anderes Gas, und dass endlich das Axiom der alten Chemiker keine Ausnahme leide.

XLII.

Ueber die Cementation des Eisens.

Von

Aug. LAURENT.

Zweiter Theil.

Da F. Leplay genöthigt war, eine lange Reise zu machen, so wurden unsere Untersuchungen über die Cementation unterbrochen. Ich theilte Thenard das Resultat davon mit, der mich vermochte, die in unsrer Abhandlung vorhandenen Lücken auszufüllen und vornehmlich meine Aufmerksamkeit auf die Wirkung der gehörig geglühten Kohle auf das Eisen bei der Berührung zu richten.

Ich beeiferte mich, diesen Versuch anzustellen, obwohl ich glaubte, dass dabei keine Reaction stattfinden würde. Ich brachte in einer Porcellanröhre weiches Eisen in Berührung mit Kohle, die bei der Temperatur der Eisenproben geglüht worden war. Die Röhre wurde mit einem Stöpsel versehen und in ein verschlossenes Porcellangefäß gebracht, das mit geglühter Kohle angefüllt war. Das Ganze wurde in einem Porcellanofen erhitzt.

Ich nahm den Apparat nach dem Herausnehmen aus einander, aber anstatt weichen Eisens fand ich einen geschmolzenen König mit sehr glänzenden schwarzen kleinen Flächen, die Kohle war an einigen Stellen von den darauf stehen gebliebenen geschmolzenen Gusseisen-Tropfen zerfressen und ausgehöhlt.

Ich versuchte sogleich, mir von dieser Reaction durch die Gegenwart einer Spur von Kohlenwasserstoff Rechenschaft zu geben, der in Betracht der Kohle etwas schmelzbares Kohlenmetall hätte bilden müssen. Letzteres, in Berührung mit der Kohle gebracht, würde sich damit gesättigt haben, das Kohlenmetall würde Eisen aufgelöst haben, nachher Kohle und so fort. Die Kohlung würde also durch Vermittlung eines ersten Molecüls flüssigen Gusseisens erfolgt sein.

Ich nahm diesen Versuch nochmals vor, gebrauchte aber dabei sehr reinen krystallinischen und glänzenden Graphit, der keinen Wasserstoff enthielt. Aber der grössern Sicherheit wegen liess ich ihn 24 Stunden lang bei 1500° W. glühen.

Die Resultate waren die nämlichen, und ich erhielt graues Gusseisen. Ich suchte diese Reaction noch durch die Annahme zu erklären, dass die Molecule des Eisens und des Kohlenstoffes, welche in Berührung waren, sich verbunden hätten, um ein schmelzbares Kohlenmetall zu bilden, das abwechselnd das Eisen und den Graphit aufgelöst habe.

Der angestellte Versuch war also bei der Temperatur, bei welcher ich operirte, unmöglich; diese dürfte nicht hoch genug sein, um die Schmelzung des Stahles oder des Roheisens zu bewirken, damit nicht die Kohlung der Vermittlung einer Flüssigkeit beigemessen werden konnte.

Folgende Thatsachen haben Leplay und mir die Ueberzeugung gewährt, dass die Kohlung nur durch ein Gas bewirkt werden könne und dass diess nicht immer Kohlenwasserstoff sei:

1) Wir hatten gesehen, dass eine Probe kieselerdehaltiges Eisenerz, durch die Form aus einem Hohofen herausgenommen, in Gusseisenkörner verwandelt worden war, ohne seine Gestalt verändert zu haben. Die Gusseisenkörner waren durch die Kieselerde von einander getrennt, die Uebertragung der Kohle hätte also nicht durch Cementation erfolgen können, das heisst von Theilchen zu Theilchen.

2) Man trägt Sorge, die Eisenstangen in den Cementationsöfen nicht in zertheilte Kohle zu legen, was doch, wenn die Berührung nothwendig wäre, vortheilhaft sein müsste, und es ist unmöglich anzunehmen, dass eine Eisenstange, wenn sie mit Stücken Kohle in einer äusserst geringen Anzahl von Punkten in Berührung steht, durch diese die ganze Kohle eindringen lasse, die sich nach jeder Richtung in der Stange verbreiten soll.

