LXVI.

*Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes
mit Silicium, Eisen und andern Metallen,
welche die verschiedenen Gattungen von
Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen
bilden.*

Von

Dr. C. SCHAFHAEUTL zu München.

(*The Lond. and Edinb. phil. Mag., Januar 1840. S. 44.*)

(Fortsetzung der Bd. 19, pag. 174 abgebrochnen Abhandlung.)

Die Bestandtheile des Eisens lassen sich leicht erkennen, aber die Kenntniss derselben allein ist für die Untersuchung der wirklichen chemischen Natur des Eisens von keinem Werthe und kann blos die ferneren Verfahrungsarten leiten und bestätigen.

Ich will zuerst bemerken, dass, wenn Kieselerde auf die gewöhnliche Weise mittelst Alkalien abgeschieden wird, es äusserst schwierig ist, die Kieselerde, wenn sie mit einer grossen Menge Eisenoxyd verbunden ist, im Wasser unlöslich zu machen, da sehr lange Zeit erfordert wird, um die letzten Spuren von Wasser und Säure aus der abgedampften Auflösung auszutreiben. Und bei einer schnellen Abdampfung löst sich die Kieselerde, wenn der Rückstand nicht fast bis zum Rothglühen erhitzt wird, entweder grossentheils wieder auf oder geht nach einem höchst lästigen Filtrirprocesse durch das Filter. Es ist immer ein mühsamer Process, der grossen Verlust verursacht, um sie nachher abzuscheiden, wenn die Auflösung Mangan enthält. Wird dagegen die Hitze bis zu einem so hohen Grade gesteigert, so hält die abgeschiedene Kieselerde eine grosse Menge Eisenoxyd zurück, wovon sie am leichtesten dadurch befreit wird, dass man sie nach dem Glühen mit heisser Chlorwasserstoffsäure behandelt. Ich erwähne diess absichtlich, da Thénard, um die Kieselerde enthaltende Auflösung abzdampfen, blos eine mässige Hitze angewendet wissen will, damit die Chloride nicht zersetzt werden.

Zur genauen Bestimmung der Menge Kohlenstoff hat unter mehr als ein halb Dutzend Anweisungen, die darüber gegeben wurden, blos eine einen wirklichen Werth, deren sich auch

Berzelius zuerst bediente, nämlich die, das Eisen in einem Strome von Sauerstoffgas zu verbrennen, oder es mit chlorsaurem Kali und chromsaurem Bleioxyd zu vermischen und es in einer Glasröhre nach dem bei der Analyse organischer Körper gewöhnlichen Verfahren zu glühen. Alle andern Methoden geben statt reinen Kohlenstoffes, mit Silicium verbundenen Kohlenstoff, oder Kohlenstoff in Verbindung mit Wasserstoff, Stickstoff und Silicium.

Um die Menge des Stickstoffes zu bestimmen, im Falle das Metall in grosser Menge vorhanden ist, bediene ich mich *Dumas's Methode*, indem ich nämlich das Eisen im luftleeren Raume verbrenne. Sind aber nur geringe Mengen vorhanden, so verfare ich folgendermaassen. Ich bringe in eine an dem einen Ende verschlossene Glasröhre, von vier bis fünf Linien Dicke und ungefähr zwölf Zoll Länge, einige Gran von dem Körper, von dem ich den Stickstoff abscheiden will, und nachher ungefähr sein sechsfaches Gewicht eines Gemenges von Aetzkali und Aetzbaryt. Darauf wird das offene Ende der Röhre über der Lampe in eine kurze Haarröhre ausgezogen. Nachher wird die Röhre in einer Entfernung von ungefähr fünf Zoll von ihrem verschlossenen Ende heberförmig umgebogen, die Haarröhre wird in ein Probirglas bis auf den Boden eingetaucht, worin sich nicht mehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure befindet, als hinreicht, um den ausgezogenen Schenkel des Hebers drei Zoll hoch damit anzufüllen, während das andere Ende allmählig über einer Spirituslampe erhitzt wird. Der Stickstoff bildet mit dem Wasserstoff Ammoniak, und dieses wird in einem sehr dünnen Strome in die Säure geleitet. Nach vollständiger Zersetzung des Eisens wird die Hitze allmählig vermindert und die Säure steigt in demselben Verhältnisse in das Ende des Hebers hinein. Sobald die ganze Säure absorbirt ist, strömt die Luft durch die Haarröhre und die Säure in den Heber, indem so das Gleichgewicht zwischen dem innern und äussern Theile der Röhre hergestellt wird. Die Hitze wird nachher wieder gesteigert, bis die absorbirte Säure wieder in das Probirglas ausgetrieben ist, und nach dieser Operation wird das ganze Ammoniak von der Säure absorbirt sein. Das weitere Ende des Hebers wird dann abgeschnitten und mit destillirtem Wasser gehörig gewaschen, und die Menge Ammoniak wird mittelst

