universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Metallurgie

Gewinnung und Verarbeitung der Metalle und ihrer Legirungen, in praktischer und theoretischer, besonders chemischer Beziehung

Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde - Gewinnung des Roheisens und Darstellung des Schmiedeeisens und Stahls, in praktischer und theoretischer Beziehung, unter besonderer Berücksichtigung der englischen Verhältnisse ; in drei Abtheilungen

Percy, John

Braunschweig, 1864

Erster Abschnitt. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Eisens und seiner Verbindungen

urn:nbn:at:at-ubi:2-5523

ERSTER ABSCHNITT.

DIE

PHYSIKALISCHEN UND CHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN

DES

EISENS

UND

SEINER VERBINDUNGEN.

Eisen.

Physikalische Eigenschaften.

Reines Eisen in zusammenhängenden Massen ist bisher nur sehr unvollkommen untersucht worden. Manche Arten Schmiedeeisen nähern sich zwar sehr dem reinen Metall; aber alle sind verunreinigt durch leicht nachweisbare Mengen fremder Stoffe. So oft der Ausdruck „Eisen" ohne Beiwort im Folgenden gebraucht wird, soll darunter stets nur reines Eisen oder Stabeisen verstanden werden, während man im gewöhnlichen Leben von eisernen Säulen, Töpfen u. s. w. spricht, deren Material weit von der Beschaffenheit des reinen Eisens entfernt ist. — Eisen im pulverförmigen Zustande, wie es durch Erhitzen von Eisenoxyd in Wasserstoff bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur erhalten wird, ist matt grau, erlangt aber unter dem Polirstahl sofort metallischen Glanz. Nach Péligot lässt sich Eisenchlorür leicht reduciren, wenn man es in Wasserstoff erhitzt, und das erhaltene Metall ist fasrig, derb, schmiedbar und beinahe so weiss wie Silber [1]). Berzelius empfiehlt folgenden Process für die Darstellung des vollständig reinen Eisens aus dem Schmiedeeisen des Handels: Eisenfeilspähne, mit $^1/_5$ ihres Gewichts Eisenoxyd gemengt, werden unter einer Decke von metallfreiem, gepulvertem Glas, in einem bedeckten und verkitteten hessischen Tiegel, eine Stunde lang in einem Schmiedefeuer mit Koks erhitzt. Das erhaltene Eisen soll eine fast silberweisse Farbe besitzen, ausserordentlich dehnbar und weicher als gewöhnliches Stabeisen sein, einen schuppigen, muschligen, zuweilen krystallinischen Bruch zeigen [2]).

Der Verfasser versuchte diesen Process und erhielt etwas abweichende Resultate: Er behandelte feinen, in kurze Stücke zerschnittenen Eisendraht unter einer Fensterglasdecke in der soeben beschriebenen Weise.

---

[1]) Rapp. Ann. Par Berzelius. Trad. par Plantamour. 5ième année, 1845. p. 76. — [2]) Berzelius. Tr. 2, p. 655.

Das Resultat war ein wohlgeschmolzener König auf dem Boden des Tiegels. Derselbe wurde quer über die Mitte angehauen und dann zerbrochen. Der Bruch war grob-krystallinisch, die Farbe graulich-weiss; das Metall war verhältnissmässig weich und schmiedbar; ein Theil desselben wurde zuerst gehämmert, dann kalt zu dünnen Streifen ausgewalzt; nur die Ränder waren rissig. Sein specifisches Gewicht vor dem Walzen war 7,8707, nachher 7,865. Dies Eisen war sicherlich nicht rein, denn es löste sich leicht in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, unter Entwicklung von stinkendem Wasserstoffgas[1]). Hinsichtlich des specifischen Gewichts hat Broling schon früher ähnliche Resultate erlangt: er fand das specifische Gewicht von geschmolzenem Stabeisen = 7.8439, während dasjenige desselben Eisens, nachdem es zu sehr dünnen Blechen ausgereckt war, auf 7,6 und nachdem es zu 2^{mm} starkem Draht gezogen war, auf 7,5 sank[2]). Berzelius bemerkt, dass es scheinen könnte, als wenn diese Anomalien von einer Repulsion zwischen der Oberfläche des Eisens und dem umgebenden Wasser herrührten, da das specifische Gewicht des Eisens abnähme im Verhältniss zur Vergrösserung seiner Oberfläche. Freilich sei aber die Oberfläche durch kaustisches Kali von allen fremden Stoffen befreit worden, von denen hätte vorausgesetzt werden können, dass sie die Adhäsion zwischen Metall und Wasser beeinträchtigten. Deshalb schiebt er die Erscheinung auf die mechanische Behandlung des Metalls nach dem Schmelzen, d. h. auf eine Veränderung seiner Molekular-Struktur. Aehnlich verändert sich ja auch durch mechanische Bearbeitung das specifische Gewicht des Kupfers.

Das einzige reine Eisen in zusammenhängender Masse, welches dem Verfasser vorgekommen ist, rührt von galvanischen Niederschlägen her und wurde in dünnen Lamellen bei dem unter dem Namen der Verstählung bekannten Processe erhalten, durch welchen kupferne Druckplatten mit Eisen überzogen werden, um der Abnutzung besser zu widerstehen. Es wurden zahlreiche Versuche mit diesem Eisen angestellt, welche folgende Resultate ergaben:

Bei gewöhnlicher Temperatur wird es von Salzsäure oder Schwefelsäure kaum angegriffen, löst sich aber bei mässiger Erwärmung unter Entwicklung von Wasserstoffgas, welches frei ist von jeder Spur des eigenthümlichen stinkenden Geruches, der bei der Lösung jeder Art Schmiedeeisen stets erzeugt wird. Baruel giebt an, dass er auf galvanischem Wege niedergeschlagenes Eisen Jahre lang in einer Schale der Einwirkung saurer Dämpfe ausgesetzt habe, ohne dass sich die geringste Spur von Rost zeigte[3]).

Nach des Verfassers Erfahrungen rostet solches Eisen sehr schnell,

---

[1]) Dasselbe fand auch Schafhäutl. Graham-Otto Lehrb. d. Chemie. Bd. II, 2, S. 719 (3. Aufl.) Anm. d. Bearb. — [2]) Berzelius; Tr. 2, p. 656. — [3]) Traité de Chemie technique etc. Paris. 1857. 3, p. 21.

wenn es der vereinigten Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt wird. Nach Matthiessen soll es eine weit höhere Leitungsfähigkeit für Elektricität besitzen, als irgend eine Art des im Handel vorkommenden Schmiedeeisens. Es nimmt eine hohe Politur an und die Farbe der glänzenden Oberfläche ist grau-weiss. Sein specifisches Gewicht ist 8,1393. Die Proben, von welchen letzteres ermittelt wurde, waren sehr klein und ausserordentlich dünn, weshalb die grösste Sorgfalt bei der Ermittelung angewendet werden musste. Sechs Bestimmungen wurden mit verschiedenen Stücken von Smith vorgenommen und ergaben als das zuverlässigste Resultat obige Zahl, während die anderen fünf zwischen den Gränzen 7,9405 und 8,107 schwankten. Dasjenige Stück, welches die Zahl 8,1393 gab, hatte eine Länge von $1^1/_2$ Zoll, eine Breite von $^3/_4$ Zoll. In der atmosphärischen Luft wog es 6,772 und im Wasser 5,940 Grains[1]). Es wurde $1^1/_2$ Stunde lang in Wasser gekocht, darin erkalten gelassen und bei genau 15,5° C. gewogen. Seine Schmiedbarkeit wird durch schnelles Abkühlen nach einer starken Erhitzung nicht beeinflusst. Streifen dieses Eisens wurden rothglühend in Quecksilber getaucht, ohne im geringsten Grade Härtung zu zeigen oder an Biegsamkeit zu verlieren; während es wohl kaum ein Stück von dem in der Technik angewendeten Eisen giebt, welches, sei es auch zum dünnsten Bleche ausgereckt, auf die angegebene Weise behandelt nicht merklich härter und steifer würde.

Das Eisen wird aus der Lösung eines Eisenoxydul-Salzes, z. B. des Eisenchlorürs, oder schwefelsauren Eisenoxyduls galvanisch niedergeschlagen bei Gegenwart von Salmiak, welcher wesentlich für die Herstellung einer glatten, blanken, stahlartigen Oberfläche sein soll. Wendet man einen sehr starken Strom oder eine sehr kleine Polplatte an, so entweicht Wasserstoffgas in bedeutender Quantität, und das niedergeschlagene Metall wird, sobald es eine gewisse Stärke erreicht, porös und schwammig. Wenn ein solcher Niederschlag gewaschen und über kaustischem Kali getrocknet wird, so riecht er stark nach Ammoniak und zwar noch nach langer Zeit; wird er zur Rothgluth erhitzt, so wird der Geruch nach Ammoniak stärker und hört dann ganz auf; kocht man den Niederschlag, nachdem er gepulvert ist, in Wasser, so wird Wasserstoffgas in reichlichem Maasse entwickelt. Nach Meidinger soll ein solches Eisen mit einer geringen Menge Stickstoff verbunden sein, welcher eine stahlartige Beschaffenheit erzeugt; derselbe fand bei der Analyse einer stark nach Ammoniak riechenden Probe 1.5% Ammonium. Krämer will in einem ähnlichen Niederschlag 1.49% Stickstoff gefunden haben und behauptet, dass das galvanisch niedergeschlagene Eisen in seinen physikalischen Eigenschaf-

[1]) 1 Grain ist der 5760ste Theil eines Troypfundes, d. h. $\frac{373{,}246}{5760} =$ 0.0648 Gramm oder rund 1 Gramm = 15 Grains. Im Folgenden wird Gr. oder Grm. stets Gramm bedeuten.

ten einem Eisendrahte gleiche, welcher in der Rothglühhitze einem Strom von Ammoniak ausgesetzt gewesen ist [1]).

Anmerk. d. Bearb. Diese Angaben bedürfen erst fernerer Bestätigung um so mehr, als ein Stickstoffgehalt, welcher in verschiedenen Eisensorten nachgewiesen worden ist, häufig erst durch die Analyse selbst hineingekommen zu sein scheint, worüber weiter unten bei Erörterung des Verhaltens von Eisen gegen Stickstoff Näheres angeführt werden wird. Die Härte, welche solchen galvanischen Eisenüberzügen auf Kupferplatten eigenthümlich ist und ihnen einen stahlartigen Charakter verleiht, scheint weit mehr durch physikalische Einflüsse, namentlich die krystallinische Beschaffenheit der kleinsten Theilchen bedingt zu sein. Dies wird durch Varrentrapp (Polyt. Centralbl. 1864. S. 700) bestätigt, nach welchem aus einer Lösung von Eisenvitriol, mit mindestens dem vierfachen Gewicht neutralem weinsaurem Natron-Kali und überschüssiger Kalilauge versetzt (d. h. aus einer Flüssigkeit, in welcher sich kein stickstoffhaltiger Körper befindet), ebenfalls spröde spiegelblanke Eisenüberzüge erhalten werden. Die Erfahrungen praktischer Galvanoplastiker sprechen allerdings dafür, dass das aus einer Ammoniaksalze enthaltenden Lösung niedergeschlagene Eisen weit besser der Abnutzung widerstehe, als das z. B. aus Eisenvitriol erhaltene. In der Königl. Staatsdruckerei zu Berlin wird die bei der Verstählung angewendete salmiakhaltige Eisenlösung durch Ausscheidungen an ihrer Oberfläche nach und nach schwächer. Um sie wieder auf die nöthige Concentration zu bringen, d. h. die Ausscheidungen aufzulösen, lässt man, ohne Kupferplatten einzuhängen, den galvanischen Strom wirken, und es scheiden sich nun an der positiven Eisen-Polplatte Eisenkrusten bis zu $^1/_8$ Zoll und mehr Stärke ab, welche sehr krystallinisch, spröde, an der Aussenfläche sehr porös sind und schnell rosten. Nach zwei bis drei Tagen ist die Lösung wieder auf ihrem richtigen Sättigungsgrade. Man hat hier die Erfahrung gemacht, dass das Eisen um so härter ist, je stärker der Strom, aber bei einem zu starken Strom scheidet es sich nur pulverförmig ab. Das scheint sehr für Varrentrapp's Ansicht zu sprechen.

Krystall-System. Eisen krystallisirt im regulären System. Wöhler hat künstlich dargestellte Würfel und Oktaëder von Eisen beschrieben. Die ersteren wurden erhalten beim Zerbrechen von gusseisernen Platten, welche lange einer Weissgluth in dem Mauerwerk eines Eisenschmelzofens ausgesetzt waren; und die letzteren wurden in Höhlungen gefunden, welche eine grosse unganze gusseiserne Walze enthielt [2]). Augustin beobachtete deutliche Würfel auf der Bruchfläche von Geschützläufen, welche lange in Gebrauch gewesen waren [3]). In der Samm-

---

[1]) L. und K. Jahresb. 1861. p. 304 u. f. — [2]) Berzelius, Jahresber. 13. p. 116. — [3]) L. und K. Jahresber. 1847. p. 281.

lung des Verfassers befinden sich grosse und ziemlich scharf ausgebildete Oktaëder an Gusseisenstücken, sowohl geschlossene als skelettartige. Faraday hat demselben ein kleines Stück Rundeisen gegeben, welches, nachdem es beträchtliche Zeit in einem Topf mit geschmolzenem Glase erhitzt worden war, deutlich krystallinisch geworden ist und sogar an seiner Oberfläche grosse, hervorstehende und klare Linien, offenbar von Oktaëder-Skeletten, zeigt. Sopwith lieferte ein Stück Flacheisen, welches auf dieselbe Weise behandelt, im Bruche deutlich krystallinisch und glänzend geworden war und eine eigenthümliche deutliche Linie oder Spalte aufwies, welche in der Längenaxe, den Bruch kreuzend, nicht ganz in der Mitte lief; die Spaltungsflächen waren rechtwinklig zur Oberfläche angeordnet. Aussen war das Stück grösstentheils mit einer schwarzen Haut bedeckt und an den Stellen, wo dieser Ueberzug fehlte, zeigte sich das Metall glänzend und fast silberweiss; übrigens liess sich, abweichend von dem vorher beschriebenen Stücke, auf diesem oberflächlich durchaus keine Andeutung von Krystallisation wahrnehmen, sondern nur feine auf hexagonale Gestalten deutende Striche, aus welchen man auf eine säulenförmige Struktur schliessen mögte. Auch einzelne Eisenstücke, welche durch den Bessemer'schen Process erzeugt worden sind, zeigten krystallinischen Bruch. Professor Miller in Cambridge glaubt gefunden zu haben, dass Bessemer-Eisen aus einer Anhäufung von kleinen Würfeln bestehe. Er sagt: die Krystalle seien sehr unvollständig in Folge davon, dass ihnen Raum zu freier Entwicklung fehle; aber es könne wohl kein Zweifel über ihre Form herrschen, zumal manche messbar seien und Winkel von annähernd 90° ergeben. Das System, zu dem sie gehören, sei daher natürlich das reguläre.

Obgleich es wahrscheinlich ist, dass die von Miller untersuchten Krystalle vollständig kohlenstofffrei waren, so mag man dennoch einwenden, dass die übrigen Beobachtungen sich auf unreines Eisen beziehen; doch hiergegen lässt sich anführen, dass die Menge fremder Stoffe sehr gering gewesen ist im Verhältniss zur ganzen Eisenmasse, und dass wohl kaum ein Beispiel bekannt sein dürfte, wo sich das Krystallsystem eines Metalls ändert in Folge der Gegenwart verhältnissmässig geringer Mengen fremder Stoffe.

Poumarède giebt an, dass Eisenchlorür bei Gegenwart von Kohlenstoff von Zinkdämpfen reducirt wird, und dass das freie Eisen sich in dendritischer Form ansetzt, häufig in hohlen Tetraëdern, welche ein specifisches Gewicht von 7,84 haben[1]).

Fuchs hat die Ansicht ausgesprochen, dass Eisen dimorph ist und im regulären und rhomboëdrischen System krystallisirt; aber seine Beweisgründe sind ganz unzulänglich. Er nimmt es als bewiesen an, dass Schmiedeeisen zum regulären System gehört. Dies ist zwar richtig und kann kaum bezweifelt werden, aber falsch ist es, wenn Fuchs den Schluss

[1]) L. und K. Jahresber. 1847. p. 281.

darauf gründet, „dass die anderen schmiedbaren Metalle bezüglich ihrer Krystallform jenem System zufallen“. Denn Zink muss sicherlich als schmiedbares Metall angesehen werden und ist doch rhomboëdrisch. Andererseits ist die metallische Titanverbindung, welche sich im Heerde der Hohöfen bildet, spröde und doch regulär [1]). Gusseisen soll nun nach Fuchs zum rhomboëdrischen System gehören, Stahl dagegen aus einer Verbindung von regulären und rhomboëdrischen Krystallen bestehen, deren gegenseitiges Quantitätsverhältniss nach dem Härtegrade des Stahls wechselt, so dass die rhomboëdrischen Krystalle in gehärtetem, die kubischen in weichem Stahle vorherrschen. „Diese beiden Arten von Eisen könnten im Stahl als in einem beständigen Zustande wechselseitiger Spannung befindlich angesehen werden, und letztere dürfte vielleicht der Grund sein, aus welchem Stahl den ihm mitgetheilten Magnetismus dauernd beibehält, während Schmiedeeisen dies nicht thut“ [2]).

Anmerk. d. Bearb.: In neuerer Zeit hat sich besonders Schott zu Ilsenburg viel mit der Krystallisation des Eisens beschäftigt und hat aus der Anordnung der Krystalle (vorzüglich auf der Oberfläche des Roheisens) Schlüsse auf die übrigen physikalischen Eigenschaften zu ziehen gesucht. Diese Versuche und Forschungen bieten grosses Interesse dar und obgleich sie noch bei Weitem nicht als abgeschlossen anzusehen sind, scheinen sie doch schon jetzt von Wichtigkeit für die Technik [3]).

Magnetismus. Eisen wird vom Magneten stark angezogen; aber falls es rein ist, verliert es schnell jede magnetische Anziehungskraft, welche es durch Induktion erlangt hatte. Matteucci fand, dass ein vor dem Knallgasgebläse niedergeschmolzener Tropfen Eisen noch vom Elektro-Magneten angezogen wurde [4]).

Festigkeit. Es scheint nicht, dass die absolute Festigkeit reinen Eisens bestimmt worden ist. Das im Handel vorkommende Eisen variirt beträchtlich in dieser Beziehung nach Art und Menge der darin enthaltenen fremden Stoffe, nach innerer Struktur, nach dem Durchmesser der Stücke, welche untersucht werden, nach der Temperatur u. s. w. Der Techniker bezeichnet die Festigkeit gegen das Zerreissen gewöhnlich durch „absolute Festigkeit (Tensile strength)“ und vergleicht dieselbe stets bezüglich eines Querschnittes von einem Quadratzoll.

Dieser Gegenstand ist von höchster Wichtigkeit für die Baukunst, aber er wird am Ende unseres Werkes besser als hier besprochen werden,

---

[1]) Es ist hierbei wohl zu bemerken, dass diese krystallisirte Ausscheidung von Cyanstickstofftitan nicht mehr als verunreinigtes Titan-Metall, sondern als besondere chemische Verbindung angesehen werden muss, und dass Fuchs auf solche seine Schlüsse nicht ausdehnen wollte und konnte. So krystallisirt zwar Zink rhomboëdrisch, Schwefelzink oder Zinkblende aber regulär. Anm. d. Bearb.

[2]) Chemical Gazette. 1853. p. 94. — [3]) Berg- u. Hütten-Ztg. 1863. S. 343. — [4]) L. u. K. Jahresber. 1853. p. 255.

nämlich erst dann, wenn die verschiedenen Darstellungsmethoden des Metalls und die das gewöhnliche Eisen verunreinigenden Stoffe näher betrachtet worden sind. Hier sei nur bemerkt, dass nach Dufour die Festigkeit des Eisens wächst, wenn ein elektrischer Strom hindurch geleitet wird. So trug ein Eisendraht von $0^m,009248$ Durchmesser anfänglich nur 2545 Kilogramm, dagegen nach der Einwirkung eines Bunsen'schen Elementes während 463 Stunden 2898 Kilogramm [1]).

Specifische Wärme. Regnault fand bei Versuchen mit einem Eisendraht von $0^m,003$ Durchmesser, welcher ausserordentlich weich war und bei der Lösung in Salzsäure keinen wesentlichen Rückstand liess, die specifische Wärme zu 0,113795, und erhielt dasselbe Resultat, nachdem der Draht weissglühend, in Wasser abgeschreckt und mit Salzsäure gescheuert worden war. Bei fünf Bestimmungen ergaben sich die Gränzen zu 0,11284 und 0,11398 [2]).

Ausdehnung durch die Hitze. [3])

	Art des Eisens.	Beobachter.	Coëfficient.
Lineare Ausdehnung	Weiches geschmied. Eisen	Lavoisier u. Laplace	0,000012204
	Gezogenes Rundeisen	„ „ „	0,000012350
	Eisen	Smeaton	0,000012583
	Geschmolz. Schmiedeeisen	Roy	0,000011100
	Gezogener Eisendraht	Troughton	0,000014401
Cubische Ausdehnung		Kopp	0,0000374)

Einwirkung der Hitze. Schweissen. Eisen erfordert eine sehr hohe Temperatur zum Schmelzen. Sicher ist der Schmelzpunkt noch nicht festgestellt; denn die Richtigkeit von Pouillet's Schätzung desselben auf 1550°C. ist sehr fraglich. Uebrigens ist es nicht schwierig, Eisen in Probiröfen zu schmelzen, in welchen Platin bekanntlich nicht zum Flusse zu bringen ist. Eine sehr merkwürdige und äusserst wichtige Eigenschaft des Eisens besteht darin, dass es weich und mehr oder weniger teigig bleibt innerhalb einer ganzen Reihe von Temperaturgraden, welche unter dem Schmelzpunkte liegen. So ist es hinlänglich weich bei heller Rothgluth, um mit Leichtigkeit geschmiedet werden zu können, und was das Wichtigste ist, bei Weissgluth ist es so teigig, dass wenn zwei Stücke von dieser Temperatur zusammengepresst werden, sie sich innig und fest zu einem Stücke vereinigen. Diese Eigenschaft nennt man Schweissbarkeit. Im Allgemeinen scheint es, dass die Metalle schnell vom festen in den flüssigen Aggregatzustand übergehen; ja sie sind so fern von einem teigigen Uebergangszustande, dass sie im Gegentheil bei einer dem Schmelzpunkt sich annähernden Temperatur ausserordentlich spröde werden, sich zuweilen sogar leicht pulvern lassen. Wenn man indessen selbst

---

[1]) L. u. K. Jahresber. 1855. p. 65. — [2]) Annal. de Chim. et de Phys. 1840. 73. p. 37. — [3]) Jamin, Cours de Physique 1859. 2, p. 374—382. — [4]) L. u. K. Jahresber. 1851. p. 55.

zugiebt, dass für jedes Metall ein Temperaturgrad existirt, bei welchem es teigig wird, so sind doch die Gränzen desselben für gewöhnlich so beschränkt, dass für die Praxis gar kein Nutzen daraus erwächst, da die Dauer dieses Zustandes viel zu kurz sein würde, um die zum Schweissen nöthigen Arbeiten vorzunehmen, selbst wenn man die Gränzen genau bestimmen könnte. Ausserdem tritt aber für die meisten Metalle noch ein anderes Hinderniss der Schweissbarkeit entgegen. Um nämlich eine innige Vereinigung zweier sich berührender Oberflächen eines Metalls zu erzielen, ist erste Bedingung, dass dieselben frei sind von jeder unschmelzbaren Substanz, wohin also auch die durch Oxydation gebildete Haut oder der Glühspan gehört. Wenn man nun Eisen in Schweisshitze bringt, so bildet sich ein Glühspan, welcher auf die einfachste Weise sofort in ein sehr leicht schmelzbares und flüssiges Oxydul-Silikat übergeführt werden kann, indem man nämlich etwas Sand darüber streut. Bei der eigentlichen Schweissarbeit nun wird dies Silikat herausgequetscht und es berühren sich die zwei blanken Metallflächen. Jeder Hammerschmied kennt den Nutzen des Sandes als Flussmittel. Anders ist es bei den meisten anderen Metallen; es würde in der That schwierig sein, praktisch leicht anwendbare Flüsse zu finden, um die Bedingungen der Schweissbarkeit herbeizuführen.

Man hat behauptet, dass vollständig oder fast kohlenstoff-freies Eisen kaum oder mit grösster Schwierigkeit und auch nur unvollkommen geschweisst werden könne, und hat als Beweis hierfür das jedem Techniker wohlbekannte „verbrannte Eisen" angeführt [1]). Ohne uns jetzt auf die innere Beschaffenheit dieser Eisenart einzulassen, wollen wir einmal zugeben, dass die ihr zugeschriebene Eigenschaft ihren Grund in dem Mangel an Kohlenstoff habe, und zu ergründen suchen, ob und wie weit sich dies mit der hierfür aufgestellten Theorie verträgt. Scheerer behauptet, dass, wenn eine dünne Oxyd-Oxydul-Schicht zwischen zwei weissglühenden Eisenstücken liegt, dieselbe leicht und schnell reducirt werde, weil der Kohlenstoffgehalt des Stabeisens bei dieser Temperatur augenblicklich reducirend auf die oxydirte Haut einwirke. An solchen Stellen, wo die Schweissstücke mit einer dünnen oxydischen Haut bedeckt gewesen seien, werde also gewissermaassen Stabeisen an Stabeisen durch kohlenstofffreies Eisen festgelöthet. — Aber Jeder, der die Schweissarbeit aufmerksam beobachtet hat, wird es wohl schwierig finden, sich mit solcher Erklärung zufrieden zu geben. Die beiden Eisenstücke sind im Augenblicke, wenn sie aufeinander gelegt werden, stets mit einem verhältnissmässig dicken Ueberzug von Glühspan bedeckt, gleichgültig ob sie mitten in glühenden kohlenstoffreichen Materialien erhitzt sind oder nicht; denn ein Stück Eisen in Schweisshitze kann nicht einen Augenblick der atmosphärischen Luft ausgesetzt werden, ohne sich mit einer solchen Haut zu überdecken, und es genügt zu deren Bildung hinlänglich die Zeit, welche vergeht, bevor das Eisen aus dem Feuer zum Ambos geschafft wird. Der durch Oxydation

[1]) Scheerer, Lehrb. der Metall. I, p. 553.

auf dem Eisen bei Schweisshitze gebildete Ueberzug ist nun entweder flüssig oder fest. Im ersteren Falle lässt sich das Schweissen leicht durch das Auspressen oder Auskneten der geschmolzenen Schlacke erklären, im letzteren Falle aber ist Schweissung überhaupt nicht möglich, mag Kohlenstoff im Eisen vorhanden sein oder nicht.

Das sogenannte „verbrannte Eisen" ist grobkrystallinisch aus Gründen, welche weiter unten auseinandergesetzt werden sollen, und lässt sich ohne besondere Vorsicht nicht schmieden. Man hat keinen Beweis dafür, dass dies von der Abwesenheit des Kohlenstoffs herrührt, und es mag daher wohl nur die Folge der Eigenthümlichkeit der inneren Struktur sein.

In der That lässt sich „verbranntes Eisen", welches im Bruche ein blättrig krystallinisches Ansehen zeigt, etwa wie manche Arten Bleiglanz, bei besonderer Sorgfalt zu einem Stabe von durchaus sehniger Textur ausschmieden, nicht aber unter gewöhnlichen Umständen, und unter solchen ist es daher auch unschweissbar zu nennen, denn ohne Schmiedbarkeit ist kein gesundes Schweissen zu denken.

Die folgenden Experimente von Riley, auf den Dowlais-Eisenwerken angestellt, werden darthun, dass grobkrystallinisches Eisen immerhin geschweisst werden kann. Man schmolz Schwarzblech von der Sorte, welche zur Weissblechfabrikation angewendet wird, nachdem man es in Stücke von $^3/_8$ Zoll im Quadrat zerschnitten hatte, in Tiegeln unter Schlacke, welche beim Eisenerz-Probiren gefallen war. Das Resultat war ein gut geschmolzener, glatter und ebener Eisenkönig, 1638 Grains im Gewicht (vergl. S. 3, Anmerk.), unter einer Decke dunkelgrüner Schlacke. Bei dem Versuch den König mit einem Hartmeissel zu zertheilen, zersprang der erstere in der Richtung der Spaltungsflächen der Krystalle, welche deutlich auf dem Bruche erschienen. Die eine Hälfte des Königs wurde zu einem $^1/_4$zölligen Quadratstabe ausgereckt. Das Eisen bewies sich als sehr weich, zeigte eine schöne Oberfläche und scharfe Kanten wie Stahl; man schweisste zwei Stücke zusammen und fand, dass das Metall sich in der Schweisshitze sehr gut bearbeiten liess, während es beim Abkühlen bis zur Rothgluth rissig und brüchig wurde; setzte man das Eisen nicht der Schweisshitze aus, so zeigte es einen seidenartigen Bruch, liess sich leicht doppelt zusammenbiegen ohne zu brechen, kurz der Schmied, welcher es bearbeitete, versicherte, dass ihm noch niemals ein so zähes Eisen vorgekommen sei. Durch dies und ähnliche Experimente kam Riley zu dem Schluss, „dass die Eigenschaft, in Folge des Einflusses von Schweisshitze unbrauchbar zu werden, offenbar ein besonderer Charakter geschmolzenen Schmiedeeisens sei, und dass, obwohl die Versuche zur hinlänglichen Erklärung nicht weit genug fortgeführt worden seien, man doch schliessen könne, es sei die Ursache davon die Abwesenheit des kleinen Kohlenstoffgehalts, welchen jedes gewöhnliche Stabeisen besitze. — Freilich lasse sich auch kohlenstofffreies Bessemer-Eisen schweissen, wenn auch nicht besonders gut."

Bis jetzt wissen wir noch gar Nichts über die Eigenschaften des absolut reinen Eisens hinsichtlich mechanischer Bearbeitung, und wir haben

daher durchaus keinen Grund, an seiner Schweissbarkeit zu zweifeln. Im Gegentheil sprechen die Analogie und die angeführten Thatsachen für diese Eigenschaft. Immerhin mag die Gegenwart eines sehr kleinen Theils Kohlenstoff sehr die Brauchbarkeit des Eisens bezüglich der Verarbeitung desselben vermehren — und wir haben dafür ja auffallende Analogien beim Kupfer, dessen Schmiedbarkeit durch die Gegenwart ungemein kleiner Mengen gewisser fremder Stoffe modificirt wird —, aber selbst, wenn später bestimmt nachgewiesen werden sollte, dass von der Gegenwart des Kohlenstoffs die Schweissbarkeit abhängig ist, so kann doch die Wirkungsart, welche Scheerer diesem Element zuschreibt, nicht ohne vollständigen Beweis anerkannt werden.

Es kann hier nicht übergangen werden, dass Platin, welches allgemein als ein schweissbares Metall angesehen und gewöhnlich in dieser Beziehung mit Eisen in eine Kategorie geworfen wird, sehr schnell vom festen in den flüssigen Zustand überzugehen scheint; der Verfasser hatte Gelegenheit, die grosse Flüssigkeit des Metalls sogleich nach der Schmelzung zu beobachten bei der Darstellung mehrerer hundert Unzen geschmolzenen Platins vor dem Leuchtknallgasgebläse durch die wohlbekannten Fabrikanten Johnson und Matthey zu London [1]). Kupfer im Zustande feiner Zertheilung, z. B. als Niederschlag, giebt unter grossem Drucke zusammenhängende feste Massen; so dass auf diese Eigenschaft Ozann die Prägung kupferner Medaillen gründen konnte. Auf dieselbe Weise kann man Gold und Silber im Zustande feinen Pulvers in eine zusammenhängende metallische Masse umwandeln. Zu diesem Zwecke stellt man Silberpulver durch Zersetzung von Silberchlorid mittelst Zinks oder auf ähnliche Weise her, erhitzt es allmälig, presst es zusammen, hämmert und erhitzt es abwechselnd, während die Temperatur stets merklich unter dem Schmelzpunkt des Metalls bleibt. Fournet stellte auf solchem Wege Barren dar, die wie gewöhnliche durch Schmelzung erhaltene ausgewalzt werden konnten, und auch damascirte Stücke, indem er abwechselnde Lagen von Gold- und Silberstaub anwendete. Er betrachtet dies als wahres Schweissen, d. h. eine Vereinigung bei einer Temperatur unter dem Schmelzgrade, und nimmt ebenso an, dass die feste Verbindung zweier mit frisch geschnittenen Oberflächen versehener Bleistücke durch einfaches Pressen gleichfalls Schweissen genannt werden müsse [2]). In der That liegt der Unterschied nur in der Verschiedenheit des Hitzegrades, und die Umwandlung eines metallischen Pulvers, wie Platinschwamm, in eine feste Masse auf dem gewöhnlichen Wege, d. h. durch wiederholte Pressung und Erhitzung unterhalb des Schmelzpunktes sollte als analog dem Schweissen des Eisens betrachtet werden.

---

[1]) Vergl. Amtl. Bericht über die Industrie-Ausstellung zu London 1862. 1. Heft, S. 44 und Nachtr.

[2]) Sur la soudabilité des métaux et sur le damassé d'or et d'argent. Par M. Fournet. Annal. de Chim. et de Phys. 1840, 74, p. 435.

Eisen lässt sich bei ausserordentlich hoher Temperatur verflüchtigen, so z. B. durch Anwendung der Volta'schen Säule oder Verbrennung des Metalls in Sauerstoff.

Krystallinisches (körniges) und sehniges Eisen.

Geschmolzenes Eisen ist stets sehr krystallinisch; selbst ein kleiner König von ein oder zwei Unzen [1]) zeigt auf dem Bruche grosse glänzende Krystallflächen und auf der Oberfläche stets bestimmte Andeutungen der Krystallisation, sobald verdünnte Salz- oder Schwefelsäure darauf eingewirkt haben. Die durch solche Aetzung hervortretenden Figuren sind nicht, wie man wohl vermuthen könnte, Folgen der Einlagerung fremder, symmetrisch durch die Masse vertheilter Stoffe; denn viele Beispiele des unzweifelhaften Hervortretens jener Struktur unter Einwirkung von Lösungsmitteln könnten angeführt werden. In allen solchen Fällen ist die Krystallisation bereits in der Masse vorhanden, sie wird nur durch die Manipulation des Aetzens sichtbar. Verschiedene Flächen desselben Krystalls werden in verschiedenem Grade durch dasselbe Lösungsmittel angegriffen; wie dies z. B. längst bezüglich des Quarzes unter Einfluss von Fluorwasserstoffsäure bekannt ist. Freilich braucht das, was für den Quarz gilt, welcher rhomboëdrisch krystallisirt, nicht für das Eisen wahr zu sein, welches kubisch krystallisirt, es sei denn, man nähme Combinationen etwa des Octaëders und Würfels an. Man hat der Krystallisation des Eisens viel Aufmerksamkeit geschenkt, besonders ist dies von Seiten der Bau- und Maschinentechniker geschehen, man hat viel gesprochen und noch mehr geschrieben, und doch herrscht noch arge Verwirrung in dieser Beziehung. Vielleicht dient eine sorgfältige Prüfung des Gegenstandes zur Aufklärung. Stabeisen nimmt eine grob-krystallinische Struktur an unter Einfluss einer zwar hohen, aber weit unterhalb des Schmelzpunktes liegenden Temperatur. Bei der Einwirkung einer bestimmten Wärmemenge haben die Moleküle genügende Freiheit der Bewegung, um sich in Krystalle anzuordnen. Schon früher [2]) wurde ein deutliches Beispiel für diese Thatsache gegeben

---

[1]) 1 Unze (ounce) ist der zwölfte Theil eines Troypfundes, d. h. $\frac{373{,}246}{12}$ = 31,104 Grm.

[2]) Vergl. Bd. I. Ein grob-krystallinischer Zinkbarren, unter bestimmten Temperaturverhältnissen zu dünnem Blech ausgereckt, ist in diesem Zustande bis zu einem beträchtlichen Grade ohne Risse biegsam und lässt beim Hin- und Zurückbiegen keinen knisternden Ton (wie Zinn) vernehmen. Dasselbe Blech, nachdem es einer Temperatur, die merklich unter dem Schmelzpunkt bleibt, ausgesetzt worden ist, wird sehr spröde, giebt beim Biegen einen knisternden Ton und bricht mit verhältnissmässig grob-krystallinischer Textur. Die Moleküle müssen daher hinlängliche Freiheit der Bewegung gehabt haben, um der Krystallisation eine solche Wirksamkeit zu gestatten, obwohl das Metall nicht aus dem festen Aggregatzustande herausgegangen war.

in der Erhitzung von Zinkblech bei einer dem Schmelzpunkt sich zwar annähernden, aber doch merklich darunter bleibenden Temperatur.

Es lässt sich durch Analogie leicht verstehen, warum Eisen nach häufiger und heftiger Erhitzung, oder Eisen, welches zu grossen Massen ausgeschmiedet wurde und daher nothwendig lange Zeit hindurch einer hohen Temperatur ausgesetzt bleiben musste, geneigt ist, eine grob-krystallinische (grobkörnige) Struktur anzunehmen. Freilich wird das Hämmern des Eisens bei hoher Temperatur und während des Abkühlens der Krystallisation entgegenwirken, und man sollte eine bedeutende Verringerung der Grösse der Krystalle in diesem Falle erwarten, aber sobald man es mit grossen Massen zu thun hat, wird der Einfluss des Hämmerns selten tief in das Innere gehen, es sei denn, dass man einen sehr schweren Hammer und heftige Schläge anwendet, und selbst in diesem letzten Falle ist eine gleichförmige Einwirkung auf die Krystallisation in der ganzen Masse kaum denkbar; denn, wenn die Temperatur der Oberfläche schon bis zur Rothgluth gesunken ist, hat das Innere stets noch eine weit höhere Temperatur, es kann noch weissglühend sein, und in Folge davon werden bei der nun folgenden allgemeinen Abkühlung, nachdem man mit Hämmern aufgehört hat, die Moleküle des einen Theils der Masse weit mehr zur Krystallisation geneigt sein, als andere. Hierin beruht übrigens auch die Schwierigkeit, kolossale Massen (z. B. grosse Krummzapfenwellen) zu schmieden, welche nicht einmal dadurch überwunden werden kann, dass man mit dem Hämmern fortfährt, bis die Temperatur im Innern hinlänglich niedrig geworden ist, um die Bildung grosser Krystalle zu verhindern, weil in diesem Falle die oberflächliche Temperatur zu tief sinken und das Metall brüchig und unhaltbar werden würde.

Uebrigens vergesse man nicht, dass diese Bemerkungen sich allein auf Eisen, nicht auf Stahl oder Eisen mit einer beträchtlichen Menge Kohlenstoff (z. B. Feinkorneisen) beziehen. Was die Grösse der Krystalle anbetrifft, so muss erwähnt werden, dass die Gegenwart von Phosphor die Ausdehnung derselben begünstigt; dies Element ist übrigens ein Begleiter der meisten im Handel vorkommenden Arten britischen Eisens [1]). Man darf voraussetzen, dass eine plötzliche Abkühlung grosser Schmiedestücke durch Eintauchen in Wasser die grobkrystallinische Struktur des Inneren wesentlich vermindern werde.