3) Die Kohle, welche schon zur Cementation gedient hat, kann wieder zum Kohlen gebraucht werden, wiewohl mit geringerer Wirksamkeit; sie wird immer mit gewöhnlicher Kohle gemischt. Diess würde ganz unnütz sein, wenn die Kohlung von dem Kohlenwasserstoff herrührte.

Indem ich die Ansicht von der Berührung gänzlich verwarf, sehe ich kein anderes Mittel, um die Cementation zu erklären, als die Annahme, dass der Kohlenstoff flüchtig sei und dass er, wie Arsenik, arsenige Säure, Kampher und viele andere feste Körper, Dämpfe entwickeln könne, ohne zu schmelzen.

Um es zu versuchen, schnitt ich aus dem Graphit, dessen ich mich bei den vorhergehenden Versuchen bedient hatte, ein Prisma und stellte es auf einen porcellanenen Untersatz. Gegenüber und sehr nahe an dem Prisma befestigte ich ein Eisenblech, welches durch kleine porcellanene Zähne davon getrennt war, um eine zufällige Berührung zu vermeiden. Ich brachte den kleinen Apparat in eine glasierte Röhre, die mit Stücken Graphit angefüllt, verschlossen und in ein mit geglüheter Kohle angefülltes Futteral gelegt war. Das Ganze wurde bis zu der Temperatur der Eisenproben in einem Porcellanofen erhitzt.

Nach Beendigung der Operation härtete ich das Blech; es wurde hart und brüchig. Darauf liess ich einen Strom trocknes Chlorgas darüberstreichen, der eine schwarze Masse liess, von der nämlichen Gestalt wie das Blech, welche 5 Tausendel wog. Diese Masse, bei Berührung der Luft geglüht, gab ein Tausendel Kieselerde, was auf die in dem Stahlbleche enthaltene Kohle 4 Tausendel beträgt.

Die Kohle ist also flüchtig. Diess wird Einigen so ausserordentlich scheinen, dass sie ohne Zweifel annehmen werden, das Kohlenoxyd habe diese Kohlung bewirkt. Ich werde aber noch andere Beweise für die Flüchtigkeit der Kohle geben.

Jeder wird mir zugeben, dass, wenn sich das Kohlenoxyd in Gegenwart von Eisen zersetzt, diess von der Verwandtschaft des Metalles zur Kohle herrühre, und dass, wenn diese Verwandtschaft nicht stattfände, die Hitze nicht gross genug wäre, um das Kohlenoxyd zu zersetzen.

Ich erhitzte in einer glasierten und verschlossenen Röhre blossen Graphit. Die Röhre wurde, wie bei den vorhergehenden Versuchen, in ein mit Kohle angefülltes Futteral gebracht.

Nach Beendigung des Versuches wurde die Röhre zerbrochen, und ihre innere Fläche um den Graphit herum war

schwarzgrau gefärbt. Die Intensität dieses Fleckens nahm mit der Entfernung ab.

Man kann nicht sagen, dass ein kohlehaltiges Gas die Röhre von aussen nach innen durchstrichen und Kohle abgesetzt habe, denn die zwei Oberflächen der Röhre waren zwar schwarz, aber ihr Bruch war vollkommen weiss.

Folgendes ist eine wenigstens eben so triftige Thatsache:

Regnault sagte mir, er habe Graphitblätter in den Spalten eines Hohofens abgesetzt gesehen. Diese konnten sich nur durch Sublimation bilden.

Angenommen die Verflüchtigung des Kohlenstoffes, so bleibt noch ein anderes Problem zu lösen übrig. Ist es Kohle in Gasform, die in das Innere des Eisens, um es zu kohlen, eindringt, oder ist eine Art von elektrischem Strome vorhanden, wie man angenommen hat, der die Kohle in das Eisen durch eine Aufeinanderfolge von Zersetzung und Wiederaussetzung von Theilchen zu Theilchen überträgt, wie diess bei der Zersetzung des Wassers mittelst der galvanischen Säule stattfindet?

Die Metalle scheinen bei der gewöhnlichen Temperatur, oder bei 100° und 150° , von den Gasen nicht durchdrungen werden zu können, selbst bei einem sehr starken Drucke. Kann man daraus schliessen, dass es gleichfalls bei der Weissglühhitze nahe an ihrem Schmelzpunkte der Fall sei, wenn ihre Molecule durch den Wärmestoff getrennt werden?

Ich will sogleich einige Thatsachen anführen, die, wenn auch nicht entscheidend, doch wenigstens nicht ohne Bedeutung sind.

