum Theil gegen Kohlenstoff ausgewechselt.

Bei der Reduction verbrennt der Kohlenstoff des ölbildenden Gases analog dem des Sumpfgases bei gleicher Geschwindigkeit des Gasstromes zu Kohlenoxyd oder Koh-

lensäure, je nachdem der Sauerstoff mehr oder weniger fest in den Metalloxyden gebunden ist. Bei der Zersetzung des Eisenoxyds und des Manganoxyduloxyds konnte keine Kohlensäure wahrgenommen werden, bei der des Kupferoxyds wurde sie deutlich nachgewiesen.

Perleberg, 20. Februar 1864.

VIII. *Ueber die Einwirkung des Wasserstoffgases auf die Lösungen einiger Metallsalze;*
von C. Brunner.

(Aus den Berner Mittheil. vom Hrn. Verf. übersandt.)

Beketoff¹⁾ giebt an, daß unter starkem Drucke das Wasserstoffgas Silber und Quecksilber aus einigen ihrer Salzaufösungen reducire. Favre²⁾ hat eine Reduction bei schwefelsaurem Silberoxyd unter einem Drucke von 60 Atmosphären beobachtet.

Andererseits glaubte Osann beobachtet zu haben, daß elektrolytisch dargestellter Wasserstoff auf Silbersalze reducirende Wirkungen ausübe, welche bei dem auf gewöhnliche Art dargestellten Gase nicht stattfinden. Er sah sich durch seinen Versuch zu der Vermuthung veranlaßt, es möchte der elektrolytisch dargestellte Wasserstoff eine ähnliche Modification darbieten wie der Sauerstoff bei der Ozonbildung.

Magnus³⁾ wiederholte die Versuche Osann's und erhielt andere Resultate. Er scheint die von Osann beobachtete Wirkung von einem Eisengehalt der von diesem Chemiker als Elektrode angewandten Kohle abzuleiten.

1) Annalen der Chemie und Pharmazie Bd. CX, S. 312.

2) Comptes rendus T. LI, p. 827, 1027.

3) Pogg. Ann. Bd. CIV, S. 553.