Wenn man Eisen kalt, besonders in verschiedenen Richtungen, hämmert, so wird der Zusammenhang der Krystalle, aus welchen es besteht, mehr und mehr gelockert und in Folge dessen die Festigkeit des Metalls

[1]) Die Ausstellung zu London im Jahre 1862 lieferte hierfür einen Beweis. Die Brüche körnigen Eisens zeigten sehr häufig das charakteristische Ansehen eines phosphorhaltigen krystallinischen Metalls; wirkliches Feinkorn, dessen Struktur vom Kohlenstoffgehalt abhängig ist, war verhältnissmässig selten bei englischen Eisensorten und jedenfalls weit seltener, als bei deutschen Proben, die in vorzüglicher Auswahl von westphälischen und schlesischen Hüttenbesitzern gesendet worden waren. Anmerk. d. Bearb.

vermindert. Je grösser die Krystalle, um so leichter bricht das Eisen; denn da der Bruch in der Richtung des geringsten Widerstandes eintreten wird, diese aber mit den Spaltungsflächen und den sich berührenden Flächen benachbarter Krystalle zusammenfällt, so wird der erstere um so leichter eintreten, je grösser diese Flächen sind. Der Verfasser besitzt Könige geschmolzenen Eisens, bei welchen die Spaltungsflächen einzelner Krystalle vollständig von einer Seite bis zur anderen gehen. Im Gegensatz sind die Krystalle, wenn sie verhältnissmässig klein auftreten, so zu sagen, mehr in einander verwebt; man hat keine so grosse Flächen und folglich geringere Tendenz zum Bruche. Mögen übrigens diese Beobachtungen richtig sein oder nicht, durch die Praxis ist es hinlänglich festgestellt, dass durch die Grösse der Krystalle in einem Eisenstücke dessen Leichtigkeit zu brechen bestimmt wird. Zur Erläuterung der Wirkung des Hämmerns auf Eisen im kalten Zustande werden die Resultate folgender Experimente dienen, welche S. H. Blackwell in Dudley auf Ansuchen des Verfassers anstellte: Ein voller Eisencylinder, ein Theil einer Axe, von 18 Zoll Länge und $3^1/_2$ Zoll Durchmesser wurde kalt gehämmert. Er erhielt zuerst ungefähr zwanzig Schläge auf die Umfangsfläche unter einem Hammer von 60 Centner[1]), dann, nachdem er aufgerichtet war, noch 80 bis 90 Schläge auf die Endflächen; darauf wurde er unter einem grösseren Hammer von ca. 90 Centner bearbeitet, wobei er nach 10 bis 12 Schlägen aus einer Höhe von 3 Fuss[2]) brach. Der Bruch war krystallinisch, während ein anderes Stück derselben Axe ausgeschmiedet einen sehnigen Bruch zeigte, nachdem es über eine scharfe Kante unter einem hydraulischen Druck von etwa 240 Centner gebogen worden war.

Wenn ein Stück Eisen, welches geschmolzen war und grobkrystallinische Struktur zeigte, vorsichtig bei mässiger Temperatur in irgend einem zum Walzen geeigneten Querschnitte gehämmert und dann in einen nicht zu dicken Stab ausgewalzt wird, so zeigt es entweder einen sehnigen, oder einen krystallinischen Bruch, je nach der Art, auf welche es gebrochen wird, und besonders nach der Zeitdauer dieser Operation. Wenn man es bis zu einer geringen Tiefe auf einer Seite mit einem Hartmeissel einkerbt und dann langsam nach der entgegengesetzten Seite umbiegt, so wird der Bruch sehr sehnig, fast seidenartig erscheinen. Wenn man dagegen rund herum einkerbt und dann plötzlich an der Stelle der Einkerbung bricht, so erscheint der Bruch krystallinisch, höchstens hier und da eine Andeutung von Sehne. Bei der Ope-

---

[1]) Die Engländer rechnen nach tons. 1 ton = 20 hundred weights (cwt.) = 20,3 Zollcentner. Da es bei den meisten Angaben auf die überschüssigen $^3/_{10}$ Centner nicht ankommt, dem deutschen Leser aber durch die Uebertragung in preussisches Gewicht das Verständniss erleichtert wird, hat der Uebersetzer in solchen Fällen stets 1 ton = 20 Zollcentner rund angenommen.

[2]) 1 engl. Fuss = 0,971136 preuss. Fuss. Wo geringe Abweichungen unwesentlich sind, ist daher auch hier die einfache Bezeichnung „Fuss" in die Uebersetzung eingeführt, alle genaueren Angaben sind dagegen in preussisches Maass übertragen.

ration des Walzens nämlich werden die Krystalle in einer Richtung ausgedehnt, gewissermaassen zu Drähten gezogen; der resultirende Stab wird daher zusammengesetzt erscheinen aus parallelen, an einander hängenden Bündeln solcher Drähte. Die krystallinische Struktur wird dadurch nicht vernichtet, sondern die Krystalle sind einfach verlängert, und daher muss jeder Stab, sei er auch vom geringsten Querschnitt, bei plötzlichem Zerreissen einen krystallinischen Bruch zeigen, natürlich wird aber dessen Deutlichkeit abnehmen mit der Ausdehnung der Krystalle oder, in anderen Worten, mit dem Grade des Auswalzens. Dieses Resultat kann sich selbst nicht ändern beim feinsten Drahte, dessen Bruch, wenn er plötzlich hergestellt wird, ebenfalls krystallinisch sein muss, freilich in einem mit blossem Auge kaum wahrnehmbaren Maasse. Die Zeit spielt eine wichtige Rolle bezüglich des Ansehens eines Bruches. Wenn das Eisen mit ausserordentlicher Schnelligkeit gebrochen wird, so hat die Eigenschaft der Dehnbarkeit keine Zeit zu wirken, deshalb erscheint ein solcher Bruch krystallinisch; wenn dagegen das Zerreissen langsam geschieht, so hat die Dehnbarkeit hinreichend Zeit, sich geltend zu machen, und während der Operation des Biegens bis zum Bruche unterliegen die Krystalle an der Seite, welche der Richtung des Buges entgegengesetzt ist, also der convexen, einem Process, der ganz analog dem Drahtziehen ist, und wirken insofern dahin, dass der Bruch Sehne zeigt. Nun ist bereits dargelegt worden, dass in jedem gewalzten Eisen Sehnen in der Form ausgereckter Krystalle existiren, und deshalb kann man die sehnige Textur eines gewalzten und dann gebrochenen Stabes als das Resultat sowohl des Walzens, als des Biegens ansehen. Man kann in einem gewalzten Eisenstabe die sehnige Textur sichtbar machen durch Aetzen mittelst Säuren, gerade wie die Krystalle bei einem geschmolzenen Stück Eisen, und zwar genau aus demselben Grunde. Uebrigens liegt bei gewöhnlichem Stabeisen noch eine andere Ursache vor, welche das Hervortreten der Sehne durch Aetzung begünstigt. In solchem Eisen befindet sich stets noch etwas Eisenoxydul-Silikat, welches sich beim Walzen mit ausstreckt; da nun die Wirkung der Säuren auf dies Silikat und das metallische Eisen eine verschiedene ist, so treten in Folge dessen beim Aetzen die Sehnen besonders deutlich hervor. Da das Silikat häufig ganz unregelmässig vertheilt ist, so werden auch durch das Aetzen entsprechende Figuren hervorgebracht, ja oft erhält man tiefe Furchen und Löcher.

Praktische Beweise für die Wahrheit der hier erläuterten Ansichten bezüglich des Einflusses der Zeit auf den Charakter des Bruches, sind zu Shoeburyness durch Experimente gegeben worden, welche dazu dienen sollten, die Qualität der Eisensorten festzustellen, welche am besten für Panzerplatten geeignet seien. Eisen, welches als gutes sehniges Product bekannt ist, zeigte krystallinischen Bruch unter der Einwirkung eines Geschosses, dessen Geschwindigkeit zwischen 1200 und 1600 Fuss in der Sekunde betrug. Ja, in einzelnen Fällen ist der getroffene Theil

der Platte zu Fragmenten zerschmettert worden, als wenn es Glas gewesen wäre.

Es wird sich natürlich die Frage von selbst aufwerfen, ob sanfte Schwingungen, als Resultat sehr häufig wiederholter aber geringer Erschütterungen, oder Schwingungen ohne Stoss, welche nur durch Reibung hervorgebracht werden, wie etwa in der Axe eines schlecht geschmierten Wagens, oder solche, die die Folge der Elasticität und Torsion bei Wellen sind u. dergl. m., dennoch, obgleich sie weit weniger intensiv sind, als die durch die Schläge eines Hammers bewirkten, zu einer andauernden Auflockerung des Zusammenhangs der Krystalle im Eisen beitragen und in Folge dessen die Festigkeit des Materials verringern können. Das ist eine Frage von der grössten praktischen Bedeutung für die Anwendbarkeit des Eisens. Sie tritt besonders in den Vordergrund, wo es sich um die Sicherheit des menschlichen Lebens handelt, also bei Ketten und Seilen für Kohlengruben [1]), bei Axen für Eisenbahnwagen, Träger für Brücken u. s. w. Die Meinungen sind hierüber sehr getheilt und dem Verfasser sind keine durch Experimente b e w i e s e n e Thatsachen bekannt, welche einen positiven Schluss hinsichtlich dieses Gegenstandes rechtfertigen. Viele Beispiele werden aufgeführt, bei welchen Schwingungen andauernde Sprödigkeit herbeigeführt haben sollen; aber das Eisen, von dessen Verschlechterung bezüglich der Festigkeit berichtet wird, ist wenigstens in den meisten Fällen n i c h t hinlänglich geprüft und untersucht worden. Oft sind wohl Veränderungen in den mechanischen Eigenschaften des Metalls den Schwingungen zugeschrieben worden, welche in der Wirklichkeit nur Folgen ursprünglicher, nur unentdeckt gebliebener Fehler (Risse oder Blasen) waren. Zwar ist es für manche Legirungen als bewiesen anzunehmen, dass Schwingungen grosse Veränderungen in der Struktur und in Folge davon ausserordentliche Sprödigkeit bewirken, wie dies z. B. im ersten Bande dieses Werkes bezüglich des Messings auseinandergesetzt worden ist; aber es lässt sich dagegen wohl anführen, dass Legirungen und einfache Metalle hierbei durchaus nicht in eine Reihe zu stellen sind, und dass erstere immerhin durch schwache, oft wiederholte Schwingungen verändert werden können, ohne dass dies Verhalten den Beweis für die gleiche Eigenschaft der letzteren liefert. Hierüber können nur genaue Experimente entscheiden, obwohl es durchaus nicht widersinnig erscheint, anzunehmen, dass die genannten Einflüsse auch auf ein einfaches Metall, wie Eisen, wirken. Der Ausdruck „sanfte Schwingungen" ist natürlich sehr unbestimmt und man kann sich darunter sehr verschiedene Grade erschütternder Einflüsse denken; wer weiss aber, ob nicht grade viel von einem verhältnissmässig geringen Unterschied bezüglich der Intensität dieser Einwirkungen abhängt, ob nicht besonders auch dabei verschiedene Temperaturen, selbst

[1]) In England wird der Bergmann in und aus Steinkohlen- und Eisensteingruben nur am Seile, d. h. auf Schalen, die an Ketten oder Drahtseilen hängen, befördert.

innerhalb der gewöhnlichen Gränzen der Atmosphäre, von Bedeutung sind? Hierfür sprechen besonders die Unglücksfälle, welche durch Brüche bei Eisenbahnen dann besonders häufig herbeigeführt werden, wenn harter Frost vorwaltet. Es ist sogar klar bewiesen worden, dass die Festigkeit des Eisens beträchtlich variirt zwischen Temperaturgränzen, die sehr nahe an einander liegen.

Es bleibt nun noch die Frage ins Auge zu fassen, ob Schwingungen, welche durch Stoss oder auf irgend eine Weise hervorgebracht werden, Krystallisation im Eisen hervorrufen können, welche vorher nicht bestand. Dem Verfasser ist kein Factum bekannt, welches die Bejahung dieser Frage rechtfertigen dürfte. Jedes Eisen, welches geschmolzen oder aber einer Temperatur ausgesetzt wurde, die ein Weich- oder Teigigwerden bedingt, besteht, wie gezeigt worden ist, aus einer Anhäufung von Krystallen. Dieselben werden durch Walzen oder Ausdehnung irgend einer Art verlängert, aber nicht zerstört, sie können daher stets durch einen plötzlichen Bruch sichtbar werden. Deshalb liegt gar kein Grund vor, anzunehmen, dass ein Eisenstab, wenn er durch Hämmern im kalten Zustande spröde wird, erst jetzt, in Folge des Hämmerns, eine krystallinische Struktur angenommen hat und beim Bruche zeigt; denn die Auflockerung des Verbandes zwischen den Krystallen, welche ursprünglich schon die Masse bilden, scheint vollständig ausreichend zur Erklärung der nun eingetretenen Sprödigkeit. Hätte man denselben Stab vor dem Hämmern unter solchen Bedingungen zerbrochen, dass die Dehnbarkeit Zeit gehabt hätte, in ihre Rechte zu treten, so würde man einen sehnigen, keinen krystallinischen Bruch erhalten haben.

Hauptsächlich dadurch, dass man den wesentlichen Zusammenhang zwischen dem Charakter des Bruches und der Art, in welcher er bewirkt wurde, vernachlässigte, kam man zu dem Schlusse, dass die Krystallisation des Eisens ihren Ursprung in mechanischen Ursachen habe, während doch in Wirklichkeit die krystallinische Struktur schon vorher bestand und nur durch den in Folge eingetretener Sprödigkeit entstandenen Bruch sichtbar wurde. Sehr lehrreich in dieser Beziehung ist das 1862 veröffentlichte Werk Kirkaldy's über die Festigkeit von Eisen und Stahl [1]), in welchem der Verfasser fast zu denselben Schlüssen gelangt, wie die oben erläuterten. Uebrigens vergleiche man auch die allgemeinen Bemerkungen im ersten Bande dieses Werkes (S. 6 u. f.).

---

[1]) Results of an Experimental Inquiry into the comparative Tensile strength and other properties of various kinds of wrought Iron and Steel. 8vo. London 1862.

Chemische Eigenschaften des Eisens.

Atomgewicht = 28. (Svanberg.)

Eisen und Sauerstoff.

In vollständig trocknem Sauerstoff unterliegt Eisen bei gewöhnlicher Lufttemperatur keiner Veränderung, wenn es im compacten Zustande damit in Berührung gebracht wird, im Zustande feiner Zertheilung dagegen, wie es z. B. durch Reduction von Oxyd durch Wasserstoff bei sehr niedriger Temperatur erhalten wird, verbrennt es schon in der atmosphärischen Luft bei unbeträchtlicher Erhitzung zu Oxyd. So fein zertheiltes Eisen soll sogar im ganz kalten Zustande pyrophorisch sein. Dick hat in des Verfassers Laboratorium Versuche in dieser Beziehung angestellt. Es wurde reines Eisenoxyd dargestellt durch Zusatz überschüssigen Ammoniaks zu einer Lösung von Eisenchlorid und sorgfältiges Auswaschen des erhaltenen Niederschlags. Die Reduction wurde in einer Glasröhre mittelst Wasserstoffs vorgenommen, welcher durch Schwefelsäure und dann über Chlorcalcium und Aetzkalistücke geleitet worden war. Das Oxyd war fein gepulvert und wurde durch eine Spirituslampe etwas erhitzt. Das reducirte Metall entzündete sich, sobald es aus der Röhre in die freie Luft geschüttet wurde, aber nur so lange als die erstere eine für die Hand fühlbare Wärme behielt. Nachdem es dagegen in der Wasserstoffatmosphäre ganz kalt geworden war, entzündete es sich erst durch gelinde Erwärmung auf einem Blatte Papier, freilich weit unter 100° C., und verbrannte zu Oxyd. Andere Versuche lieferten ein Eisen, welches erst bei mehr als 100° C. verbrannte. Es schien, dass jedesmal nach vollständiger Abkühlung das Eisen eine höhere Temperatur zur Entzündung brauchte als vorher, obwohl diese Thatsache nicht durch thermometrische Beobachtungen bestätigt worden ist. Aber bei keinem Experiment wurde Eisen erhalten, welches sich pyrophorisch zeigte, nachdem es vollständig erkaltet war. Wenn man es übrigens in heisse Luft fallen liess, so verbrannte es mit prachtvoller Feuererscheinung. Magnus hat über diesen Gegenstand folgende interessante Beobachtungen gemacht: Die Reduction des Eisenoxyds in Wasserstoff beginnt beim Siedepunkt des Quecksilbers und ist vollendet zwischen diesem und dem Schmelzpunkt des Zinks; überschreitet die Temperatur, bei welcher die Reduction ausgeführt wird, nicht die zuletzt erwähnte Gränze, so ist das Product pyrophorisch, hört aber auf, diese Eigenschaft zu zeigen, wenn diese Temperatur überschritten worden war [1]). Ersetzt man den Wasserstoffstrom, nach Vollendung der Reduction des Oxydes, durch einen Strom von Kohlensäure und lässt das Eisen in diesem Gase abkühlen, so wird die pyrophorische Eigenschaft zerstört. Hieraus liesse sich

[1]) Berzelius, Jahresber. 7, S. 142, und 6, S. 155.

schliessen, dass diese Eigenschaft von einer Condensation des Wasserstoffs an dem reducirten Eisen, welches sich in Berührung mit atmosphärischer Luft freiwillig entzündet, abhängt. Diese Folgerung hat sich aber nicht bestätigt, als man oxalsaures Eisenoxydul bei einer Temperatur erhitzte, die gerade nur zur Zersetzung ausreichte, und den Rückstand in den hauptsächlich aus Kohlensäure bestehenden Gasen sich abkühlen liess. Hier hatte man kein Wasserstoffgas, und doch bewies sich das Product als pyrophorisch. Wir werden später sehen, dass dies Product eine Mischung von Eisenoxydul mit metallischem Eisen ist. Wenn man Eisenoxyd niederschlägt in Verbindung mit etwa 3 Proc. Thonerde oder Kieselsäure, so dass beides innig mit einander gemischt ist, so kann man dies Gemenge bei Rothgluth mittelst Wasserstoff reduciren und erhält doch ein pyrophorisches Product, weil die eingemengten unschmelzbaren Partikelchen der anderen Substanzen die Eisentheilchen am Zusammensintern verhindern und sie in einem Zustande feiner Vertheilung erhalten.

Dick versuchte sich zu vergewissern, ob Eisen, welches in Wasserstoff reducirt und gekühlt war, irgend einen Theil dieses Gases zurückbehielt; aber die Versuche gaben keine entscheidenden Resultate. Er mischte Platinschwamm und Platinmohr innig mit dem Eisen, ohne einen entscheidenden Beweis für die Bildung von Wasser zu erhalten. Einen Theil Eisen brachte man auf ein Stückchen chlorsaures Kali, welches vorher geschmolzen auf dem Boden eines Reagensgläschens erstarrt war; man erhitzte, und die Verbrennung erfolgte, aber ohne sichtbare Condensation von Wasser am kalten Theile des Gläschens.

Eisen im dichten Zustande verbrennt, wenn es in Sauerstoff zur Rothgluth erhitzt wird, mit lebhafter Feuererscheinung, indem sich ein Oxyd bildet, welches in geschmolzenen Kügelchen herabtropft und dessen Zusammensetzung nach Marchand der Formel Fe_4O entspricht. Jedermann kennt das prachtvolle Experiment, einen dünnen, am Ende roth glühenden Eisendraht in Sauerstoffgas zu bringen. Eisen verbrennt auch in der Atmosphäre lebhaft bei Weissgluth oder einer etwas niedrigeren Temperatur, was man im Puddelofen z. B. sehr schön sehen kann. Nagelschmiede benutzen in manchen Gegenden die Verbrennbarkeit des Eisens bei hoher Temperatur dazu, ihre Nägel während des Schmiedens heiss zu erhalten. Ein kleines Löthrohr, welches durch eine Röhre mit einem Paar kleiner Doppelbalgen in Verbindung gesetzt ist, bläst einen Luftstrom auf das Eisen, wenn es zu kalt wird, und sofort wächst die Temperatur wieder bedeutend. Dies einfache und in der Thalt sehr praktische Verfahren ist z. B. zu Ruabon in Nord-Wales in Ausübung, merkwürdiger Weise dagegen seltener bei den sonst durch ihre Geschicklichkeit so wohl bekannten Schmieden der Umgegend von Birmingham, obwohl auch aus dieser Gegend Richard Phillips davon berichtet[1]). Wenn man einen Eisenstab

[1]) Phil. Mag. II, pag. 407. 1837.

mit einem Ende an einen Strick bindet, am anderen Ende zur Weissgluth erhitzt und ihn dann schnell im Kreise herumschwingt, so zeigt sich ein glänzender Ring von Funken verbrennenden Metalls gleich einem Feuerwerke [1]). Eisen im dichten Zustande oxydirt bei dunkler Rothgluth schnell an der atmosphärischen Luft, und die chemische Constitution des gebildeten Oxydes weicht sehr von der ab, welche ein bei heller Roth- oder Weissgluth entstandenes zeigt.

Einige haben behauptet, Eisen besitze die Eigenschaft, Sauerstoff, oder besser gesagt Eisenoxyd in geringer Menge zu lösen, gerade wie Kupfer sein Oxydul löst; aber es scheint bisher kein genügender Beweis für diese Behauptung geführt zu sein. Ein Versuch, den Dick in des Verfassers Laboratorium darüber anstellte, hat kein entscheidendes Resultat geliefert. Er soll hier nur mitgetheilt werden, um die Aufmerksamkeit der Leser gerade auf diesen Punkt zu lenken. Etwa 450 Grains reinen Eisenoxyds wurden mit so viel aus destillirtem Tempentinöl dargestelltem Lampenruss gemengt, als hinreichte zur Reduction von nur 370 Grains Oxyd zu metallischem Eisen, dass also noch eine beträchtliche Menge unreducirten Oxydes zurückbleiben musste. Das Gemenge wurde in einem Thontiegel stark erhitzt, und es resultirte ein gut geschmolzener Eisenkönig unter einer Decke von gleichfalls gut geschmolzener Schlacke. Das Eisen war sehr weich und verschmierte die Feile. 150 Grains Feilspähne wurden nun in eine Verbrennungsröhre von hartem Glas gebracht, an deren einem Ende ein Strom gut getrockneten Wasserstoffgases einströmte, während mit dem anderen Ende ein gewogenes, mit Chlorcalcium gefülltes Rohr verbunden war. Nachdem die Verbrennungsröhre ganz mit Wasserstoff gefüllt worden war, wurde der das Eisen enthaltende Theil zur Rothgluth erhitzt und in dieser Temperatur eine halbe Stunde lang erhalten, während welcher Zeit Wasserstoffgas langsam hindurchströmte. Das Gewicht des Chlorcalciumrohres war um 0,235 Grains gewachsen, was der Gegenwart von 0,0174 Proc. Sauerstoff oder 0,0609 Proc. Eisenoxydul in den Eisenfeilspähnen entsprechen würde. Es muss wiederholt werden, dass dies einzelne Experiment keine hinlängliche Beweiskraft besitzt.

Eisenoxydul (Protoxide of iron), FeO. — Allgemein nimmt man an, dass Eisenoxydul für sich nicht dargestellt werden könne; doch soll es nach Debray erzielt werden, wenn man Wasserstoffgas und Wasserdampf in bestimmten Verhältnissen über erhitztes Eisenoxyd leitet [2]). Es soll dann schwarz, nicht-magnetisch sein und leicht in der atmosphärischen Luft zu Oxydoxydul verbrennen. Wenn man trockenes oxalsaures Eisenoxydul ohne Luftzutritt erhitzt, so besteht der Rückstand nach Liebig aus Eisenoxydul mit etwas metallischem Eisen, und das Volumen des erzeugten Kohlenoxydgases beträgt in Folge dessen weniger als das der

[1]) D'Arcet. Berzelius, Jahresber. 15, S. 160.
[2]) Vergl. Band I, S. 16.

Kohlensäure. Es entzündet sich freiwillig an der Luft und verbrennt zu Eisenoxyd [1]). Eisenoxydul ist eine starke Basis und tritt in chemischen Verbindungen häufig beim Eisenhüttenprocesse auf. Es wird durch Kali oder Natron aus wässerigen Lösungen von Eisenoxydulsalzen im Zustande eines flockigen weissen Hydrates niedergeschlagen, welches in Berührung mit der Luft schnell Sauerstoff aufnimmt und in Folge der Bildung von Oxydoxydulhydrat grün wird (S. 26). Es ist in geringem Grade löslich in geschmolzenem Kalihydrat. Der Verfasser pflegte reines Kalihydrat mittelst Alkohols herzustellen und hierzu bei der ersten Verdampfung der wässerigen Lösung gusseiserne Gefässe anzuwenden; es erfolgte stets festes kaustisches Kali von blasser aber entschieden grüner Farbe, welche der des grünen Vitriols glich. Dies rührt offenbar von einer Verbindung des Eisenoxyduls mit dem Kali her.

Das Oxydul hat grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff. Löst man äquivalente Mengen der schwefelsauren Salze des Kupferoxyds und Eisenoxyduls in Wasser und setzt eine Lösung kaustischen Kalis oder Natrons zu, so bildet sich ein rothbrauner Niederschlag, welcher aus einer nach der Formel Cu_2O, Fe_2O_3 zusammengesetzten Verbindung besteht. Behandelt man dieselbe mit Ammoniak in einem geschlossenen Gefässe, so löst sich das Kupferoxydul allein zu einer farblosen Flüssigkeit, und es bleibt Eisenoxydhydrat zurück [2]).

Das Eisenoxydul zersetzt Wasser; denn wenn ein Salz desselben mit Ueberschuss von Kali niedergeschlagen und das Ganze gekocht wird, so entwickelt sich ziemlich reichlich Wasserstoffgas unter Bildung von Oxydoxydul [3]).

Eisenoxyd (Sesquioxide of iron, red oxide of iron) Fe_2O_3. — Eisenoxyd krystallisirt im rhomboëdrischen System. Seine Krystalle sind stahlgrau, mit starkem metallischem Glanze, das Pulver dagegen ist roth. Es giebt einen rothen oder rothbraunen Strich. Die Mineralien Eisenglanz und Eisenglimmer sammt Eisenrahm bestehen aus diesem Oxyde, desgleichen in grösserer oder geringerer Reinheit die ganze Gruppe der Rotheisenerze (Hämatit, rother Glaskopf). Kommt es in dünnen Blättchen vor, so lässt es die rothen Lichtstrahlen durch. Das specifische Gewicht des natürlich vorkommenden Eisenoxydes wechselt zwischen 5,191 bis 5,230 [4]), und das des künstlich durch Verbrennung dargestellten Oxyds wurde von H. Rose zu 5,17 gefunden. Das letztere ist nicht magnetisch, während das in der Natur gebildete Andeutungen von Magnetismus zeigt [5]). Neuerdings soll es indessen auch gelungen sein, künstliches magnetisches herzustellen. Es ist nicht flüchtig, obgleich das Vorkommen von Eisenglanz an den Kratern feuerspeiender Berge zu einem solchen Schlusse lei-

---

[1]) Jahresber. 1855. S. 401 bis 465. — [2]) Berzelius. Tr. II, p. 674. — [3]) Frémy, Annal. de Chim. et de Phys. 1844. 12, p. 365. — [4]) G. Rose, Pogg. Annal. 74, S. 440. — [5]) H. Rose, Annal. d. Chem. 1851. I, S. 121.

ten könnte. Mitscherlich hat indessen nachgewiesen, dass dieses Mineral hier nicht durch Sublimation, sondern durch Contact von Wasserdampf mit Eisenchloriddampf bei höherer Temperatur und gegenseitige Zersetzung unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und krystallisirtem Eisenoxyd entstanden sei [1]).

Es ist unschmelzbar, ausgenommen bei sehr hohen Temperaturen und dann selbst nicht ohne einen Verlust an Sauerstoff zu erleiden und in Oxydoxydul überzugehen [2]). Wenn Eisenoxyd in Berührung mit metallischem Eisen stark erhitzt wird, so wird es zu Oxydoxydul reducirt. Schneidet man dünnen Eisendraht in kurze Stückchen, legt diese auf den Boden eines schmiedeeisernen Tiegels, wirft etwas Eisenoxyd darauf, füllt den übrigen Raum des Tiegels wieder mit zerschnittenem Draht, setzt das Ganze in einen bedeckten Thontiegel und erhitzt stark, so findet man nach dem Abkühlen den Draht so fest zusammenhängend, dass es nöthig ist, den Tiegel mit Meissel und Hammer zu zerschlagen. Das Eisenoxyd ist durch ein feines krystallinisches, schwarzes Pulver ersetzt, welches vom Magneten angezogen wird und bei der Analyse 73,9 Proc. Eisen, d. h. 1,5 Proc. mehr als gewöhnliches Oxydoxydul ergab.

Eisenoxyd kann leicht in den metallischen Zustand übergeführt werden, wenn es in Berührung mit einem der folgenden Körper: Kohlenstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Ammoniak oder Cyan zur Rothgluth erhitzt wird. Findet die Reduction durch irgend einen dieser Stoffe bei verhältnissmässig niedriger Temperatur statt, so erhält man das Metall in pulverförmigem Zustande; war die Temperatur hoch, so bildet sich eine zusammenhängende Masse schmiedbaren Eisens, welche sich leicht in feste Stücke vereinigen lässt. Es ist, wie dies bereits dargelegt worden ist, nicht nöthig, dass eine unmittelbare Berührung zwischen Kohlenstoff und Eisenoxyd stattfinde, um vollständige Reduction zu erzielen [3]).

Oxyd-Stücke von beträchtlicher Grösse, etwa Faust-Grösse, können vollständig in schmiedbares Eisen umgewandelt werden, wenn man sie, in grobes Holzkohlenpulver eingepackt, mehrere Stunden einer hellen Rothglühhitze aussetzt. Zuerst findet nur eine Reduction in den Zustand des Oxydoxydules statt; ja, nach Berthier wird das Oxyd, falls die Masse nicht zu gross ist, erst vollständig in Oxydoxydul umgewandelt, ehe sich metallisches Eisen bildet. Dann erscheint metallisches Eisen auf der Oberfläche, während sich gleichzeitig im Innern, selbst bis zum Mittelpunkt, eine sauerstoffärmere Verbindung von der Zusammensetzung des Hammerschlages bildet [4]). Bei der Reduction durch Wasserstoff scheint gleichfalls zuerst Oxydoxydul gebildet zu werden; und falls das Experiment bei sehr niedriger Temperatur gemacht wurde, wird das Product zuweilen fast ganz aus Oxydoxydul bestehen und in diesem Falle eine schwarze, keine graue Farbe zeigen.

---

[1]) Pogg. Annal. 15, S. 630. — [2]) Pogg. Annal. 74, S. 440. — [3]) I. Thl., S. 14 bis 19. — [4]) Tr. des Ess. 2, pag. 186.

Man stellt in der Technik Eisenoxyd im Zustande eines amorphen Pulvers in grossen Mengen dar. Dasselbe zeigt sehr verschiedene Farben, je nach der Darstellungsweise. Es wird vielfach als Pigment bei der Thonwaarenfabrikation gebraucht, wo es rothe, braune und violette Töne hervorbringt [1]). So geben manche Salze des Eisenoxyds, wie das basische und das neutrale schwefelsaure und das salpetersaure, nach dem Glühen Producte von sehr schöner rother, dunkelrother und schwarzbrauner Farbe [2]). Eisenoxyd wird auch vielfach angewendet, um Spiegelglas zu poliren, und wird zu diesem Zwecke dargestellt durch Glühen von schwefelsaurem Eisenoxydul (grünem Vitriol) bei Rothgluth und Mahlen und Pulvern des „Colcothar" genannten Rückstandes. Das rothe Pulver, welches unter dem Namen „Todtenkopf, Englisch Roth, Rouge" zum Poliren von Silberwaaren verkauft wird, ist gleichfalls nur ein sehr feingepulvertes Eisenoxyd. Der Verfasser entdeckte in einer Probe davon, welche er analysirte, Quecksilber, eine Zuthat, die man stets vermeiden sollte, denn es wird dadurch vielleicht die Arbeit des Polirers erleichtert, aber die Abnutzung des Gegenstandes sehr befördert. Eine ausgezeichnet schöne, glimmerige Art von Eisenoxyd kann man erhalten, wenn man eine Mischung von einem Theil getrockneten schwefelsauren Eisenoxyduls mit zwei oder drei Theilen gewöhnlichen Kochsalzes sorgfältig erhitzt. Es bildet sich schwefelsaures Natron, welches zugleich mit einem etwaigen Ueberschuss an Kochsalz durch Waschen mit Wasser entfernt werden kann. Das so dargestellte Product soll sich besonders zum Poliren eignen. Es ist sehr unlöslich, selbst heisse Chlorwasserstoffsäure wirkt nur schwierig darauf ein.

Glüht man Eisenoxyd mit einem Ueberschuss von Schwefel, so erhält man Eisensulfid, während schweflige Säure entweicht. — Bei hohen Temperaturen vertritt das Oxyd die Stelle einer Säure, beständigen Basen gegenüber. So bildet es — wie dies schon früher erwähnt ist — schmelzbare Verbindungen mit Kalk [3]). Erhitzt man es heftig mit kohlensaurem Kali oder Natron, so entwickelt sich Kohlensäure, und lässt man nun Wasser auf das Product einwirken, so löst sich kaustisches Alkali, während Eisenoxyd zurückbleibt.

Eisenoxyd ist unlöslich in Wasser oder in Lösungen der fixen Alkalien oder des Ammoniaks. Es löst sich in Schwefel-, Salpeter-, Chlorwasserstoff- und verschiedenen anderen Säuren, aber im krystallisirten Zustande oder nach dem Glühen nur äusserst langsam, selbst bei Anwendung von Wärme. Das beste Lösungsmittel ist Chlorwasserstoffsäure. Wenn man die Lösung in dieser Säure vornehmen will, so thut man am besten, zuerst das Oxyd durch Erhitzung bis zur Rothgluth in einem Porzellantiegel, welcher mit einem gelochten Deckel versehen ist, unter Einführung eines Stroms von Wasserstoff- oder Leuchtgas, zu reduciren, was leicht

---

[1]) Brogniart, Traité des Arts céramiques. 1844. — [2]) Berzelius, Tr. 2, p. 668. — [3]) Erster Theil, S. 46.

innerhalb eines Zeitraumes von wenigen Minuten gelingt. Das erhaltene metallische Eisen löst sich dann sehr schnell auf; und das sich bildende Eisenchlorür kann, wenn es nöthig ist, ohne Schwierigkeit durch Kochen mit etwas chlorsaurem Kali oder Salpetersäure in Eisenchlorid übergeführt werden. Man gewinnt so bedeutend an Zeit.

Wenn man Borax am Platindraht mit geringen Mengen Eisenoxyd vor dem Löthrohr in der Oxydationsflamme erhitzt, so erhält man eine in der Hitze gelbe, in der Kälte farblose Perle. Bei Anwendung grösserer Mengen Oxyd wird die heisse Perle roth, die kalte gelb: Farben, die bei noch mehr verstärktem Zusatze immer tiefer werden. In der Reductionsflamme erhält man eine flaschengrüne Perle, welche auf Kohle mit Zusatz von Zinn erhitzt nach längerem Blasen vitriolgrün wird. Mit Phosphorsalz erhält man in der Oxydationsflamme eine in der Hitze gelbrothe, beim Erkalten erst gelb, dann grünlich, zuletzt farblos werdende Perle. Bei grösserem Zusatze von Eisenoxyd wird die Perle in der Hitze dunkelroth, bei der Abkühlung zuerst braunroth, dann schmutzig grün, in der Kälte bräunlich roth. Die Farben verschwinden unter der Abkühlung schneller als bei Boraxperlen. In der Reductionsflamme ändert sich die Perle bei geringem Zusatze nicht, während sie bei grösserem Zusatze im heissen Zustande roth, bei der Abkühlung zuerst gelb, dann grünlich, zuletzt röthlich erscheint. Bei der Behandlung mit Zinn auf Kohle wird die Perle zuerst grün, dann farblos[1]).

Eisenoxydhydrat. Eisenoxyd verbindet sich mit Wasser zu bestimmten Hydraten, welche den gesammten Wassergehalt bei Rothgluth verlieren. Das Hydrat wird in Form eines voluminösen röthlichbraunen Niederschlages durch Ammoniak oder kaustisches Kali oder Natron aus den Lösungen der Oxydsalze z. B. des Chlorids gefällt. Es hält dann einen Theil des Fällungsmittels, falls dies ein fixes Alkali war, zurück, welcher nicht durch Waschen daraus entfernt werden kann. Der frisch gefällte Niederschlag hat die Formel $Fe_2O_3, 3HO$; er ist in diesem Zustande leicht in Säuren löslich und erscheint unter dem Mikroskop vollständig amorph. Bewahrt man ihn aber einige Zeit unter Wasser auf, so wird er krystallinisch, löst sich weit schwieriger in Säuren und geht in eine Zusammensetzung über, welche der Formel $2Fe_2O_3, 3HO$ entspricht, verliert also die Hälfte seines ursprünglichen Wassergehaltes[2]). Wird er in Wasser 3 oder 4 Minuten lang gekocht, so geht seine Zusammensetzung in Fe_2O_3, HO über, und wenn er der Einwirkung von Wasser von 160 bis 186°C., z. B. in geschlossenen Röhren, 8 Tage lang ausgesetzt wird, so verliert er, wie Senarmont fand, seinen Wassergehalt ganz[3]). Schiff untersuchte eine Probe von Eisenoxydhydrat, welches län-

---

[1]) Plattner, Probirkunst. 1853. S. 146.
[2]) Buchner, Gmelin's Handb. 5, S. 198.
[3]) Annal. de. Chim. et de Phys. 1851. 32, p. 146.

ger als fünfzehn Jahre unter Wasser gewöhnlicher Temperatur gelegen hatte, und fand dieselbe Zusammensetzung [1]).