Ich hatte Wasserstoff oder Kohlenoxyd auf ein Stück sehr dichten Blutstein streichen lassen und mit der Operation aufgehört, als der Blutstein zu Oxydoxydul reducirt worden war, und fand dieses sehr dicht, mit glänzendem Bruche, ohne poröses Aussehen. Der Wasserstoff hatte also ohne Anziehung eine 4 bis 5 Linien dicke Schicht durchdrungen. Zwar liesse sich einwenden, dass das entzogene Atom Sauerstoff Poren gelassen hätte, in welche der Wasserstoff habe eindringen können, und das ist wohl möglich; denn als ich einen Wassertropfen auf den Bruch des Oxydes brachte, wurde er absorbirt. Auf jeden Fall lässt sich daraus die Folgerung ziehen, dass das

Molecül des Sauerstoffs viel kleiner sei als der Raum, der es enthält, weil ein Molecul Wasser, das wahrscheinlich voluminöser ist als ein Molecul Sauerstoff, durch die Poren dringen kann, in denen dieses enthalten gewesen war.

Indem ich mir von der Bildung der krystallisirten Zeolithe Rechenschaft zu geben suchte, die im Wasser unlöslich sind und doch Wasser enthalten, die sich ferner in Höhlungen ohne Ausgang mitten in Gesteinen vulkanischen Ursprungs finden, glaubte ich, dass ihre Bildung von der Anwesenheit des flüssigen Wassers unter dem Einflusse einer hohen Temperatur und eines starken Druckes herrühre. Nach dieser Ansicht suchte ich künstliche zu machen.

Zu diesem Zwecke liess ich in einem eisernen Cylinder von zwei Zoll im Durchmesser, in der Richtung seiner Achse, ein Loch von fünf Linien im Durchmesser bohren und die Oeffnung dadurch verstopfen, dass ein eiserner Zapfen bei Weissglühhitze in dieselbe geschweisst wurde. Auf der Seite liess ich eine kleine Oeffnung bohren, welche gross genug war, um Wasser und natürliche pulverisirte Zeolithe hineinbringen zu können. Darauf liess ich diese Oeffnung mit einer eisernen Niete verschliessen, die durch heftige Hammerschläge hineingetrieben wurde. Ich brachte den Cylinder in die Mitte eines Haufens glühender Kohlen und liess ihn so lange darin, bis sie verbrannt waren. Nachher liess ich den Cylinder zersägen, fand aber im Innern kein Wasser mehr. Diesen Versuch wiederholte ich fünfmal, wobei ich die Cylinder auf verschiedene Weise verschloss und verschiedene Cylinder anwendete. Die Resultate blieben aber immer die nämlichen. Ich bin nicht im Stande, zu sagen, ob die Cylinder unvollkommen verschlossen waren, oder ob das Wasser durch die Poren des Eisens entweichen konnte?

Folgender Versuch ist aber entscheidender:

Die Porcellanröhre, in der ich den Graphit geglüht hatte, war schwarz gefärbt, nicht blos auf ihrer innern gläsernten Oberfläche, sondern auch im Bruch, obwohl nicht sehr tief. Die Mitte war vollkommen weiss, aber von da an wurde die graue Farbe immer dunkler bis zur Oberfläche der Glasur, welche fast schwarz war.

Die Glasur also und die Masse waren von der Kohle durchdrungen worden, und da zwischen der Kieselerde oder

Thonerde und der Kohle keine Verwandtschaft stattfindet, so kann nicht angenommen werden, dass die Uebertragung von Molecül zu Molecül durch eine Aufeinanderfolge von Verbindung und Zersetzung geschehen sei, wie es bei dem Eisen angenommen werden könnte.

Das einzige bekannte Beispiel fester Körper, welche auf einander zu wirken scheinen, oder gasförmiger Körper, die angeblich durch Cementation auf feste Körper wirken, kann nicht mehr angeführt werden, um gewisse natürliche Erscheinungen zu erklären, die man nicht hat vorgehen sehen, z. B. den Uebergang gewisser Kalksteine in Dolomit oder das Vorkommen gewisser Mineralien in Gesteinen, die in der Nähe von Gängen oder Porphyren liegen.