einer im Ueberschusse zugesetzten Auflösung von Platinchlorid bestimmt, indem die Flüssigkeit im Wasserbade fast bis zur Trockne abgedampft und mit absolutem Alkohol behandelt und gewaschen wird. Die in Alkohol unlösliche Verbindung von Salniak und Platinchlorid bleibt zurück, woraus sich die Menge Ammoniak leicht berechnen lässt.

Die Wirkung der Säuren auf Eisen und die dadurch entstehenden Producte sind höchst merkwürdig und interessant. Die durch die Wirkung der Säuren auf Eisen gebildeten Producte hängen erstens von der chemischen Constitution des Eisens selbst, zweitens von der grössern oder geringern Zertheilung der Masse, drittens von der chemischen Constitution der Säuren, viertens von der grösseren oder geringeren Concentration der Säuren, fünftens von der Temperatur und sechstens von der Anwesenheit oder Abwesenheit der atmosphärischen Luft ab.

Die Säure, deren Wirkung ich am meisten untersucht habe, ist die Chlorwasserstoffsäure und in gewisser Hinsicht auch die Salpetersäure. Ich beschränke daher meine Bemerkungen blos auf diese beiden Säuren. Das specifische Gewicht der von mir gebrauchten Chlorwasserstoffsäure betrug 1,169 bis 1,17. Das Eisen war in Stücken von der Grösse einer Nuss bis zu der einer Linse. Um die Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Eisen zu erläutern, wählte ich zuerst ein Stück von einer Stahlstange aus Dannemoraeseisen. Ein Tropfen von bereits geschmolzenem Stahl hing mit einer sehr breiten Basis an einer Seite. Das Stück, ungefähr von der Grösse einer Wallnuss, bei einer Temperatur von 480° F., wurde in einem offenen Glase mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Die Wirkung der Säure erfolgte sehr schnell, aber die Aussenseiten von dem Stangenstücke wurde schneller angegriffen, als der glänzende krystallinische Bruch des Stahles. Am schnellsten wurde der vorher erwähnte anhangende Stahl tropfen angegriffen. Ein hellgelbes Pulver schied sich zuerst ab, welches zum Theil auf die Oberfläche aufstieg und zum Theil auf den Boden fiel. Zunächst bildete sich ein grauer Niederschlag, welcher so lange zunahm, bis die Säure auf den Stahl zu wirken aufhörte. Alle Theile des Stahlstückes, welche eine beginnende Schmelzung und eine silberweisse Farbe zeigten, behielten diese Farbe während der

Wirkung der Säure bei. Die andern Theile von der Aussenseite der Bruchstücke zeigten eine schwärzliche körnige Formation, welche von weissen glänzenden Nadeln durchkreuzt wurde.