Das Hydrat wird durch eine sieben bis acht Stunden dauernde Einwirkung kochenden Wassers sehr verändert. Es färbt sich dann ziegelroth, und wird in diesem Zustande kaum von starker kochender Salpetersäure angegriffen; concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst es nur bei Siedehitze oder nach langer Einwirkung. In der wichtigen Originalabhandlung von Graham über die Dialyse werden einige interessante Bemerkungen über Eisenoxydhydrat mitgetheilt. Wenn er eine Lösung sehr basischen Eisenchlorids der Dialyse unterwarf, erhielt er eine wässerige fast reine Lösung von Eisenoxyd. Wasser, welches ungefähr 1 Proc. dieses Hydrats in Lösung hält, hat die dunkelrothe Farbe des Venen-Blutes. Diese Lösung kann durch Kochen bis zu einem gewissen Punkte concentrirt werden, dann aber gerinnt sie, d. h. das Hydrat scheidet sich aus und coagulirt zu einer gallertartigen Masse. Das Coaguliren wird auch in der Kälte durch Spuren von Schwefelsäure, einfachen oder kohlensauren Alkalien, schwefelsauren und neutralen Salzen im Allgemeinen herbeigeführt, nicht aber durch Chlorwasserstoff-, Salpeter- oder Essigsäure, noch durch Alkohol oder Zucker. Der coagulirte Körper hat eine tiefrothe Farbe und gleicht einem Blutkuchen, ist aber durchscheinender; hat er sich einmal gebildet, sei es durch Niederschlagsmittel, sei es durch freiwillige Ausscheidung im Laufe der Zeit, ohne dass irgend Etwas zu der Lösung des Eisenoxydes gefügt worden war, so ist er nicht mehr in Wasser, sowohl heissem als kaltem, löslich, löst sich aber leicht in verdünnten Säuren. Kurz, es ist das gewöhnliche Eisenoxydhydrat, so dass wir eine lösliche und eine unlösliche Form dieser Substanz im colloidalen Zustande annehmen müssen. Graham ist der Ansicht, natürlicher Rotheisenstein in nierenförmigen Concretionen sei eine Colloid-Substanz. Es giebt auch ein lösliches Meta-Oxyd des Eisens, welches durch lange Einwirkung von Hitze auf eine reine Lösung des essigsauren Salzes erzeugt wird. Die charakteristischen Eigenschaften dieser Substanz, welche ihre allotropische Natur verkünden, sind ihre orangerothe Farbe und das Opalisiren ihrer Lösung. Durch eine Spur Schwefelsäure oder eines Alkali-Salzes wird es vollständig als braune ockrige Masse gefällt, und ist dann selbst in concentrirten aber kalten Säuren unlöslich [2]).

Eisenoxyd und Kalk. Im ersten Theile dieses Werkes [3]) ist ausgeführt worden, dass sich Eisenoxyd und Kalk auf trockenem Wege verbinden, aber sie thun dies auch auf nassem Wege. Pelouze hat eine Verbindung von der Formel: $4\,CaO, Fe_2O_3$ beschrieben. Sie wird

[1]) L. u. K. Jahresber. 1860. S. 188.

[2]) Phil. Trans. June 13, 1861. p. 208. Man vergl. auch Péan de Saint-Gilles, Recherches sur le sesquioxide de fer modifié par la chaleur. Annal. de Chim. et de Phys. 1856. 46, p. 47.

[3]) Erster Theil, S. 46.

durch Ueberschuss an Kali aus einer wässerigen Lösung von Chlorcalcium und Eisenchlorid in dem Verhältniss von vier zu einem Aequivalent gefällt. Es ist ein leichtes, amorphes, schneeweisses Pulver, welches an der Luft braun wird in Folge der Bildung von kohlensaurem Kalk und Freiwerdens von Eisenoxyd. Man kann es aber bei Ausschluss der Luft lange Zeit aufbewahren. Nach der Darstellung ist es zuerst stets mehr oder weniger braun gefärbt von Eisenoxyd, welches erst im Laufe einiger Stunden nachträglich in die chemische Verbindung mit Kalk eingeht, worauf dann der Niederschlag weiss wird, obwohl er fast zur Hälfte seines Gewichts aus Eisenoxyd besteht. Derselbe ist unlöslich in Wasser, sowohl reinem als zuckerhaltigem. Die Verbindung ist sehr unbeständig und wird schon durch Kohlensäure oder durch Kochen mit einem löslichen kohlensauren Salze zerlegt, aber man kann sie mit kaustischem Kali kochen, ohne dass sie sich verändert [1]).

Es mag hier angeführt werden, dass bereits einige Zeit vor der Veröffentlichung von Pelouze's Abhandlung Mercer in Manchester dem Verfasser Mittheilung machte von einer auf nassem Wege erzeugten Verbindung von Eisenoxyd und Kalk.

Eisenoxydoxydul (*Magnetic oxide of iron*) — Fe_3O_4 oder FeO, Fe_2O_3 — krystallisirt im regulären System. Es kommt in scharf ausgebildeten Krystallen in der Natur vor und auch in Producten, welche bei verschiedenen metallurgischen Operationen fallen, besonders bei denen des Eisenhüttenwesens. Der Verfasser fand es oft in Ofenproducten, gewöhnlich als Oktaëder, besitzt aber auch ein Stück desselben von den Blaina-Eisenwerken in Monmouthshire, welches in Rhomben-Dodekaëdern krystallisirt ist, die in Schönheit fast den wohlbekannten natürlichen Krystallen von Traversella gleichen; in manchen Schlacken sind kleine Oktaëder in der Weise an einander gewachsen, dass sie beim ersten Blick als Säulen erscheinen. Das Eisenoxydoxydul ist schwarz, sowohl in der Masse, als im Pulver und Strich; seine Krystalle haben metallischen Glanz. Es ist undurchsichtig. Das specifische Gewicht des natürlich vorkommenden Eisenoxydoxyduls schwankt zwischen 4,98 und 5,20. Es is nicht flüchtig und nur bei sehr hohen Temperaturgraden schmelzbar. Bei manchen Eisenhütten-Processen, bei welchen Luftströme mit starkem Stechen auf geschmolzenes Gusseisen geleitet werden, werden grosse Mengen kleiner hohler kugelförmiger Körper erzeugt, welche gleich einem Regen niederfallen. Sie werden stark vom Magneten angezogen. Man kann sie massenweis von der Hüttensohle oder selbst von den Kleidungsstücken, besonders der Hutkrämpe auflesen. Diese Kügelchen enthalten ausser Eisen-Oxyd und Oxydul auch noch Kieselsäure, welche sich gallertartig bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure ausscheidet. Sie sind in dem metallurgischen Laboratorium der königlichen Bergschule zu London von Smith analysirt worden und ergaben folgende Zusammensetzung:

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. 1851. 33, p. 5.

Eisenoxydul	28,91
Eisenoxyd	37,44
Kieselsäure	24,10
Thonerde mit geringen Quantitäten von Mangan, Kalk und Magnesia	9,55
	100,00
Metallisches Eisen in Proc.	48,70

Obige Menge des Eisenoxydes würde 16,85 Eisenoxydul erfordern zur Bildung von Oxydoxydul, und es bleiben daher 12,06 Eisenoxydul in Verbindung mit Kieselsäure übrig. Angenommen, der Gesammtgehalt an Eisen wäre als Oxydul vorhanden und mit Kieselsäure zu $3\,FeO,\,SiO_3$ [1]) verbunden, so würde sich ein Mangel an Kieselsäure von 2,57 ergeben. Die Thonerde rührt wohl hauptsächlich aus der Asche der Koks her, unter deren Bedeckung das Gusseisen beim Fein-Process geschmolzen wird. Da Kieselsäure das Eisenoxyd bei hoher Temperatur unter Bildung dreibasischen Eisenoxydulsilicats und Freimachen von Sauerstoff zersetzt, so könnte wohl diese Einwirkung vor sich gehen zu der Zeit, wo die Kügelchen ausgeworfen werden, und der frei gewordene Sauerstoff vielleicht in irgend einer Weise die Ursache des Auswurfs sein. Alles was früher angeführt ist bezüglich der Reduction des Oxydes gilt auch für das Oxydoxydul. Es wird zu Metall reducirt durch Kalium oder Natrium bei etwa 300° C. unter geringer Licht- und Wärmeentwickelung; während bei einer hohen Temperatur metallisches Eisen vollständig die Oxyde jener Metalle reducirt [2]). Es verbindet sich mit circa 7 Proc. Wasser zu einem Hydrate. Ein solches Hydrat ist die Verbindung, welche sich so schnell unter der Einwirkung der Luft auf dem weissen durch Kali- oder Natronlösung in Eisenoxydulsalzen hervorgebrachten Niederschlage bildet. Es ist zuerst dunkelgrün, wird dann schwarz und bei längerer Einwirkung der Luft endlich vollständig in braunes Eisenoxydhydrat umgewandelt. Man kann es auch unmittelbar darstellen, wenn man Kali, Natron oder Ammoniak zu einer im richtigen Verhältniss gemischten Lösung von Eisenoxydul- und Eisenoxydsalzen setzt. So gefällt und getrocknet erhält man es als geronnene schwarze Masse, deren Bruch glasig und deren Pulver braun ist. Es ist, wie das wasserfreie Oxydoxydul magnetisch. Erhitzt man es in einem geschlossenen Gefäss, so verliert es sein Wasser. Oxydoxydul wird auch erhalten durch Kochen von Eisenfeil-

[1]) Der Verfasser hat die Zusammensetzung der Kieselsäure als SiO_3 angenommen. Der Bearbeiter findet sich veranlasst, zu bemerken, dass das nicht seinen Ansichten entspricht und dass er besonders auch in seinen Vorlesungen stets die Formeln unter Zugrundelegung der Kieselsäure als SiO_2 entwickelt. — Da indessen die Frage selbst noch keineswegs als entschieden anzusehen ist, so wollte er durch derartige Umwandlung der Formeln die Originalität des Werkes nicht beeinträchtigen.

[2]) Gmelin, Handb. 5, S. 192.

spähnen im Ueberschuss mit Wasser und Eisenoxydhydrat, welches am besten durch Zusatz von Ammoniak zur Lösung von Eisenchlorid und sorgfältiges Auswaschen, aber nicht Trocknen des Niederschlages hergestellt wird. Das Wasser wird unter Entwickelung stinkenden Wasserstoffgases zersetzt, und zwar so lange, bis sich eine so grosse Menge Oxydul gebildet hat, wie zur Bildung von Oxydoxydul mit dem vorhandenen Oxyd nöthig ist. Das Product ist ein schwarzes pulverförmiges Oxydoxydulhydrat, aus welchem das überschüssige metallische Eisen leicht durch Levigiren (Zerreiben unter Wasser und Abschlemmen) entfernt werden kann. Erhitzt man festes Eisenchlorür mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron in einem Tiegel, so bildet sich Oxydoxydul, welches, nachdem es mit Wasser ausgesüsst ist, im Zustande eines schwarzen krystallinischen Pulvers zurückbleibt, das sich trocknen lässt, ohne sich höher zu oxydiren [1]). Bringt man Oxydoxydul, sei es im wasserhaltigen oder im wasserfreien Zustande, in ein geschlossenes Gefäss mit so viel Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, als gerade hinreicht zur Lösung des vorhandenen Oxyduls, so bleibt das Oxyd unzersetzt zurück.

Hammerschlag. Erhitzt man Eisen zur Rothgluth, wie dies z. B. beim Glühen von Blech geschieht, oder zu einer noch höheren Temperatur, wie sie beim Schmieden und Walzen des Stabeisens angewandt wird, so bekleidet sich seine Oberfläche mit einem Oxyde, welches in grosser Menge sich davon trennt, wenn man das Metall im kalten Zustande biegt oder hämmert, oder es im heissen Zustande in kaltes Wasser taucht. Dies Oxyd nennt man Eisensinter (Schmiede- oder Walzsinter), Glühspahn, Hammerschlag (iron scale, hammer slag, battiture de fer). Es ist schwarz, undurchsichtig, schwach metallisch glänzend, schmelzbar in hoher Temperatur und sehr magnetisch.

Berzelius untersuchte ein Stück Eisen, welches vierundzwanzig Stunden hindurch im Ofen gewesen war, und fand es bedeckt mit einer 3^{mm} starken Kruste, welche beim Bruche sich als aus zwei bestimmt verschiedenen Lagen bestehend darstellte. Die innere war dunkelfarbig, blasig, ohne grossen Glanz und schwach magnetisch; die äussere zeigte an ihrer Oberfläche eine schwache Schicht Oxyd, welches dort eine rothe Färbung hervorrief, war im Bruche dicht, glänzend und von eisengrauer Farbe, dabei hart, zähe und mehr magnetisch als die innere Lage. Diese beiden Lagen sind getrennt von Mosander analysirt worden und ergaben die folgende Zusammensetzung nach Procenten:

	Innere Lage	Aeussere Lage
Eisenoxydul	72,92	64,23
Eisenoxyd	27,08	35,77.

Bei einer ferneren Trennung der äusseren Lage in einen äusseren

[1]) Liebig u. Wöhler. Berzelius, Tr. 2, p. 672.

und inneren Theil fand Mosander, dass das Verhältniss des Eisenoxyds von aussen nach innen abnahm; während die ganze innere Lage durch und durch gleichartig war, und ihre Zusammensetzung der Formel: $6\,FeO, Fe_2O_3$ entsprach [1]).

Die folgenden Experimente über die Bildung von Hammerschlag sind in dem Laboratorium des Verfassers von Smith ausgeführt worden. Das Eisen, welches zu den Versuchen angewendet wurde, bestand in einem Stück eines schmiedeeisernen Stabes von 1 Zoll Quadrat im Querschnitt und $4^1/_2$ Zoll Länge, ferner in sechs Stücken flachen Bandeisens, von $4^1/_2$ Zoll Länge, $1^1/_8$ Zoll Breite und $^1/_{16}$ Zoll Dicke [2]), welche aufeinander gehäuft, aber durch der Quere nach dazwischen gelegte Stücke starken Eisendrahtes von einander getrennt gehalten wurden. Das Ganze legte man auf einen feuerfesten Ziegel und erhitzte es in der Muffel, indem man die Temperatur langsam von Kirschrothgluth bis zu heller Rothgluth steigen liess. Nach zwei und einer halben Stunde wurde eines der Stücke Bandeisen herausgenommen und nach der Abkühlung geprüft. Der gebildete Hammerschlag liess sich leicht von der Oberfläche des Eisens trennen und zeigte sich als aus drei Schichten bestehend:

1) Aeussere Schicht. — Farbe röthlich grau-schwarz; Glanz matt, an manchen Stellen schwach metallisch; spröde; sehr dünn, an einzelnen Stellen durch Blasen gehoben; nicht vom Magnet angezogen; fein gepulvert von purpurroth-brauner Farbe.

2) Mittlere Schicht. — Farbe grau-schwarz; Glanz metallisch; Bruch hell und fasrig-krystallinisch; die Fasern gingen rechtwinklig zu der Oberfläche; stark vom Magneten angezogen; Pulver schwarz; Dicke circa $^1/_{32}$ Zoll; diese Schicht bildete den Haupttheil des Hammerschlags.

3) Innere Schicht. — Sie haftete an der Oberfläche des Eisens und bildete eine dünne, schwarze, krystallinische Lage, welche mit zahlreichen sehr kleinen octaëdrischen Krystallen bedeckt war. Durch Biegen liess sie sich leicht vom Eisen trennen, wobei sich auch herausstellte, dass die Oberfläche des Eisens selbst an manchen Stellen mit solchen kleinen Krystallen bedeckt war; das Pulver war schwarz und wurde vom Magneten angezogen, indessen schwächer als das der mittleren Schicht.

Die drei Schichten wurden sorgfältig von einander getrennt und ergaben folgende procentische Zusammensetzung:

---

[1]) Berzelius, Tr. 2, p. 674.

[2]) 1 engl. Zoll verhält sich zum preussischen oder rheinländischen wie der entsprechende Fuss, d. h. wie 971 : 1000. Es konnten daher ohne grossen Irrthum für die meisten Angaben in der Uebersetzung die Zahlen des Originals beibehalten werden.

	I. Aeussere Schicht	II. Mittlere Schicht	III. Innere Schicht
Eisenoxydul . . .	1,20	59,49	73,81
Eisenoxyd	98,80	40,51	26,19
	100,00	100,00	100,00
Eisen in Proc. . .	70,09	74,64	75,74
Formel	Fe_2O_3	$3Fe_2O_3 + 10FeO$ oder $3Fe_3O_4 + 7FeO$	$Fe_2O_3 + 6FeO$ oder $Fe_3O_4 + 5FeO$.

Das Experiment wurde fortgesetzt, die Hitze der Muffel von heller Rothgluth bis zu gelblicher Weissgluth gesteigert, nach Verlauf von zwei Stunden ein zweites Stück Bandeisen herausgenommen und dessen Hammerschlag wie beim ersten geprüft. Man fand gleichfalls drei Schichten, welche bezüglich der physikalischen und äussern Charaktere den soeben beschriebenen glichen. Es wurde nur die äussere und mittlere Schicht analysirt und das folgende Resultat erhalten:

	I. Aeussere Schicht	II. Mittlere Schicht
Eisenoxydul	0,69	52,01
Eisenoxyd	98,63	47,67
	99,32	99,68
Eisen in Proc. . . .	69,58	72,39
Formel	Fe_2O_3	$2Fe_2O_3 + 5FeO$ oder $2Fe_3O_4 + 3FeO$

Man liess hierauf den Ofen abkühlen und nahm erst am folgenden Morgen die zurückbleibenden Eisenstücke aus der Muffel. Die innere Schicht Hammerschlag, welche von einem der Bandeisenstücke getrennt wurde, hatte folgende Zusammensetzung:

Eisenoxydul	53,23
Eisenoxyd	46,77
	100,00
Eisen in Proc. . . .	74,14
Formel	$2Fe_2O_3 + 5FeO$ oder $2Fe_3O_4 + 3FeO$

Der Hammerschlag an dem Quadrateisenstabe hatte ähnliche äussere Charaktere wie der vorher beschriebene an den Bandeisenstücken, und war grösstentheils aus drei Schichten zusammengesetzt, deren äussere und mittlere folgende Zusammensetzung ergaben:

	I. Aeussere Schicht	II. Mittlere Schicht
Eisenoxydul	0,32	40,94
Eisenoxyd	99,68	59,00
	100,00	100,00
Eisen in Proc.	70,02	73,18
Formel	Fe_2O_3	$2\,Fe_2O_3 + 3\,FeO$ oder $2\,Fe_3O_4 + FeO$

Sammet-Glühspahn. Der Quadrateisenstab zeigte an demjenigen Ende, welches an der Rückwand der Muffel gelegen hatte und daher der höchsten Temperatur ausgesetzt gewesen war, einen eigenthümlichen Ueberzug von Hammerschlag oder Glühspahn von etwa $^1/_{16}$ Zoll Dicke, welcher einen sammetartigen Glanz hatte, dabei warzenförmige Struktur und einen krystallinischen Bruch zeigte; seine Unterfläche war matt und liess unvollkommene Krystalle erkennen; das Pulver war von röthlich dunkelbrauner Farbe und wurde vollständig durch den Magneten angezogen.

Dieser Glühspahn löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure, nur eine Spur flockiger Kieselsäure zurücklassend, und ergab bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

Eisenoxydul	10,73
Eisenoxyd	89,27
	100,00
Eisen in Proc.	65,93
Formel	$4\,Fe_2O_3 + FeO$ oder $Fe_3O_4 + 3\,Fe_2O_3$

Ein Stück Bandeisen, welches bei einem Versuche mit Dinas-Ziegeln gebraucht worden war, fand sich beim Herausnehmen aus der Muffel vollständig oxydirt, hatte aber seine Form nicht verloren. Es war in einen schwarzen, glasigen, dichten und spröden Hammerschlag umgewandelt; die äussere Oberfläche zeigte schwachen Metallglanz, das Pulver zog der Magnet an. Seine Zusammensetzung ergab sich wie folgt:

Eisenoxydul	54,89
Eisenoxyd	37,49
Kieselsäure (indirect bestimmt)	7,62
	100,00
Eisen in Proc.	68,94

Eisensäure (*Ferric acid*), FeO_3[1]). Frémy, Denham Smith und H. Rose haben die Eisensäure untersucht und stimmen bezüglich ihrer Zusammensetzung überein. Man kennt sie nicht für sich allein. Ihre Salze sind durch eine intensiv-purpurrothe Farbe charakterisirt. Eisensaures Kali ist in Wasser sehr löslich und ertheilt demselben eine schöne violett-rothe Färbung. Durch einen Ueberschuss an Kali wird es niedergeschlagen und zwar mit schwarzer Farbe. Die Lösung dieses Salzes zersetzt sich freiwillig unter Sauerstoffentwickelung, während sich Eisenoxyd niederschlägt und Kali frei wird; bei der Erhitzung bis zum Sieden erfolgt diese Zersetzung sofort. Die Gegenwart fein vertheilter, aufgeschwemmter Materien, z. B. Eisenoxyds, beschleunigt die Zersetzung, desgleichen sauerstoffhaltiges Wasser. Eigenthümlich ist nach Frémy die Eigenschaft von unterchlorigsauren Salzen, das eisensaure Kali beständiger zu machen, und zwar dermaassen, dass sich eine Lösung dieses Salzes, wenn sie mit einem unterchlorigsauren Alkali gemischt ist, nur sehr langsam zersetzt. Chlor im Ueberschuss zersetzt eisensaures Kali, ebenso Ammoniak, welches Stickstoff entwickelt und Eisenoxyd niederschlägt. Alle starken Säuren zersetzen es und zerlegen die Eisensäure sofort in Sauerstoff und Eisenoxyd. Wenn man Salzsäure zu eisensaurem Kali setzt, so wird Chlor und Eisenoxyd gebildet. Organische Stoffe zersetzen das Salz, so dass eine Lösung des letzteren nicht durch Papier filtrirt werden kann.

Die Darstellung von eisensaurem Kali geschieht auf folgende Weise: Ein hessischer Tiegel, welcher 5 Grm. reine Eisenfeilspähne enthält, wird rothglühend gemacht und hierauf werden 10 Grm. gepulverten (vorher geschmolzenen) Salpeters eingetragen; sofort beginnt eine lebhafte Reaction; und da durch Verpuffung ein Theil der Masse umhergeschleudert wird, ist Vorsicht nöthig. Man bedeckt den Tiegel und lässt ihn abkühlen. Es wird so eine violett-rothe Masse gewonnen, welche einen grossen, leicht zu trennenden Gehalt an eisensaurem Kali besitzt. Diese Methode wird von Frémy empfohlen, welcher auf die Nothwendigkeit hinweist, genau den von ihm vorgeschriebenen Angaben zu folgen. Denham Smith[2]) empfiehlt den folgenden Weg, welchen er stets mit Erfolg eingeschlagen haben will: „Man wasche das käufliche *Ferri sesquioxidum*[3]) mit kochendem Wasser, bis es frei von schwefelsaurem Natron ist, trockne und glühe es bei einer schwachen Rothgluth; dies giebt ein sehr reines Eisenoxyd in einem Zustande feinster Vertheilung. Ein Theil davon werde mit vier Theilen getrockneten auf's Feinste gepulverten Salpeters innig gemischt, die Mischung in einen Tiegel von doppeltem Fassungsraum gebracht, letzterer

---

[1]) Recherches sur les Acides métalliques. Par M. Ed. Frémy. Ann. de Chim. et de Phys. 1844. 12, p. 364, eine Arbeit, die im Folgenden vielfach, zum Theil wörtlich, benutzt ist.

[2]) Phil. Mag. 1843. 23, p. 219.

[3]) Wohl das frühere Ferrum oxydatum rubrum unserer Officinen.

mit gutschliessendem Deckel versehen, verschmiert bis auf ein paar kleine Oeffnungen zum Entweichen der Gase und dann bei voller Rothgluth etwa eine Stunde geglüht, wenn man sechs bis acht Unzen darstellen will. Was die Zeitdauer des Glühens betrifft, so hängt diese von der Quantität ab, die man zu erzeugen beabsichtigt; die Höhe der Temperatur aber darf niemals über helle Rothgluth steigen. Das Präparat, falls seine Darstellung gelungen, erscheint als dunkelröthlichbraune poröse Masse, die schnell an der Luft zerfliesst, so dass es zweckmässig ist, dieselbe noch im warmen Zustande zu pulvern und sofort in wohl zu verschliessende Flaschen zu füllen, um es für längere Zeit zum Gebrauche aufbewahren zu können."

Zur Lösung wird eiskaltes Wasser empfohlen. Eisensaures Kali, welches durch Reaction von Salpeter auf Eisen dargestellt wird, ist nach Frémy niemals frei von Kaliumhyperoxyd, welches sofort bei der Behandlung mit Wasser die Masse zersetzt. Eisensaures Kali wird auch gebildet durch lange andauernde Erhitzung einer Mischung von Kali und Eisenoxyd in einem Luft- oder besser Sauerstoffstrom, ferner durch Erhitzen einer Mischung von Kaliumhyperoxyd und Eisenoxyd in einem Eisentiegel zur Rothgluth, oder durch Glühen einer Mischung von Eisenoxyd, Salpeter und Kali gleichfalls in einem Eisentiegel. Man kann es aber auch auf nassem Wege bereiten, indem man Chlorgas nicht zu schnell durch eine starke Kalilösung strömen lässt, in welcher Eisenoxydhydrat aufgeschwemmt ist. Man fügt zweckmässiger Weise von Zeit zu Zeit Kalistückchen hinzu, da sich das eisensaure Salz nur in sehr alkalischen Lösungen bildet. Die Flüssigkeit wird warm und es entwickelt sich eine beträchtliche Menge Sauerstoffgas. — Eisensaures Kali ist endlich auch von Poggendorf in mikroskopischen Krystallen auf galvanischem Wege dargestellt worden, und zwar auf einer Gusseisenplatte, welche in eine Lösung von einem Theil Kali und vier Theilen Wasser eingetaucht wird und den positiven Pol einer aus sechs Elementen bestehenden Grove'schen Batterie bildet, deren negativer Pol in einer Platinplatte besteht. Das Platin befindet sich in einem porösen Cylinder, welcher mit Kalilösung gefüllt ist und welcher von der zuerst erwähnten Lösung umgeben wird. Auf diese Weise kann man auch eisensaures Natron leicht herstellen, was nicht auf trockenem Wege gelingt; dies wird nicht durch Ueberschuss an Natron niedergeschlagen. Seine Lösung ist roth und gleicht fast genau der des eisensauren Kalis. Eisensauren Baryt schlägt man durch Zusatz von salpetersaurem Baryt oder Chlorbarium aus einer Lösung von eisensaurem Kali nieder. Er hat eine schön-purpurrothe Farbe, ist unlöslich in Wasser und weit beständiger als die löslichen eisensauren Salze. Man kann ihn einige Zeit lang in Wasser kochen, ohne dass er sich zersetzt. Organische Substanzen wirken nur wenig auf ihn ein, so dass er selbst auf einem Papierfilter ausgewaschen werden kann. Starke Säuren zerstören ihn, indem sie unter Bildung von Eisen- und Barytsalz Sauerstoff frei machen. Verdünnte Essigsäure löst ihn zu einer schön-rothen Flüssigkeit, deren Farbe bei Erhitzung

verschwindet, indem sich essigsaures Eisenoxyd bildet und Sauerstoff frei wird.

Eisensaures Kali giebt keinen Niederschlag mit Strontian, Kalk oder Magnesia-Salzen. Es wird durch Salze mit metallischer Basis zersetzt, wenn dieselben einer höheren Oxydation fähig sind, z. B. Mangan, Nickel, wobei die sauerstoffreicheren Oxyde dieser Metalle niederfallen. Denham Smith erhielt smaragdgrüne Lösungen von Kali- und Natronsalzen, in welchen er das Eisen auf einer niedrigeren Oxydationsstufe als in der Eisensäure stehend, annahm. Ein geringeres Verhältniss (etwa die Hälfte) von salpetersaurem Kali erschien günstig für die Darstellung der grünen Salze, welche weit beständiger waren, als die entsprechenden eisensauren, und unzersetzt blieben, wenn die letzteren bereits durch Kochen zerstört waren.

Frémy erkannte zuerst deutlich die Zusammensetzung der Eisensäure, obgleich es schon lange vorher bekannt war, dass das Product der Einwirkung von Salpeter auf Eisen bei Rothgluth dem Wasser eine tiefrothe Farbe ertheilte. Stahl soll diese Thatsache zuerst bemerkt haben [1]). In der ausgezeichneten Uebersetzung des guten alten deutschen Werks über Chemie von Neumann durch Dr. Lewis findet sich folgende Note des Uebersetzers:

„Eisen mit Salpeter: Ein Theil des Eisens wird auf diese Weise in Wasser löslich gemacht, zugleich mit dem alkalischen Salz. Wenn man eine Mischung von gleichen Theilen von Eisenfeilspähnen und Salpeter in einen stark erhitzten Tiegel bringt und nach erfolgter Detonation in Wasser wirft, wird die Lösung violet bis purpur-blau gefärbt. Diese Lösung ist indessen nicht beständig. Obgleich sie zuerst durch ein Filtrum geht ohne Ausscheidung von Eisen, so fällt doch das Metall nach Verlauf von wenigen Stunden zu Boden als ziegelrothes Pulver. Es ist recht merkwürdig, dass flüchtige Alkalien das Eisen aus dieser Lösung fixer Alkalien sofort niederschlagen [2])."

Eisen und Wasser.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Wasser, falls die Luft ausgeschlossen ist, nicht auf Eisen, selbst nicht auf äusserst fein vertheiltes; indessen zersetzt das pulverförmige Metall das Wasser schon bei einer Temperatur weit unter 100° C. Hierauf bezügliche Experimente sind im Laboratorium des Verfassers von Dick angestellt worden. Man fand, dass bei Anwendung von Eisen, welches aus Oxyd mittelst

[1]) Gmelin, Handb. 5, S. 265.

[2]) The Chemical Works of Caspar Neumann, M. D., Professor of Chemistry at Berlin, F. R. S., etc. Abridged and methodized, with large additions, containing the latest discoveries and improvements made in Chemistry and the arts depending thereon. By William Lewis, M B., F. R. S. London 1749, 4to. p. 73.

Wasserstoffgases bei niedriger Temperatur reducirt worden war, die Zersetzung bei 55°C. beginnt. Wasserstoff entwickelt sich und Eisenoxydoxydul wird gebildet. Ebenso reducirtes Eisen, von dem man sich die Gewissheit verschafft hatte, dass es vollständig frei von Oxyd sei, wurde in Wasser gekocht und das erhaltene Product mit einer vollständig neutralen Lösung von Kupferchlorid (Cu Cl) und Chlornatrium geschüttelt. Etwas Eisen, welches der Oxydation entgangen war, löste sich und eine schwarze Substanz blieb zurück, welche vom Magneten angezogen wurde und sich ohne Aufbrausen in Chlorwasserstoffsäure löste zu Eisen-Chlorür und Chlorid. Die oben erwähnte Lösung kann zweckmässiger Weise angewendet werden, um zu entscheiden, ob die Reduction des Eisenoxyds durch Wasserstoff eine vollständige gewesen ist; denn das Reductionsproduct löst sich nur dann leicht und vollständig, wenn es frei von Oxyd ist, welches durch die Flüssigkeit nicht gelöst wird. Gleichfalls durch Wasserstoff reducirtes Eisen zersetzte auch Wasser unter Anwendung von Hitze, wenn Kali und Ammoniak zugegen war.

Um zu beweisen, dass Wasser bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung auf Eisen ausübt, falls Luft ausgeschlossen bleibt, wurde von Dick folgender Versuch angestellt: Ein Strom reinen Wasserstoffgases wurde durch eine an beiden Enden ausgezogene Glasröhre strömen gelassen, in welcher ein reiner blanker Eisenstreifen sich mit etwas vorher gekochtem destillirtem Wasser befand. Die Röhre wurde hierauf hermetisch geschlossen und zwar zuerst an dem vom Gasgenerator entferntesten Ende. Das ward im April ausgeführt, und nicht die geringste Spur von Rost hat sich bis zum darauf folgenden October gezeigt, ja selbst nicht ein oder zwei Jahre später. Wenn aber Eisen der vereinigten Wirkung von Luft und Feuchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt wird, tritt Oxydation oder Rosten ein; indessen, wie es scheint, nicht eher als ein wirklicher Niederschlag flüssigen Wassers auf der Oberfläche des Metalls stattgefunden hat. Im Museum für praktische Geologie zu London (Jermyn Street) befinden sich zahlreiche Eisenproben, welche dem Publicum in Glaskästen seit zwölf Jahren zur Ansicht ausgestellt werden, deren Bruchflächen aber, obwohl die Kästen häufig geöffnet wurden, noch ebenso frisch sind wie im Anfang [1]). Das Museum ist mit Wasser geheizt, wodurch die Condensation der Feuchtigkeit auf diesen Gegenständen wirksam verhindert wird. Es scheint der im Wasser gelöste freie Sauerstoff den Beginn des Rostens zu bedingen; hat dies aber erst einmal begonnen, so schreitet es in feuchter Luft fort, ohne dass ein weiterer Niederschlag von Wasser Bedingung wäre. Die Gegenwart verschiedener fremder

[1]) Der Bearbeiter hat ähnliche Erfahrungen bei der Londoner Industrie-Ausstellung 1862 gemacht. Trotzdem die Eisenbrüche der Zollvereins-Abtheilung unbedeckt in der feuchten Atmosphäre lagen, rosteten hauptsächlich nur diejenigen Stücke, welche durch unvorsichtiges Sprengen genetzt wurden, oder auf welchen direct Decktücher in der Nacht auflagen, welche wohl Feuchtigkeit ansaugten und condensirten. Gegen das Rosten solcher Stücke half übrigens weder Collodium noch Firniss.

Stoffe, selbst in geringen Mengen, z. B. Schwefelwasserstoff, Chlor, Chlorwasserstoff- und Essigsäure befördert das Rosten in feuchter Luft, selbst wenn kein flüssiges Wasser in Berührung mit der Oberfläche des Metalls kommt, wogegen Kohlensäure in geringer Menge und Ammoniak keinen Einfluss in dieser Beziehung haben sollen [1]). Man behauptet, dass Eisenrost, welcher aus Eisenoxydhydrat besteht, stets Ammoniak enthalte, und erklärt dies aus der Zersetzung des Wassers in Folge des Contacts von Oxyd und metallischem Eisen, indem sich der Sauerstoff mit letzterem verbinde, der Wasserstoff dagegen, wenigstens theilweise, sich im Entstehen mit dem Stickstoff der Luft vereinige. Aber wenn Eisenoxydhydrat irgend eine besondere Kraft besässe Ammoniak zurückzuhalten, oder, wie Berzelius meint, sich mit demselben zu verbinden, so müsste doch wenigstens, um die Bildung dieses Alkalis in der angegebenen Art zu erklären, erst gezeigt werden, dass Eisenrost das Ammoniak nicht aus der Luft absorbirt hat, welche ja stets davon enthält. Wenn man Eisen bis zu einiger Tiefe in Wasser eintaucht, dessen Oberfläche der Luft ausgesetzt ist, so bildet sich schwarzes Eisenoxydoxydulhydrat; weil, nach Wöhler, der atmosphärische Sauerstoff in diesem Falle nur langsam durch das Medium des Wassers das Metall erreicht, und das ebenfalls langsam sich bildende Eisenoxydhydrat das Eisen zur Wasserzersetzung und zur Bildung von Eisenoxydul veranlasst, welches letztere sich mit dem Eisenoxyd vereinigt. Dies mag eine Erklärung genannt werden, obwohl es wenig mehr, als eine Darlegung der Thatsachen zu sein scheint. Man hat gefunden, dass wässerige Lösungen von Kali, Natron und Ammoniak Eisen vor Rost schützen, wenn sie nicht zu verdünnt sind. Payen giebt an, dass ein Volumentheil bei 22° C. mit Kalihydrat gesättigten Wassers genüge, um jene schützende Eigenschaft auf 2000 Volumentheile Wasser zu übertragen, und ebenso 1 Volumentheil einer mit kohlensaurem Natron gesättigten Lösung für 54 Volumentheile Wasser ausreiche. Aber das Kali verliert seine schützende Kraft, wenn es in Bicarbonat umgewandelt wird. Nach Hall soll Wasser, welches nicht mehr als $^1/_5$ seines Volumens an Kalkwasser enthält, Eisen vor Rost schützen [2]). Man giebt an, dass bei Abwesenheit atmosphärischer Luft, in Wasser gelöste Kohlensäure Eisen unter Wasserstoffentwickelung auflöst. Kohlensaures Eisenoxydul bildet sich und bleibt in Lösung bei Ueberschuss von Kohlensäure; wenn aber letzterer entfernt wird, so fällt es nieder und verwandelt sich bei Zutritt der Luft allmälig in Eisenoxydhydrat [3]).

C. von Hauer fand, dass wenn man einen Strom Kohlensäure mehrere Stunden lang unter gewöhnlichem Luftdruck durch Wasser leitet in welchem sich fein vertheiltes Eisen, wie man es durch Erhitzen von oxalsaurem Eisenoxydul zur Rothgluth oder durch Reduction von Eisenoxyd mittelst Wasserstoff erhält, aufgeschwemmt befindet, eine Lösung

---

[1]) Bonsdorff, Répertoire de Chimie, 4, p. 171. Aus den Annal. d. Chemie
[2]) Gmelin, Handb. 5, S. 185.
[3]) Golfier-Besseyre, L. u. K. Jahresber. 1851, S. 358.

mit 0,091 Proc. kohlensauren Eisenoxyduls erhalten wird. Es scheint, dass dieser Reaction die Gegenwart kohlensaurer Alkalien entgegenwirkt [1]).

Zink, in Berührung mit Eisen, verzögert das Rosten, Zinn dagegen befördert es. Der verstorbene Richard Phillips hat dem Verfasser mitgetheilt, dass er genau vergleichende Versuche in dieser Beziehung angestellt habe, welche diese Behauptung bestätigen, indem er der vereinigten Einwirkung von Luft und Wasser Eisenbleche aussetzte, welche, die einen mit Zink, die anderen mit Zinn überzogen und zum Theil von diesen Ueberzügen durch Herunterkratzen befreit waren.

In der gewöhnlichen Praxis reibt man die Oberfläche eines Eisenstückes, welches man blank erhalten will, mit Oel oder fettigen Substanzen ein, oder wendet Ueberzüge von Firniss an. Vor vielen Jahren machte der Verfasser mit einem Fabrikanten von Hartwalzen in dieser Beziehung Versuche. Der Fabrikant hatte nämlich hoch polirte Walzen zu exportiren und es begegnete ihm zuweilen, dass dieselben zurückgesendet wurden, weil sie am Bestimmungsorte in rostigem Zustande anlangten, obwohl er sie vorsichtig zuerst mit Fett eingeschmiert und dann in Matten eingepackt hatte. Die Versuche ergaben als das beste Mittel gegen das Rosten einen Anstrich von gewöhnlichem Harz, welches mit etwas Gallipoli-Oel und Terpentinspiritus zusammengeschmolzen war. Die Verhältnisse werden so gewählt, dass man einen Ueberzug erhält, der fest anhängt, nicht abspringt und doch leicht durch vorsichtiges Schaben entfernt werden kann. Die Mischung bewies sich als sehr wirksam gegen Rost bei weiten Seetransporten.

Bei Rothgluth oder höheren Temperaturen wird Wasser durch Eisen sehr heftig zersetzt, indem sich Wasserstoff entwickelt und Eisenoxydoxydul (Fe_3O_4) in kleinen octaedrischen Krystallen bildet. Unter günstigen Umständen können auf diese Weise ausgezeichnet schöne Krystalle erhalten werden. Je höher die Temperatur ist, um so besser fallen die Krystalle aus, vorausgesetzt dass der Dampfstrom gleichmässig und nicht zu heftig ist.

Eisen und Schwefel.