Fournet führt zur Unterstützung der darüber ausgesprochenen Meinungen folgenden Versuch an:

Beim Glühen einer Masse weisser Magnesia in einem aus eisenhaltiger Erde bestehenden Tiegel sieht man Eisenoxyd sich aus dem Thone desselben ausscheiden und bis zur Mitte der Magnesiamasse dringen, deren Weisse sie verändert.

Diess beweist blos, dass das Eisenoxyd flüchtig sei, nicht aber, dass Cementation in der mit diesem Worte verbundenen Bedeutung stattgefunden habe. Ich werde übrigens sogleich beweisen, dass die Eisenoxyde und mehrere andere Körper, welche man als nicht flüchtige betrachtet, doch bei einer hohen Temperatur Dämpfe entwickeln.

Da ich sehen wollte, welche Wirkung eine Mischung von gleichen Volumen Kohlensäure und Kohlenoxyd auf verschiedene Metalle und auf ihre Oxyde hätte, so erhitze ich bei 300° W. Eisen, Kobalt, Nickel, Zinn und die Oxyde dieser Metalle.

Folgendes sind die von mir erhaltenen Resultate:

Das metallische Eisen wurde in Oxydoxydul verwandelt und sein Oxyd wurde auf Oxydoxydul reducirt.

Die andern Metalle erlitten keine Veränderung; blos das Zinn war mit einem dünnen Häutchen von Oxyd bedeckt.

Ihre Oxyde wurden völlig reducirt, selbst das Zinnoxyd.

Die Porcellanschalen, in welche ich die Metalle und ihre Oxyde gelegt hatte, waren in einer ziemlich grossen Entfernung von dem Berührungspuncte stark gefärbt. Ich führe die-

sen Versuch wegen des Resultates der Oxydation und Desoxydation an; denn für die Uebertragung liesse sich noch anführen, dass, da Berührung stattfand, die Färbung durch Cementation bewirkt worden sei. Ich will aber sogleich zwei Versuche anführen, gegen die sich durchaus nichts einwenden lässt.

Ich liess die Porcellanplatten, von denen die eine mit Kobaltoxyd, die andere mit Nickeloxyd, die dritte mit Eisenoxyd bedeckt waren, in das starke Feuer eines Porcellanofens bringen. Beim Herausnehmen aus dem Ofen fand ich das gefärbte Email gut geschmolzen. Ich stellte nachher gegenüber und in einer Entfernung von zwei oder drei Linien von jeder gefärbten Oberfläche eine andre weisse Porcellanplatte auf. Das Ganze wurde ins starke Feuer gebracht, und beim Herausnehmen sah ich, dass die weissen Platten gefärbt waren, die eine schwach von dem Eisenoxyde, die andre stark blau von dem Kobaltoxyde, und die dritte stark braun von dem metallischen Nickel oder seinem Oxyde*).

Die vorigen Versuche gestatten jetzt, was sowohl in den Hohöfen als in den Cementationskästen vorgeht, leicht zu erklären.

Es reicht hin, zu der von Leplay aufgestellten scharfsinnigen Theorie der Hohöfen noch hinzuzufügen, dass die Kohlung durch den Kohlendampf erfolge, der sich unter dem Einflusse eines schnellen Stromes Kohlenoxyd nothwendig in grösserer Menge erzeugen muss, als in verschlossenen Gefässen.

*) Ich sage, durch das Eine oder das Andere, weil ich mich überzeugt habe, dass die Mischung der Gase, welche in den Porcellanöfen entsteht, fast immer das Nickeloxyd reduciren kann. Einige Chemiker haben behauptet, das Nickel sei ein edles Metall, weil sie sein Oxyd blos durch Hitze reducirt haben, indem sie es in einem verschlossenen Gefässe in einem Porcellanofen erhitzen. Ich habe diesen Versuch wiederholt und wirklich gesehen, dass dieses Oxyd, in einen verschlossenen irdenen Tiegel gebracht, zu Metall reducirt werde, dass es aber nicht mehr der Fall ist, wenn es in fünf oder sechs verschlossene und in einander gesetzte Tiegel gebracht wird. Das Kobaltoxyd wird auch zuweilen reducirt, selbst als kieselsaures Salz, und dieses Metall erzeugt zuweilen grauschwarze Flecken, die man auf den blau gefärbten Porcellangefässen findet.

