Versuche über den Kohlenstoff des Spiegeleisens

von *B. Rathke.*

Berzelius giebt bereits an, dafs bei Auflösung des Spiegeleisens durch oxydirende Agentien eine „moderartige Substanz“ zurückbleibe, welche mit den Huminsubstanzen eine gewisse Aehnlichkeit zeigt, insofern sie saure Natur besitzt und sich in Alkalien theilweise mit schwarzbrauner Farbe löst. — Da die Zusammensetzung dieser Substanz für die Beurtheilung der Verbindungsform, in welcher der Kohlenstoff im weissen Eisen sich findet, eine gewisse Bedeutung zu haben schien, so habe ich einige bezügliche Versuche angestellt, und zwar ging ich nicht von gewöhnlichem Eisen, sondern von Ferromangan aus, weil dieses den Kohlenstoff sicher ausschließlich in gebundener Form enthält. Ich bediente mich eines (nur undeutlich krystallinischen) Materials mit 66 pC. Mangan; dasselbe konnte leicht im eisernen Mörser gepulvert werden und wurde dann durch ein feines Drahtsieb gesiebt.

Wird das Pulver nach und nach mit kleinen Mengen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 behandelt, indem man zu starke Erhitzung vermeidet, so hinterbleibt schliesslich eine kohleähnliche Substanz, noch stark eisenhaltig, welche sich als sehr leicht oxydabel erwies; mit höchst verdünnter Salpetersäure gelinde erwärmt, entwickelte sie sehr reichlich Kohlensäure — sie wurde also durch dasselbe Agens, mittelst dessen sie gewonnen war, zerstört und war deshalb kein geeignetes Versuchsobject, das in gleichbleibender Beschaffenheit erhalten werden könnte.

Ich bediente mich daher fernerhin des Broms als Oxydationsmittel. 30 Gramm Ferromangan wurden in einem geräumigen Kolben, der mit absteigendem Kühler verbunden war, mit Wasser übergossen und allmählich unter häufigem

Umschütteln 185 g Brom hinzugegeben, wovon die letzten Antheile sichtlich nicht mehr verbraucht wurden. Es fand nur mäßige Selbsterwärmung statt, ein Entweichen von Gasen (Kohlensäure) oder Dämpfen trat nicht ein. Dann wurde mehr Wasser zugesetzt und zum Kochen erhitzt. Im Destillat wurde das Brom mit Natronlauge fortgenommen, worauf ein wenig eines farblosen Oels zurückblieb, das allmählich krystallinisch erstarrte. Schon durch seinen Geruch, der dem des Chlorkohlenstoffs CCl_4 zum Verwechseln glich, war es als Bromkohlenstoff CBr_4 charakterisirt, dessen Eigenschaften es auch sonst zeigt. Es ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, leicht löslich in Aether wie in Alkohol, und scheidet in alkoholischer Lösung mit salpetersaurem Silber erwärmt allmählich Bromsilber ab. Sein Schmelzpunkt wurde unscharf bei etwa 85° beobachtet (für CBr_4 wird angegeben 92°); es enthielt vermuthlich ein wenig Chlorkohlenstoff, einem Chlorgehalt des Broms entstammend.

Die Hauptmasse des Kohlenstoffs fand sich in der rückständigen Flüssigkeit in Gestalt eines schwarzen Pulvers vertheilt. Es wurde von der Lösung der Metallbromide getrennt und wiederholt mit Chlorwasserstoffsäure ausgekocht, um unlösliche basische Salze sowie einen Rest von Metall zu beseitigen. Nach vollkommenem Auswaschen bei 100° getrocknet wog die aus 30 g Ferromangan gewonnene Substanz 3,7 g. Sie stellte ein vollkommen schwarzes körniges Pulver von mattem Glanz dar, dem Schiefspulver einigermaßen ähnlich. Natronlauge färbte sich damit nur wenig. Da sie etwas Kieselsäure enthielt, wurde sie noch mit Flusssäure digerirt, abgedampft und endlich wiederholt mit großen Massen Wasser ausgekocht, bis dieses keine saure Reaction mehr annahm, wonach dann aber die Kohle selbst auf Lackmuspapier gebracht dieses doch röthete. — Bei den folgenden quantitativen Versuchen wurde die Kohle stets bei 110° (in Toluoldampf) bis

zu constantem Gewicht getrocknet, welches sie erst nach einigen Stunden erreicht.

0,5495 g Substanz gaben bei einer Halogenbestimmung nach Carius 0,3070 AgBr + AgCl, dieses im Chlorstrom geglüht 0,2434 AgCl.

0,3416 g Substanz gaben 0,0653 H₂O und 0,6286 CO₂.

Eisen und Mangan waren nur noch spurenweise vorhanden.

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung :

C	49,97
H	2,12
Br	21,25
Cl	1,47
O	25,19.