Eisen hat eine grosse Verwandtschaft zum Schwefel. Die beiden Elemente verbinden sich bei Rothgluth und zwar mit lebhafter Feuererscheinung. Ein sehr schönes, übrigens oft angestelltes Experiment besteht darin, dass man einen Eisenstab in einem Schmiedefeuer erhitzt, bis er mit Funkensprühen zu verbrennen anfängt, und ihn dann mit einer Schwefelstange berührt, worauf ein äusserst lebhaftes Glühen eintritt und Tropfen der Schwefelverbindung sofort herabschmelzen. Es giebt mehrere

[1]) L. u. K. Jahresber. 1860. S. 189.

chemische Verbindungen von Schwefel und Eisen. Die folgenden Experimente sind in dem Laboratorium des Verfassers mit Rücksicht auf die directe Bildung von Schwefeleisen auf dem nassen Wege angestellt worden. Es ist hierbei zu bemerken, dass die Mischungen in Glasröhren hermetisch verschlossen und erst nach geraumer Zeit analysirt wurden.

Eisenfeilspähne, welche in eine Lösung von Mehrfach-Schwefel-Kalium gebracht worden waren, wurden mit Wasser ausgewaschen und in Chlorsäure vollständig aufgelöst, ohne dass sich mehr als eine Spur von Schwefelwasserstoffgas entwickelte.

Ein Streifen reinen Eisenblechs wurde in eine Lösung von Mehrfach-Schwefel-Kalium (am 11. Februar 1853) geworfen und die Mündung der Flasche mit einer Gummiplatte luftdicht verschlossen. Im Januar 1863 wurde die Flasche geöffnet und man fand folgende Veränderungen: Blassgelbe, halb durchscheinende Schwefelkrystalle hatten sich am Boden der Lösung abgesetzt. Das Eisen zeigte einen Ueberzug von einer äusserlich schwarzen, matten, warzigen Substanz; als man es bog, fand sich, dass es fast durch und durch, bis auf einen dünnen Streifen im Innern zerfressen und in eine dichte, schwach metallisch glänzende, bronzefarbige, vom Magneten nicht angezogene Schwefelverbindung umgewandelt war. Die äussere schwarze Haut wurde sorgsam entfernt, die Schwefelverbindung schnell mit Wasser abgewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und dann analysirt (von Smith). Ihr Pulver war schwarz, änderte aber nach und nach seine Farbe zu Braun um, wenn es in einem geschlossenen Glasrohre aufbewahrt wurde. Kaltes Wasser äusserte nur geringen Einfluss darauf, heisses Wasser aber zog schnell Schwefel-Alkali aus. Sie wurde von Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und Ausscheidung einer geringen Menge Schwefel zersetzt. Getrocknet bei etwa 110° C., verlor sie 5,00 Proc. Wasser, ohne dass sich das Pulver zu ändern schien. Die Verbindung enthielt:

			Berechnet: Nach dem Trocknen bei 110° C.
	I.	II.	
Eisen	52,68	52,60	55,41
Schwefel . . .	29,90	—	31,48.

Vorausgesetzt, das Eisen und der Schwefel wären in der Verbindung eines Eisensulfurets oder als Einfach-Schwefeleisen (FeS) vorhanden, so würden 55,41 Eisen 31,64 Schwefel erfordern. Man fand auch die Gegenwart von Kalium. Wegen der geringen Menge der gesammelten Substanz aber konnten keine weiteren Versuche angestellt werden, und da sich durch Kochen von gepulvertem und geschmolzenem Schwefeleisen in einer Lösung von Kali Schwefelkalium bildet, so ist es fraglich, in welcher Form das Kalium hier existirte.

Ein blanker Eisenstreifen war ferner in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron (NaO, S_2O_2) gelegt und ganz schwarz geworden. Chlorwasserstoffsäure löste den schwarzen Ueberzug unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, ein Beweis, dass Schwefeleisen gebildet worden war. Dagegen hatte Eisenoxyd in der Form von Rotheisenstein, sowohl als grobes, wie als feines Pulver keine Veränderung erlitten.

Achtel-Schwefeleisen, Fe_8S. — Diese niedrige Schwefelverbindung des Eisens beschreibt Arfvedson als ein schwärzlich graues Pulver, welches gegen eine harte Substanz gerieben einen grauen metallischen Strich zeigt. Es enthält 6,67 Proc. Schwefel. Das Gas, welches sich unter der Einwirkung verdünnter Säuren daraus entwickelt, besteht aus 7 Raumtheilen Wasserstoff auf 1 Schwefelwasserstoff. Man stellt es dar, indem man Wasserstoff über basisch-schwefelsaures Eisenoxyd ($2Fe_2O_3, SO_3$) bei Rothgluth leitet; Wasser, schweflige Säure und eine bedeutende Menge Schwefelwasserstoff entweichen hierbei; ferner wird sich auch Schwefel bilden in Folge gegenseitiger Einwirkung der beiden letztgenannten Producte.

Halbschwefeleisen (Eisensubsulfuret, *Disulphide of iron*) — Fe_2S — wurde gleichfalls von Arfvedson entdeckt. Seine äusseren Charaktere gleichen vollständig denen des Achtel-Schwefeleisens, und es wird auf dieselbe Weise dargestellt, indem man nur statt des basisch-schwefelsauren Eisenoxyds wasserfreies schwefelsaures Eisenoxydul nimmt. Es wird stark vom Magneten angezogen. Es löst sich in verdünnten Säuren unter Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffgas-Entwickelung zu gleichen Raumtheilen. Sowohl diese als die vorher beschriebene Schwefelverbindung verwandeln sich bei Erhitzung zur Rothgluth in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas in eine höhere Schwefelungsstufe von der Zusammensetzung des in der Natur vorkommenden Magnetkieses.

Einfach-Schwefeleisen (Eisensulfuret, *Protosulphide of iron*), FeS. — Diese Verbindung erzeugt sich durch Erhitzen von Eisen mit Schwefel. Man kann sie im Grossen darstellen, indem man dünne Schmiedeeisen-Abfälle in Tiegeln zur Rothgluth erhitzt und von Zeit zu Zeit Schwefel hineinwirft, wobei man die Luft so viel wie möglich absperren muss. Die Abgänge, welche z. B. in Birmingham in grosser Menge von den Knopf-Fabrikanten erzeugt werden, eignen sich vorzüglich und werden auch in ausgedehntem Maassstabe zu diesem Zwecke verwendet. Es ist indessen nicht leicht, auf diese Weise ein bestimmt zusammengesetztes Einfach-Schwefeleisen darzustellen, selbst nicht bei wiederholtem Schmelzen mit Schwefel. Die entstandene Schwefelverbindung kann nämlich einen Ueberschuss an Eisen enthalten und dann, bei Einwirkung verdünnter Säuren, neben Schwefelwasserstoff freies Wasserstoffgas entwickeln. Um einen solchen Ueberschuss zu verhindern, empfiehlt man, die Temperatur, bei welcher der Process aus-

geführt wird, so zu leiten, dass sie niedriger ist, als nöthig, um das Schwefeleisen nach seiner Bildung zu schmelzen. In diesem Falle muss man Band- oder Blech-Eisen von einiger Stärke anwenden, damit, nach der Abkühlung, durch Hin- und Herbiegen das dem Metall anhängende Schwefeleisen losgelöst werden kann. Hat man im Gegentheil Ueberschuss an Schwefel, so erhält man ein Schwefeleisen, welches bei der Lösung in verdünnten Säuren einen Rückstand von Schwefel lässt [1]).

Einfach-Schwefeleisen, welches in dem Laboratorium des Verfassers von Hochstätter nach Berzelius's Vorschriften dargestellt wurde, enthielt 60,63 Proc. Eisen, d. h. 3 Proc. weniger als die richtige chemische Verbindung Fe S; das Pulver wurde schwach vom Magneten angezogen, wogegen ein von Weston in der gewöhnlichen Weise dargestelltes, 70,1 Proc. Eisen, d. h. 6,5 Proc. zu viel enthielt; das Pulver dieses letzteren wurde nicht vom Magneten angezogen. Hochstätter stellte Schwefeleisen mit 62,32 Proc. Eisen dadurch dar, dass er Schwefel auf dünnes Reifeisen, welches in einem Tiegel zur hellen Rothgluth erhitzt worden war, tropfte, das Product in demselben Gefässe erkalten liess, es hierauf pulverte, das Pulver mit Ueberschuss an Schwefel abermals schmolz und im Tiegel abkühlen liess, worauf die so erhaltene Substanz zum zweiten Male in ähnlicher Weise behandelt wurde.

Anmerk. d. Bearb. Nach Rammelsberg [2]) ist das auf gewöhnliche Weise durch Werfen von Schwefel zu glühendem Eisen gebildete Schwefeleisen eine Mengung von Eisensulfuret mit kleinen Mengen Eisen oder einer niederen Schweflungsstufe. Es wurde das erhaltene Product mit überschüssigem Schwefel im verschlossenen Tiegel einige Stunden heftig geglüht und lieferte ein Product von der Farbe des Magnetkieses, einem specifischen Gewichte von 4,790 und ergab genau die Zusammensetzung des Einfach-Schwefeleisens. Bei geringerer Erhitzung erhält man eine höhere Schweflungsstufe, nämlich: $Fe_2 S_3$.

Einfach-Schwefeleisen bleibt zurück, wenn Zweifach-Schwefeleisen ($Fe S_2$) in einem bedeckten Tiegel einer starken Rothgluth ausgesetzt wird, indem dann die Hälfte des Schwefels fortgetrieben wird.

Anmerk. d. Bearb. Dies ist nach Rammelsberg [3]) nicht richtig, sondern Schwefelkies gab nach seinen Versuchen im verschlossenen Tiegel für sich oder in Kohlensäure geglüht einen dem Magnetkies entsprechenden Rückstand, in keinem Falle Einfach-Schwefeleisen.

Man kann das Einfach-Schwefeleisen auch darstellen, wenn man das in der Natur vorkommende Zweifach-Schwefeleisen mit metallischem Eisen in den richtigen Verhältnissen erhitzt, und diese Darstellungsweise empfiehlt sich als die billigste für solches Schwefeleisen, das nur zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, behufs Fällung gewisser Metalle aus ihren Lösungen, benutzt werden soll. Hierfür wird Schwefelwasserstoffgas nämlich

---

[1]) Berzelius, Tr. 2, p. 680. — [2]) Poggend. Annal. 121, S. 341. — [3]) Poggend. Annal. 121, S. 351.

in grossen Mengen bei metallurgischen Processen gebraucht, und da die Gegenwart freien Wasserstoffs diese Wirkung nicht beeinträchtigt, so kommt es nicht darauf an, ob das zur Gasentwickelung benutzte Schwefeleisen eine ganz bestimmte chemische Zusammensetzung hat oder nicht.

Das auf trockenem Wege dargestellte Einfach-Schwefeleisen ist sehr spröde, von unebenem Bruche, grobkörnig und nicht krystallinisch, von dunkeler Bronze-Farbe, geringem metallischem Glanz und wird vom Magneten nicht angezogen. Es schmilzt bei Rothgluth und ist dann sehr flüssig, ohne aber, wie Bleiglanz, die Wandungen der Thontiegel zu zerfressen. Es ist selbst in den höchsten Hitzegraden beständig und unzersetzbar bei Ausschluss der Luft. In trockener Luft unterliegt es keiner Veränderung, aber in feuchter Luft absorbirt es Sauerstoff unter bedeutender Hitzeentwickelung und ändert sich nach und nach in schwefelsaures Eisenoxydul um. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas.

Einfach-Schwefeleisen wird als ein schwarzer, amorpher, flockiger Niederschlag aus neutralen wässerigen Lösungen von Eisenoxydulsalzen durch Schwefelammonium und Einfach-Schwefel-Kalium oder Natrium gefällt. Es löst sich nicht wieder im Ueberschuss des Fällungsmittels; unter gewissen Bedingungen indessen bildet sich eine tief grüne, durchsichtige Flüssigkeit, welche, wenn sie kurze Zeit steht, ihre grüne Farbe verliert und schwarze Flocken von Einfach-Schwefeleisen absetzt. So geht z. B., bei der Darstellung des künstlichen Ultramarins, wenn man das Product, welches zuerst durch Erhitzung von Kaolin mit Soda und Schwefel erhalten wird, auf dem Filtrum auswäscht, eine tief grüne, klare Lösung durch, welche bald nachher die braungelbe Färbung annimmt, die charakteristisch ist für eine Lösung eines Schwefelalkalis von grösserem Schwefelgehalt, als der einfachen Schwefelverbindung entspricht. Bunsen macht auf den Umstand in seiner ausgezeichneten Schrift über die pseudovulkanischen Erscheinungen auf Island besonders aufmerksam: „Niemand," sagt er, „welcher mit analytischen Forschungen Bescheid weiss, kann unbekannt sein mit der Thatsache, dass Mehrfach-Schwefel-Alkalien geringe Spuren Einfach-Schwefeleisen mit grüner Farbe auflösen und es unter besonderen Umständen wieder absetzen [1])." H. Rose hat angenommen, diese grüne Lösung enthalte ein Schwefeleisen von weit höherer Schweflungsstufe als Einfach-Schwefeleisen. Vielleicht trägt diese Lösungsfähigkeit dazu bei, eines Tages das Vorkommen von Gold im Zustande feinster Vertheilung in gewissen Arten von Schwefelkies zu erklären, welche sich wahrscheinlich aus einer Lösung abgesetzt haben; denn Schwefelgold ist bekanntlich eine starke Sulpho-Säure, welche lösliche Salze mit Schwefelalkalien bildet. Man beschreibt das niedergeschlagene Einfach-Schwefeleisen als Hydrat, aber es dürfte die Existenz eines solchen, als einer bestimmten chemischen Verbindung, noch nicht festgestellt sein. Dieselbe Art Schwefeleisen wird gebildet

[1]) Chemical Memoirs and Reports. Cavendish Society. 1848, p. 341.

durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffwasser oder wässerigen Lösungen von Mehrfach-Schwefelalkalien auf metallisches Eisen, oder durch Mischung von Eisenfeilspähnen, Schwefel und Wasser. Die alten sogenannten künstlichen Vulkane von Lemery wurden dadurch hergestellt, dass man grosse Quantitäten solcher Mischungen in geringer Tiefe unter der Oberfläche in die Erde grub. Nach Verlauf einiger Stunden soll die Masse glühend werden. Ein Gemisch von Eisenfeilspähnen und Schwefel, welches mit Wasser angefeuchtet ist, absorbirt Sauerstoff mit grosser Schnelligkeit, indem sich schwefelsaures Eisenoxydul bildet. Eine solche Mischung brauchte Scheele bei seinen Versuchen über die Zusammensetzung der Atmosphäre.

Das vorliegende Einfach-Schwefeleisen bildet sich ferner durch Berührung von organischen Substanzen, wie Blättern u. s. w. mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Es oxydirt sich schnell an der Luft unter Bildung von Eisenoxydhydrat, Wasser und etwas Schwefelsäure, während Schwefel frei wird. Die Reaction ist so energisch und mit so bedeutender Hitzeentwickelung verbunden, dass bei beträchtlicher Menge Entzündung eintreten kann. Es löst sich, wie sich leicht voraussehen lässt, weit lebhafter in verdünnten Säuren, wie das auf trockenem Wege dargestellte Schwefeleisen. Es zersetzt die Salze von Kadmium, Blei, Kupfer und Silber, indem es diese Metalle in Schwefelverbindungen umsetzt [1]).

Wenn man Einfach-Schwefeleisen mit metallischem Eisen stark erhitzt, so entstehen gut geschmolzene, offenbar homogene Producte, im Gegensatze zu dem, was man aus den Resultaten analoger Experimente mit Halb-Schwefelkupfer und metallischem Kupfer schliessen sollte. Es wurde z. B. Schwefeleisen durch Erhitzung von dünnem Eisenblech und Schwefel dargestellt; die erhaltene Verbindung wurde nicht im Geringsten vom Magneten angezogen und hatte genau das Ansehen des Einfach-Schwefeleisens, obwohl es nur 29,9 Proc. statt 36,36 Proc. Schwefel enthielt, so dass seine Zusammensetzung der Formel $Fe_2S + 2FeS$ entsprach. Die folgenden Experimente wurden in der Weise angestellt, dass man feinen, in kurze Stücke zerschnittenen Eisendraht unter Spiegelglas in einem Thontiegel mit diesem Schwefeleisen zusammenschmolz:

1. Eisendraht . . . . . 1920 Grains
   Schwefeleisen, als Pulver, 29,9 Proc.
   Schwefel enthaltend . . . . 960 „

Das Product war gut geschmolzen, mit etwas schwarzer, glasiger Schlacke am oberen Theile versehen, sehr krystallinisch und durch und durch homogen; der Gewichtsverlust betrug 80 Grains. Hätte kein Verlust stattgefunden, so würde der Schwefelgehalt 9,96 Proc. betragen haben.

2. Eisendraht . . . . . 1440 Grains
   Schwefeleisen (wie bei 1.) . . . 1440 „

[1]) Anthon. Gmelin, Handb. 5, S. 230.

Das Product war gut geschmolzen, mit schwarzer Schlacke bedeckt und ungefähr so krystallinisch wie das vorhergehende; der Gewichtsverlust betrug 100 Grains. Hätte kein Verlust stattgefunden, so würde der Schwefelgehalt 14,95 Proc. betragen haben. Nirgends zeigte sich auch nur eine Andeutung von Trennung in zwei Schichten. Hiernach scheint Schwefeleisen sich in sehr verschiedenen Verhältnissen in Eisen aufzulösen.

Einfach-Schwefeleisen und Wasserstoff bei hoher Temperatur. — Wenn Einfach-Schwefeleisen in Wasserstoff erhitzt wird, so zeigt sich keine Zersetzung.

Einfach-Schwefeleisen und Wasserdampf bei hoher Temperatur. Wird Einfach-Schwefeleisen in einem Dampfstrome zur Rothgluth erhitzt, so wird es weit heftiger zersetzt als Halb-Schwefelkupfer; Wasserstoff in grossen Mengen und Schwefelwasserstoff werden frei und eine schwarze Substanz bleibt zurück, welche zum Theil vom Magneten angezogen wird. Regnault fand, dass bei der Behandlung von 4 Grm. in einer Glasröhre während dreier Stunden nur die Hälfte Schwefel entfernt werden konnte. Der freie Wasserstoff rührt von der Zersetzung des Wassers durch das im ersten Stadium der Reaction gebildete Eisenoxydul [1]).

Einfach-Schwefeleisen und Kohlenstoff in der Hitze. — Wird Einfach-Schwefeleisen in Berührung mit Holzkohle sehr stark erhitzt, so trennt sich ein Theil Schwefel von demselben, welcher wahrscheinlich als Schwefelkohlenstoff entweicht [2]). Die folgenden Versuche bezüglich dieses Gegenstandes sind von Hochstätter im Laboratorium des Verfassers gemacht worden. Das Einfach-Schwefeleisen, welches benutzt wurde, war dasselbe wie das Seite 39 beschriebene und enthielt 60,63 Proc. Eisen, d. h. 3 Proc. weniger als FeS. 250 Grains dieses Schwefeleisens wurden unter einer Lage Holzkohlenpulver, in einem bedeckten mit Kohle gefütterten Tiegel, $2^1/_2$ Stunden lang zu starker Weissgluth erhitzt. Der erhaltene, vollkommen geschmolzene König wog 230 Grains. Er hatte einen dunkel-bronzefarbigen, krystallinischen Bruch, war magnetisch und löste sich leicht in Chlorwasserstoffsäure unter reichlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. An der Unterseite des Königs fand sich eine Kugel, welche 12 Grains wog und folgende Charaktere zeigte: Sie war hart, spröde, silberweiss im Bruch, stark magnetisch; sie löste sich zum Theil in starker, kochender Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Wasserstoff und mit Zurücklassung eines schwarzen Pulvers. Dieser Rückstand ergab nach dem Kochen mit Königswasser ein weisses Pulver, welches sich vollständig in einer kochenden Lösung von kohlensaurem

[1]) Regnault, Ann. des Mines, 3, s. 11, p. 45.
[2]) Berthier, Tr. 1, p. 488, und 2, p. 191.

Natron auflöste und also Kieselsäure war. Das Experiment wurde zweimal wiederholt und immer mit denselben Resultaten. Die Analyse der grösseren Könige und kleineren Kügelchen von jedem Experiment ergab folgende Resultate:

Nro. des Experiments.	Gewicht des Einfach-Schwefeleisens.	Gewicht des Königs sammt Kügelchen.	Gewicht des Kügelchens.	Gewichtsverlust in Procenten.	Zusammensetzung des Königs in Procenten.		Eisen im König in Procenten.
					Eisen	Schwefel	
	Grains	Grains	Grains				
1	250	230	12	8	66,04	nicht bestimmt	87,26
2	200	165	nicht gewog	17,5	66,11	desgl.	nicht bestimmt
3	160	144	desgl.	10	66,25	33,55	desgl.
					Mittel 66,13		

Viertes Experiment: Eine innige Mischung von 1500 Grains Einfach-Schwefeleisen mit einem beträchtlichen Ueberschuss Holzkohle wurde drei Stunden lang in einem mit Kohle gefütterten bedeckten Tiegel der Weissgluth ausgesetzt. Das Product bestand aus kleinen, in der Holzkohle zerstreuten Kügelchen von Schwefeleisen; dieselben wurden, da sie magnetisch waren, mittelst eines Magneten von der Holzkohle getrennt und darauf in einem Graphittiegel zu einem einzigen Könige zusammengeschmolzen. Auf der Unterseite des Königs befanden sich mehrere Kügelchen, wie bei den vorher beschriebenen Experimenten. Der König enthielt 67,09 Proc. Eisen, die Kügelchen 89,53 Proc. Eisen und ausserdem 9,41 Proc. Silicium; bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure entwickelten sie Schwefelwasserstoffgas und freien Wasserstoff.

Die Zusammensetzung des Königs kann etwa durch die Formel $Fe_2S + 6FeS$ dargestellt werden, wonach die berechnete Menge Eisen 66,66 Proc., die des Schwefels 33,34 Proc. betragen würde.

Nimmt man das Mittel vom Eisengehalt, welchen die drei ersten Experimente ergaben, so stellt sich der Verlust an Schwefel für 100 Theile des ursprünglichen Schwefeleisens auf 8,32 Proc. und für 100 Theile Schwefel auf 21,13 Proc.

Einfach-Schwefeleisen und Eisenoxyd in der Hitze. Wenn Einfach-Schwefeleisen mit Eisenoxyd in beliebigen Verhältnissen selbst bei den höchsten Temperaturgraden erhitzt wird, so scheidet sich kein metallisches Eisen aus. Berthier nahm an, dass das Oxyd zu Oxydul reducirt werde unter Bildung von schwefliger Säure und einer Schwefel-Sauerstoff-Eisen-Verbindung; aber diese Annahme hat sich als irrig bewiesen, wie sich aus folgenden Experimenten zeigen wird, die

im Laboratorium des Verfassers von Hochstätter angestellt worden sind. Es wurden künstlich hergestelltes Eisenoxyd und Einfach-Schwefel-Eisen, welches auf trocknem Wege bereitet war und einen geringen Ueberschuss an Schwefel, nämlich 3 Proc. enthielt, angewendet:

Verhältniss der Mischung	Schwefeleisen Grains	Eisenoxyd Grains
1. $FeS + 10\,Fe_2O_3$	11 . . .	200
2. $FeS + 5\,Fe_2O_3$	22 . . .	200
3. $2\,FeS + 3\,Fe_2O_3$	88 . . .	240

Das Schwefeleisen und das Eisenoxyd wurden innig gemengt und in einem bedeckten Thontiegel, welcher von einem gleichfalls bedeckten Graphittiegel umschlossen war, erhitzt; den Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln hatte man mit gebranntem und gestossenem feuerfestem Thon ausgefüllt. Die Resultate dieser Experimente waren wie folgt:

No. 1 wurde eine Stunde lang zu schwacher Rothgluth erhitzt; das Product ergab eine gesinterte, schwach zusammenhängende Masse, welche sich leicht und vollständig vom Tiegel trennen liess, ganz vom Magneten angezogen wurde und nur eine sehr geringe Menge Schwefel enthielt. Der Gewichtsverlust betrug 8 Grains. Man darf nicht vergessen, dass ein Ueberschuss von 3 Proc. Schwefel im Schwefeleisen enthalten war, welches zu diesen Versuchen angewendet wurde, so dass das Verhältniss zwischen Schwefel und Sauerstoff nicht genau dem durch die Formel ausgedrückten entsprach. Man wiederholte den Versuch mit 300 Grains Eisenoxyd, an Stelle der 200 Grains. Das Product hatte ein ähnliches Ansehen wie das soeben beschriebene, hatte aber keine Spur Schwefel zurückgehalten. Eine Analyse auf nassem Wege ergab 70,7 Proc. Eisen, d. h. nur 1,7 Proc. weniger als im reinen Eisenoxydoxydul. Es enthielt ein wenig Kieselsäure. Die folgende Formel wird die stattgefundene Reaction erklären:

$$FeS + 10\,Fe_2O_3 = 7\,Fe_3O_4 + SO_2.$$

No. 2. Dieselbe Temperatur wurde angewendet. Das Product zeigte sich als gefrittete Masse, die sich leicht vom Tiegel trennen liess und vom Magneten angezogen wurde. Eine beträchtliche Menge Schwefel war darin zurückgeblieben.

No. 3. Die Mischung wurde einer starken Rothgluth eine Stunde lang ausgesetzt. Als Product fand sich eine geschmolzene schwarze Masse von glasigem Bruche, in welche kleine Partikelchen von Schwefeleisen eingesprengt waren. Der Thontiegel war sehr angegriffen.

Einfach-Schwefeleisen und schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenoxyd in der Hitze. Das Einfach-Schwefeleisen wird bei der Erhitzung mit einem schwefelsauren Eisensalze zersetzt unter reichlicher Entwickelung von schwefliger Säure, und hat man die richtigen Ver-

hältnisse gewählt, so wird im Rückstande weder Schwefelsäure noch Schwefel gefunden. Dies Resultat wird nach Berthier z. B. erreicht, wenn man 2,4 Grm. Einfach-Schwefeleisen mit 13,2 Grm. wasserfreien schwefelsauren Eisenoxyds von der Zusammensetzung $Fe_2O_3, 2SO_3$, d. h. also im Verhältniss von 1 : 3 Aequivalenten, allmälig zur Weissgluth erhitzt.

Einfach-Schwefeleisen und Bleioxyd in der Hitze. Die genannten Stoffe verhalten sich nach Berthier[1]) wie folgt: Um 1 Gewichtstheil Einfach-Schwefeleisen zu verschlacken, sind 30 Theile Bleiglätte erforderlich. Das Eisen oxydirt sich nur auf die niedrigste Stufe.

	Verhältniss der Mischung in Grammen.			
	1.	2.	3.	4.
Einfach-Schwefeleisen . .	10	10	10	10
Bleiglätte	60	125	250	300.

1. Das Product war eine teigige, schlackige Masse, von metallischgrauer Farbe (*Gris métalloide*) und stark magnetisch; es bestand aus Schwefelverbindungen, Eisenoxydul und Bleioxyd.

2. Das Product zeigte sich als eine sehr flüssige, undurchsichtige und sehr magnetische Masse von metallisch-schwarzer Farbe und glänzendem Bruch und enthielt 36 Grm. metallischen Bleies.

3. Das Product bestand in einer dichten, glasigen, durchscheinenden Masse von schöner harzrother Farbe und enthielt 67 Grm. metallischen Bleies.

4. Das Product glich dem vorigen, war aber frei von gebundenem Schwefel und hatte 70 Grm. metallischen Bleies ausgeschieden.

Wenn, wie Berthier annahm, das Eisen nur zu Oxydul umgewandelt war, so drängt sich die Frage auf, woher kam die magnetische Eigenschaft von No. 1 und 2? Ja die schöne rothe Farbe, welche die Producte von No. 3 und 4 ausgezeichnet haben soll, scheint grade auf den Schluss zu leiten, dass das Eisen theilweise, wenn nicht ganz, in Eisenoxyd übergegangen war.

Einfach-Schwefeleisen mit kohlensaurem Kali oder Natron in der Hitze. Bei Rothgluth bildet Einfach-Schwefeleisen, gemischt mit dem einfachen oder doppelten Gewicht an kohlensaurem Kali oder Natron, ein sehr flüssiges Product, welches bei der Abkühlung zu einer krystallinischen, homogenen, schwarzen und sehr magnetischen Masse erstarrt. Zieht man diese Verbindung mit Wasser aus, so löst sich Schwefelalkali, welches etwas überschüssigen Schwefel, aber kein schwefelsaures Salz enthält; woraus folgt, dass der Sauerstoff des Alkalis, welches in ein Schwefelalkali umgewandelt worden ist, sich vollständig mit dem Eisen, aber durchaus nicht mit dem Schwefel verbindet, also ein Oxyd des

[1]) Tr. I, p. 399.

Eisens in dem Schmelzproduct existiren muss. Wird die angegebene Mischung in Berührung mit Kohlenstoff geschmolzen, so ist das Resultat ein anderes; es scheidet sich metallisches Eisen aus, welches bei einer hinreichend hohen Temperatur zu einem Metallkönige schmilzt, der sich leicht von der Schlacke befreien lässt[1]). Berthier berichtet über folgende Experimente:

1 Aeq. Einfach-Schwefeleisen = 10,80 Grm.
1 „ kohlensaures Natron = 13,32 „

wurden gemischt und in einem mit Kohle gefütterten Tiegel auf 150° (Wedgewood's Pyrometer) erhitzt. Sie ergaben einen König von weissem, krystallinischem Gusseisen, welcher sich unter dem Hammer merklich ausplatten liess, bevor er brach. Er wog 5,3 Grm., d. h. mehr als $^4/_5$ des im angewandten Schwefeleisen enthaltenen Eisens. Die Schlacke war blätterig, schwarz, von schwach metallischem Glanze, mit einem schwach bronzefarbigen Schein; sie war theilweise in das Kohlenfutter eingesickert.

Einfach-Schwefeleisen mit Holzkohle und Baryt oder Kalk in der Hitze. Einfach-Schwefeleisen wird in verhältnissmässig grosser Menge reducirt, wenn man es mit Holzkohle und Baryt oder Kalk gemischt erhitzt; aber, da die entstehende Doppel-Schwefelverbindung sehr wenig flüssig ist, so bleibt das metallische Eisen zerstreut in der Masse, und zwar in so kleinen Partikelchen, dass dieselben kaum sichtbar sind[2]).

Einfach-Schwefeleisen mit Schwefelverbindungen anderer Metalle in der Hitze. Einfach-Schwefeleisen verbindet sich auf trockenem Wege mit verschiedenen metallischen Schwefelverbindungen, welche bei höheren Temperaturgraden nicht flüchtig sind; und es sind derartige Verbindungen als Steine beim Kupferschmelzen (vgl. im ersten Bande) beschrieben worden. Einfach-Schwefeleisen verbindet sich auch auf trockenem Wege mit den Schwefl ungen der Alkalien und Erden, aber diese Verbindungen sind bis jetzt noch sehr unvollständig erforscht worden. Sie werden von Wasser zersetzt, welches die lösliche Schwefelverbindung auszieht und das Einfach-Schwefeleisen in einem fein vertheilten Zustand zurücklässt. Man kann sie leicht herstellen, indem man entweder eine Mischung der Schwefl ungen im bedeckten Tiegel erhitzt, oder Mischungen der entsprechenden schwefelsauren Salze mittelst Holzkohle reducirt.

Die beiden folgenden Experimente wurden von Berthier angestellt[3]):

1. Einfach-Schwefeleisen . . 37 und
Schwefelbarium 63

schmolzen bei 150° (Wedgewood's Pyrometer) zusammen und ergaben

[1]) Berthier, Tr. 2, p. 192. — [2]) Berthier, Tr. 2, p. 193.
[3]) Berthier, Tr. 2, p. 192.

eine dichte, homogene Masse von dunkler metallisch-grauer Farbe und ebenem oder krystallinischem Bruche.

2. Einfach-Schwefeleisen . . 51 und
Schwefelcalcium 49

wurden bei derselben Temperatur nur schwierig flüssig, schwollen auf und zeigten ein Product von metallisch-grauer Farbe mit schwachem Glanze.

Die folgenden Experimente wurden im Laboratorium des Verfassers von Smith angestellt:

Verhältniss der Mischung	Gewicht in Grains. Schwefelblei	Einfach-Schwefeleisen
1. 2 PbS + FeS	5760	1060
2. PbS + FeS	5760	2120
3. PbS + 2 FeS	5760	4240

1. Die Mischung wurde unter Holzkohle geschmolzen, mit einem Stück Holz umgerührt und langsam abkühlen gelassen. Das Product bestand aus zwei ziemlich deutlich geschiedenen Schichten, einer oberen krystallinischen von der Farbe des Bleiglanzes, und einer unteren gröber-krystallinischen von etwas dunklerer Farbe und weniger Glanz.

2. Die Mischung wurde unter Borax geschmolzen. Das Product zeigte sich als dunkle blau-graue, krystallinische Masse, welche kein Anzeichen der Trennung in verschiedene Schichten hatte. Sie war mit schwarzer Schlacke bedeckt, welche an ihrer Unterfläche mit ausgezeichnet schönen Krystallen besetzt war.

3. Das Schmelzproduct war eine dunkelgraue krystallinische Masse, welche wie die vorige durch und durch homogen erschien.

Einfach-Schwefeleisen und Kieselsäure in der Hitze. Die folgenden Experimente wurden im Laboratorium des Verfassers von Hochstätter angestellt. 600 Grains fein gepulverten Schwefeleisens, welches 62,4 Proc. Eisen enthielt, wurden im Mörser innig mit 1500 Grains feinen weissen Sandes gemengt und die Mischung zwei Stunden lang in einem bedeckten Thontiegel zur Weissgluth erhitzt. Das Product bestand in einer gesinterten Masse, welche scheinbar die ursprünglichen Materialien in unverändertem Zustande enthielt. Ein Theil dieser Masse wurde mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, bis alles Lösliche ausgezogen war, wobei sich reichlich Schwefelwasserstoff entwickelte. Die Analyse ergab, dass das gelöste Schwefeleisen 61,33 Eisen enthielt. Die zurückbleibende Kieselsäure enthielt 4,7 Proc. der gesammten im ursprünglichen Schwefeleisen vorhandenen Eisenmenge, was nach dem Schmelzen der Kieselsäure mit zweifach schwefelsaurem Kali bestimmt wurde. Es scheint sich hieraus zu ergeben, dass Kieselsäure in keinem merkbaren Grade auf Einfach-Schwefeleisen bei hoher Temperatur einwirkt.

Einfach-Schwefeleisen, Kieselsäure und Kohlenstoff in der Hitze. Die folgenden Experimente wurden wie die vorigen von

Hochstätter angestellt: 600 Grains feingepulverten Schwefeleisens von 60,63 Proc. Eisengehalt, zusammengerieben mit 600 Grains feinen weissen Sandes und 300 Grains Holzkohlenpulvers, wurden zwei Stunden lang in einem bedeckten Graphittiegel zur Weissgluth erhitzt. Das Product war eine wenig zusammenhängende Masse, in welcher grössere und kleinere metallische Körner zerstreut lagen. Dieselben wurden durch den Magneten ausgezogen, von anhängendem Sand und Holzkohle möglichst befreit und dann unter Zusatz von etwas Thonerde in einem bedeckten Tiegel geschmolzen. Man erhielt zwei Könige, welche hart und spröde waren; der Bruch war hellgrau, grob-krystallinisch, aber von geringem Glanze, was daher rührte, dass die Spaltungsflächen der Krystalle eine feinkörnige Struktur zeigten. Das feine Pulver wurde nur schwach von Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von etwas Schwefelwasserstoff angegriffen. Selbst nach langem Kochen mit Salzsäure oder Königswasser blieb ein bedeutender unlöslicher Rückstand. Bei der Analyse dieses Products wurde das feine Pulver desselben im Platintiegel geschmolzen mit einer Mischung von 1 Theil chlorsauren Kalis und 4 Theilen kohlensauren Kalis und Natrons.

Dieser Versuch und zwei andere ihm ähnliche ergaben die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate, wobei noch zu bemerken ist, dass das specifische Gewicht des bei dem letzten Experiment erhaltenen Königs 6,88 war.

Nro. des Experiments.	Gewicht des Materials in Grains			Zusammensetzung des Königs in Procenten			Verlust an 100 Theilen Schwefel.
	Einfach-Schwefeleisen.	Kieselsäure.	Holzkohle.	Eisen als Verlust gefunden	Silicium.	Schwefel.	
I.	600	600	300	80,23	18,77	1,00	97,46
II.	1500 [1])	1500	800	83,28	15,32	1,40	96,28
III.	2000 [1])	2000	1100	81,53	16,76	1,71	92,82

Aus den Resultaten dieser Analysen ist ersichtlich, dass das Einfach-Schwefeleisen fast ganz zersetzt wird, wenn es bei hoher Temperatur der vereinigten Einwirkung von Kieselsäure und Kohlenstoff unterliegt. Nehmen wir an, dass bei allen Analysen der zurückbleibende Schwefel mit Eisen verbunden ist nach der Formel $Fe_2S + 6\,FeS$ (vergl. S. 43), so kann die Zusammensetzung der Producte des ersten und dritten Experiments ungefähr durch die Formel Fe_3Si, die des Productes des zweiten Versuches dagegen durch die Formel Fe_4Si dargestellt werden. Die hiernach berechnete Zusammensetzung würde sein:

Fe 79,1 Proc., Si 20,9 Proc. und Fe 83,46 Proc., Si 16,54 Proc.

[1]) Das Schwefeleisen enthielt 62,4 Proc. Eisen.

Einfach-Schwefeleisen mit kiesel- oder borsauren Alkalien in der Hitze. Berthier giebt an, dass die kiesel- und borsauren Alkalien, welche eine gewisse Menge Säure enthalten, nicht auf Einfach-Schwefeleisen einwirken, dass dagegen eine Zersetzung eintritt, wenn sie einen Ueberschuss der Base enthalten und wenn Kohlenstoff zugegen ist. In diesem Falle zersetzt ein Theil der alkalischen Base, unter Mitwirkung der zuletzt betrachteten Reaction, einen Theil des Schwefeleisens und zwar eine, unter sonst gleichen Umständen, dem Temperaturgrade proportionale Menge. Dasselbe gilt auch hinsichtlich der basischen Kalksilikate, gleichgültig ob frei oder in Verbindung mit basischen Thonerde-Silikaten, wie dies z. B. der Fall bei den Schlacken ist, welche gewöhnlich bei Hohöfen fallen, wenn Steinkohle oder Kok als Brennmaterial gebraucht wird. Eine schon früher erwähnte häufige Art derselben hat die Zusammensetzung:

$$Al_2O_3, SiO_3 + 2\,(3\,CaO, SiO_3).$$

Chlorwasserstoffsäure zersetzt sie, stets aber unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Ja, der Verfasser beobachtete bei verschiedenen Analysen solcher Schlacken, dass der Geruch nach Schwefel sich besonders entwickelte bei der Erhitzung der Kieselsäure, welche deren Wägung vorangeht. Diese entschwefelnde Einwirkung eines basisch-kieselsauren Kalksalzes ist von hoher praktischer Wichtigkeit für den Hohofenbetrieb.