Nachdem ich das Stück aus der Säure genommen hatte, feilte ich die Oberfläche des vorher erwähnten Stahlropfens ab und brachte dadurch eine grauliche Oberfläche zum Vorschein, welche von äderigem Netzwerke durchkreuzt wurde, das weiss und glänzend war und sich weit schwieriger von der Feile angreifen liess, als die grauen weicheren Theile zwischen dem Netzwerk. Als ich wieder frische Säure darüber gegossen hatte, bedeckte sich die gefeilte Oberfläche bald wieder mit einer dunkeln, schwarzen, sammetartigen Kruste, welche von einem silberweissen erhabenen Netzwerke durchkreuzt wurde, das den Adern in einigen Marmorarten etwas ähnlich war. Nach Entfernung dieser schwarzen Kruste fand sich, dass die Zwischenräume zwischen dem Netzwerke mit kleinen krystallinischen Nadeln angefüllt waren, und alle weisse Stellen, welche eine beginnende Schmelzung anzeigten und den Tag vorher weiss geblieben waren, verschwanden am zweiten Tage, indem sie blos einige Flecken, gleich den Ueberresten einer Haut, zurückliessen, welche eine ähnliche, aus einem Aggregate von Nadeln gebildete Zusammensetzung bedeckte. Die Flächen der cubischen Krystalle schienen auch blos aus einer silberweissen Haut zu bestehen, unter welcher, nachdem sie von der Säure durchfressen worden war, sich ein körniges Gefüge zeigte. Es fand sich auf dem Boden des Glases ein grauer Niederschlag, welcher deutlich mit ein wenig gelblichem körnigen Pulver vermischt war.

Ein abgelöstes cubisches Stück von derselben Stange, auf dieselbe Weise in einem Weinglase behandelt, wurde von der Säure nicht sehr schnell angegriffen, es stiegen aber milchichte Ströme nach der Oberfläche auf. Es wurde darauf frische Säure angewendet. Die Flüssigkeit wurde bald milchicht, es zeigte sich ein reichlicher Niederschlag, welcher zwei Stunden nachher eine weissliche flockige Gestalt annahm, und blos einige kleine schwarze Flocken schienen mit den reichlichen gelblichen Flocken gemengt zu sein.

Um weitere Auskunft in Betreff dieses Pulvers, welches

ich als Kieselerde betrachtete, zu erhalten, bediente ich mich erbsengrosser Stücke von einer ganz cubisch krystallisirten Stahltange, welche aus englischem Eisen nach meinem Verfahren bereitet war, zweitens eines granulirten Stückes von dem Aussentheile derselben Stange, drittens eines kleinen krystallisirten schwammartigen Stückes von der vorher erwähnten Stange, vor ihrer Umwandlung in Stahl. Ich goss über diese in drei verschiedenen Gläsern sich befindenden Exemplare Chlorwasserstoffsäure. No. 1 wurde sehr stark angegriffen, die Flüssigkeit wurde milchicht und ein gelber Niederschlag nebst sehr geringen Spuren von schwarzen Flocken blieb zurück. Während eines Zeitraumes von neun Wochen hatte die Auflösung aus der umgebenden Luft so viel Wasser an sich gezogen, dass die Gläser fast überflossen. Die Säure wurde darauf abgesssen und destillirtes Wasser auf den Niederschlag gebracht. Der Niederschlag war jetzt weiss und flockig und unter den drei Exemplaren der reichlichste.

No. 2 wurde nicht so stark angegriffen und wurde nicht milchicht. Zuerst lösten sich feine schwarze Schuppen ab, welche sich sehr regelmässig an die Seiten des Glases anhängen, nachher füllten sich die Zwischenräume zwischen diesen schwarzen Schuppen oder Flocken mit dem vorher erwähnten gelben Pulver an. Das weissliche Pulver erschien sehr schön, niemals körnig oder flockig, und hing sich fast ganz an die Seiten des Glases an. Der weissliche Niederschlag von No. 1 und No. 3 fiel auf den Boden des Glases nieder.

No. 3 wurde von der Säure am schnellsten angegriffen und eben so wie No. 1 milchicht. Die Flüssigkeit wurde nach Verlauf von neun Wochen etwas trübe und zeigte die kleinste Menge von in der Flüssigkeit schwimmenden schwarzen Schuppen. Einige Stunden, nachdem die Säure darübergesssen worden war, wurde sie trübe und sehr gelb, woraus sich ergab, dass sie sich am schnellsten mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft verbunden hatte.