Mit dieser Kohle wurden weiter folgende Versuche angestellt. 0,6705 g mit Ammoniak im Wasserbade abgedampft und bei 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet nahmen durch Bindung von Ammoniak zu um 0,0375. Dann wurde mit Wasser ausgezogen und das Filtrat mit salpetersaurem Silber gefällt. Der Niederschlag enthielt offenbar etwas organische Silberverbindung, welche beim Auswaschen trübe durch das Filter zu gehen begann; er wurde deshalb nach dem Glühen mit Zink reducirt und die so erhaltene Lösung nochmals mit salpetersaurem Silber gefällt. So wurden erhalten 0,2395 AgBr + AgCl, nach Glühen im Chlorstrom 0,1880 AgCl. Also 100 Theile Substanz hatten an Ammoniak abgegeben 13,80 Brom und 0,82 Chlor. Diese konnten binden als Brom- und Chlorammonium 3,33 Ammoniak; es wurde aber von der Kohle mehr Ammoniak zurückgehalten, nämlich 5,59, welches zum Theil an organische Substanz gebunden sein mußte.

Zu dem gleichen Resultate führt folgender Versuch : 0,6158 g Substanz wurde mit kohlensaurem Natron gekocht, dann noch mehrere Stunden kalt damit stehen gelassen, auf

gewogenem Filter gesammelt und mittelst der Saugpumpe 5 mal mit kaltem Wasser gewaschen. Das bräunlich gefärbte Filtrat wurde zur Trockne gedampft und zur Zerstörung organischer Substanz gelinde geglüht, mit Wasser aufgenommen und nach Abfiltriren von etwas ausgeschiedener Kohle mit salpetersaurem Silber gefällt. Erhalten 0,2140 AgBr + AgCl, welche im Chlorstrom 0,1932 AgCl gaben. Also 100 Substanz haben an kohlensaures Natron abgegeben 13,94 Brom und 1,58 Chlor. — Die rückständige Substanz wog 0,5678 g = 92,19 Procent der angewendeten. Dieselbe reagirte nicht auf Lackmuspapier, hinterliess aber beim Glühen viel Natriumcarbonat neben Bromnatrium. Ein Theil diente zur Natriumbestimmung : 0,1906 gab 0,0434 Na_2SO_4 = 7,39 pC. Natrium; der Rest dann zur Verbrennung : 0,3703 im Schiffchen verbrannt unter Zusatz von Kaliumdichromat gab 0,0710 H_2O und 0,6913 CO_2 . Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung (Brom aus obigen Daten berechnet) :

C 50,71

H 2,13

Br 7,41

Na 7,39

O 32,36.

Das Resultat läßt sich folgendermassen kurz zusammenfassen. Wird Ferromangan mit Brom und Wasser digerirt, so bildet sich neben etwas CBr_4 eine Substanz, welche wie Kohle aussieht und neben etwa 50 pC. Kohlenstoff, ferner Wasserstoff und Sauerstoff, eine grosse Menge Brom (über 20 pC.) enthält. Von letzterem hält sie, mit kohlensaurem Natron gekocht, mehr als ein Drittel zurück; der Rest wird abgegeben, dafür aber reichlich Natrium aufgenommen. Die kohleartige Substanz trägt also in ausgeprägter Weise den Charakter einer organischen Säure.

Um letzteres ganz sicher zu stellen, war noch ein ver-

gleichender Versuch erforderlich. Bekanntlich ziehen Kohle und kohleähnliche Substanzen Salze aus Lösungen an sich, und so war es immerhin möglich, wenngleich nicht wahrscheinlich, daß die große Menge Natrium aus der Sodalösung nicht durch Wechselzersetzung aufgenommen, sondern nur als Carbonat absorbiert war. Dann mußte Behandlung der ursprünglichen „Kohle“ mit einem neutral reagirenden Natriumsalz annähernd den gleichen Erfolg haben; der Versuch lehrte, daß das keineswegs der Fall ist, vielmehr unter solchen Umständen nur wenig Natrium aufgenommen wird. Die Kohle wurde mit concentrirter Chlornatriumlösung behandelt in ganz gleicher Weise, wie oben mit Soda. 0,5122 g hinterließen 0,5034, diese 0,0084 Na_2SO_4 ; also war in letzteren enthalten nur 0,54 pC. Natrium.

Zur Oxydation der Gallussäure

von Dr. *Carl Boettinger*.

(Eingelaufen den 12. September 1890.)

Wenn die Gallussäure anstatt mit Salpetersäure mit Kupfervitriol in alkalischer Lösung oxydirt wird, so entstehen Producte, welche zum Theil noch in sehr naher Beziehung zu ihr stehen oder deren Auftreten, wie z. B. das der Essigsäure und der Brenztraubensäure beweist, daß mit der Zufuhr von Sauerstoff auch eine Anlagerung von Wasser erfolgt. Allerdings entstehen diese Säuren in verhältnißmäßig geringen Mengen. Die Oxydationsproducte sind der Hauptsache nach Verbindungen, welche sich mit Phenylhydrazin zu Stoffen combiniren, welche in Wasser unlöslich oder sehr schwer löslich sind. Phenylhydrazin würde sich demnach behufs Abscheidung jener Oxydationsproducte empfehlen; es