Einfach-Schwefeleisen und kiesel- oder borsaure Mangansalze in der Hitze. Nach Berthier verhalten sich die kiesel- und borsauren Mangansalze gegen Einfach-Schwefeleisen wie die entsprechenden Alkali-Salze, aber unsere Kenntniss von diesem Verhalten ist oberflächlich und gründet sich mehr auf Vermuthungen, als auf Thatsachen. Parry zu Ebbw-Vale fand, dass manganreiche Hohofenschlacken stets eine beträchtliche Menge Schwefel enthalten. So stieg z. B. bei einer Schlacke, welche beim Schmelzen von Spatheisenstein erfolgte, der Mangangehalt (als Oxydul berechnet) auf 8, der Schwefelgehalt auf 2 Proc.; während bei gleichem Brennmaterial, aber anderen manganarmen Erzen, die Schlacke weniger, das Roheisen dagegen eine verhältnissmässig grössere Menge Schwefel enthielt [1]).

Anderthalb-Schwefeleisen (Eisensesquisulfuret, *Sesquisulphide of iron*), Fe_2S_3. Die Kenntniss dieser Schwefelverbindung des Eisens verdanken wir Berzelius, nach welchem dasselbe als schwarzer Niederschlag erhalten wird, wenn man eine neutrale Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd tropfenweise zu einer Lösung von Ammonium- oder Kalium-Sulfhydrat setzt, nicht wenn man letztere in erstere schüttet, da

[1]) Das ist eine in Deutschland (z. B. im Siegerlande) längst bekannte Erscheinung. Man vergleiche übrigens über die Wirkung des Mangans auch Kerl's Metallurgie. Bd. III, S. 14 u. 52. (Anmerk. d. Bearb.)

in diesem Falle das Eisen zu Oxydul unter Ausscheidung von Schwefel reducirt werden würde. Es zersetzt sich beim Trocknen an der Luft. Auf trocknem Wege lässt sich diese Schwefelverbindung nur sehr langsam dadurch herstellen, dass man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas über Eisenoxyd leitet, welches höchstens zu 100°C. erhitzt ist. Man setzt den Process fort, bis kein Wasser mehr entweicht. Sollte die Temperatur zu hoch sein, so zersetzt das Eisen das Schwefelwasserstoffgas und es bildet sich Zweifach-Schwefeleisen. Das Anderthalb-Schwefeleisen kann auch auf demselben Wege bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt werden, wenn das wasserfreie Eisenoxyd durch sehr trockenes künstlich dargestelltes Eisenoxydhydrat ersetzt wird. Feuchtes Hydrat zersetzt sich sehr schnell und ohne merkliche Temperaturerhöhung, aber das so erhaltene Sesquisulfuret geht bei Berührung mit der Luft schleunig in eine Mischung von Eisenoxyd und Schwefel über, kann deshalb nur im Vacuum getrocknet werden. Einmal trocken, erleidet es an der Luft keine Veränderung mehr. Es ist von grauer Farbe mit einem Stich ins Gelbe, aber weder so gelb noch so glänzend wie gewöhnlicher Schwefelkies. Es wird nicht vom Magneten angezogen. Bei anfangender Rothgluth giebt es $^2/_9$ seines Schwefelgehaltes ab und geht in die Zusammensetzung des Magnetkieses über. Es löst sich theilweise in verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Zurücklassung eines unlöslichen Zweifach-Schwefeleisens, welches die Form der zu dem Versuche angewandten ursprünglichen Stücke beibehält, aber im feuchten Zustande so fein vertheilt ist, dass man beim Zerreiben zwischen den Fingern keinen Widerstand wahrnehmen kann, während es nach dem Auswaschen und Trocknen fest und zusammenhängend wird.

Anmerk. d. Bearb. Rammelsberg[1]) fand, dass sich das Eisensesquisulfuret auch auf trockenem Wege bilde, wie dies bereits weiter oben angedeutet worden ist.

1) Eisen, welches aus reinem Eisenoxyd in Wasserstoff reducirt worden war, wurde mit überschüssigem Schwefel gemengt und erhitzt, und das Product über der Gaslampe möglichst stark geglüht. Der Rückstand bestand aus

	I.	II.
Schwefel	47,35	46,71
Eisen	52,65	53,29

also nahezu Fe_2S_3, welches enthalten würde: 46,15 S und 53,85 Fe.

2) Reines Eisenoxyd, mit Ueberschuss an Schwefelblumen gemischt, wurde auf eine Temperatur unter der Glühhitze gebracht, abermals mit Schwefel behandelt und stärker erhitzt. Das Präparat enthielt schliesslich 53,76 Proc. Eisen. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure blieben 46,5

[1]) Annal. d. Phys. u. Chem. 121, S. 337 u. f. Ueber die Schwefelungsstufen des Eisens u. s. w.

Proc. unaufgelöst, und ergaben bei der Analyse eine dem Zweifach-Schwefeleisen entsprechende Zusammensetzung, während 53,5 Proc. sich auflösten, welche, wenn man das darin als Oxyd enthaltene Eisen abrechnet, der Formel $Fe_5 S_6$ entsprachen, so dass die Verbindung im Ganzen als aus

Schwefel	= 44,05	=	47,5
Eisen	= 48,65	=	52,5
Eisenoxyd	= 7,30		—
	100,00		100,0

zusammengesetzt erschien, mithin ein Sesquisulfuret Fe^2S^3 enthielt.

Das Anderthalb-Schwefeleisen ist eine Schwefel-Base; man nimmt seine Existenz im Kupferkies ($Cu_2S + Fe_2S_3$) und im Buntkupfererz ($3Cu_2S + Fe_2S_3$) an.

Zweifach-Schwefeleisen (Eisenkies, Schwefelkies, *Bisulphide of iron*, *iron-pyrites*), FeS_2. — Diese Schwefelungsstufe des Eisens kommt sehr häufig in der Natur vor und ist besonders in der jüngsten Zeit ausserordentlich werthvoll geworden als Quelle für den Schwefel bei der Darstellung der Schwefelsäure. Der Eisenkies ist dimorph; er krystallisirt im regulären und rhombischen System und wird im ersten Falle vorzüglich Schwefelkies oder Pyrit, im zweiten weisser Schwefelkies (*white iron-pyrites*), Strahlkies, Speerkies, Wasserkies oder Markasit genannt. Der Pyrit bietet zahlreiche Varietäten von vorzüglicher Schönheit und hohem mineralogischem Werthe dar; er ist von hellem Metallglanz und schön speisgelber bis goldgelber Farbe, welche wohl dazu verführt hat, ihn für Gold zu halten; sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 4,9 bis 5,1[1]). Der Markasit hat eine graulich-speisgelbe bis grünlich-graue Farbe und ein specifisches Gewicht von 4,65 bis 4,9; er ist nicht so verbreitet wie der Pyrit, findet sich als gewöhnlicher Begleiter der Steinkohle und ist, abweichend vom Pyrit, ausserordentlich geneigt zu freiwilliger Zersetzung an der Luft. Beide Varietäten kommen auch als dichte Massen und in Aggregaten verschiedenartigster Form vor: kuglig, traubig, nierenförmig, fasrig u. s. w. Beide sind spröde, sehr hart, so dass sie mit Stahl Funken geben, und unmagnetisch. Ihr chemisches Verhalten stimmt überein, so dass sie im Folgenden unter dem allgemeinen Namen „Eisenkies" betrachtet werden sollen.

Man kann Zweifach-Schwefeleisen auf folgende Weisen herstellen: Reibt man Einfach-Schwefeleisen, welches auf trockenem Wege bereitet ist, mit der Hälfte seines Gewichts an Schwefel innig zusammen, erhitzt es so, dass der überschüssige Schwefel abdestillirt und die Temperatur nicht bis zur Rothgluth steigt, so erhält man Zweifach-Schwefeleisen als schweren, tief-gelben, pulverförmigen Rückstand von metallischem Ansehen, wel-

[1]) 5,2 nach Naumann, Elemente. 1855. S. 449.

cher nicht vom Magneten angezogen und weder von Chlorwasserstoffsäure, noch von heisser verdünnter Schwefelsäure angegriffen wird. Erhitzt man Eisenoxyd, gleichgültig ob als Hydrat oder wasserfrei, in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas bei einer 100°C. übersteigenden, aber Kirschrothgluth nicht erreichenden Temperatur, so bildet sich zuerst Wasser und schweflige Säure, und da dies Gas von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, so erscheint das übergehende Wasser milchig von suspendirtem Schwefel; dann bildet sich eine niedrigere Schwefelungsstufe, welche später auf Kosten des Schwefels im Schwefelwasserstoffgas in Zweifach-Schwefeleisen übergeführt wird unter Entwickelung der äquivalenten Menge Wasserstoffgas. Der Process ist als vollendet anzusehen, wenn das Product nicht mehr an Gewicht zunimmt. Wendet man natürliche Krystalle von Magneteisenstein, Eisenglanz, Braun- oder Spatheisenstein an, so werden diese ohne ihre Form zu verändern in Zweifach-Schwefeleisen umgeändert und bilden so Pseudomorphosen [1]).

Anmerk. d. Bearb. Rammelsberg fand hiervon abweichende Resultate: Eisenoxyd in getrocknetem Schwefelwasserstoffgas, einer Temperatur zwischen 100° und der Glühhitze ausgesetzt, bildete ein Oxysulfuret, dessen Zusammensetzung etwa durch die Formel: $Fe_2O_3 + 3Fe_2S_2$ ausgedrückt wird, wogegen bei lebhafter Rothgluth zuletzt ein oxydfreies Product entstand, welches dem Magnetkies analog zusammengesetzt ist und zwischen den Verhältnissen Fe_5S_6 und Fe_6S_7 liegt [2]).

Wöhler erhielt Zweifach-Schwefeleisen in kleinen Würfeln und Oktaëdern, indem er eine innige Mischung von Eisenoxyd, Schwefel und Chlorammonium einer Temperatur aussetzte, welche wenig höher als der Sublimationspunkt des letzteren lag [3]). Der Gasdirector George Lowe hat über folgende interessante Thatsachen, bezüglich der künstlichen Bildung von Schwefelkies in Würfeln und Octaëdern, berichtet: Wenn roher Salmiak, welcher schwefelsaures Ammoniak enthält, in eisernen, innen mit Thon bekleideten Gefässen bei einer anhaltenden dunkelen Rothgluth sublimirt wird, so findet man die Krystalle auf der Auskleidung, und letztere zeigt sich imprägnirt mit Eisenchlorid [4]).

In der Natur sind zweifellos sowohl krystallisirte, wie derbe Eisenkiese häufig auf dem nassen Wege entstanden, wofür sich in jedem mineralogischen Museum zahlreiche und unwiderlegbare Beweise finden. Man findet sie oft schön krystallisirt in Thoneisenstein-Nieren des Steinkohlengebirges, wo gemäss der geologischen Beschaffenheit von keiner, auch noch so geringen feurigen Einwirkung die Rede sein kann. Aber man hat auch positive Beweise für die Bildung aus Flüssigkeiten. So fand man die Reste einer Maus, welche zufällig in eine Lösung von Eisenvi-

---

[1]) Berzelius, Tr. 2, p. 684.
[2]) Annal. d. Phys. u. Chem. 121, S. 349.
[3]) Berzelius, Jahresber. 17, S. 132.
[4]) British Association Reports, 4th meeting, 1835, p. 582.

triol gefallen war, bedeckt mit kleinen Krystallen von Schwefelkies; und Bischof berichtet von verschiedenen neuen Beweisen der Bildung unter ähnlichen Umständen [1]). Die wässerigen Lösungen von schwefelsauren Alkalien und Erden, welche ein Eisensalz enthalten, zersetzen sich bei Einwirkung einer verwesenden organischen Substanz, unter Ablagerung von Zweifach-Schwefeleisen und Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas.

Erhitzt man Eisenkies in einem geschlossenen Gefäss zur Rothgluth, so sublimirt Schwefel ab, und der Rückstand besteht nach Berzelius aus Magnetkies ($6FeS, FeS_2$); bei einer starken Rothgluth aber zersetzt er sich zu Einfach-Schwefeleisen, ein Resultat, welches gleichfalls schon bei niedrigerer Temperatur in einem Strom von Wasserstoffgas herbeigefürt wird, obgleich sich Schwefelwasserstoffgas nur in sehr geringer Menge bildet. Es scheint daher die Verflüchtigung des Schwefels leichter in anderen Gasen als in den eigenen Dämpfen stattzufinden [2]). Aus demselben Grunde befördert ein Dampfstrom die Austreibung der Kohlensäure aus Kalkstein bei der Erhitzung in geschlossenen Gefässen.

Anmerk. d. Bearb. Dass Rammelsberg [3]) hiervon abweichende Resultate, d. h. niemals Einfach-Schwefeleisen, sondern stets nur magnetkiesähnliche Verbindungen erhielt, wenn Schwefelkies im verschlossenen Tiegel für sich oder in einem Porzellantiegel oder in einer Gasröhre in einer Kohlensäureatmosphäre geglüht wurde, ist bereits oben angeführt worden.

Eisenkies wird zu Einfach-Schwefeleisen reducirt, wenn er mit Kohlenstoff vermischt zur Rothgluth erhitzt wird, wobei sich Schwefelkohlenstoff entwickelt. Er löst sich in Salpetersäure und Königswasser und in heisser Schwefelsäure unter Ausscheidung von Schwefel, aber wird nicht von Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure angegriffen.

Zweifach-Schwefeleisen mit Bleioxyd in der Hitze. — Die folgenden Resultate sind von Berthier erhalten [4]). Natürlicher Schwefelkies und Bleiglätte wurden dazu angewendet.

	Verhältniss der Mischung in Gramm.					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Schwefelkies . . .	10	10	10	10	10	10
Glätte	60	125	200	300	400	500

Diese Mischungen schmolzen sehr leicht unter Entwickelung von schwefliger Säure.

1) Das Product war ein metallischer König, frei von Schlacke, welcher aus zwei Theilen bestand, einem unteren, grösseren, von dem man annahm, dass er Unterschwefelblei sei, und einem oberen, welcher dem An-

---

[1]) Lehrb. d. Chem. u. Phys. Geologie, 1, S. 917 u. f. — [2]) H. Rose, Pogg. Annal. 5, S. 533. — [3]) Annal. d. Phys. u. Chem. 121, S. 351. — [4]) Tr. 1, p. 399.

sehen nach dichtem Bleiglanz glich, aber magnetisch war, im Wesentlichen aus Schwefelungen des Eisens und Bleies bestand und wahrscheinlich auch geringe Mengen dieser Metalle im oxydirten Zustande enthielt.

2) und 3) Die Producte waren glasige, undurchsichtige, schwarze Massen, welche die Tiegel braun färbten, und hartes metallisches Blei (*plomb aigre*), körnig im Bruche, dunkelgrau von Farbe; in Nr. 2 wog das Blei 35 Grm., in No. 3 40 Grm.; in beiden Fällen war dasselbe mit einer kleinen Menge Schlacke imprägnirt und enthielt 0,8 bis 1,0 Proc. Schwefel mit etwas Eisen.

4), 5) und 6) Die Producte waren glasige, durchscheinende Massen von schöner rother Farbe und Bleikönige, welche beziehungsweise 45,4, 54,8 und 86 Grm. wogen.

Ein grösseres Verhältniss an Bleiglätte gab nicht mehr als 86 Grm. Blei, so dass also die Entschwefelung vollständig stattfindet, wenn Schwefelkies mit dem fünfzigfachen Gewicht Glätte verschlackt wird.

Magnetkies (*Magnetic pyrites*), $6\,FeS, FeS_2$, oder $5\,FeS, Fe_2S_3$ [1]). — Er wird schwach vom Magneten angezogen und ist oft selbst attractorisch, woher der Name rührt. Er krystallisirt im hexagonalen System, ist spröde, hat metallischen Glanz und eine bronzeähnliche Farbe. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 4,6 [2]) und 4,7. Löst man ihn in Säuren, so hinterlässt er einen Rückstand an Schwefel. Er schmilzt leicht. Magnetkies kommt ziemlich häufig in der Natur vor, obschon selten krystallisirt, und enthält öfters Nickel. Nach Berzelius stimmt mit ihm das Product überein, welches gewöhnlich auf trockenem Wege erzeugt wird. So kann man ihn darstellen durch Erhitzen einer innigen Mischung von Eisenoxyd oder Hammerschlag mit Schwefel bei Abschluss der Luft, so lange als schweflige Säure entweicht, oder indem man Eisen bis zum Funkensprühen erhitzt und es mit einem Schwefelstab berührt, wobei die geschmolzene Schwefelverbindung heruntertropft und sich leicht sammeln lässt.

Sauerstoff-Schwefel-Verbindung des Eisens (*Oxysulphide of iron*). — Berzelius sagt, dass wenn eine Mischung von Eisenoxyd und Schwefel in einer Glasretorte geschmolzen werde bei einer Temperatur, welche Rothgluth nicht erreicht, indessen genügt, um den überschüssigen Schwefel fortzutreiben, sich schweflige Säure entwickele und ein dunkles nussbraunes Pulver zurückbleibe. Dies Pulver wird stark vom Magneten angezogen, entzündet sich, wenn es erhitzt wird, und brennt wie Zunder; es löst sich langsam in Säuren und erzeugt ein Eisenoxydulsalz ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Dieselbe Ver-

---

[1]) Man vergl. Rammelsberg, Ueber die Zusammensetzung des Magnetkieses. Annal. d. Phys. u. Chem. 121, S. 352. Anm. d. (Bearb.)

[2]) 4,4 nach Naumann, Elemente. S. 447.

bindung bildet sich durch Erhitzung von grob gepulvertem Eisenkies (FeS^2) in unvollkommen geschlossenen Gefässen, so dass der Schwefel entweichen kann; die geglühte Masse verbindet sich beim Abkühlen mit Sauerstoff und behält nur sehr geringe Löslichkeit in Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas [1]).

Anmerk. d. Bearb. Berzelius scheint nach Rammelsberg die beim Erhitzen von Eisenoxyd in Schwefelwasserstoff sich bei niedrigen Temperaturen bildenden Oxysulfurete übersehen zu haben, obwohl an deren Existenz nicht zu zweifeln ist, weil das Product nicht ein Gemenge sein kann, auch keine Partikelchen rothen Eisenoxyds wahrnehmen lässt. Rammelsberg glaubt, dass sich zuerst $Fe_2O_3 + Fe_2S_3$, dann $Fe_2O_3 + 2\,Fe_2S_3$ bilden werde, ehe das von ihm analysirte $Fe_2O_3 + 3\,Fe_2S_3$ und noch sauerstoffärmere Producte entständen [2]).

Schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol, *Sulphate of protoxide of iron, copperas, green vitriol*), FeO, SO_3. — Dies in grossen Mengen fabricirte Salz hat in vielen Beziehungen grosses Interesse für den Metallurgen. Es krystallisirt mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen. Das gewöhnliche, in blassgrünen, durchscheinenden Krystallen des monoklinoëdrischen Systems vorkommende Salz hat die Zusammensetzung: $FeO, SO_3 + 7\,HO$. Bei mässiger Hitze schmilzt es in seinem Krystallwasser; bei einer Temperatur über 280°C. verliert es 6 Aeq. Wasser; bei noch höherer Temperatur wird es wasserfrei und bildet bei Ausschluss der Luft ein weisses Pulver, welches sich nur langsam in Wasser löst. Bei heftigerer Erhitzung wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure und Erzeugung eines schwefelsauren Eisenoxyds zersetzt, wie aus folgender Formel ersichtlich ist:

$$2\,(FeO, SO_3) = Fe_2O_3, SO_3 + SO_2.$$

Bei noch höherer Temperatur wird die gesammte Schwefelsäure aus der Verbindung ausgetrieben, theils als wasserfreie Säure, theils in schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt, und es bleibt nur Eisenoxyd zurück. Bevor dieses letzte Resultat erreicht wird, soll sich ein basischeres schwefelsaures Eisenoxyd bilden. Die bekannte Nordhäuser oder rauchende Schwefelsäure wird auf diese Weise bereitet, indem das Salz in irdenen Retorten erhitzt wird, nachdem ihm vorher etwa 40 Proc. seines Krystallwassers genommen waren. Der Rauch, welchen das Product ausstösst, rührt von der darin enthaltenen wasserfreien Schwefelsäure. Die Säure wird in Vorlagen aus Steingut, welche Wasser enthalten, gesammelt. In Böhmen gleicht der Destillationsapparat ganz den alten Galeerenöfen zur Destillation des Zinnobers [3]). Die Herstellung der Schwefelsäure durch diesen Process ist auf verschiedenen Werken in Europa schon seit sehr langer Zeit in Ausübung. — Erhitzt man Eisenvitriol mässig unter freiem Zu-

[1]) Tr. 2, p. 689. — [2]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. 121, S. 347. — [3]) Vergl. Mémoire sur les fabriques d'acide sulfurique de Bohême. Par. M. L. Ville. Ann. d. Mines, 4. sér. 1847, 12. p. 569.

tritt der Luft und bei zeitweiligem Umrühren, so wird er in $Fe_2O_3, 2SO_3$ umgewandelt. Wenn man dagegen eine Mischung trockenen Vitriols und Holzkohle mässig in einer Retorte erhitzt, so gehen schweflige Säure und Kohlensäure fort im Verhältniss von 78 zu 22 Volumentheilen, während der Rückstand aus schwefelfreiem Eisenoxyd besteht [1]). Eisenvitriol löst sich in 1,64 Gewichtstheilen Wasser bei 10° C. — in 1,43 bei 15° — in 0,87 bei 24° — in 0,66 bei 33° — in 0,44 bei 46° — in 0,38 bei 60° — in 0,37 bei 84° — in 0,27 bei 90° — in 0,3 bei 100° [2]). Die wässerige Lösung ist blassgrün und röthet Lackmuspapier; Schwefelsäure schlägt daraus ein Salz nieder als weisses Pulver, von der Formel $FeO, SO_3 + HO$. Wenn eine wässerige Lösung dieses oder eines anderen Eisenoxydulsalzes in einem verschlossenen Gefässe mit Zink oder Kadmium zusammengebracht wird, so reducirt sich langsam metallisches Eisen [3]). Bei einem Versuche in dem Laboratorium des Verfassers, bei welchem neutrales schwefelsaures Eisenoxydul angewendet wurde, erschien das reducirte Eisen auf der Oberfläche eines Zinkstreifens in der Gestalt von kleinen runden Massen. Poumarède giebt an, dass Zink bei einer etwas höheren Temperatur Eisenoxydulsalze theilweise reducirt, wobei das Eisen mit seiner gewöhnlichen Farbe und einem specifischen Gewichte von 7,84 niederfällt [4]). — Wenn die Lösung der Luft ausgesetzt wird, so erscheint eine gelbe Haut an der Oberfläche; es wird Sauerstoff absorbirt und neben einem löslichen neutralen Salze ein gelbes unlösliches basisch-schwefelsaures Eisenoxyd gebildet. In Folge der Suspension von grösserer oder geringerer Menge des letzteren erscheint die Lösung trübe und hat eine gelblich-braune Farbe; aber beim Stehen setzt sich nach und nach das basisch-schwefelsaure Salz ab und lässt die darüber stehende Flüssigkeit vollständig klar, von tief braunrother Farbe. Die Zersetzung wird durch folgende Formel dargestellt:

$$10\,(FeO, SO_3) + O_5 = 2\,Fe_2O_3, SO_3 + 3\,(Fe_2O_3, 3\,SO_3).$$

Unter Einwirkung der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher Temperatur effloresciren die Krystalle; sie werden zuerst weiss, dann rostbraun an der Oberfläche, in Folge der Bildung eines basisch-schwefelsauren Eisenoxyds. Dies ist besonders dann der Fall, wenn sie sich aus einer neutralen Lösung abgeschieden haben, während die Gegenwart von überschüssiger Säure die Oxydation zu hindern oder wenigstens zu verzögern scheint. Eine wässerige Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul absorbirt Stickstoffoxyd (NO_2), unter Bildung einer dunkelen grünlich-braunen Flüssigkeit, in welcher das Gas und die Schwefelsäure im Verhältniss von 1 zu 4 Aequivalenten vorhanden sind. Diese merkwürdige Verbindung kann in kleinen braunen Krystallen dargestellt werden von der Formel: $4\,FeO, SO_3 + NO_2$. Uebrigens entweicht das gesammte Stickstoffoxyd

[1]) Gay-Lussac. Gmelin, Handb. 5, S. 283. — [2]) Gmelin, Handb. 5, S. 240. — [3]) Fischer, Das Verhältniss der chemischen Verwandtschaft zur galvanischen Elektricität. Berlin, 1830. S. 141. — [4]) L. u. K. Jahresber. 1847. S. 281.

im Vacuum. Es lässt sich bei geringer Hitze austreiben, aber nicht ohne einige Zersetzung zu erleiden und eine äquivalente Menge Eisenoxyd zu erzeugen. Wenn die mit Stickstoffoxyd gesättigte Lösung der trocknenden Einwirkung von festem Chlorcalcium unter einer Glasglocke, welche mit Stickstoffoxyd gefüllt ist, ausgesetzt wird, so bildet sich Eisenoxyd auf Kosten des Sauerstoffs dieses Gases.

Eisenvitriol wird leicht hergestellt durch Auflösen von metallischem Eisen in verdünnter Schwefelsäure, Filtriren der kochenden Lösung, Eindampfen und Krystallisirenlassen. Es ist vortheilhaft, wenn die Lösung sauer ist. Auf manchen Hütten wird er in grossen Mengen als Nebenproduct gewonnen bei der Erzeugung von Schwefelwasserstoffgas durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Schwefeleisen oder bei der Gewinnung des Kupfers aus schwefelsauren Lösungen durch metallisches Eisen. Er bildet sich durch freiwillige Oxydation von Schwefeleisen in feuchter Luft, oder beim Rösten desselben bei verhältnissmässig niedriger Temperatur unter freiem Luftzutritt. Er kommt häufig im Wasser alter Kohlengruben vor, weshalb man bei Anwendung eines solchen zur Speisung von Dampfkesseln vorsichtig sein muss, um nicht ein schnelles Zerfressen der letzteren zu veranlassen [1]). Seine Gegenwart kann leicht durch einfache Proben nachgewiesen werden. Das im Handel vorkommende Salz wird zu vielen Zwecken verwendet, namentlich zum Färben und zur Darstellung einer rothen Farbe, Todtenkopf oder Colcothar genannt. Es enthält meist Verunreinigungen, wie Mangan, Zink, Kupfer, Thonerde, Magnesia, Kalk u. s. w. und ist häufig mit mehr oder weniger schwefelsaurem Eisenoxyd gemischt. Von dem letzteren kann man es befreien, wenn man durch die Lösung Schwefelwasserstoffgas streichen lässt, sie erhitzt, um das Gas auszutreiben, und dann den Schwefel trennt, welcher sich bei der Reduction des Oxydes ausgeschieden hat; oder indem man die Lösung einfach mit metallischem Eisen kocht. Schwefelsaures Eisenoxydul mit 7 Aeq. Wasser und 20,143 Proc. Eisen wird durch Zusatz einer hinreichenden Menge Alkohol als grünliches, krystallinisches Pulver niedergeschlagen, welches, nachdem es mit Alkohol ausgewaschen ist, leicht getrocknet werden und in einer verkorkten Flasche, ohne Veränderung zu erleiden, aufbewahrt werden kann. Der Verfasser hat sich daran gewöhnt, das so hergestellte Salz zur Titerstellung bei Eisenerzanalysen auf nassem Wege zu gebrauchen, und hat es Jahre lang aufbewahrt, ohne eine Veränderung in seiner Zusammensetzung wahrzunehmen. — Man weiss, dass Eisenvitriol zuweilen durch arsenige Säure verunreinigt ist, in diesem Falle kann man das Arsenik (und dabei auch Kupfer) vollständig durch metallisches Eisen abscheiden, was durch Kochen noch sehr beschleunigt wird. Das im Handel vorkommende Salz hat häufig eine grasgrüne Farbe; diese rührt von einem Gehalt an schwefelsaurem Eisenoxyd her.

---

[1]) Riley.

Man hat festgestellt, dass nicht weniger als vier Hydrate, ausser der gewöhnlichen Varietät mit sieben Aequivalenten Wasser, bestehen, von denen hier indessen nur auf drei Rücksicht genommen werden soll. Ein Salz mit einem Aequivalent Wasser erhält man, wenn man Eisenvitriol auf 140° C. im Vacuum erhitzt. Ein anderes Salz mit drei Aequivalenten Wasser stellt man dar, wenn man eine Eisenvitriollösung, welche einen beträchtlichen Ueberschuss an Schwefelsäure enthält, bei 80° C. abdampft, bis eine weisse Rinde erscheint, welche das genannte Hydrat ist. Das dritte Salz mit vier Aequivalenten Wasser erhält man in apfelgrünen Krystallen, wenn man eine Eisenvitriollösung, welche frei von überschüssiger Schwefelsäure ist, bei 80° C. eindampft.

Doppelsalze von den Formeln:

$KO,SO_3 + FeO,SO_3 + 6HO$ und $NH_3O,SO_3 + FeO,SO_3 + 6HO$

können durch Verdampfung einer wässerigen Lösung von Eisenvitriol und schwefelsaurem Kali oder Ammoniak hergestellt werden. Sie sind fast farblos und haben dieselbe Krystallform wie die analog zusammengesetzten Magnesia-, Zinkoxyd-, Manganoxydul-, Nickeloxydul- und Kobaltoxydulverbindungen.

Auch Salze von der Formel FeO,SO_2 (schwefligsaures oder monothionigsaures), FeO,S_2O_5 (unterschwefel- oder dithionsaures), FeO,S_2O_2 (unterschweflig- oder dithionigsaures), FeO,S_4O_5 (tetrathionsaures Salz) sind hergestellt worden. Das erste und dritte derselben werden durch die Einwirkung einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure auf Eisenfeilspähne gebildet [1]).

Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd (*Neutral tersulphate, sulphate of sesquioxide of iron*), $Fe_2O_3, 3SO_3$. — Das wasserfreie Salz ist von Ulrich beschrieben worden. Es wurde in der Schwefelsäurefabrik zu Oker im Harz beobachtet, wo es beim Ausgiessen der concentrirten Säure aus der Platinblase im Zustande glitzernder Partikelchen auftrat, welche sich absetzten, wenn man die Säure stehen liess. Der Absatz bestand aus sehr kleinen, blass-pfirsichfarbenen Krystallen in unvollkommenen rhombischen Oktaëdern. Das grösste derselben überschritt nicht 0,001^m im Durchmesser. Das Salz war in Wasser fast unlöslich, und wenig mehr in Chlorwasserstoffsäure. Es wurde sofort durch Ammoniak zersetzt unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat. Beim Aufbewahren zerfiel es in ein zartes Pulver durch Absorption von Wasser [2]). Dies Eisensalz kommt auch in der Natur als Coquimbit (Breith.) bei Copiapo in der chilesischen Provinz Coquimbo vor, wo es ein Lager im Feldspathgesteine bildet, und bei Calama in Bolivia. Es ist dicht, oder im hexagonalen System krystallisirt und entspricht in seiner Zusam-

[1]) Berzelius, Tr. 2, p. 572.
[2]) Berg- u. hüttenm. Zeit. 18, S. 219. 1859.

mensetzung der Formel Fe_2O_3, $3SO_3 + 9HO$. Man kann es auch herstellen, wenn man zwei Aequivalente schwefelsauren Eisenoxyduls mit einem Aequivalente Schwefelsäure kocht und Salpetersäure in kleinen Mengen hinzufügt, bis die anfangs erfolgende Gasentwickelung aufhört. Man kann es ferner direct erzeugen, indem man starke Schwefelsäure und Eisenoxyd mischt und gut unter einander rührt; es entwickelt sich hierbei viel Hitze und bei einer weiteren geringen Temperaturerhöhung wird die überschüssige Säure ausgetrieben. Es löst sich in Wasser und bildet eine rothe Lösung, welche bei der Verdampfung einen blassgelben zerfliessenden Rückstand hinterlässt. In diesem Zustande enthält das Salz nach Berzelius stets einen Ueberschuss an Säure, in Folge der unvollständigen Sättigung mit Eisenoxyd bei der ersten Operation. Erhitzt man den Rückstand allmälig nicht ganz zur Rothgluth, so wird die freie Säure ausgetrieben und das neutrale Salz bleibt als weisses, nur langsam in Wasser lösliches Pulver zurück. Die Lösung röthet Lackmus, hat eine Orangenfarbe und wird durch Verdampfung in eine rothgelbe syrupsartige Flüssigkeit umgewandelt, welche sich in Alkohol löst. Während eine verdünnte wässerige Lösung beim Kochen trübe wird, gilt dies nicht von einer concentrirten. Je verdünnter, um so grössere Trübung erfolgt und eine um so geringere Temperatur ist nöthig, sie hervorzubringen; es fällt neuntel-schwefelsaures Salz ($3Fe_2O_3$, SO_3) nieder. Das neutrale schwefelsaure Eisenoxyd ist unlöslich in starker Schwefelsäure. Es ändert sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas in schwefelsaures Eisenoxydul um, während Schwefelsäure frei wird und Schwefel sich niederschlägt. Beim Digeriren seiner Lösung mit Eisenfeilspähnen entwickelt sich Wasserstoffgas, schwefelsaures Eisenoxydul wird gebildet und basisch schwefelsaures Eisenoxyd niedergeschlagen. Es eignet sich besser als irgend ein anderes Salz zur Darstellung wasserfreier Schwefelsäure durch trockene Destillation. Eine Lösung dieses Salzes, gleichgültig ob kalt oder heiss, löst, besonders wenn sie freie Säure enthält, die meisten Metalle, indem sie Sauerstoff an dieselben abgiebt, selbst aber zu schwefelsaurem Eisenoxydul reducirt wird. Silber und alle Metalle, die eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, werden von diesem Lösungsmittel aufgenommen [1]).

Es ist festgestellt worden, dass eine Lösung neutralen schwefelsauren Eisenoxyds Chlornatrium bei 60° C. zersetzt unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure; und dass, wenn eine Mischung des trockenen Salzes mit Chlornatrium unter Zutritt der Luft hinlänglich erhitzt wird, sich Chlor entwickelt und schwefelsaures Natron und Eisenoxyd zurückbleiben.

Die folgenden schwefelsauren Eisenoxydsalze sind bisher beschrieben worden:

(1.) Fe_2O_3, $2SO_3$ oder $2(Fe_2O_3, 3SO_3) + Fe_2O_3$, zweidrittel-schwefelsaures Eisenoxyd.

(2.) $2Fe_2O_3$, $3SO_3$ oder Fe_2O_3, $3SO_3 + Fe_2O_3$, halb-schwefelsaures

[1]) Man vergl. Berzelius' Beschreibungen dieses Salzes. Tr. 3, p. 583.

Eisenoxyd. Wenn dieser Formel 8 HO zugefügt werden, so entspricht sie der Zusammensetzung des von Prideaux zuerst analysirten, Fibro-Ferrit genannten chilesischen Minerals [1]). Es besteht aus feinen, seidenartigen, mit einander parallelen Fasern und hat eine blass grünlichgelbe Farbe [2]).

(3.) Fe_2O_3, SO_3 oder Fe_2O_3, $3\,SO_3 + 2\,Fe_2O_3$, drittel-schwefelsaures Eisenoxyd. Es soll drei Aequivalente Wasser enthalten. Nach Soubeiran wird es als hellgelblich rothes Pulver niedergeschlagen, wenn man eine wässerige Lösung von neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd (Fe_2O_3, $3\,SO_3$) kocht, zu welcher man kohlensaures Kali so lange gefügt hatte, bis der entstehende Niederschlag nicht wieder aufgelöst wurde.

(4.) $2\,Fe_2O_3$, SO_3 oder Fe_2O_3, $3\,SO_3 + 5\,Fe_2O_3$, sechstel-schwefelsaures Eisenoxyd. Nach Berzelius ist so der rostfarbene Niederschlag zusammengesetzt, welcher sich bildet, wenn eine wässerige Eisenvitriollösung in Berührung mit der Luft steht; aber nach Wittstein ist das ein Irrthum, da das Salz, welches sich durch Einwirkung der atmosphärischen Luft auf eine Lösung von Eisenvitriol bildet, der Formel $2\,Fe_2O_3$, $3\,SO_3 + 8\,HO$ [3]) entspreche. Das eigentliche so zusammengesetzte Salz wird als eine rothe flockige, etwas gelatinöse Substanz abgesetzt, wenn eine Lösung von neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd unvollständig mit Ammoniak gefällt worden ist. Als Hydrat enthält es sechs Aequivalente Wasser.

(5.) $3\,Fe_2O_3$, SO_3 oder Fe_2O_3, $3\,SO_3 + 8\,Fe_2O_3$, neuntel-schwefelsaures Salz. Es wird beim Kochen einer verdünnten wässerigen Lösung neutralen schwefelsauren Eisenoxyds (Fe_2O_3, $3\,SO_3$) abgesetzt, hat eine rothe Farbe und erinnert an Eisenoxyd, aber beim Trocknen wird es ockergelb. Nach Scheerer ist seine Formel: $2\,(3\,Fe_2O_3, SO_3) + 9\,HO$.

(6.) $4\,Fe_2O_3$, SO_3 oder Fe_2O_3, $3\,SO_3 + 11\,Fe_2O_3$, zwölftel-schwefelsaures Eisenoxyd. Die Existenz dieses Salzes scheint noch der Bestätigung zu bedürfen.

(7.) $6\,Fe_2O_3$, SO_3 oder Fe_2O_3, $3\,SO_3 + 17\,Fe_2O_3$, achtzehntel-schwefelsaures Eisenoxyd (Gmelin). Es soll das Product der Verwitterung von Schwefelkies in Alaunschiefer sein, wird als dunkelbraune, dichte, fettglänzende Substanz beschrieben, welche ein braungelbes Pulver giebt, unlöslich in Wasser, aber langsam in heisser Chlorwasserstoffsäure löslich ist. Scheerer theilt ihm die Formel: $2\,(7\,Fe_2O_3, SO_3) + 14\,HO$ [4]) zu.

Man sieht, dass die Aequivalente der Base, welche über das Verhältniss Fe_2O_3, $3\,SO_3$ vorhanden sind, von der unter No. 3 beschriebenen Verbindung an, in dem Verhältniss von 2 : 5 : 8 : 11 : 17 zunehmen, während 14 nicht vorkommt.

Bezüglich des Specielleren über die im Folgenden angeführten Verbindungen verweisen wir den Leser auf Berzelius' Werk.

FeO, $SO_3 + Fe_2O_3$, $3\,SO_3$, wird gebildet, wenn Eisenvitriol der

[1]) Phil. Mag. 1841, 18, p. 397. — [2]) Vergl. Naumann, Elemente. S. 253. — [3]) Gmelin, 5, S. 242. — [4]) Gmelin, Handb. 5, S. 241.

Luft ausgesetzt bleibt, bis sich das ockrige basisch-schwefelsaure Eisenoxyd nicht mehr erzeugt.