Den Tag, nachdem die Säure auf No. 2 gegossen worden war, fing bloß die Oberfläche an eine gelbe Farbe anzunehmen. Bei No. 3 schienen die gelben Flocken gänzlich verschwunden zu sein, das gelbliche Pulver stieg zum Theil auf die Oberfläche empor und der Ueberrest fiel zu Boden. Daher scheint

der Unterschied zwischen dem körnigen äusseren Theile derselben Stange und der innern Krystallisation darin zu bestehen, dass der äussere Theil weniger weisses Pulver in einem sehr zertheilten Zustande und mehr kohlige Schuppen erzeugt, oder dass die körnigen Theile, mögen sie im Innern der Stange oder auswendig sein, weniger weisses Pulver und mehr schwarze Schuppen als die krystallisirten Theile enthalten. Ich schliesse daher, dass das Silicium hier durch Kohlenstoff ersetzt wird, und da No. 3 mehr Silicium als No. 2 enthielt, so scheint es entweder, dass das Silicium von No. 2 zum Theil bei seiner Bereitung von dem Kohlenstoffe ausgetrieben wurde, oder vielmehr, dass das Silicium in Verbindung mit Kohlenstoff zurückblieb.

Ein Stück Wootzstahl aus Bombay wurde auch sehr langsam von den Säuren angegriffen und setzte an den Wänden des Glases das vorher erwähnte weisse Pulver ab.

21,7 Gran von No. 3 liessen einen weissen Rückstand, welcher, bei der Hitze des kochenden Wassers getrocknet, = 0,3437 Gran war.

Ein Theil einer gefärbten Blase von Dannemorastahl setzte gleichfalls ein weisses Pulver ab und glich den vorher erwähnten Exemplaren.

Ich nahm nachher zwei Stücke Eisen von dem Puddelofen, eins gerade als die körnige Masse in Zusammenhang zu treten anfang, und das andere gerade als das Eisen sich so zu ballen anfang, dass man es unter den Schmiedehammer bringen konnte. Diese beiden Exemplare wurden wie zuvor mit Säuren behandelt. Das erste Exemplar, welches 29,89 Gran wog, schied ein graues Pulver ab und liess ein schwarzes Eisenskelett zurück, welches sich sehr leicht in Pulver zerreiben liess. Das Gewicht des grauen Pulvers betrug 0,421 und das schwarze Skelett wog 0,250.

Das zweite Exemplar, welches geschmiedet worden war und aus einem Gemenge von Körnern und Fasern bestand, das 36,625 Gran wog, liess zuerst ein graugrünliches Pulver zurück, und als mit der Säure zum dritten Male gewechselt worden war, setzte es ein weisses Pulver ab und liess auch ein schwarzes Skelett zurück, welches sehr schnell oxydirte und bald in ein braunes Pulver verwandelt wurde. Concentrirte Salpetersäure äusserte auf diesen Rückstand durchaus keine

414 Schafhäutl, über Kohlenstoffeisen.

Wirkung, aber nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure erhielt das Pulver eine glänzend rothe Farbe. Die zurückbleibenden Pulver wogen zusammen 0,8125 und das schwarze Skelett 0,4531.

Wir ersehen daraus, dass der schwarze Rückstand mit der vorschreitenden Annäherung des Roheisens an Schmiedeeisen zunimmt, und dass das graue Pulver der grauen Granulirung und der weisse Rückstand dem vollendeten faserigen Eisen angehört.

Das Verhältniss des schwarzen Rückstandes zu dem grauen scheint in allen Fällen dasselbe zu sein, bloss dass die Menge gegen das Ende des Frischens immer mehr zunimmt.

Wir schliessen ferner aus diesen Thatsachen, dass das gelbe Pulver bloss erscheint, wenn concentrirte Chlorwasserstoffsäure angewendet wird und bei der Gattung von Eisen, welche sich fast dem Stahle und dem Schmiedeeisen nähert.

Anfangs glaubte ich, das gelbe Pulver bestehe aus Kieselerde, nebst einem kleinen Antheile von Eisen, und in der Absicht, die Richtigkeit meiner Ansicht in Gewissheit zu setzen, sammelte ich den gelben Rückstand der drei vorher erwähnten Exemplare auf einem sehr kleinen Filter und schied so viel Pulver als möglich ab.