In den Cementationskästen erfolgt die Kohlung Anfangs durch den in der Kohle enthaltenen Kohlenwasserstoff, und sie wird durch den Kohlendampf vollendet. Man begreift nun:

1) Warum man sich der nicht geglühten Kohle, der thierischen Substanzen u. s. w. bedient, welche Kohlenwasserstoff oder Cyan entwickeln.

2) Warum die Kohle, die schon einmal gedient hat, weniger Wirksamkeit besitzt, jedoch immer noch kohlen kann.

3) Warum man endlich die Eisenstangen mitten in Kohlenstücken legt und nicht in Kohlenpulver, was doch vorthellhafter sein würde, wenn die Kohlung von der Berührung herrührte.

Es ist nicht schwieriger, die Entkohlung des Stahles durch die Berührung mit Eisenfeilspänen zu erklären. Es lässt sich nicht annehmen, dass das Eisen (als Stahl) mittelst der Hitze die Kohle abgeben wird, die es absorbirt hatte, und zwar um sie an einen andern Theil Eisen abzutreten.

Diese Reaction ist nicht schwerer zu begreifen als die folgende:

Wird ein Thonerde- und Bleisilicat in einem irdenen Gefässe erhitzt, so wird das Bleioxyd allmählig verflüchtigt und von dem Gefässe aufgesaugt.

Diess wird fort dauern, bis sich das Gleichgewicht herstellt.

Nimmt man das innere Silicat weg und ersetzt es durch ein nicht bleihaltiges Silicat, so wird das Gefäss, unter der Gestalt von Dampf, einen Theil von dem Bleioxyd entwickeln, das es vorher aufgenommen hatte, und diess wird durch das innere Silicat absorbirt werden, bis sich das Gleichgewicht von Neuem herstellt. Diese Thatsache ist den Töpfern wohl bekannt, obgleich sie sich dieselbe nicht erklären können.

Der in ein irdenes Gefäss gebrachte Stahl wird um sich eine Atmosphäre von Kohlenstoff verbreiten, deren Anwesenheit den Stahl selbst verhindert, noch mehr Kohlenstoff zu entwickeln; wenn aber das Gefäss, statt aus Erde, vielmehr aus einem Körper besteht, welcher zur Kohle Verwandtschaft hat, wie das Eisen, so wird die Atmosphäre absorbirt werden. Der Stahl wird eine neue Atmosphäre Kohlenstoff entwickeln, die von Neuem absorbirt wird, und so fort, bis das Gleichgewicht zwischen dem Eisen und Stahle hergestellt ist.

Ich hoffe, dass die von Leplay und mir aufgestellten Theorien einige Verbesserungen in der Praxis bewirken werden? Ich habe schon eine vortheilhafte Anwendung davon in einer grossen Hütte gemacht, und ob ich gleich nicht angeben kann, wie, so will ich einige analoge Fälle anführen, welche einige Beispiele der Art geben können, wie diese Ideen benutzt werden können.

In den Puddlingshütten wird das schon geschmiedete Eisen bis zum Weissglühen erhitzt, um es nachher zu strecken. Während dieses Glühens oxydirt sich ein grosser Theil des Eisens, der Verlust steigt bis auf 10 und 12 Procent. Ich sah eine Hütte, wo er sich bis auf 15 Procent belief. Wenn man nun aber weiss, dass die Kohle mit dem Eisen nicht in Berührung zu kommen braucht, um seine Oxydation zu verhindern, so könnte man es vielleicht in Kohlenoxyd erhitzen.

In einer Drahtzieherei gab ich den Rath, den Draht jedesmal in Trommeln von Gusseisen wieder zu glühen, auf deren Boden man ein wenig Kohle bringt, und man befindet sich wohl dabei.

In den Blechfabriken, besonders in denen, wo man Waaren bearbeitet, welche acht- oder zehnmal wieder gegläht und geschlagen werden müssen, wird das Eisenblech vor dem Verzinnen durch Oxydation gereinigt. Der Verlust beläuft sich alsdann auf 10 oder 12 Procent. Wird das wiederholte Glühen in verschlossenen Gefässen, die ein wenig Kohle enthalten, in gehörig eingerichteten Oefen vorgenommen, so würde man einerseits diesen Verlust vermeiden und andererseits das ganze Brennmaterial ersparen, das zum Abbrennen erforderlich ist. Diess würde bedeutend sein, weil man eben so viel Kohle beim Abbrennen verbrennt als bei 8 oder 10 wiederholten Glühungen.