$3\,FeO,\,SO_3 + 2\,(Fe_2O_3,\,3\,SO_3) + 4\,HO$. Dies Salz wurde von Abich entdeckt. Es krystallisirt im regulären Systeme. Obschon dasselbe keinen besonderen Bezug auf die Metallurgie des Eisens hat, so bietet es doch mannigfache interessante Seiten, welche die Beschreibung seiner Herstellung rechtfertigen werden. Man löst 16 Gewichtstheile Eisenvitriol in Wasser so, dass eine concentrirte Lösung erhalten wird; diese mischt man mit dem gleichen Gewicht starker Schwefelsäure und erhitzt zum Kochen; nun fügt man 1 Theil gewöhnlicher Salpetersäure und eine concentrirte Lösung von Alaun, welche etwa 5 bis 6 Theile desselben enthält, hinzu und verdampft das Ganze im Wasserbade bei einer 70° C. nicht übersteigenden Temperatur. Während dieser Verdampfung schlägt sich ein dunkelbraunes krystallinisches Pulver nieder, welches, nachdem die Mutterlauge gut davon entfernt ist, in stark mit Schwefelsäure sauer gemachtem Wasser gelöst wird. Diese Lösung verdampft man langsam, wobei sich theils am Boden, theils an der Oberfläche dunkel gefärbte Krystalle bilden, welche sich zu einer Rinde vereinigen und allmälig insgesammt zu Boden fallen. Die Krystalle zeigen die Combination des Würfels und Octaëders. Um sie vom anhängenden Wasser zu befreien, werden sie mit sehr starkem Alkohol gewaschen und dann schnell getrocknet. Ihre Farbe ist dunkelgrün, fast schwarz, der Glanz der Krystallflächen gleicht dem des Diamantes. Sie können in trockener Luft im wohl verstöpselten Glase aufbewahrt werden. Abich giebt an, dies Salz bilde sich nur dann, wenn eine geringe Menge Eisenoxyd durch Thonerde vertreten sei. Findet die Verdampfung der sauren Lösung zu schnell statt, so trennt sich das Salz in krystallinische Schuppen mit einem geringeren Wassergehalte; aber auffallender Weise kann diese Trennung durch Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd bis zu $^1/_{10}$ des Gewichtes des angewendeten Eisenvitriols verhindert werden, obschon kein Kupfer in die Krystalle des Salzes übergeht. Barreswill erhielt das Salz mit tiefblauer Farbe durch den folgenden Process: Eine gesättigte Lösung von Eisenvitriol wird in $^4/_7$ und $^3/_7$ ihres Volumens getheilt. Die erstere Menge wird mit Schwefelsäure und Salpetersäure so lange gekocht, bis sie in schwefelsaures Eisenoxyd übergegangen ist, und darauf mit den übrigen $^3/_7$ der ursprünglichen Lösung gemischt. Zu dieser Mischung fügt man so lange starke Schwefelsäure in geringen Mengen und mit Unterbrechungen, welche genügen, um eine merkliche Temperaturerhöhung zu verhindern, bis das ganze Eisensalz zu Boden gefallen ist. Der Niederschlag, der beinahe die Farbe von Berlinerblau hat, kann auf einem trockenen Ziegelstein von anhängender Feuchtigkeit befreit werden. In diesem Zustande löst er sich nicht in reinem Wasser, ohne seine blaue Farbe zu verlieren [1]).

[1]) Berzelius, Tr. 3, p. 589. 1851. S. 63.

$FeO, SO_3 + 6(Fe_2O_3, 3SO_3) + 10HO$.

$Fe_2O_3, 3SO_2$. Nach Berzelius bildet sich diese Verbindung, wenn man Eisenoxydhydrat in schwefliger Säure löst.

Berzelius hat ferner ein merkwürdiges Salz von der Formel: $3FeO, 2SO_3 + 3(Fe_2O_3, 2SO_3) + 36HO$ beschrieben. Es ist in grossen Stalaktiten auf der Kupfererzgrube zu Fahlun gefunden worden, kommt in rothen, durchscheinenden, kleinen Krystallen, mit schwefelsaurer Magnesia gemischt vor, ist in Wasser löslich und wird von den Mineralogen Botryogen (Haidinger) genannt.

Ausserdem giebt es noch verschiedene Doppelsalze von grossem aber nur wissenschaftlichem Interesse. Der nicht unbeträchtliche Raum, welcher der Betrachtung der schwefelsauren Eisensalze gewidmet ist, wird sich durch die Nothwendigkeit ihrer Kenntniss zum Verständniss gewisser metallurgischer Processe im Folgenden wohl rechtfertigen.

Verhalten der Schwefelverbindungen des Eisens beim Rösten an der Luft.

Die Reactionen, welche beim Rösten der Schwefelverbindungen des Eisens an der Luft eintreten, sind für alle Arten derselben im Wesentlichen zwar dieselben, aber es müssen doch die Veränderungen, welche die wichtigsten, das Einfach- und das Doppel-Schwefeleisen, erleiden, einzeln betrachtet werden:

Einfach-Schwefeleisen. — Erhitzt man Einfach-Schwefeleisen zu dunkler Rothgluth, so oxydirt es sich schnell unter Entwickelung von schwefliger Säure. Die Beschaffenheit des Röstproductes variirt beträchtlich nach der Temperatur, bei welcher der Process ausgeführt wird. Bei niedriger Temperatur bildet sich viel schwefelsaures Eisenoxydul, welches bei höherer Temperatur in schwefelsaures Eisenoxyd (Fe_2O_3, SO_3) und schweflige Säure zerlegt wird und bei einer noch höheren Temperatur den gesammten Gehalt an Säure verliert, so dass als Endproduct allein Eisenoxyd zurückbleibt. Diese Reactionen sind bereits früher erwähnt worden. Dass bei allmählig zunehmender Temperatur das basisch-schwefelsaure Eisenoxyd (Fe_2O_3, SO_3), welches von der Zersetzung des schwefelsauren Eisenoxyduls herrührt, nur einen Theil seiner Säure verliert und noch basischer wird, bevor es sich vollständig zersetzt, ist wahrscheinlich; aber es scheint die Erzeugung eines solchen Salzes während des letzten Theils des Röstprocesses nicht hinlänglich nachgewiesen, obgleich sie als Factum hingestellt und in Folge davon dem Producte die Formel $3Fe_2O_3, SO_3$ zugetheilt worden ist [1]).

Plattner hat die Art und Weise erklärt, in welcher die Bildung von

[1]) Grützner, Die Augustin'sche Silberextraction, 1851, S. 54.

schwefelsaurem Eisenoxydul vor sich geht, und nach seiner Ansicht spielt Contact-Wirkung dabei eine grosse Rolle [1]). Die Erzeugung von Schwefelsäure durch diese Art der Wirkung beim Rösten von Halb-Schwefelkupfer ist bereits ausführlich im ersten Theile dieses Werkes beschrieben worden, und Vieles des dort Erläuterten kann auch auf das Schwefeleisen angewendet werden, bedarf daher hier keiner Wiederholung. Schweflige Säure und Eisenoxydul scheinen sich zuerst zu bilden. Unmittelbar darauf wird die Säure durch Contact mit dem Eisenoxydul und dem Sauerstoff der Luft mehr oder weniger vollständig in Schwefelsäure umgewandelt und das Eisenoxydul grösstentheils in Oxydoxydul. So wie die Schwefelsäure sich bildet, übt sie eine oxydirende Wirkung aus auf das Oxydoxydul und ändert es in Oxyd um, während schweflige Säure frei wird; in derselben Zeit verbindet sich der unverändert gebliebene Theil des Oxyduls mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure und bildet schwefelsaures Eisenoxydul. Dann folgen die Reactionen, durch welche schwefelsaures Eisenoxyd und schliesslich Eisenoxyd gebildet werden. Diese Theorie ist zwar sehr genial, aber der Verfasser zweifelt, dass sie auf hinreichende durch Experimente bewiesene Thatsachen gegründet ist. Es mögte scheinen, dass bei gewöhnlicher Temperatur, beim einfachen Zutritt feuchter Luft, Schwefeleisen durch directe Oxydation beider Elemente in schwefelsaures Eisenoxydul umgebildet wird, indem die Feuchtigkeit hier gerade so die Oxydation befördert, wie beim Rosten metallischen Eisens; ist dies aber der Fall, so darf man mit Recht fragen: Warum sollte nicht auch beim gewöhnlichen Röstprocess, wo Hitze das anregende und befördernde Agens ist, das schwefelsaure Eisenoxydul durch directe Oxydation beider Elemente des Schwefeleisens entstehen können? Nimmt man mit Plattner die directe Bildung und isolirte Existenz von Eisenoxydul im ersten Theile des Processes an, so lässt sich schwer einsehen, warum nicht Schwefelsäure *pari passu* erzeugt werden sollte, zumal jene Oxydationsstufe des Eisens eine starke Base ist. Nimmt man dagegen an, dass beim Röstprocesse nicht erst Oxydul, sondern unmittelbar Eisenoxydoxydul aus der directen Oxydation des Eisens im Schwefeleisen hervorgeht, so lässt sich wohl das Entweichen des Schwefels als schweflige Säure begreifen. Sobald einmal Eisenoxydoxydul besteht, so mag immerhin Plattner's Contactwirkung zur Geltung kommen und schwefelsaures Eisenoxydul erzeugen. Es waltet kein Zweifel darüber ob, dass Eisenoxydoxydul stets in grösserer oder geringerer Menge bei allen Röstprocessen in der Praxis erzeugt wird, mögen sie im grossen oder kleinen Maassstabe ausgeführt werden.

Zweifach-Schwefeleisen. — Röstet man diese Schwefelverbindung, so findet directe Verbrennung eines Theils Schwefel mit der charakteristischen blassblauen Flamme und eine reichliche Wärmeentwicke-

[1]) Die metall. Röstprocesse, S. 133.

lung statt. In allen anderen Beziehungen scheinen die Reactionen mit den bei der Röstung des Einfach-Schwefeleisens eintretenden übereinzustimmen, mit der Ausnahme, dass unter günstigen Temperaturverhältnissen Zweifach-Schwefeleisen in der ersten Periode des Processes mehr oder weniger vollständig in Magnetkies umgewandelt werden kann.

Eisen und Stickstoff.

Vorzüglich in neuester Zeit ist die Ansicht aufgetaucht, dass Stickstoff eine sehr wichtige Rolle bei der Metallurgie des Eisens spiele, ja es ist von Einigen behauptet worden, dass derselbe einen wesentlichen Bestandtheil aller gewöhnlichen Stahlarten ausmache. Es ist der Nachweis der Gegenwart des Stickstoffs durchaus nicht leicht und seine quantitative Bestimmung in der That eine sehr schwierige Sache. Daher rührt es auch, dass die von verschiedenen Chemikern erhaltenen Resultate nicht im Geringsten übereinstimmen, und deshalb ist es nöthig, dieselben hier ausführlicher zu besprechen.

Die Wirkung der Erhitzung des Eisens mit stickstoffhaltigen Substanzen, wie Lederabfällen, Horn, Kaliumeisen-Cyanür ist zwar längst bekannt bei dem Processe des „Eisenhärtens", aber erst in neuester Zeit auf Grund chemischer Analysen theoretisch beleuchtet worden.

Berthollet fand vor vielen Jahren, dass Eisen, in einem Strom von Ammoniakgas stark erhitzt, spröde wird, ohne, wie er glaubte, an Gewicht zuzunehmen. Thénard [1]) wiederholte später Berthollet's Experiment und kam zu dem Schlusse, dass Ammoniak durch Contact mit Eisen bei hoher Temperatur in Stickstoff- und Wasserstoffgas zerlegt wird, und dass bei diesem Processe das Metall, obgleich es eine bemerkenswerthe Veränderung seiner physikalischen Eigenschaften erleidet, an Gewicht nur sehr unbedeutend zunimmt. Savart [2]) wies nach, dass so behandeltes Eisen um $^1/_{650}$ an Gewicht zunahm, und dass sein specif. Gewicht von 7,78 auf 7,66 sank. Er schrieb die erste Erscheinung der Verbindung des Ammoniaks oder eines seiner Elemente mit dem Metall zu. Despretz [3]) bestätigte Savart's Resultate bezüglich der Zunahme des absoluten und Abnahme des specifischen Gewichts. Das Maximum der Zunahme war unter fünf Experimenten 11,538 und das Minimum 5,046 auf 100 Gewichtstheile Eisen, das Mittel

[1]) Traité de Chim. 1834. 1, p. 434. — [2]) Despretz, Ann. de Chim. et de Phys. 1829. 42. p. 122. — [3]) Op. cit.

7,798. Diese Experimente dauerten gewöhnlich 6 bis 8 Stunden. Man wandte Porzellanröhren an und die Temperatur entsprach der Rothgluth. Das Eisen wird weiss, spröde, ja selbst zerreiblich, unterliegt weniger der Veränderung in Luft und Wasser als gewöhnliches Eisen. Es wird vom Magneten angezogen und löst sich leicht in Säuren. Zuweilen wird das specifische Gewicht auf 5 reducirt. Häufig machte man die Beobachtung, dass das Volumen des Metalls bedeutend zunahm, während das Gewicht nicht mehr als um $^1/_{1000}$ stieg. Wenn Eisen, welches einer solchen Einwirkung von Ammoniak unterlegen hatte, zur Rothgluth in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt wurde, so entwickelte sich Ammoniak; behandelte man es mit Schwefelsäure, so zeigte sich das frei gewordene Wasserstoffgas mit Stickstoff gemischt, aber es wurde weniger Gas erzeugt als durch ein gleiches Gewicht reinen Eisens, in Folge der Bildung von Ammoniak, welches in grosser Menge in der Lösung nachgewiesen wurde. Despretz bemerkt, dass der kohlige Rückstand, welcher nach der Lösung des mit Ammoniak behandelten Eisens zurückblieb, ein von dem des gewöhnlichen Eisens abweichendes Ansehen hatte, obwohl die Menge des Rückstandes in beiden Fällen ziemlich gleich war.

1840 publicirte Schafhäutl die Resultate von ihm selbst ausgeführter quantitativer Bestimmungen von Stickstoff in Gusseisen. Er benutzte die Methode von Dumas, welche darin besteht, das Eisen im Vacuum zu verbrennen, und eine andere, welche im Wesentlichen mit der von Will und Varrentrapp für stickstoffhaltige organische Substanzen angewendeten übereinstimmte, mit der Ausnahme allerdings, dass er statt Natronkalk eine Mischung von kaustischem Kali und Baryt benutzte [1]). In einem weissen Roheisen von Maesteg in Süd-Wales fand er 0,76371 Proc. Stickstoff; in grauem Roheisen von Creuzot in Frankreich 0,7202 Proc.; in englischem Gussstahl 0,1831 Proc. [2]), und im Spiegeleisen 1,20 Proc. [3]).

1850 veröffentlichte Marchand die Resultate einer Forschung bezüglich der Anwesenheit von Stickstoff im Eisen. Er fand, unter Anwendung der Methode Lassaigne's, Stickstoff in zahlreichen Arten Roheisen und in noch grösserem Verhältniss im Stahl, aber niemals im Schmiedeeisen. Die genannte Methode, welcher ausserordentliche Schärfe nachgerühmt wird, besteht darin, dass die stickstoffhaltige Substanz in einer Glasröhre mit Kalium oder Natrium zur Rothgluth erhitzt wird. Es bildet sich eine Cyanverbindung, welche durch Wasser ausgezogen werden kann; zu dem wässerigen Auszuge setzt man nun zuerst eine Mischung von Eisenchlorür und Chlorid und dann etwas Chlorwasserstoffsäure, worauf sich Berlinerblau niederschlägt. Das Eisen, welches Marchand untersuchte, befand sich im Zustande feinen Pulvers. Bei der besprochenen Methode bildet sich Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz).

Eine Mischung von Kohlenstoff und reinem Eisen, wenn sie auch

[1]) Phil. Mag. 1840. 16, S. 44. — [2]) Op. cit. p. 517, 521, 585. — [3]) Techn. Encyklopädie, Prechtl. 1847. 15, S. 64.

noch so innig war — wie eine solche z. B. erreicht wird, wenn man bernstein- oder benzoësaures Eisenoxyd erhitzt — zeigte, nach Lassaigne's Methode, keine Spur von Cyan. Bei Versuchen mit dem Rückstande von oxalsaurem Eisenoxydul erhielt indessen Marchand einmal schwache Spuren von Berlinerblau.

Erhitzt man Gusseisen mit einem Ueberschuss an Kalium, so wird die Cyanbildung vollständig verhindert; dasselbe Resultat erhält man, wenn die Mischung unter freiem Zutritt der Luft erhitzt wird, weil das Kalium in diesem Falle zu leicht in Kali umgewandelt wird.

Als das rückständige Eisen eines Versuches ein zweites Mal untersucht wurde, nachdem es sehr vollständig ausgewaschen und schnell getrocknet war, wurde abermals Berlinerblau gebildet; und da das Letztere sich immerfort bildete, so oft auch der Versuch mit derselben Eisenprobe wiederholt wurde, schöpfte Marchand Verdacht, dass der Stickstoff wohl eher aus der atmosphärischen Luft als aus dem Eisen stamme. Aus diesem Grunde versuchte er das Experiment sowohl in einer Wasserstoff-, als in einer Kohlensäure-Atmosphäre, und fand, dass zahlreiche Gusseisenproben, welche vorher Berlinerblau in nicht unbedeutender Menge geliefert hatten, jetzt weit weniger davon erzeugten, und dass oft erst nach fünf oder sechs Tagen eine schwache und nicht selten sehr zweifelhafte Andeutung eines blauen Niederschlages am Boden des Glasgefässes erschien. Wie er nun auch die Versuche abänderte mit Rücksicht auf die Art des angewendeten Eisens oder Stahls, auf das Verhältniss des Kaliums und den Hitzegrad: stets wurden dieselben negativen Resultate erhalten.

Um nun noch zu beweisen, dass Wasserstoff oder Kohlensäure nicht die Bildung von Cyan verhinderten, erhitzte Marchand thierische Kohle mit Kalium in beiden Gasarten und fand, dass Cyan in reichlichem Maasse entwickelt wurde.

Hierauf verschaffte sich Marchand Gewissheit darüber, dass bei der Lassaigne'schen Probe Gusseisen in einer Stickstoffatmosphäre dies Gas in merklicher Menge absorbirt. Er hielt es in Folge dessen auch wünschenswerth, Schafhäutl's Versuche zu wiederholen, und unterwarf Eisen der alten für stickstoffhaltige organische Verbindungen angewandten Methode, welche darin bestand, dass diese Stoffe mit Kupferoxyd erhitzt wurden, wobei sich Stickstoff im freien Zustande entwickelte, welcher gesammelt und gemessen werden konnte. Es scheint, dass alle möglichen Vorsichtsmaassregeln getroffen wurden, um Genauigkeit zu erzielen. Bei einer Bestimmung mit 10 Grm. fand er 0,0189 Proc. Stickstoff und bei mehreren Verbrennungen von Roheisen und Stahl mit Kupferoxyd erhielt er analoge Resultate.

Durch die Methode mit Natronkalk, welche gleichfalls mit aller nur möglicher Vorsicht geleitet wurde, erhielt Marchand folgende Resultate:

---

[1]) Annal. d. Pharm. u. Chem. 1852. Neue Folge 7, S. 375.

Nr.	Art des Eisens.	Ort.	Stickstoff Proc.
1.	Graues Roheisen	Rottleberode	0,009
2.	Ebensolches, andere Probe	„	0,003
3.	Stahl einer Feile	England	0,014.

120 Grm. Stahl von der zuletzt erwähnten Feile wurden in Chlorwasserstoffsäure unter Anwendung von Wärme gelöst; der Rückstand wog 0,287 Grm., bestand im Wesentlichen aus Erd-Silicaten mit Kohlenstoff gemischt und enthielt 0,00047 Grm. Stickstoff.

Bei sechs anderen Versuchen mit englischem, schwedischem und deutschem Roheisen (letzteres von Mägdesprung) wurden genau dieselben Resultate erlangt. Der mögliche Gehalt an Stickstoff überstieg niemals 0,015 Proc. Man hatte sich überzeugt, dass die Gegenwart des Eisens nicht die Genauigkeit der Natronkalk-Methode beeinträchtigte, indem man Roheisen als feines Pulver gemischt mit einer abgewogenen Menge Harnsäure erhitzte, wobei man den sämmtlichen in letzterer enthaltenen Stickstoff erhielt.

Hieraus schliesst Marchand, dass die Gegenwart des Stickstoffs in Roheisen und Stahl nicht mit absoluter Gewissheit angenommen werden könne, dass er aller Wahrscheinlichkeit nach niemals 0,02 Proc. erreiche, gewöhnlich beträchtlich weniger betrage, und dass aller Stickstoff, dessen Gegenwart sicher nachgewiesen werden möge, zu fremden eingeschlossenen Stoffen gehöre, die mit keinem grösseren Rechte als wesentliche Bestandtheile des Eisens zu betrachten seien, als etwa eingeschlossene Schlacke; und endlich, dass wenn kohlenstoffhaltiges Eisen mit Kalium bei Zutritt der Luft zur Rothgluth erhitzt werde, Stickstoffabsorption unter Bildung von Cyan stattfinde.

Es wurden drei verschiedene Arten Graphits aus Kunstproducten der Lassaigne'schen Probe unterworfen, ohne dass die geringste Spur Cyan entdeckt werden konnte.

Im Jahre 1852 veröffentlichte Buff die Resultate einiger Experimente, welche er in Liebig's Laboratorium bezüglich stickstoffhaltigen Eisens angestellt hatte[1]). Er giebt an, dass Eisendraht, in einem Strom von Ammoniakgas zur Rothgluth erhitzt, brüchig, krystallinisch und weiss wurde, während sein Gewicht um 6 Proc. zunahm, sein specifisches Gewicht dagegen von 7,416 auf 7,145 reducirt wurde. Bei der Verbrennung mit Natron-Kalk bildete sich Ammoniak. Wenn Eisenchlorid in Ammoniakgas zur Rothgluth erhitzt wurde, so erhielt er Schuppen zähen metallischen Eisens, welches 0,043 Proc. Stickstoff enthielt, und Eisen, welches auf gleiche Weise aus Eisenoxyd dargestellt wurde, enthielt 0,079 Proc. Stickstoff. Er fand ferner, dass wenn Eisen mit 1,8 Proc. Kohlenstoff in einem Strom von Ammoniakgas zur Rothgluth erhitzt wurde, es seine tief schwarze Farbe verlor, grau-weiss wurde und 1,159 Proc. Stick-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 1852. 83, S. 375.

stoff enthielt; das Eisen, welches zu diesem Versuche genommen wurde, war dargestellt durch Reduction von Eisenoxyd in einem Strome Kohlenoxydgases. Endlich fand er in einem Stücke Roheisen, welches aus Raseneisenerz erblasen war, 0,26 Proc. Stickstoff.

Frémy bestätigte die Genauigkeit der von Despretz erlangten Resultate mit Rücksicht auf die Einwirkung des Ammoniaks auf rothglühendes Eisen und zeigte, dass der Stickstoff als solcher, nicht eine Wasserstoffverbindung desselben sich mit dem Eisen verbinde; denn, meinte er, wenn das stickstoffhaltige Eisen in einer Röhre unter einem Strom von Sauerstoffgas zur Rothgluth erhitzt werde, so ändere sich das Metall vollständig in Eisenoxyd um, während Stickstoff frei werde, sich aber keine noch so geringe Spur von Wasser bilde [1]).

Derselbe prüfte die Einwirkung des reinen und trocknen Stickstoffs auf Eisen und fand, dass „während er sich nur mit grosser Schwierigkeit mit dem Eisen verbinde, welches durch die gewöhnlichen metallurgischen Processe hergestellt sei, diese Vereinigung eher vor sich gehe mit dem Metall im *Status nascens*." So erhielt er stickstoffhaltiges Eisen, indem er Stickstoff über Eisenoxyd im Augenblicke seiner Reduction leitete, gleichgültig ob letztere durch Wasserstoff oder Kohlenstoff geschehen war.

Um kleine Stücke Eisendraht durch Ammoniak möglichst vollständig mit Stickstoff zu sättigen, fand es Frémy nöthig, den Gasstrom drei ganze Tage lang über das rothglühende Metall zu leiten. Er sah sich deshalb nach einer schnelleren Methode um und erreichte nach seiner Meinung vollständig dieses Ziel, indem er wasserfreies Eisenchlorür der Einwirkung eines Stroms trocknen Ammoniakgases bei heller Rothgluth aussetzte. Er giebt an, dass dann Chlorammonium entwickelt wird und sich ein sehr merkwürdiges stickstoffhaltiges Salz (*sel amidé*), bildet, welches sofort Wasser zersetzt, unter Bildung von Ammoniak [2]) und Eisenoxyd. Er behandelte circa 200 Grm. Eisenchlorür zu gleicher Zeit auf diese Weise in einem Porzellanrohre. Diese Darstellungsmethode ist übrigens schon vor langer Zeit von Buff [3]) beschrieben worden.

Nach Vollendung des Experiments erscheint das metallische Product im Zustande einer aufgeschwollenen, theilweise geschmolzenen Masse; es ist zuweilen grau, aber oft metallisch weiss und glänzend und als identisch anzusehen mit dem Stickstoff-Eisen, welches nach Despretz's Methode dargestellt ist; es kann leicht gepulvert werden, ist weniger der Oxydation ausgesetzt als reines Eisen, wird nur langsam von Salpetersäure, aber heftig von Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure angegriffen; bei der Lösung in Säuren bilden sich Eisen- und Ammoniak-Salze. Es wird nicht bei Rothgluth zersetzt, von Sauerstoff nur bei hoher Temperatur angegriffen und dadurch zu Eisenoxyd umgeändert; dagegen wird es einer

[1]) Comp. rend. 1861. 52, p. 322.

[2]) Nicht Wasser, wie unser Original, wohl durch einen Druckfehler, angiebt. Anm. d. Bearb.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 1852. 83. S. 375.

geringen Hitze in einem Strome trockenen Wasserstoffgases unterworfen, sofort zersetzt unter Bildung von Ammoinak, während reines Eisen zurückbleibt. Es lässt sich leicht magnetisiren und hält, wie Stahl, den Magnetismus zurück, indessen, wie es scheint, in geringerem Maasse. Wenn Stickstoff-Eisen in einem mit Holzkohle gefütterten Tiegel erhitzt wird, so ändert es sich in eine metallische, stahlähnliche Masse um, die grosse Härte erlangt, wenn sie einer gewöhnlichen Härtungsmethode unterworfen wird. Frémy bemerkt, dass wenn der Stickstoff nach diesen Vorgängen noch im Metall vorhanden ist, das letztere sich doch nicht mehr in dem Zustande des früheren einfachen Stickstoffeisens befindet; denn, wenn man es in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, so entwickelt sich keine Spur Ammoniak.

Nach Frémy lässt sich das Verhältniss des Stickstoffs in einfachem Stickstoff-Eisen leicht durch den Verlust an Gewicht bestimmen, welchen das Metall erleidet, wenn es in einem Wasserstoff-Strom zur Rothgluth erhitzt wird; er fand so, dass die Substanz, welche durch Erhitzung von Eisenchlorür in Stickstoff erzeugt wird, 9,3 Proc. Stickstoff enthielt. Das entspräche der Formel Fe_5N, jedoch ist keine Bürgschaft für die Richtigkeit gegeben, da Frémy selbst bemerkt, dass es nicht sicher sei, ob die so erzeugte Verbindung sich im Zustande absoluter Reinheit befände; die Temperatur, bei welcher dies Product gebildet wird, und die es umgebende Wasserstoffatmosphäre können leicht Schwankungen in seiner Zusammensetzung veranlassen.

Frémy fand 9,8 Proc. Stickstoff in einem Stücke Stickstoff-Eisen, welches er dadurch erhalten hatte, dass er ein kleines cylindrisches Stück sehr reinen Eisens zwanzig Stunden lang der Einwirkung von Ammoniak bei Rothgluth aussetzte.

Derselbe Analytiker prüfte englische, französische und deutsche Stahlsorten von wohlbekannten Hütten und hohem Rufe im Verkehr und entdeckte Stickstoff in allen, wie sich aus der Entwicklung von Ammoniak ergab, wenn trockenes Wasserstoffgas über feine in einem Porzellan-Rohre enthaltene Feilspähne des Metalls bei Rothgluth geleitet wurde.

Vor mehreren Jahren schon wurde in dem Laboratorium des Verfassers die Wirkung von Ammoniak auf Eisen bei hoher Temperatur untersucht. Dick war der Experimentator. Porzellan-Röhren wurden angewendet, welche den dünnen in die Form von Spiralen gebogenen Eisendraht aufnahmen. Bei einem Versuche, welcher nur $1^1/_4$ Stunde fortgesetzt wurde, nahm das Gewicht einer solchen Spirale von 254,17 Grains auf 255,30 Grains zu, während ein anderes Stück geraden dicken Eisendrahtes, welches zu gleicher Zeit untersucht wurde, von 302,03 Grains auf 302,60 Grains wuchs; seine Oberfläche war weiss, aber die Veränderung war nur oberflächlich, und beim Biegen fiel der veränderte Theil als Schuppen ab, welche vom Magneten angezogen wurden. Die Spirale war weiss, merkwürdig spröde und auf dem Bruche sehr glänzend. Es wurde ein Stück der letzteren in Chlorwasserstoffsäure, unter

Abschluss der Luft, gelöst, aus der Lösung entwickelte sich bei Zusatz von überschüssigem Kali deutlich Ammoniak. Ein vergleichender Versuch wurde mit einem unveränderten Drahte derselben Art gemacht, aber es zeigte sich keine Spur von Ammoniak.

Bouis suchte auf Veranlassung des Generals Morin nach Stickstoff in Schmiedeeisen, Stahl und Roheisen und fand denselben auch in allen Fällen auf[1]). Er wandte die Methode an, trockenes Wasserstoffgas über das zur Rothgluth erhitzte Metall zu leiten. Das Gas wurde über eine lange zur Rothgluth erhitzte Säule Bimstein geführt und dann durch eine Reihe von Glascylindern, welche mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt waren. Bei allen Versuchen wurden zwei Porzellan-Röhren angewendet, welche in demselben Ofen neben einander lagen, und durch beide gingen Ströme desselben getrockneten Wasserstoffgases. An jede war eine Will'sche Röhre angehängt, welche sehr verdünnte Schwefelsäure von bekannter durch Titriren bestimmter Stärke enthielt. Das zu prüfende Metall wurde in eine der Röhren gethan, während die andere leer blieb und als Controle diente. Bouis giebt an, dass, so oft Eisen oder Stahl in Wasserstoff erhitzt wurde, sich weisser Dampf zeigte, welcher die sauren Lösungen durchdrang, ohne sich zu condensiren; dieser Dampf hatte einen starken Geruch nach verbrannter organischer Substanz, indessen verschieden von dem nach brennendem Horn, und hielt nur wenige Augenblicke an. Das Wasserstoffgas entzog den Stickstoff nur der Oberfläche des Metalls sehr schnell; denn wenn Stahlstäbe, welche der Einwirkung von Wasserstoffgas einen ganzen Tag lang ausgesetzt gewesen waren, abgefeilt und wieder untersucht wurden, so entwickelte sich ebenso viel Stickstoff als Ammoniak, wie beim vorhergehenden Versuche. Hieraus schliesst Bouis, dass die quantitative Bestimmung des Stickstoffs auf diese Weise nur erfolgen kann, wenn das Metall im Zustande sehr feiner Vertheilung angewendet, oder der Process sehr lange fortgesetzt wird[1]).

Im Folgenden sind die von Bouis erhaltenen Resultate zusammengestellt:

[1]) Comp. rend. 1861. 52, p. 1195.

Art des Metalls.	Stickstoff in Proc.	Bemerkungen.
Stahl von Krupp (Stahlfeder)	0,085	Wasserstoffgas war schlecht gereinigt und schlecht getrocknet.
dgl.	0,011	Sehr dünn und vor dem Versuche mit Aether gewaschen.
Gussstahl in Blättchen	0,059	Die Oberfläche hatte 380 □Ctm.
dgl.	0,037	Zahlreiche Blasen (*beaucoup de boursoufflures*).
Derselbe gefeilt	0,031	
Gussstahl von Jackson . . .	0,058	In sehr feinen Spähnen von einer Hobelmaschine.
Wootz-Stahl	0,12	In sehr feinen und dünnen Spähnen.
Stabeisen (*fer doux*) in Blättchen	0,18	Oberfläche von 200 □Ctm.
Kardendraht	0,14	350 Mètres Länge.
Weisses Roheisen in kleinen Stücken	0,15	Sehr hart und manganreich.
Graues Roheisen in Stücken .	0,00	Das Gewicht variirte nicht.

Bouis giebt endlich an, dass er sehr geringe Mengen Stickstoff auch in den Rückständen gefunden habe, welche durch die Einwirkung von Säuren oder Jod auf Gussstahl von Jackson und Krupp oder auf Wootz-Stahl erhalten worden waren.

Boussignault hat das Verhältniss des Stickstoffs in verschiedenen Arten Eisen nach zwei Methoden bestimmt. Bei der ersten machte er die Bestimmung nach dem Volumen, grade wie bei der ursprünglichen Stickstoff-Analyse für organische Verbindungen. Das Metall wird als Draht oder Spähne in die Mitte eines gläsernen Verbrennungsrohres geschüttet, welches mit Kupferfolie umgeben ist, und deren eines Ende mit einem Kohlensäure-Generator in Verbindung steht, während das andere mit einem Abzugsrohre versehen ist, welches in eine Quecksilberwanne mündet. Das Metall wird mit Zinnober gemischt, welches sich auch noch weiter nach dem Kohlensäure-Generator erstreckt. Zuerst wird alle atmosphärische Luft vollständig aus dem Verbrennungsrohre ausgetrieben durch einen Strom von Kohlensäure, worauf man letzteren unterbricht und das Abzugsrohr mit einem eingeschalteten Gefässe mit kaustischer Kalilösung in Verbindung setzt. Nun wird das Metall erhitzt und der ganze Zinnober in Dampfform nach und nach darüber geleitet. Ist die

[1]) A. dems. O. p. 1249.

Operation vollendet und das Verbrennungsrohr abgekühlt bis unter Rothglühhitze, so wird ein Strom trockenen Kohlensäuregases durchgeleitet, um das noch etwa zurückgebliebene Stickstoffgas in das Quecksilbergefäss zu treiben.

Nach dieser Methode fand man in einem nach dem Process von Despretz bereiteten Stickstoff-Eisen 2,66 Proc. Stickstoff, in einer Gussstahlprobe 0,057 Proc., in einem Schmiedeeisendrahte 0,124 Proc. und in einem anderen ähnlichen Drahte 0,068 Proc.

Bei der zweiten Methode gewann Boussignault den Stickstoff in der Form von Ammoniak [1]). Das Eisen wird bei dieser Methode in Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und die Lösung unter Zusatz von Kali oder Kalk im Ueberschuss in einem grossen Kolben, welcher mit einer passenden Condensationsvorrichtung verbunden ist, gekocht. Das Destillat untersucht man in einzelnen Parthien von 50 CC. auf Ammoniak. Es ist hierbei von Wichtigkeit, dass das Kali vollständig frei sei von Stickstoff oder stickstoffhaltigen Verbindungen; es würde sonst stets etwas Ammoniak durch die Einwirkung des niedergeschlagenen Eisenoxyduls erzeugt werden. Die Schwierigkeit, Kali hinlänglich frei von solchen schädlichen Beimengungen zu erhalten, empfiehlt es, Kalk anzuwenden. Das Ammoniak, welches in das Destillat übergeht, wird durch eine titrirte Lösung von Schwefelsäure bestimmt. Wird dieser Process gut ausgeführt, so scheint zuweilen der gesammte Stickstoff in Form von Ammoniak ausgetrieben zu werden. Folgendes sind einige der von Boussignault erhaltenen Resultate, bei welchen wir die zuletzt beschriebene Methode als den nassen Weg, die erste als Zinnober-Methode bezeichnen wollen.

	Stickstoff in Proc.
Stickstoffeisen, nach Despretz's Methode erzeugt, auf nassem Wege . . .	2,655
desgl., „ „ „ „ n. d. Zinnobermethode	2,660
Gussstahl, ... auf nassem Wege . . .	0,012
desgl. . . . . n. d. Zinnobermethode	0,057
Reines Eisen, nach Péligot's Vorschrift dargestellt, auf nassem Wege	—
Draht (Schmiedeeisen) . . . . . desgl.	0,0075
Klavier-Draht (Berliner-Saite) . . . . . desgl.	0,0070
desgl. . . . . desgl.	0,0086
Stahl von Krupp . . . . . desgl.	0,022

Aus allen diesen Experimenten kann man nun wohl schliessen, dass erstens Stickstoff sich mit Eisen verbindet, zweitens, dass seine Gegenwart sowohl im Roheisen, als im Schmiedeeisen und Stahl nachgewiesen ist, und drittens, dass dieser Stoff, wenn er in merklichen Mengen im Eisen vorhanden ist, einen nachweisbaren Einfluss auf dessen physikalische Eigenschaften ausübt.

Anm. d. Bearb. Wenngleich die erwähnten Versuche nachweisen, dass

[1]) Comp. rend. 1861. 53, p. 77.

Eisen besonders im Zustande des Eisenchlorürs beim Erhitzen in Ammoniak bei gewissen Temperaturen sich mit Stickstoff verbindet und seine physikalischen Eigenschaften hierdurch geändert werden, so sind doch Frémy's Ideen, nach welchen Stickstoff (mit Kohlenstoff zu einem Radikal verbunden) wesentlichen Theil an der Constitution des Roheisens, Stahls und Stabeisens nehmen soll, zum Mindesten sehr problematisch, zumal, wie Rammelsberg[1]) richtig bemerkt, die Bedingungen bei der Darstellung von Roheisen und Stahl ganz andere als die oben erwähnten sind. Der Streit zwischen Frémy und Caron, welcher in den Compt. rend. des Jahres 1861 gefunden wird, weist schon nach, wie wenig Vertrauen die mit der Praxis vertrauten Männer der neuen Theorie schenkten.

Rammelsberg prüfte in Folge der Fremy'schen Hypothese, das für die Rohstahldarstellung geeignetste Material, ein aus Spatheisenstein bei Holzkohlen erblasenes Spiegeleisen. Er löste mehrere Pfunde desselben in verdünnter Schwefelsäure auf und untersuchte die Lösung und den zurückgebliebenen kohligen Rückstand auf Stickstoff. Aus der Lösung wurde der grösste Theil des Eisenvitriols auskrystallisirt und die Mutterlauge dann mit Kalkhydrat destillirt. Dadurch wurde in der That etwas Ammoniak erhalten und in der Form von Platinsalmiak bestimmt. Allein der daraus berechnete Stickstoff betrug 0,002 Proc., wohl eine zu geringe Menge, um sie für wesentlich zu halten. Dagegen ergab der Rückstand, weder beim Erhitzen mit Kalilauge, noch mit Natronkalk Ammoniak. Auch derjenige kohlige Rückstand, welcher beim Auflösen von Roheisen mit Hülfe eines elektrischen Stromes nach Weyl's Methode erhalten wurde, gab ein negatives Resultat.