Das Pulver behielt nach dem Trocknen seine hellgelbe Farbe bei und wurde auch nicht von Säuren angegriffen, ausgenommen von sehr concentrirter Fluorwasserstoffsäure. Es wurde bei dem Erhitzen auf einem Platinbleche weiss und schmolz mit Natron auf Holzkohle vor dem Löthrohre unter Aufbrausen zu einem durchsichtigen Kügelchen von rubinrother Farbe, welches nach dem Erkalten seine Durchsichtigkeit beibehielt. Dieser Umstand scheint die Anwesenheit sowohl von Kieselerde als Schwefel anzuzeigen. Die Anwesenheit des letztern gab sich durch den Geruch zu erkennen.

0,41 dieses gelben Pulvers wurden in einem Platintiegel mit kohlensaurem Natron geschmolzen und es erfolgte ein sehr lebhaftes Aufbrausen. Ich schied bis 0,115 Kieselerde ab. Die Auflösung, aus der die Kieselerde ausgeschieden worden war, liess beim Sättigen mit kohlensaurem Ammoniak Thonerde nebst ein wenig Kieselerde zurück, welche 0,107 betrugen. Es konnte keine Spur von Eisen entdeckt werden.

Vierzehn Gran Feilspäne von englischem Eisen, nach meiner für den Stahl eigenthümlichen Methode bereitet, wurden alsdann in einem Probirglase in fünf Drachmen Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Das Eisen löste sich schnell auf. Ein dunkler, grauer, ölig, häutiger Schaum sammelte sich auf der Oberfläche und das Glas wurde einen Zoll hoch mit einem weisslichen grauen salzartigen granulirten Niederschlag von Eisenchlorür angefüllt, der, nachdem die Säure entfernt und destillirtes Wasser hineingebracht worden war, völlig verschwand. Die Auflösung, umgerührt und schnell in ein anderes Gefäss gegossen, liess graue schwere Schuppen, welche die Gestalt von Feilspänen hatten, auf dem Boden zurück.

Diese grauweissen Schuppen, gehörig gewaschen, wurden von verdünnter Chlorwasserstoffsäure langsam angegriffen. Concentrirte wirkte etwas stärker und die Flüssigkeit wurde vierzehn Stunden, nachdem die Wirkung der Säure aufgehört hatte, gelb und milchicht. Einige schwarze Flocken blieben auf dem Boden zurück. Eine grauliche zähe Masse schwamm auf der Oberfläche wie der Schwefel, welcher durch Königswasser aus den Schwefelmetallen abgeschieden wird. Die Wände der Röhre bedeckten sich mit einer Schicht gelblich-weisser Substanz, die ich über einer Lampe sublimiren und verflüchtigen konnte. Die entweichenden Dämpfe hatten einigermaassen den Geruch von Franzbranntwein und Fenchelöl.

Die schwarze zähe Masse, langsam auf einem Platinbleche erhitzt, gab zuerst Dämpfe verflüchtigten Schwefels von sich, dann zeigte sich schweflige Säure, und endlich fing die Masse plötzlich wie Zunder zu glühen an, und verbrannte ohne weitere Beihülfe der Wärme, indem sie als Rückstand ein dunkelbraunes Pulver liess, welches beim Kochen mit Salzsäure eine lebhaft rothe Farbe annahm, kaum von Königswasser angegriffen wurde und sich erst vollständig auflöste, nachdem es wieder in Chlorwasserstoffsäure gebracht worden war. Dieser schuppige Rückstand bestand daher aus

Eisen und	}	eine grosse Menge;
Schwefel		
Kohlenstoff und	}	sehr wenig;
Wasserstoff		

und war wahrscheinlich ein mit Eisen gemengter Schwefelkohlenstoff, oder ein mit Schwefel gemengtes Kohlenstoffeisen.

Das Wasser, schnell von den vorher erwähnten schweren Schuppen abgeschieden, wurde nach einer kurzen Zeit klar, indem ein weisser Niederschlag zu Boden gefallen war. Dieser Niederschlag, zuerst auf einem Platinbleche erhitzt, gab Schwefel, dann eine geringe Menge von schwefliger Säure, als die Masse zu glühen anfang, und ein leichtes weisses Pulver von Kieselerde blieb zurück.