Von grosser Wichtigkeit ist die Bemerkung Rammelsberg's, dass solche Rückstände nach dem Liegen an der Luft während einiger Tage beim Behandeln mit Kalilauge Ammoniak entwickelten, welches sie offenbar aus der Luft absorbirt hatten. Dasselbe ergab sich für zerkleinertes Spiegeleisen. Mit Wasser abgespült, mit Kalilauge erhitzt, ergab dasselbe kein Ammoniak; hatte es aber einige Tage an der Luft gelegen, so konnte man eine merkliche Menge Ammoniak erhalten. Wie leicht kann daher ein Ammoniakgehalt erst durch die Analyse, d. h. durch die feine Zertheilung des Eisens bewirkt, und wie leicht kann dann fälschlich auf Stickstoffgehalt des Eisens geschlossen werden!

Es muss schliesslich noch auf die Untersuchungen von Ullgren hingewiesen werden[2]), welcher die zweckmässigste Methode zur Ermittelung des Stickstoffs, sowohl im Eisen, als in dem beim Lösen zurückbleibenden kohligen Rückstand ausfindig zu machen bemüht war und zu dem Resultate gelangte: dass neutrales Kupferchlorid das beste Lösungsmittel sei, weil hierdurch das Ammoniak nur in einer Flüssigkeit gesammelt werde, und man nicht mit der Schwierigkeit, eine vollständig ammoniakfreie

[1]) Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. z. Berlin. Decemb. 1862.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 1862. 124, S. 70.

Salzsäure zu erhalten, zu kämpfen habe, während für den kohligen Rückstand sich eine Verbrennung mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd empfehle; wogegen Boussignault's Methode, Natronkalk anzuwenden, zu verwerfen sei, weil die Temperatur, bei welcher die Graphitkohle oxydirt werde, weit über der liege, bei welcher das Ammoniak unzersetzt bestehen könne.

Salpetersaures Eisenoxydul (*Nitrate of protoxide of iron*), FeO,NO_5. — Es wird durch Lösung von Schwefeleisen in verdünnter kalter Salpetersäure dargestellt. Gegen das Ende der Operation kann man die Flüssigkeit, um die Säure vollständig zu sättigen, etwas erhitzen. Schwefelwasserstoff wird frei, das Eisen oxydirt sich also auf Kosten des im Wasser enthaltenen Sauerstoffs. Die Lösung ist grünlich blau und giebt bei der Verdampfung im Vacuum blassgrüne Krystalle, welche sehr löslich in Wasser sind. Bei Gegenwart überschüssiger Säure zersetzt sich die Lösung leicht in der Wärme, während eine Lösung des neutralen Salzes sich erst bei etwa 100° C. zersetzt, wobei sich Stickstoffoxyd (NO_2) entwickelt und ein basisches salpetersaures Oxydsalz niederschlägt [1]).

Wenn man das Schwefeleisen durch metallisches Eisen ersetzt, so bildet sich Ammoniak.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Eisen variirt sehr nach deren specifischem Gewicht [2]). Das Metall löst sich in Säure vom specifischen Gewicht 1,034 ohne Gasentwickelung, indem sich salpetersaures Eisenoxydul und salpetersaures Ammoniak bildet, wie folgende Formel zeigt:

$$10\,NO_5 + 8\,Fe + 3\,HO = 8(FeO,NO_5) + NH_3,NO_5.$$

Salpetersäure vom specif. Gew. 1,073 löst Eisen langsam, aber nicht ohne merkliche Entwickelung von Gas, und die Lösung enthält sowohl salpetersaures Eisenoxyd, als salpetersaures Eisenoxydul und salpetersaures Ammoniak.

Salpetersäure vom specif. Gew. 1,115 löst Eisen unter Bildung von salpetersaurem Eisenoxyd ohne das entsprechende Ammoniaksalz, so dass sich also letzteres nur bildet, wenn salpetersaures Eisen oxydul entsteht.

Durch Einwirkung einer Säure von höherem specifischen Gewichte als 1,115 wird stets ausschliesslich salpetersaures Eisen oxyd erzeugt. Indessen ist die Zusammensetzung dieses Salzes nach den besonderen Bedingungen, unter welchen es gebildet wurde, sehr verschieden. So richtet sich nach der Länge der Zeit, in welcher die Säure auf das Metall einwirkt, die Bildung von mehr oder weniger basischen Salzen, welche gelatiniren und sich durch Digeriren mit Wasser bei 40° C. im Verlauf von 24 Stunden auflösen. Um die Bildung basischer Salze, welche die Darstellung des neutralen Salzes erschwert, zu verhindern, muss man das Eisen aus der Säure nehmen, sobald die Reaction schwächer zu werden beginnt.

---

[1]) Berzelius, Tr. 3, p. 573.

[2]) Das Folgende schliesst sich im Wesentlichen an den interessanten Aufsatz von Scheurer-Kästner: Recherches sur les Azotates de Fer. Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 55, p. 330 — 342. 1859, und 3. s. 65, p. 110. 1862.

Salpetersaures Eisenoxyd (*Nitrate of sesquioxide of iron*), $Fe_2O_3, 3NO_5$. — Durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,332 specif. Gewicht auf eine angemessene Menge metallischen Eisens erhält man eine Lösung, deren specif. Gew. = 1,580 ist und welche beim Abkühlen das genannte Salz in feinen rechtwinkligen Säulen von brauner, durch eingeschlossene Mutterlauge erzeugter Farbe absetzt. Werden diese Krystalle zwischen Fliesspapier getrocknet, so erscheinen sie fast farblos. Die Verhältnisse, welche als die besten empfohlen werden, um die schönsten Krystalle zu erhalten, sind: 4 Aequivalente Salpetersäure von 1,332 specif. Gew. und 2 Aequivalente Eisen. Hiernach ergiebt sich die folgende Reaction:

$$4NO_5 + 2Fe = Fe_2O_3, 3NO_5 + NO_2.$$

Die Wirkung der Säure ist sehr energisch und die Lösung ist in etwa einer halben Stunde vollendet.

Man darf übrigens zur Bildung des neutralen Salzes in der Praxis nicht genau das Verhältniss von Säure und Eisen nach der angegebenen Formel anwenden, weil man sonst wegen der Verdampfung eines kleinen Theils Säure durch die bei der Lösung freiwerdende Wärme ein etwas basisches Salz erhält.

Die Krystalle sind sehr zerfliesslich und lösen sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol zu braunen Flüssigkeiten, welche durch Zusatz von Salpetersäure farblos werden; werden sie in einem Strom von Wasserstoffgas getrocknet, so zeigen sie die folgende Zusammensetzung:

$$Fe_2O_3, 3NO_5 + 18HO.$$

Bei Lösung der Krystalle tritt eine beträchtliche Temperaturerniedrigung ein. In der Hitze wird das Salz sehr leicht zersetzt. Bei 50° C. entwickelt sich Salpetersäuredampf, und schon unter Rothgluth wird die gesammte Säure ausgetrieben, während reines Eisenoxyd zurückbleibt. In einem Glasrohre hermetisch verschlossen verändert sich das Salz weder bei 100° C., noch wenn es dem Sonnenlichte ausgesetzt wird [1]). Kocht man eine wässerige Lösung des Salzes, so schlägt sich ein unlösliches basisches Salz nieder. Alle salpetersauren Eisenoxydsalze, sowohl lösliche als unlösliche, werden vollständig durch Kochen in Wasser mit kohlensaurem Kalk zersetzt.

Das salpetersaure Salz von der Formel: $Fe_2O_3, 2NO_5$ kann dargestellt werden durch Lösung einer entsprechenden Menge Eisenoxydhydrat in einer Lösung des vorher beschriebenen neutralen Salzes. Wenn man die Lösung dieses Salzes vorsichtig zwischen 30° und 40° C. abdampft, so wird sie dick und syrupartig und geht endlich in eine amorphe, schimmernde, schwarze Masse über. Es ist in allen Verhältnissen in Wasser löslich, aber unlöslich in Salpetersäure, welche es als einen ockrigen Niederschlag aus seinen wässerigen Lösungen fällt. Bei längerem Contact mit Salpetersäure wird es in das neutrale Salz übergeführt.

[1]) Man vergl. die citirten Abhandlungen von Scheurer-Kestner, besonders Nouvelles Recherches sur l'Azotate Ferrique. Ann. d. Chim. et de Phys. 3. s. 65, p. 110. 1862.

Das salpetersaure Salz von der Formel: Fe_2O_3, NO_5, kann auf dieselbe Weise wie das vorige dargestellt werden, welchem es übrigens auch in den meisten anderen Beziehungen vollständig gleicht.

Kocht man die Lösungen der bereits beschriebenen salpetersauren Eisenoxydverbindungen, so werden beziehungsweise folgende drei basische Salze niedergeschlagen von der Zusammensetzung:

1. $2Fe_2O_3, NO_5 + HO$ oder $Fe_2O_3, NO_5 + Fe_2O_3, HO$.
2. $3Fe_2O_3, NO_5 + 2HO$ „ $Fe_2O_3, NO_5 + 2(Fe_2O_3, HO)$.
3. $4Fe_2O_3, NO_5 + 3HO$ „ $Fe_2O_3, NO_5 + 3(Fe_2O_3, HO)$.

Wildenstein[1]) und Hausmann[2]) erhielten Krystalle, welchen sie die Formel $Fe_2O_3, 3NO_5 + 12HO$ zutheilten. Jener giebt an, sie seien würfelförmig, dieser säulenförmig, und das Letztere stimmt überein mit der Angabe von Scheurer-Kestner und ebenso mit einer Beobachtung Vauquelin's[3]), welche farblose Krystalle von der Form rechtwinkliger Säulen erhielten, als sie Salpetersäure mit Eisenhammerschlag mehrere Monate in Berührung liessen. Wildenstein's Würfel waren wasserhell und hatten sich sehr langsam aus einer Lösung abgesetzt, welche dadurch dargestellt worden war, dass man wenig verdünnte Salpetersäure mit Eisen sättigte und bis zum specifischen Gewicht von 1,5 eindampfte.

Scheurer-Kestner erhielt hermetisch verschlossene Glasröhren mit basischen salpetersauren Eisenoxydsalzen ($Fe_2O_3, 2NO_5$ und Fe_2O_3, NO_5) lange Zeit auf 100° C.[4]). Nach Verlauf von wenigen Stunden veränderten sich beide basische Salze beträchtlich, indem sie von braunrother in ziegelrothe Farbe übergingen. Die Flüssigkeit erschien bei durchfallendem Lichte klar, bei reflectirtem trübe. Beim Oeffnen der Glasröhren wurde kein Geruch nach Salpetersäure bemerkt. Indessen hatten die basischen Salze neue Eigenschaften erlangt. Ein Tropfen Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure oder eine Lösung von schwefelsaurem Kali oder Natron, bewirkte darin einen Niederschlag, während vor der Erhitzung nur starke Salpeter- oder Chlorwasserstoffsäure Niederschläge hervorbrachten. Nachdem das drittel-salpetersaure Eisenoxyd (Fe_2O_3, NO_5) in der beschriebenen Weise 72 Stunden lang einer Hitze von 100° C. ausgesetzt gewesen war, enthielt die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit neutrales salpetersaures Eisenoxyd ($Fe_2O_3, 3NO_5$), wogegen bei weiterer Verlängerung der Erhitzung bis auf 144 Stunden sich keine Veränderung zeigte. Hiernach erleiden nur die beiden basischen Salze unter den angegebenen Verhältnissen Veränderungen. Der Niederschlag, welcher durch schwefelsaures Natron hervorgerufen war, wurde zuerst auf unglasirtem Porzellan und dann in einem Strome trockener Luft getrocknet, worauf er in Form kleiner schwarzer Plättchen erschien, welche unlöslich in concentrirten Säuren waren, aber sehr löslich in reinem Wasser, womit sie eine bei reflectirtem Licht klare, bei durchfallendem Licht

[1]) L. u. K. Jahresber. 1861, S. 307. — [2]) Ibid., 1853, p. 371. — [3]) Berzelius, Tr. 3, p. 592. — [4]) Ann. de Chim. et. de Phys. 3, s. 57, p. 231. 1859.

trübe Lösung gaben. Diese Lösung zeigte nicht mehr die für Eisensalze charakteristischen Reactionen mit Eisencyanür- und Sulfocyansalzen, gab aber Niederschläge mit Säuren und schwefelsaurem Natron. Das niedergeschlagene Oxyd hatte die Zusammensetzung: Fe_2O_3, HO, und das nach der Erhitzung von 144 Stunden erhaltene zeigte dieselbe Formel. Es werden also die basischen salpetersauren Eisenoxydsalze durch Hitze in neutrale salpetersaure Salze und Eisenoxydhydrat zerlegt. Die basischen Salze erleiden durch lange Einwirkung des Sonnenlichtes (nicht im Dunkeln) gleichfalls eine Zersetzung, und die abgeschiedenen Flüssigkeiten können durch Schwefelsäure oder schwefelsaures Natron gefällt werden.

Es kann die Beschreibung der salpetersauren Salze des Eisens nicht geschlossen werden ohne einige Bemerkungen über die Passivität des Eisens. Das ist ein sehr merkwürdiger und interessanter Gegenstand, der vielleicht noch einmal von grossem Einfluss auf die Praxis werden kann. Viele und tüchtige Beobachter haben sich damit beschäftigt, und doch sind noch viele damit im Zusammenhange stehende Erscheinungen unerklärt. Eisen löst sich sehr schnell in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,384; wenn aber die Flüssigkeit sich ihrer Sättigung nähert, so wird das Metall glänzend, und, wie man zu sagen pflegt, passiv, d. h. es findet ferner keine Einwirkung mehr darauf statt. Man kann es herausnehmen und in Säure von geringem specifischen Gewicht werfen, ohne dass Gasentwickelung stattfindet; wird es aber in Berührung mit einem anderen Stück Eisen in die Säure getaucht, so wird es sofort, wie im Anfange angegriffen. Wenn es jetzt herausgezogen und in eine Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd gelegt wird, so erhält es nach wenigen Augenblicken seine Passivität wieder. Scheurer-Kestner wies nach, dass die Passivität des Eisens nicht vom grösseren oder geringeren Grade der Sättigung der Säure abhänge. Schönbein stellte fest, dass Eisen, welches durch rauchende Salpetersäure passiv gemacht ist, diese letztere Eigenschaft selbst dann noch beibehält, wenn es der Luft mehrere Stunden, ja Tage lang ausgesetzt worden ist; und Buff gab an, dass es seine Passivität verliere, wenn alle Säure abgewaschen werde. Eisendrath, welcher in kalter Salpetersäure von 1,5 specif. Gew. passiv ist, entwickelt Gas bei einer Temperatur nahe an 80° C. [1]).

[1]) Gmelin, Handb. 1, S. 355 bis 362, wo alle bis 1848 veröffentlichten Thatsachen über diesen Punkt gesammelt sind.

Eisen und Phosphor.

Eisen und Phosphor verbinden sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur; aber wenn Phosphor mit rothglühendem Eisen in Berührung kommt, so tritt chemische Verbindung unter Verstärkung der Glüherscheinung ein.

Phosphoreisen von der Zusammensetzung: $Fe_{12}P$. Das direct auf eben beschriebene Weise erhaltene Product entspricht dieser Formel; es ist leicht schmelzbar und dann sehr flüssig; es durchdringt nicht die Wandungen von Thontiegeln. Der Verfasser hat viele Pfunde desselben auf einmal dargestellt, indem er Stückchen Phosphor auf kleine Schnitzel dünnen Eisenbleches oder Eisendrahtes, oder auf Eisenfeilspähne, welche in Tiegeln zur Rothgluth erhitzt waren, fallen liess, wobei der Luftzutritt so vollständig wie möglich abgesperrt wurde. Dieser Process ist indessen verschwenderisch zu nennen, denn ein grosser Theil des Phosphors entweicht dabei, mag man auch noch so viel Vorsicht anwenden. Es gelang nicht, auf diese Weise viel mehr als 8 Proc. Phosphor in das Eisen überzuführen. In einem ziemlich grossen Stücke wurden 8,23 Proc. Phosphor nachgewiesen und in einem anderen von Hochstätter im Laboratorium des Verfassers aus Eisendraht dargestellten 8,28 Proc. Obwohl ein Theil des letzteren nochmals in ähnlicher Weise mit Phosphor behandelt wurde, so stieg der Gesammtgehalt daran doch nur auf 8,405 Proc. Es ist wohl möglich, dass die so erzielten Producte nur aus Eisen bestehen, welches eine phosphorreichere Verbindung, etwa Fe_4P in Lösung oder feiner Vertheilung enthält. Die Thatsache, dass sie in ausgebildeten Krystallen erhalten wurden, ist kein Beweis für das Gegentheil; denn Professor Josiah Cooke hat z. B. gezeigt, dass Legirungen von Antimon und Zink in sehr verschiedenen Verhältnissen doch dieselbe Krystallform haben.

Eine auf die angegebene Weise, durch directe Verbindung hergestellte Probe, welche im Tiegel abgekühlt war, hatte folgende Charaktere: Die obere, flache Decke war sehr krystallinisch und zeigte lange, schmale, in einander geflochtene Krystalle; Aehnliches konnte man auch auf der übrigen Aussenfläche ringsherum bemerken. Als das Stück zerbrochen wurde, fand man ausgezeichnet schöne, glänzende und irisirende säulenförmige Krystalle nach der Mitte zu, wo sich viele Hohlräume zeigten. Diese Krystalle, sowie diejenigen, welche sich an den schmalen Seiten des Stückes fanden, hatten meist an der Oberfläche eine blaue Farbe, etwa wie eine angelassene Uhrfeder [1]).

[1]) Professor Miller in Cambridge untersuchte diese Krystalle näher und fand sie in quadratischen Säulen bestehend, mit ausserordentlich glänzenden und ebenen Flächen, ohne eine Spur von Endflächen irgend welcher Art. Sie sind meistentheils mit den beiden Enden an der krystallinischen Grundmasse festgewachsen;

Der Bruch war sehr uneben und verwirrt krystallinisch, zeigte sofort nach der Herstellung eine grauweisse Farbe, lief aber bald etwas an und erschien dann mehr röthlich grau. Diese Phosphorverbindung des Eisens lässt sich leicht pulverisiren, ist sehr hart, wird schwach von Feldspath, durchaus nicht von Apatit geritzt und stark vom Magneten angezogen. Das specifische Gewicht eines der Masse entnommenen Stückes war 7,245. Ihre Zusammensetzung lässt sich durch die Formel $Fe_{12}P$ ausdrücken. Das Phosphoreisen ist in kalter oder heisser Chlorwasserstoffsäure nur theilweise löslich unter Entwickelung von Wasserstoff und Zurücklassung eines schwarzen Pulvers. Dieser Rückstand befindet sich im Zustande äusserst feiner Zertheilung, so dass er sich sehr langsam absetzt und leicht durch das Filtrum geht. Verdünnt man die heisse concentrirte saure Lösung, in welcher der Rückstand aufgeschwemmt ist, so kann man einen Geruch nach Phosphorwasserstoff deutlich wahrnehmen; aber wenn dieselbe Lösung im kalten Zustande verdünnt wird, lässt sich nichts von einem solchen Geruche bemerken. Nach dem Absetzen zeigte der Niederschlag, wenn er mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet worden war, eine dunkelbraune Farbe. Erhitzte man ihn vor dem Löthrohr, so zeigte er eine blaue Färbung der Flamme und entwickelte Geruch nach Phosphor, konnte auch zu Kugeln von Phosphoreisen geschmolzen werden. Das Phosphoreisen wurde vollständig beim Digeriren mit heisser Schwefelsäure zersetzt, wobei sich schweflige Säure entwickelte und ein glimmeriges weisses Präcipitat von schwefelsaurem Eisenoxyd entstand. Es löst sich nur theilweise in verdünnter Schwefelsäure unter Bildung eines ähnlichen Rückstandes, wie der von der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure herrührende. Langsam, aber vollständig löst es sich in starker Salpetersäure oder in Königswasser, auch in verdünnter Salpetersäure löst es sich bei Anwendung von Hitze. Weder eine kalte, noch eine heisse wässerige Lösung von Kali übt eine Einwirkung auf das Phosphoreisen aus. Schmilzt man es mit dem dreifachen Gewicht an kohlensaurem Natron bei Rothgluth, so wird ein schwarzes Product erzielt, welches magnetisch ist und bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure den Geruch nach Phosphorwasserstoff entwickelt. Nach achttägiger Einwirkung einer Lösung von Kupferchlorid auf das Phosphoreisen und Entfernung des niedergeschlagenen metallischen Kupfers mittelst verdünnter Salpetersäure blieb ein krystallinisches Pulver zurück, welches 85,06 Proc. Eisen enthielt. Das entspricht ungefähr der Formel Fe_6P.

Phosphoreisen von der Zusammensetzung: Fe_6P, wird durch Erhitzung von Halb-Phosphoreisen (Fe_2P) dargestellt.

---

brach man sie los, so zeigten die Enden sehr schlechte, häufig durch muschligen Bruch unterbrochene Spaltungsflächen. Beim Herausbrechen eines Krystalls fand sich die Oberfläche zweier Flächen, welche freigelegen hatten, goldgelb, die der beiden anderen zinnweiss, woraus zu folgen schien, dass letztere Spaltungsflächen waren; letztere reflectirten das Licht nicht so gut als erstere, aber immerhin besser als die beim Durchbrechen am Ende erzeugten.

Phosphoreisen von der Zusammensetzung: Fe_4P. — Nach Berzelius erhält man dieses Phosphoreisen durch Reduction von phosphorsaurem Eisenoxydul ($2FeO, P_2O_5$) mit einem Viertel Gewichtstheil Holzkohle bei hoher Temperatur (im Schmiedefeuer). Es muss hierbei das phosphorsaure Salz im Ueberschuss vorhanden sein, weil sonst der Kohlenstoff einen Theil Phosphor austreiben, und sich eine Art Roheisen bilden würde [1]). Die Hälfte des Phosphors verflüchtigt sich. Struve erhielt dieses Phosphoreisen durch starke $1^1/_2$ Stunden lange Erhitzung von phosphorsaurem Eisenoxyd in einem mit Zuckerkohle gefütterten Tiegel innerhalb eines Gebläseofens.

Nach Berthier bildet es sich, wenn man (bei 150° Wedgewood's Pyrometer) 1 Thl. Eisenoxyd mit 2 oder 3 Thln. einer Mischung von 0,5 phosphorsaurem Kalk, 0,25 Quarz und 0,25 Boraxglas in einem mit Kohle gefütterten Tiegel erhitzt [2]). Es soll weisser als Stahl sein, glänzend, körnigkrystallinisch, sehr hart und spröde, einer hohen Politur fähig, nicht (oder nach Struve sehr schwach) magnetisch, leichter flüssig als Gusseisen, und etwas weniger leicht als Kupfer. Sein specifisches Gewicht ist 6,7. Weder Chlorwasserstoffsäure noch verdünnte Schwefelsäure greifen es an, und nach Berzelius löst es sich nur schwierig in starker Salpetersäure und Königswasser.

Dieses Phosphoreisen ist im Laboratorium des Verfassers von Hochstätter untersucht worden. Es war nach Berzelius' Process dargestellt worden, nur mit dem Unterschiede, dass statt des phosphorsauren Eisenoxyduls phosphorsaures Eisenoxyd angewendet wurde. Die Angaben von Berzelius sind in jeder Beziehung für richtig befunden worden; dagegen weichen die von Struve gefundenen Resultate ab. Nach Letzterem soll es leicht in Königswasser und auch in Chlorwasserstoffsäure dann vollständig löslich sein, wenn man es lange Zeit in dieser kocht, wobei die Hälfte Phosphor als Phosphorsäure in Lösung ginge; indessen giebt er nicht an, was aus der anderen Hälfte wird. Durch Rösten geht es in basisches phosphorsaures Eisenoxyd über. Derselbe Chemiker giebt an, dass dies Phosphoreisen stets zurückbleibe, wenn irgend eine Phosphoreisenverbindung, welche mehr Phosphor enthält, stark erhitzt wird. Es schmilzt leicht vor dem Löthrohr und hält seinen Phosphor lange Zeit, selbst in der Oxydationsflamme zurück [3]). Das Phosphoreisen von der Zusammensetzung Fe_4P soll sich endlich bilden, wenn man Stückchen Phosphor auf rothglühende Eisenfeilspähne wirft [4]). Hierüber kann der Verfasser nur sagen, dass es ihm nicht gelungen ist, die Wahrheit dieser Angabe zu bestätigen, obschon er den Phosphor nicht gespart hat, und dass dieselben negativen Resultate bei mehreren in verschiedenen Jahren gemachten Experimenten erhalten wurden.

---

[1]) Berzelius, 2, S. 690. — [2]) Tr. 2, p. 201. — [3]) Berzelius, 2, S. 691. — [4]) Gmelin, Handb. 5, S. 222.

Halbphosphoreisen (*Diphosphide of iron*), Fe_2P. — Nach Schrötter wird Eisen im pulverförmigen Zustande, z. B. das bei der Reduction von Oxyd durch Wasserstoff erhaltene, unter Feuererscheinung in Halbphosphoreisen umgewandelt, wenn es in Phosphordampf zur kaum beginnenden Rothgluth erhitzt wird [1]).

Es wird als graue, etwas gesinterte, unmagnetische Masse beschrieben, welche weder von Chlorwasserstoffsäure noch von Salpetersäure (?) angegriffen wird und erhitzt mit der Flamme des Phosphors brennt. Nach Struve soll es sich unter Anwendung von Hitze langsam in den genannten Säuren lösen, wobei $^3/_5$ des Phosphors als Phosphorsäure in Lösung gehen; Jod hat keine Einwirkung darauf [2]). Unter einer Boraxdecke bis zum Schmelzpunkt des Gusseisens erhitzt, entwickelt es Phosphor und lässt eine gut geschmolzene, dunkel eisengraue, sehr spröde, nicht magnetische Masse von feinkörnigem Bruche und einem specifischen Gewichte von 6,28 zurück, welche weder von Chlorwasserstoffsäure, noch Salpetersäure angegriffen wird und deren Zusammensetzung der Formel Fe_6P entspricht [3]).

Phosphoreisen, zusammengesetzt nach der Formel: Fe_8P_3 (?). — Struve giebt an, dass diese Verbindung entsteht, wenn phosphorsaures Eisenoxyd einem Strome von Wasserstoffgas bei Weissgluth ausgesetzt wird. Er beschreibt es als eine ungeschmolzene, grauweisse metallisch glänzende Masse, welche vom Magneten nicht angezogen wird. Es verändert sich nicht an der Luft, wird leicht von Salpetersäure und Königswasser angegriffen, besonders in der Wärme, wobei der gesammte Phosphor in Phosphorsäure umgewandelt wird; in Chlorwasserstoffsäure löst es sich nur langsam, wobei die Hälfte des Phosphors in Phosphorsäure umgewandelt wird, während die andere Hälfte als Phosphorwasserstoffgas entweicht [4]).

Phosphoreisen, zusammengesetzt nach der Formel: Fe_5P_2. — Im ersten Theil dieses Werkes [5]) ist ein pulverförmiges Product dieser Zusammensetzung beschrieben worden, welches nach der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf phosphor- und eisenhaltiges Kupfer zurückblieb; indessen bedarf diese Beobachtung noch der Bestätigung.

Phosphoreisen, zusammengesetzt nach der Formel: Fe_3P_2. — Nach H. Rose kann diese Verbindung sehr leicht hergestellt werden, wenn man Phosphorwasserstoff über Schwefelkies (FeS_2) leitet bei einer Temperatur, die nicht hoch genug ist, um letzteren zu zer-

---

[1]) L. u. K. Jahresber. 1849. S. 246. — [2]) An dems. O. 1860. S. 77. — [3]) Hvoslef, L. u. K. Jahresber. 1856. S. 284. — [4]) L. u. K. Jahresber. 1860. S. 76.

zu zersetzen. Schwefelwasserstoff entwickelt sich, und es bleibt ein schwarzer, pulverförmiger Rückstand, welcher unlöslich in Chlorwasserstoffsäure, aber löslich in Salpetersäure und Königswasser ist. Die folgende Formel erläutert den Vorgang:

$$3\,FeS_2 + 2\,PH_3 = Fe_3P_2 + 6\,HS.$$

Vor dem Löthrohr zeigt es die Phosphorflamme [1]).

Folgendes ist eine Zusammenstellung der verschiedenen Phosphoreisenverbindungen:

1. $Fe_{12}P$.	3. Fe_4P.	5. Fe_8P_3.	7. Fe_3P_2.
2. Fe_6P.	4. Fe_2P.	6. Fe_5P_2.	

Phosphor, selbst in sehr geringen Mengen, hat einen entschiedenen Einfluss auf die Schmiedbarkeit und Festigkeit des Eisens bei gewöhnlichen Temperaturen; er macht das Eisen brüchig im kalten Zustande, und man bezeichnet dieses Verhalten daher als Kaltbruch. Uebrigens kann Phosphor in einem solchen Verhältniss im Eisen sein, dass letzteres sehr kaltbrüchig wird, und doch braucht dadurch die Dehnbarkeit des Metalls bei hohen Temperaturgraden, wie etwa die sind, bei denen man es auszuschmieden oder zu walzen pflegt, nicht beeinträchtigt zu werden. Es giebt kaum eine zweite Thatsache in der Metallurgie des Eisens, welche fester als diese zu stehen scheint, und sicherlich keine, welche allgemeiner als unumstösslich angesehen wird. Nach Karsten braucht man für die Eigenschaften des Eisens nichts zu fürchten, so lange der Phosphorgehalt unter 0,5 Proc. bleibt, und bis zu 0,3 Proc. hat er keinen anderen Einfluss, als dass er das Eisen härter macht, ohne seine Festigkeit merklich zu verringern. Eisen, welches nicht mehr als die zuletzt angegebene Menge an Phosphor enthält, kann mit Recht zu den besten und festesten Sorten gezählt werden. Auch die folgenden Bemerkungen gehören Karsten an: Eisen, welches 0,6 Proc. Phosphor enthält, widersteht nicht der üblichen Schlagprobe, wohl aber der Probe, es unter einem rechten Winkel umzubiegen, und ziemlich gut der, es über den Ambos zu werfen. Erst bei einem Gehalt von 0,75 Proc. Phosphor wird die Abnahme der Festigkeit sehr merklich, indem es die Probe des Biegens und Werfens nicht mehr völlig aushält. Bei einem Phosphorgehalt von 0,8 Proc. entsteht schon viel Bruch bei den Proben, so dass das Eisen als ein wirklich kaltbrüchiges angesehen werden muss, und bei einem Gehalt von 1 Proc. Phosphor wollen die Stäbe das Biegen unter einem rechten Winkel nicht mehr aushalten. Dies Stabeisen, sowie alles Eisen, bei welchem sich der Phosphorgehalt über 1 Proc. erhebt, ist ausserordentlich brüchig und kann nur noch zu sehr wenigen Zwecken für anwendbar gehalten werden [2]).

Hochstätter stellte einen Eisenkönig mit 1 Proc. Phosphor auf die

---

[1]) Berzelius, Jahresber. 13, S. 88. Tr. 2, p. 691.
[2]) Handb. d. Eisenhüttenkunde, Berlin 1841. 1, S. 420. 188.

Weise dar, dass er feinen Eisendraht in kurze Stücke schnitt und ihn mit Phosphoreisen in dem Verhältnisse zusammenschmolz, als der gewünschte Phosphorgehalt erforderte. Der König liess sich unter dem Hammer etwas ausplatten und brach dann quer durch. Sein Bruch war grösstentheils grobkrystallinisch und zeigte sehr glänzende Spaltungsflächen, welche an Antimon erinnerten, war härter und weisser als bei einem entsprechenden phosphorfreien Eisenkönige.

Die Entdeckung des Phosphors im Eisen bietet mancherlei interessante Punkte. 1781 veröffentlichte Meyer die Resultate einer Forschung über eine „weisse Erde", welche er in einem aus Raseneisenerzen erblasenen Roheisen gefunden hatte. Er fand, dass die Lösung dieses Eisens in verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag absetzte, welcher die fragliche Erde sein sollte. Bei der Erhitzung des letztern für sich in einem Tiegel, der aus einem einzigen Stücke Holzkohle hergestellt war, gewann er einen ausgezeichnet schönen Metallkönig, welcher im Inneren hohl war und säulenförmige metallische Krystalle enthielt. Das Metall war ausserordentlich spröde, leicht zu pulvern und leicht schmelzbar, wurde nicht vom Magneten angezogen. Er stellte zahlreiche Versuche damit an: schmolz es mit dem doppelten Gewicht an Blei und erhielt einen sehr unebenen König, welcher sich etwas hämmern und schneiden liess, einen körnigen Bruch zeigte und vor dem Löthrohre eine halbglasige Schlacke sowie ein metallisches, vom Magneten angezogenes Korn gab. Meyer schloss hieraus, dass er es hier mit einem Metall oder besser Halbmetall zu thun habe, welches die grosse Leichtflüssigkeit des aus Raseneisenerz erzeugten Roheisens veranlasse [1]). Er veröffentlichte eine neue Reihe von Experimenten über dieses vermuthliche Metall und schlug den Namen Wassereisen oder Hydrosiderum dafür vor [2]), zugleich gab er eine summarische Uebersicht von seinen Charakteren, welche keinen Zweifel lässt, dass es Phosphoreisen war. Sein specif. Gewicht war 6,710. Es löste sich sehr langsam in den drei mineralischen Säuren, aber sehr schnell (?) in rauchender Schwefelsäure und gab mit dieser, sowie mit Chlorwasserstoffsäure, Krystalle. 1784 kündigte Meyer an, dass sein angeblich neues Metall nur Eisen mit Phosphorsäuregehalt sei; er fängt diese Ankündigung mit dem Geständniss an: „Irren in der Chemie ist leider! zu leicht", und schliesst mit dem Ausdruck unverkennbarer Genugthuung, dass wenigstens Bergmann in denselben Irrthum verfallen sei [3]). In den gesammelten Schriften dieses berühmten schwedischen Chemikers, welche 1783 erschienen, ist ein Capitel den Ursachen des Kaltbruches im Eisen gewidmet, welches folgende interessante Nachricht enthält: Ein „weisser Kalk [4])" wurde langsam aus der filtrirten Lösung eines aus Raseneisenerz erblasenen Roheisens in rauchender

[1]) Schriften der Berlinischen Gesellschaft naturforschender Freunde. Berlin 1781. 2, S. 334. — [2]) Op. cit. 1782. 3, p. 380. — [3]) Crell, Chem. Annal. 1784. 3d Part, p. 195. — [4]) Bekanntlich der ältere Ausdruck für Oxyde und ähnliche Verbindungen.

Schwefelsäure abgesetzt. Dieser Kalk gab, wenn er mit Holzkohle erhitzt wurde, ein Metall, (oder besser Halbmetall, Regulus damals genannt) von 6,700 specif. Gewicht; dasselbe war weiss, matt, von körnigem Bruch, ohne Anzeichen von Sehne, sehr spröde, leicht schmelzbar und schwer angreifbar durch Säuren. — Bergmann sah es für ein neues Metall an und nannte es Siderum. Es ist merkwürdig genug, dass die deutschen und schwedischen Chemiker zu gleicher Zeit auf denselben Grund des Kaltbruchs im Eisen gekommen und beide denselben Namen „Siderum" für das scheinbar neue Metall vorgeschlagen haben.

1785, nach dem Tode Bergmann's, veröffentlichte dessen Landsmann, der berühmte Scheele, eine ausgezeichnete Abhandlung über diesen Gegenstand, welche, wie alle chemischen Beiträge dieses scharfsinnigen Forschers, wohl noch jetzt des genaueren Studiums werth ist [1]). Er bewies aufs Klarste, dass Siderum nur Phosphoreisen sei. Es ist hierbei bemerkenswerth, dass er die Phosphorsäure als phosphorsaures Quecksilberoxyd mittelst salpetersauren Quecksilberoxyds niederschlug, dass er also in der Anwendung des letzteren Reagenzes bei der Analyse der Phosphorsäureverbindungen dem verstorbenen H. Rose voranging, welcher erst vor wenigen Jahren eine quantitative Bestimmung der Phosphorsäure auf die Fällung von phosphorsaurem Quecksilberoxyd durch das salpetersaure Salz dieses Metalls gründete.

1806 veröffentlichte Vauquelin eine werthvolle Abhandlung über die Analyse gewisser Eisenerze in Frankreich und die Producte, welche beim Verschmelzen derselben erhalten werden. Hierdurch wurde die Gegenwart von Phosphor im Roheisen endgültig festgestellt [2]).

Wirkung von Schwefel auf phosphorhaltiges Eisen. — Folgender Versuch wurde im Laboratorium des Verfassers von Hochstätter ausgeführt und zwar in ganz derselben Weise, wie dies bezüglich eines schwefelhaltigen Eisens sogleich genau beschrieben werden wird, mit dem Unterschiede natürlich, dass statt Schwefeleisen dort, hier Schwefel angewendet wurde.

Er nahm

1. Phosphoreisen ($Fe_{12}P$) 200 Grains, Schwefel, ungewogen, aber in reichlichem Ueberschuss, und erhielt einen gut geschmolzenen König mit glänzender Oberfläche, unter einer dünnen Decke von Schwefeleisen; sein Gewicht war ohne die letztere 193 Grains; er war hart, silberweiss, im Bruche feinkörnig; das Pulver desselben wurde stark vom Magneten angezogen. Ein Theil wurde pulverisirt und heiss mit starker Chlorwasserstoffsäure digerirt, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelte und ein schwarzer unlöslicher Rückstand zurückblieb, der sich leicht löste, wenn man starke Salpetersäure hinzusetzte. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

[1]) Ibid., 11th Part, 1785. p. 387. — [2]) Journ. des Mines, 1806. 20, p. 381.

Eisen	89,54
Phosphor	8,45
Schwefel	2,19
	100,18

2. Phosphoreisen (Fe_4P) 300 Grains, Schwefel in reichlichem Ueberschuss gaben einen gut geschmolzenen König, welcher mit einer dünnen Lage Schwefeleisen bedeckt war. Beides zusammen wog 309 Grains. Der König war sehr hart, spröde, silberweiss, von feinkörnigem Bruche. Sein Pulver war schwach magnetisch. Er enthielt 4,52 Proc. Schwefel.