Dieser leichte Niederschlag bestand daher aus:

Kieselerde	} ohne Eisen,
Kohlenstoff	
Wasserstoff	
Schwefel	

und war aller Wahrscheinlichkeit nach ein Kohlenstoffsilicium mit Schwefelkohlenstoff gemengt.

Dieselbe Menge von Stahlfeilspänen eines von Rogers zu Sheffield verfertigten Rasirmessers gab fast dasselbe Resultat, ausgenommen, dass der Bodensatz dunkler war und mehr von dem weissen schwefligen Niederschlage zurückblieb, indem er nicht bloß die Seiten, sondern auch in einer dicken Schicht den Boden der Röhre bedeckte.

Eisen, welches ich zu Axat in den östlichen Pyrenäen aus einem Gemenge von Spatheisenstein und Eisenglanz bereitete, unterschied sich von den vorigen Exemplaren bloß dadurch, dass der Bodensatz hellfarbiger war und die Wände der Röhre von dem weissen Niederschlage nicht bedeckt wurden.

Die zuerst von diesem Eisen abgegossene Flüssigkeit gab bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff einen röthlich-gelben Niederschlag, der in Ammoniak löslich war und weissen Schwefel zurückliess.

Ferner behandelte ich gepulvertes Roheisen von den Marsteger Eisenwerken bei Neath in Südwallis in einer Probir-röhre mit Aetzkali. Nachdem die Entwicklung von Ammoniak aufgehört hatte, löste sich die Masse in destillirtem Wasser auf, und ein Theil des Eisens blieb zurück. Die Hälfte dieses Pulvers wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Es entwich Wasserstoff und ein weisslicher grauer flockiger Niederschlag blieb zurück. Als die andere Hälfte des zurückbleibenden Eisens

wieder mit Aetzkali geschmolzen wurde, so entwickelte sich wieder Ammoniak und es blieb auch eine schwarze körnige Masse von Eisen zurück, welche unter dem Hammer etwas zäher war, und als sie nachher gleichfalls in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wurde, einen vollkommen weissen Niederschlag zurückliess. Die Säure wurde entfernt und destillirtes Wasser darauf gegossen, bis keine Spur von Chlorwasserstoffsäure mehr zu finden war. Meiner Meinung nach bestand er aus Schwefel und Kieselerde. Als ich ihn aber sorgfältig über einer Spirituslampe erhitzte, so entwickelte sich ein sehr flüchtiger Dampf, welcher eine entfernte Aehnlichkeit mit dem Geruche von Cyansäure hatte. Es blieb ein wenig weisses Pulver auf dem Boden zurück und die Wände der Röhre waren mit dem Thau einer vollkommen durchsichtigen Flüssigkeit bedeckt. Nachdem ich einige Tropfen destillirtes Wasser und nachher einen Tropfen salpetersaures Silberoxyd in die Röhre gegossen hatte, fiel ein weisser Niederschlag nieder, welcher in den Sonnenstrahlen seine Farbe beibehielt. Ein Beweis, dass es kein Silberchlorid war.

(Fortsetzung folgt.)

LXVII.

Ueber das Doppelt-Schwefeläthyl.

Von

PYRAME MORIN.

(Bibliothèque universelle de Genève, November 1839. S. 150.)

Wenn man ein Gemenge von Fünffachschwefelkalium und schwefelweinsaurem Kali mit Wasser destillirt, so erhält man eine ölige Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist. Diess ist das Product, welches Zeise Thialöl nannte und das er auf verschiedene Weise erhielt, sowohl mit schwefelweinsaurem Kali und Dreifachschwefelkalium oder Fünffachschwefelkalium, als auch mit schwerem Weinöl und einem von denselben Sulfüren.

Die besten Verhältnisse, um so viel als möglich Product zu erhalten, sind folgende:

1 Atom Fünffachschwefelkalium = 1496 und

1 Atom schwefelweinsaures Kali = 2285,