Schmelzung von schwefelhaltigem mit phosphorhaltigem Eisen. — Die folgenden Versuche wurden, wie der soeben beschriebene, von Hochstätter angestellt:

	Grains	Verhältniss nach Aequivalenten
I. Phosphoreisen ($Fe_{12}P$)	184	1
Schwefeleisen (mit 39,4 Proc. Schwefel)	277	12

wurden fein gepulvert und innig gemischt. Die Mischung wurde in einen bedeckten und verschmierten Thontiegel geschüttet, welcher von einem zweiten gleichfalls bedeckten und verschmierten Tiegel umgeben war. Der Zwischenraum zwischen beiden war mit Pulver gebrannten Thones ausgefüllt. Nachdem das Ganze eine Stunde lang einer starken Rothgluth ausgesetzt gewesen, fand man am Boden des Tiegels einen gut geschmolzenen König. Das Gewicht desselben betrug 131 Grains; er war hart, spröde, von silberweissem Bruche und stark magnetisch. Dieser König war mit einer Lage bedeckt, welche in allen Beziehungen unverändertem Schwefeleisen glich; keine Spur Phosphor konnte darin durch molybdänsaures Ammoniak entdeckt werden. Ein Theil des Königs wurde gepulvert und mehrere Stunden lang mit starker Chlorwasserstoffsäure digerirt; hierbei entwickelte sich Schwefelwasserstoff und blieb ein schwarzer Rückstand, welcher sehr ähnlich demjenigen erschien, der durch Einwirkung derselben Säure auf Phosphoreisen von der Zusammensetzung $Fe_{12}P$ erhalten wird. Dieser Rückstand löste sich vollständig in Königswasser bis auf eine sehr geringe Menge kieseliger Substanz. Die Zusammensetzung des Königs ergab sich wie folgt:

Eisen	87,83
Phosphor	10,75
Schwefel	1,25
	99,83

	Grains	Verhältniss nach Aequivalenten
2. Phosphoreisen (Fe_4P)	286	1
Schwefeleisen (mit 39,4 Proc. Schwefel)	352	4

wurden genau wie beim vorher beschriebenen Versuche behandelt. Am Boden des Tiegels fand sich ein König mit gerundeter, glatter Oberfläche; er war sehr spröde, dunkelgrau, metallisch und grobkörnig im Bruche; sein Pulver wurde vom Magneten kaum angezogen. Dieser König war mit einer Lage bedeckt, die unverändertem Schwefeleisen glich und etwa 300 Grains wog. Ein Theil des gepulverten Königs wurde mit heisser verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelte, während ein schwarzer Rückstand blieb. Feines Pulver desselben löste sich langsam aber vollständig in Königswasser bis auf eine äusserst geringe Menge kieseliger Substanz. Der obere Theil der den König überlagernden Decke enthielt keinen Phosphor, während sich im unteren Theile eine beträchtliche Menge fand. Die Zusammensetzung des Königs ergab sich als folgende:

Eisen	75,75
Phosphor	19,19
Schwefel	4,92
	99,86

Man kann ihn daher ansehen als bestehend aus 83,39 Proc. Fe_4P und 16,47 Proc. Fe_4S_3, oder als $Fe_2S + 2FeS$. Durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure wird der Gesammtgehalt an Schwefeleisen ausgezogen.

Es scheint, dass beim ersten dieser beiden Experimente ein Theil Eisen aus dem Phosphoreisen in das darüber liegende Schwefeleisen übergeführt wurde, in Folge dessen natürlich das Verhältniss des Phosphors im Könige selbst entsprechend wachsen musste.

Ein Theil jedes der Könige wurde mit dem doppelten Gewicht an Eisenfeilspähnen geschmolzen, und in beiden Fällen wurden gleichartige Könige erzielt.

Fluorcalcium und phosphorhaltiges Eisen. — Folgende Versuche wurden von Hochstätter über die Einwirkung von Fluorcalcium auf phosphorhaltiges Eisen angestellt. Eine innige Mischung von Phosphoreisen (Fe_4P) und Fluorcalcium wurde in einem Thontiegel eine Stunde lang stark erhitzt. Es wurde ein gut geschmolzener König erhalten, welcher dem Ansehen nach vollständig dem ursprünglich angewendeten Phosphoreisen glich. Der Tiegel war sehr zernagt und eine Stelle sogar durchgefressen. Ein ähnliches Experiment wurde in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel vorgenommen, und es zeigte sich hier ein König unter einem gut geschmolzenen Lager des Fluorides. Der König glich wiederum vollständig dem angewendeten Phosphoreisen und hatte nur $^1/_2$ Grain an Gewicht verloren. — Ueber die

Einwirkung des Kohlenstoffs auf phosphorhaltiges Eisen wurden folgende Versuche von Hochstätter angestellt. Ein mit Kohle gefütterter Tiegel mit 100 Grains Phosphoreisen (Fe_4P) im Zu-

stande feinen Pulvers und bedeckt mit Holzkohle, wurde $1^1/_2$ Stunden lang zur Weissgluth erhitzt. Das Product war ein wohl geschmolzener König von 89 Grains Gewicht; sein Bruch war sehr feinkörnig und fast silberweiss, sein Pulver zeigte sich magnetisch.

Unter Einwirkung von heisser verdünnter Salzsäure entwickelte sich Wasserstoffgas, welches denselben Geruch hatte wie ein unter denselben Verhältnissen aus kohlenstoffhaltigem Eisen erzeugtes. Die resultirende Eisenlösung war phosphorfrei. Bei der Analyse ergab der König 18,1 Proc. Phosphor, d. h. einen Verlust von fast 5 Proc., da das ursprünglich angewendete Eisen 23,23 Proc. enthielt.

Phosphorsaures Eisenoxydul, $2\,FeO,\,PO_5$ [1]). Es wird durch Einwirkung einer nicht sehr concentrirten wässerigen Lösung von Phosphorsäure auf Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas gebildet. Das Salz löst sich zuerst in der sauren Flüssigkeit, sobald diese aber damit gesättigt wird, setzt es sich als amorphe, weisse oder weisslichgraue Masse ab. Kocht man, nach Debray, Phosphorsäure mit metallischem Eisen, so setzen sich nach einer gewissen Zeit kleine farblose, nadelförmige Krystalle ab, welche an der Luft etwas blau werden. Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit in der Kälte bereiteter phosphorsaurer Magnesia kocht. Es entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel:

$$2\,FeO, PO_5, 3\,HO \text{ oder } (2\,FeO, HO),\,PO_5 + 2\,HO.$$

Wird dieses Salz in Wasser auf 250° C. erhitzt, so bildet sich ein Salz von der Formel: $3\,FeO,\,PO_5 + HO$, welches eine tief grüne Farbe hat und aus kleinen krystallinischen Körnern besteht [2]). Fügt man gewöhnliches phosphorsaures Natron ($2\,NaO,\,HO + PO_5$) zu einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so bildet sich ein weisser Niederschlag mit einem geringen Stich ins Blaue, welcher sich beim Umschütteln wieder auflöst, und zwar so lange, bis eine bestimmte Menge des Niederschlagsmittels zugefügt worden ist. Wird die Flüssigkeit filtrirt, ehe alles Eisenoxydul gefällt ist, so bleibt das neutrale wasserhaltige Salz auf dem Filtrum als weisse Masse zurück, welche an der Luft bläulichgrün wird. Das Filtrat bekommt in Berührung mit der Luft eine weisse Trübung, zuerst an der Oberfläche der Flüssigkeit, dann nach unten sich fortsetzend, so lange noch phosphorsaures Oxydul in Lösung bleibt. In grösserer Quantität hat das Salz einen Stich ins Graublaue, wird aber durch Waschen und Trocknen fast weiss. Nach Berzelius besteht es aus neutralem phosphorsaurem Eisenoxydul, in Verbindung mit einem basischeren Salze. Man gab ihm die Formel: $2\,FeO,\,PO_5 + 2\,(Fe_2O_3,\,2\,PO_5)$. Es wird von kaustischem Kali zersetzt, welches zuerst braunes Eisenoxyd, dann schwarzes Eisenoxydoxydul ausscheidet.

---

[1]) Man vergl. Berzelius' Beschreibung dieses Salzes, Tr. 3, S. 574.

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. 61. p. 437. 1861.

Phosphorsaures Eisenoxydul löst sich in geringer Menge in Wasser, welches mit Kohlensäure unter gewöhnlichem Atmosphärendruck gesättigt ist. Der Grad der Löslichkeit ist im Laboratorium des Verfassers von T. Phillips bestimmt worden, und zwei Versuche ergaben, dass 1000 Thle. der Lösung 0,54 Gewichtstheile des Salzes enthalten konnten [1]). Nach Pierre löst ein mit Kohlensäure gesättigtes Wasser fast $^1/_{1000}$ seines Gewichtes von diesem Salze [2]).

Man hatte alle Vorsicht angewendet, um während der Versuche die Luft auszuschliessen mittelst eines freien Stromes von Kohlensäure. Erhitzte man die Lösung sehr schwach, um die Kohlensäure auszutreiben, so schlug sich das Salz in körnigem Zustande nieder. Eine Flasche, welche eine gesättigte Lösung des Salzes in mit Kohlensäure geschwängertem Wasser enthielt und daneben noch eine bedeutende Menge ungelösten Salzes, wurde zwei oder drei Wochen lang bei Seite gestellt. Als man den ungelösten Bodensatz von der Flüssigkeit abgesondert und sorgsam gewaschen hatte, fand sich, dass er aus einer Mischung von amorphem und krystallinischem phosphorsaurem Salze bestand. Die Krystalle waren bläulich weiss, klein aber scharf ausgebildet und erschienen unter dem Mikroskop sehr deutlich. Sie wurden zuletzt dunkelgraublau. Als man drei Gewichtstheile phosphorsauren Eisenoxyduls mit vier Theilen Eisenfeilspähnen erhitzte, wurde ein König mit einem Phosphorgehalt von 2,38 Proc. erhalten. Er glich sehr dem 1 Proc. Phosphor haltenden, vorher beschriebenen Eisenkönige. Auch dieses Resultat erhielt Hochstätter.

Phosphorsaures Eisenoxydul von der Formel: $3\,FeO,\,PO_5$. Es wird nach Berzelius erhalten, wenn man eine Lösung von phosphorsaurem Natron von der Zusammensetzung $3\,NaO,\,PO_5$ tropfenweis in die Lösung eines Eisenoxydulsalzes giesst. Zuerst erscheint ein käsiger weisser Niederschlag, welcher, nachdem er einige Zeit gestanden hat, halbdurchscheinend und gallertartig zu werden beginnt. Sammelt man denselben auf einem Filtrum, so absorbirt er Sauerstoff und fängt sofort an ins Blaue oder Grüne überzugehen. Tröpfelt man umgekehrt eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in eine Lösung krystallisirten phosphorsauren Natrons, so bildet sich ein Niederschlag, von dem Berzelius die Zusammensetzung: $2\,FeO,\,PO_5 + 2(3\,FeO,\,PO_5)$ annimmt. Debray stellte dies Salz dar, indem er das a. v. S. beschriebene phosphorsaure Salz von der Zusammensetzung $2\,FeO,\,PO_5 + 3\,HO$ auf 250° C. erhitzte. Er beschreibt es als dunkelgrün und aus kleinen krystallinischen Körnern bestehend [3]).

Ein farbloses, krystallisirtes dreibasisch-phosphorsaures Eisenoxydul, von der Zusammensetzung $3\,FeO,\,PO_5 + 8\,HO$ ist zu Delaware in den Vereinigten Staaten von Nordamerika gefunden worden. Das blaue „Vi-

[1]) Bei dem ersten Versuche lösten sich nämlich 4,76 Grains des Salzes, beim zweiten 4,72 Grains in einer Pint oder in 34,66 Cubikzoll.

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. 36, p. 70, 1852.

[3]) Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 61, p. 437. 1861.

vianit" genannte Mineral ist eine Pseudomorphose dieses Salzes; es enthält wechselnde Mengen Eisenoxyd, welche von der Oxydation durch die Atmosphäre herrühren [1]). Dies Mineral kommt ebenso in ausgezeichnet schönen Krystallen vor, wie in erdigem Zustande. Der Verfasser besitzt ein Stück Knochen, welches beim Eisenbahnbau in den Wiesen unterhalb Castle Bromwich ausgegraben wurde. Es war sehr zerreiblich, hatte eine tief graublaue Farbe und bestand im Wesentlichen aus Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxydul und Eisenoxyd. In einem Schachte der Scharley-Galmeigrube in Oberschlesien fand man in einer Tiefe von 8 bis 9 Lachter ein menschliches Skelett, wahrscheinlich von einem an Ort und Stelle verunglückten Bergmanne. Im Inneren der Knochen zeigten sich Krystalle von Vivianit und auch im Sägeschnitte bemerkte man blaugraue Punkte, welche gleichfalls kleine Vivianitstücke zu sein schienen. Das Alter des Skeletts ist nicht genau zu bestimmen. Der Bergbau zu Scharley hatte schon im 13. Jahrhundert begonnen und war, als sich das Unglück ereignete, nach dem Fundorte zu schliessen Bergbau auf Bleierz; da dieser aber, nach geschichtlichen Ueberlieferungen, seit beinahe 300 Jahren aufgehört hat, so ergiebt sich hieraus ein hohes Alter des Skeletts [2]). Sandberger fand in Pferdezähnen, welche aus einer torfigen Wiese ausgegraben waren, Krystalle von Vivianit bis zu 1 und $1^1/_2$ Linien Länge; sie waren wasserhell, hatten einen sehr starken Glanz und nahmen an der Luft allmälig eine smalteblaue Farbe an [3]).

Dr. Müller besitzt ein Bruchstück eines Schafknochens, dessen innerer durchbrochener Theil kleine Krystalle blauen Vivianits von merkwürdig starkem Glanze enthält. Dies Stück ist bei Schleitz gefunden worden. Wenn, nach Bischof, eine Lösung von kohlensaurem Eisenoxydul in kohlensäuregeschwängertem Wasser mit einer Lösung von phosphorsaurem Kalk in ebensolchem Wasser vermischt und vor Zutritt der Luft bewahrt wird, so tritt nach einiger Zeit Trübung ein, der das Absetzen eines gelblichweissen phosphorsauren Eisenoxyduls folgt [4]). In seltenen Fällen kann der Vivianit technisch verwendet werden, indem man ihn absichtlich bei Hohöfen zuschlägt, um ein phosphorreiches, für den Guss feiner Eisenwaaren (Kunstguss und Potterie) geeignetes Roheisen aus im Uebrigen phosphorfreien Erzen zu erzielen.

Phosphorsaures Ammon-Eisenoxydul: $2\,FeO, PO_5 + NH_3 + 12\,HO$. — Es wird dargestellt, indem man Ammoniak zu der Mischung einer Eisenoxydulsalzlösung mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron fügt. Man muss auf's Vorsichtigste hierbei die Luft abschliessen; Ammoniak und phosphorsaures Natron müssen im Ueberschuss vorhanden sein, und das Ganze muss in einer verschlossenen Flasche gut geschüttelt

---

[1]) Rammelsberg, Handb. d. Mineralchemie, 1860, S. 325.
[2]) Bischof, Lehrb. d. Chem. u. Physik. Geologie, 1. S. 725.
[3]) L. u. K. Jahresber. 1854, S. 858. — [4]) Bischof, op. cit. 1, p. 725.

werden. Der flockige Niederschlag, welcher sich zuerst bildet, wird schnell krystallinisch, gerade wie das entsprechende Magnesiasalz. Während das reine Salz weiss ist, nimmt es bald einen Stich ins Grüne an, wenn es mit der Luft in Berührung tritt.

Phosphorsaures Eisenoxyd: $2\,Fe_2O_3,\ 3\,PO_5 + 8\,HO$. — Phosphorsaures Eisenoxyd, erhalten durch Zusatz von phosphorsaurem Natron zu einem löslichen Eisenoxydsalz, wurde in einer wässerigen Lösung von Phosphorsäure bis zur Sättigung gelöst und damit in einer verschlossenen Flasche stehen gelassen. Nach Verlauf eines Jahres setzte sich eine Masse durchsichtiger, harter, würfliger Krystalle ab, welche schwach rosa gefärbt waren, vermuthlich von einem Gehalt an Mangan. Bei der Analyse zeigte sich ihre Zusammensetzung der angegebenen Formel entsprechend. Das Salz verlor beim Erhitzen sein Wasser, wurde undurchsichtig und nahm eine schmutzigweisse Farbe an. Es war geschmacklos, unlöslich in Wasser, aber löslich in Chorwasserstoffsäure sowohl, als in kaustischem Ammoniak, wobei sich die Farbe zu Braungelb umwandelte [1]).

Phosphorsaures Eisenoxyd von der Zusammensetzung Fe_2O_3, PO_5 oder $2\,Fe_2O_3,\ 3\,PO_5 + Fe_2O_3$. — Debray sagt, dass wenn man die saure Lösung, welche durch Auflösen von Eisen in Phosphorsäure erhalten wird und aus welcher sich beim Stehen Krystalle von phosphorsaurem Eisenoxydul abgesetzt haben, der Luft aussetzt, sich eine warzige Substanz an der inneren Wandung des Gefässes ablagert, welche beinahe weiss ist und unter dem Mikroskop deutliche Spuren von Krystallisation zeigt. Dieselbe hat die Zusammensetzung: $Fe_2O_3,\ PO_5 + 4\,HO$ [2]). Sie kann auch dargestellt werden, indem man eine Lösung gewöhnlichen phosphorsauren Natrons zu einer Lösung von Eisenchlorid setzt. Die so gebildete Mischung bekommt eine saure Reaction, auch wenn das Eisenchlorid so neutral als möglich gewesen ist. Das phosphorsaure Salz wird als weisses Pulver niedergeschlagen, welches in Wasser unlöslich, in einem Ueberschuss von Eisenchlorid aber löslich ist, ebenso in Mineralsäuren und in kohlensaurem Ammoniak. Debray erhielt dies Salz als warzigen, unter dem Mikroskop entschieden krystallinisch erscheinenden Niederschlag, als er eine saure wässerige Lösung des phosphorsauren Salzes von der Formel $2\,FeO,\ PO_5 + 3\,HO$ [3]) der Luft aussetzte. Es verändert sich nicht an der Luft. Bei Rothgluth wird es wasserfrei und nimmt eine braune Farbe an. Es wird vollständig zersetzt, wenn man es mit Natron oder kohlensaurem Natron erhitzt, indem die ganze Phosphorsäure unter Bildung von phosphorsaurem Natron abgeschieden wird.

Unter Einwirkung einer Lösung von Kali geht seine Farbe in die

---

[1]) Winkler, aus Berzelius' Tr. 3, S. 593.
[2]) Ann. de Chim. et de Phys. 3. 61, p. 437. 1861. — [3]) Ibid.

des Eisenoxydes über, während ein grosser Theil, wenn nicht die Gesammtheit der Säure ausgetrieben wird. Durch eine Lösung von kohlensaurem Natron wird es allmälig rothbraun und löst sich theilweise in einem grossen Ueberschusse des Lösungsmittels [1]). Ammoniak färbt es braun; es löst sich allmälig darin, falls ein Ueberschuss von phosphorsaurem Natron oder Ammoniak gegenwärtig ist. Die braune Substanz ist ein basisches Salz von der Formel: $3\,Fe_2O_3,\ 2\,PO_5 + 16\,HO$. Phosphorsaures Eisenoxyd löst sich etwas in einer Lösung eines Salzes derselben Oxydationsstufe, ist aber unlöslich in essigsaurem Eisenoxydul. Daher wird, wenn man ein essigsaures Alkali und Eisenchlorid zu einer Lösung des phosphorsauren Eisenoxydes in Säuren fügt, etwas des letzteren in Lösung bleiben, diese Löslichkeit aber aufgehoben, wenn man es vorher durch schweflige Säure zu phosphorsaurem Oxydul reducirt. Das Eisen fällt dann vollständig, und beim Kochen sehr schnell nieder. Phosphorsaures Eisenoxyd löst sich im 12,500fachen Gewichte Wasser, welches mit ungefähr seinem eignen Volumen Kohlensäure gesättigt ist [2]). Bei Rothgluth, wie sie mit einer Argand'schen Spirituslampe hervorgerufen wird, reducirt sich unter einem Strome trockenen Wasserstoffgases das phosphorsaure Salz zu pyrophosphorsaurem Eisenoxydul, $2\,FeO,\ PO_5$; und wird dieses Salz in einer Porzellanröhre zur Weissgluth unter gleichen Bedingungen erhitzt, so entweichen Wasser, Phosphorwasserstoffgas, phosphorige Säure (PO_3) und Phosphor, während eine ungeschmolzene Masse zurückbleibt, welche sich in ihrer Zusammensetzung der Formel Fe_8P_3 anschliesst.

Ausserdem sind noch folgende phosphorsaure Eisenoxydsalze beschrieben worden:

1. $3\,Fe_2O_3,\ 2\,PO_5$ oder $2\,(2\,Fe_2O_2,\ 3\,PO_5) + 5\,Fe_2O_3$.

Es wird durch kaustisches Ammoniak aus einer Lösung des Salzes von der Formel $Fe_2O_3,\ PO_5$ in Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen. Seine Farbe gleicht der des Rostes.

2. $2\,Fe_2O_3,\ PO_5$ oder $2\,Fe_2O_3,\ 3\,PO_5 + 4\,Fe_2O_3$.

Es kommt in der Natur als ein amorphes, braunes, harzähnliches Mineral bei Berneau in Belgien vor. Es soll 24 Aeq. Wasser enthalten [3]). In Wasser zerfällt es zu Stücken. Es wird Delvauxit genannt.

3. Nach Einwirkung von kaustischem Kali auf irgend eines der vorher beschriebenen phosphorsauren Salze bleibt eine Substanz zurück, welche aus 15 Aeq. Eisenoxyd auf 1 Aeq. Phosphorsäure besteht.

Einwirkung des Eisens bei hoher Temperatur auf phosphorsauren Kalk in Gegenwart von Kohlenstoff. — Ein Gegenstand von grosser praktischer Bedeutung für den Hoh-

[1]) H. Rose, Anal. Chem. 1851. 1. S. 123. — [2]) Pierre, op. cit.
[3]) Berzelius, Tr. 3, p. 594.

ofenprocess bei Anwendung von Erzen, welche phosphorsauren Kalk enthalten. Es wurden von Hochstätter im Laboratorium des Verfassers folgende Versuche gemacht: 700 Grains schwachen Eisens, in kleine Stücke geschnitten wurden mit 870 Grains Knochenasche und 600 Grains gepulverten Anthracits gemengt. Die Mischung wurde unter einer Decke von Anthracitpulver in einem bedeckten Graphittiegel eine Stunde lang der Weissgluth ausgesetzt. Das Product war eine gesinterte Masse, welche die Eisendrahtstücke in ihrer ursprünglichen Gestalt enthielt, ausgenommen da, wo dieselben in unmittelbarer Berührung gewesen und deshalb zusammengeschweisst waren. Der Draht war spröde und hatte einen feinkörnigen und annähernd silberweissen Bruch. Wusch man mit Wasser die Knochenasche und den Anthracit vom Drathe, so entwickelte sich Phosphorwasserstoffgas, welches sich nicht selten von selbst entzündete, ein Beweis, dass Phosphorcalcium gebildet worden war. Der so behandelte Draht wurde unter einer Decke von Spiegelglas in einem bedeckten Thontiegel geschmolzen und lieferte einen gut geschmolzenen König von 706 Grains Gewicht, dessen Oberfläche einen Stich ins Blaue zeigte. Sein specifisches Gewicht war 7,08. Die Analyse ergab 87,19 Proc. Eisen und 12,66 Proc. Phosphor, also eine Verbindung, welche ungefähr der Formel Fe_8P entspricht.

Price und Nicholson, welche drei Jahre lang Beamte auf den Aberdare-Eisenwerken waren, haben die Resultate einiger interessanter und lehrreicher Versuche über diesen Gegenstand veröffentlicht. Sie erhitzten Mischungen von reinem Rotheisenstein, phosphorsaurem Kalk von bekannter Zusammensetzung, Flussmitteln und Coks in Tiegeln und bestimmten den Phosphorgehalt der erhaltenen Könige, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich [1]):

Laufende Nro.	Gewicht (Grm.) des				Procentgehalt des Königs an Phosphor.	
	Hämatits.	phosphorsauren Kalks.	Flussmittels.	Koks.	Berechnet	Gefunden.
I.	10,0	0,25	10,0	2,25	0,60	0,56
II.	10,0	0,75	10,0	2,25	1,83	1,60
III.	10,0	2,50	10,0	2,50	6,20	2,60
IV.	10,0	5,00	10,0	2,50	12,60	6,00

Dieselben zuverlässigen Chemiker haben auch die folgende Zusammenstellung der Resultate von Experimenten über andere phosphorhaltige Gegenstände geliefert:

[1]) Phil. Mag. Dec. 1855. 10, p. 423.

Laufende Nro.	Beschaffenheit des phosphorhaltigen Körpers.	Gewicht in Grammen des				Procentgehalt des Königs an Phosphor.	
		phosphorhaltigen Körpers.	Kalks.	Koks.	Flussmittels.	Berechnet.	Gefunden.
V.	Welscher Blackband, gewöhnliche Qualität, geröstet . . .	10,0	3,5	1,75	—	0,82	0,81
VI.	Thoneisenstein, sehr reich an Phosphorsäure, geröstet . .	10,0	1,5	1,20	—	6,60	6,41
VII.	Brauneisenstein, reich an Phosphorsäure .	10,0	—	—	10,0	6,90	6,70
VIII.	Puddelofen-Schlacke .	10,0	—	2,0	10,0	13,60	12,50
IX.	Schweissofen-Schlacke	10,0	—	2,0	10,0	2,27	2,25

Man nahm an, dass die Phosphorsäure in den Erzen mit Kalk verbunden, in den Schlacken dagegen als phosphorsaure Eisenverbindung vorhanden sei. Das Flussmittel bestand aus 2 Theilen Schieferthon und 1 Theil Kalk. Die Zeitdauer der Erhitzung war bei allen diesen Experimenten ziemlich dieselbe. Es muss beachtet werden, dass die gefundene Menge Phosphor bei Nr. I und II ziemlich gut mit der berechneten Menge übereinstimmt, während sie bei Nr. III und IV bedeutend niedriger ist. Die Experimentatoren geben an, es sei zweifellos, dass diese Differenzen von der Zeitdauer des Reductionsprocesses herrührten; denn sie hätten letztere Versuche unter Anwendung derselben Verhältnisse mehrfach wiederholt und den Phosphorgehalt im Könige dabei stets sehr verschieden, niemals aber höher als zu $^4/_5$ der gesammten vorhandenen Phosphormenge erhalten. Möglich indessen, dass die gesammte Phosphorsäure reducirt würde, wenn man den Process lange genug fostsetzte.

Einwirkung des Eisens bei hoher Temperatur auf phosphorsauren Kalk bei Gegenwart von Kohlenstoff und freier Kieselsäure. — Wöhler hat schon früher dieses Thema verfolgt; von Hochstätter wurde folgender Versuch darüber in derselben Weise wie der vorhin beschriebene ausgeführt: Das Verhältniss der angewendeten Substanzen war folgendes: 1000 Grains kurz geschnittenen Eisendrahts, 1250 Grains Knochenasche, 625 Grains feinen weissen Sandes und 250 Grains Anthracith-Pulver. Das Product bestand in einem Könige, welcher mit unvollkommen geschmolzener, Metallkörner enthaltender Schlacke bedeckt war. König und Schlacke wurden von überschüssigem Anthracit befreit und nochmals in einem bedeckten Thontiegel ge-

schmolzen, wobei ein gut geschmolzener König erfolgte, welcher 984 Grains wog. Die Schlacke war vollständig geflossen und von grau-weisser Farbe. Der König hatte eine krystallinische Oberfläche, war sehr hart, spröde und stark magnetisch; sein Bruch war feinkörnig und graulich-weiss; er zeigte zahlreiche kleine Höhlungen, welche mit deutlichen, blau und irisirend angelaufenen Krystallen besetzt waren. Sein specifisches Gewicht war 7,25. Die Analyse desselben ergab 85,78 Proc. Eisen und 14,10 Proc. Phosphor, also eine Zusammensetzung, die sich der Formel $Fe_6 P$ nähert.

Einwirkung des Phosphors auf schwefelhaltiges Eisen. — Nach Janoyer treibt Phosphor den Schwefel aus seiner Verbindung mit Eisen nicht aus. Er bewies diese Behauptung durch die folgenden Experimente [1]):

1. 10 Grm. sehr feinen, in kleine Stücke zerschnittenen Eisendrahtes wurden in einem einfachen Thontiegel mit 0,20 Grm. Schwefelkies geschmolzen. Der erhaltene König war gut geschmolzen und enthielt 0,994 Proc. Schwefel.

2. 10 Grm. desselben Eisendrahtes wurden in derselben Weise mit 0,20 Grm. Schwefelkies und 0,20 Grm. gebrannter Knochen geschmolzen. Der König war gut geschmolzen und enthielt 1,005 Proc. Schwefel.

Mangan und Phosphor.

Da Mangan häufig eine wichtige Rolle in der Metallurgie des Eisens spielt, so sei es gestattet, die folgenden von Hochstätter angestellten Versuche hier einzureihen:

2000 Grains fast reinen schwedischen Braunsteins ($Mn O_2$) wurden innig gemischt mit 2000 Grains Knochenasche, 1000 Grains feinen weissen Sandes und 600 Grains Lampenruss, welcher vorher zur Rothgluth in einem bedeckten Tiegel erhitzt war. Das Gemenge wurde in einem bedeckten Thontiegel zwei Stunden lang der Weissgluth ausgesetzt. Es erfolgte ein gut geschmolzener König unter einer Decke grünlichbrauner Schlacke. Der König war hart, spröde und, wahrscheinlich in Folge der Gegenwart von etwas Eisen, schwach magnetisch; sein Bruch war gräulich-weiss mit einem Stich ins Rothe, sehr krystallinisch und zeigte zahlreiche, wohl begränzte Krystalle; sein specifisches Gewicht wurde zu 5,53 ermittelt: er löste sich theilweise in heisser Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Wasserstoff- und Phosphorwasserstoffgas. Es blieb ein schwarzer Rückstand, welcher nicht näher untersucht wurde. Der König enthielt 21,97 Proc. Phosphor, was beinahe der Formel $Mn_4 P$ entsprechen würde.

[1]) Ann. des Mines, 5. s. 6, p. 165. 1854.

Eisen und Arsenik.

Arseneisen von der Formel: Fe_2As. (*Diarsenide of iron*). — Was bisher über diese Verbindung veröffentlicht ist, genügt nicht allein nicht, sondern widerspricht sich sogar. So ist sie nach Gehlen und Bergmann [1]) nicht, nach Berthier dagegen sehr schmelzbar! Berthier giebt folgende Beschreibung davon: Das Arseneisen ist eisengrau, sehr brüchig, zeigt auf dem Bruche grosse, sehr glänzende Blätter, ist nicht magnetisch, sehr schmelzbar, wird nicht angegriffen von Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure, wogegen Salpetersäure leicht darauf einwirkt, und Königswasser es unter Bildung von arseniksaurem Eisenoxyd löst. Es ist beständig bei 150° (W. P.). Derselbe Metallurge giebt folgende Darstellungsweise für diese Arsenverbindung an: Eine Mischung von 100 Gewichtstheilen gepulverten Hammerschlags, 50 arseniger Säure, 50 kohlensauren Natrons und 20 Theilen Stärke wird nach und nach zur Weissgluth erhitzt; das Product ist ein 100 Gewichtstheile schwerer König von Arseneisen. Derselbe wird nun mit arseniger Säure, kohlensaurem Natron und Stärke geschmolzen, wobei er fernere 25 Gewichtstheile Arsenik aufnimmt. Dieses zweite Product wird mit denselben Zusätzen abermals geschmolzen und nimmt wieder 15 Theile Arsenik mehr auf. Das letzte Product enthält eher mehr Arsen als 1 Aeq. auf 2 Aeq. Eisen; es ist etwas blasig, körnig und leicht pulverisirbar [2]).

Arseneisen von der Formel: FeAs (*Arsenide of iron*). Diese Verbindung kommt in der Natur als Arsenikalkies an mehreren Orten vor, nämlich zu Reichenstein in Schlesien, Fossum in Norwegen, Schladming in Steyermark, Löling in Kärnthen, Breitenbrunn in Sachsen und Andreasberg im Harz [3]). Ein anderes Mineralvorkommen, dessen Zusammensetzung mehr der Formel Fe_4As_3 entspricht, findet sich zu Reichenstein und bei Geier im Erzgebirge [4]). Hier soll nur die erste Verbindung in Betracht gezogen werden. Das specif. Gewicht des Arsenikalkieses von Reichenstein liegt zwischen 8,67 und 8,71. Er krystallisirt rhombisch, hat metallischen Glanz und weisse Farbe, ist spröde, von unebenem Bruche, seine Härte liegt zwischen Apatit und Feldspath; er wird nicht vom Magneten angezogen.

Bei Erhitzung in einem geschlossenen Gefässe giebt er ein Subli-

---

[1]) Gmelin, Handb. 5, S. 303. — [2]) Berthier, Tr. 2, p. 203. — [3]) G. Rose, Krystallo-chem. Mineralsystem. 1852. S. 53; Rammelsberg, Handb. d. Mineralchemie 1860. S. 19. — [4]) Rammelsberg, op. cit. p. 18.

mat von metallischem Arsenik und einen schwarzen, metallischen, magnetischen Rückstand. Wird er unter Zutritt der Luft geröstet, so entwickelt sich reichlich arsenige Säure, während basisches arseniksaures Eisenoxyd zurückbleibt. Er wird von Salpetersäure und Königswasser, nicht aber von Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure angegriffen.

Arseneisen von der Formel: $FeAs_2$ *(Biarsenide of iron).* — Es wurde Eisen, welches aus seinem Oxyd durch Wasserstoff reducirt war, im Dampfe metallischen Arsens zur Rothgluth erhitzt. Das Experiment wurde in einer Glasröhre vorgenommen, durch welche ein Strom trocknen Wasserstoffgases geleitet ward. Die Röhre wurde über einem Gas-Verbrennungsofen, wie er jetzt für organische Analysen gebräuchlich ist, erhitzt. Zuerst wurde das Eisen rothglühend gemacht, dann das Arsenik verflüchtigt und dessen Dampf durch den Wasserstoffgasstrom über das Eisen geführt. Es zeigte sich keine Spur von Feuererscheinung, obwohl das Eisen schnell und vollständig den Arsenikdampf absorbirte, von welchem eine beträchtliche Zeit lang augenscheinlich nichts über das Eisen hinaus entwich. Das Experiment wurde so lange fortgesetzt, bis alles ursprünglich angewandte Arsenik vollständig verflüchtigt und zum Theil über das Eisen hinaus fortgeführt war, wo es sich reichlich in dem Rohre absetzte. Nach geschehener Abkühlung wurde das Product untersucht. Es zeigte kein Merkmal von Schmelzung, obwohl es sich in einen Klumpen geballt hatte, sondern war so pulverförmig als das reducirte Eisen, ehe es mit den Arsenikdämpfen in Berührung gekommen war. Seine Farbe war grau; es zeigte keine Spur von Magnetismus. Erhitzt man es nur an einer Stelle an der Luft, so entzündet sich schnell die ganze Masse und verbrennt wie Zunder unter reichlicher Entwickelung von Arsendämpfen. Gemischt mit etwas chlorsaurem Kali entzündet es sich wie Schiesspulver, Geruch nach metallischem Arsenik verbreitend. Es wird nicht merklich durch Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure angegriffen. Die Analyse ergab 14,06 Procent Eisen, was auf eine beinahe der Formel $FeAs_2$ entsprechende Verbindung hinweist. Setzt man das Aequivalent des Arsens = 75, so berechnete sich der dieser Formel entsprechende Eisengehalt zu 15,70 Procent. Das Experiment ist im Laboratorium des Verfassers von Richardson angestellt worden. Bei einem anderen ähnlichen Experiment zeigte sich das Product etwas zusammengesintert, von hell stahlgrauer Farbe, unmagnetisch und leicht pulverisirbar; Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure wirkten nicht darauf ein. Die Analyse ergab 28,58 Proc. Eisen und 70,83 Proc. Arsenik. Beide Elemente waren quantitativ bestimmt worden, das Arsenik wurde als arsensaure Ammoniakmagnesia gewogen. Das Product dieses Experiments wurde später nochmals lange Zeit hindurch der Einwirkung von Arsendämpfen bei Rothgluth ausgesetzt. Es hatte sein

äusseres Ansehen nicht sehr verändert, enthielt aber 26 Proc. Eisen, was beinahe einer der Formel Fe As gleichen Zusammensetzung entspricht.

Arseneisen von der Formel: Fe_4As. — Mischungen von kleingeschnittenem Eisendraht und Arsenik im Ueberschuss wurden unter Spiegelglas in bedeckten Tiegeln geschmolzen. Die stets gut geschmolzenen Producte glichen einander sehr im Aeusseren: sie waren sehr spröde, von hellgrauer Farbe und lebhaftem Glanze, feinkörnig und beinahe krystallinisch im Bruche. Ihre Zusammensetzung war indessen sehr verschieden.

Ferner wurden Stücke Bandeisen in einem Thontiegel beinahe zur Weissgluth erhitzt und dann Arsenik im Ueberschuss nach und nach zugegeben. Die chemische Verbindung fand sofort unter lebhafter Feuererscheinung statt, und das Eisen schmolz vollständig. Es waren zwei Experimente angestellt worden, deren Producte sich sehr ähnlich den bei Anwendung von Eisendraht erhaltenen zeigten und beziehungsweise 53,02 Proc. und 56,38 Proc. Eisen enthielten. Sie wurden unter einer Spiegelglasdecke abermals erhitzt und zwar zwei Stunden lang beinahe zur Weissgluth in Thontiegeln mit verklebten Deckeln. Die nun erfolgenden Producte erschienen unverändert und ergaben bei der Analyse beziehungsweise 58,70 Proc. und 57,74 Proc. Eisen, d. h. einen Gehalt, welcher der Formel Fe_4As annähernd entspricht, deren berechneter Eisengehalt 59,89 Proc. sein würde.

Arseneisen von der Formel: Fe_6As. — Beim Probiren verschiedener arsenhaltiger Erze auf trocknem Wege bildet sich häufig eine Speise, welche im Wesentlichen aus Eisen und Arsenik besteht; obgleich dieselbe nun in der Praxis unter verschiedenen Bedingungen erzeugt wird, so ist sie sich doch stets sehr ähnlich, sowohl in äusserer Beschaffenheit, als chemischer Zusammensetzung. Die zwei folgenden Beispiele sind zur Darlegung dieser Verhältnisse aus einer grossen Reihe von Versuchen ausgewählt worden, welche Smith im metallurgischen Laboratorium des Verfassers ausgeführt hat.

1) Ein goldhaltiges Erz, welches aus Eisenkies, Arsenikalkies, Eisenoxyd, Quarz u. s. w. zusammengesetzt war, gab beim Schmelzen mit Borax, Soda, Mennige und Holzkohle und Umrühren mittelst eines Eisenspatels eine Speise von folgender Zusammensetzung:

Eisen	70,93
Arsenik (aus dem Verlust gefunden) . . .	28,89
Schwefel (= FeS 0,49)	0,18

2) Eine Probe arsenhaltigen Bleiglanzes gab beim Schmelzen mit Soda und Eintauchen eines Stückes Schmiedeeisen eine Speise von folgender Zusammensetzung:

Eisen	72,17
Arsenik (aus dem Verlust gefunden) . . .	27,58
Schwefel (= FeS 0,69)	0,25

Die Zusammensetzung der Speise kann in beiden Fällen sehr annähernd durch die Formel Fe_6As ausgedrückt werden. Der Procentgehalt an Eisen und Arsenik, nach dieser Formel berechnet, würde geben:

Eisen	69,14
Arsenik	30,86

Die Speise (englisch gleichfalls *speise*) ist graulichweiss, hart und sehr spröde. Der Bruch ist glänzend, krystallinisch und von dichter Textur, einigen Arten des weissen gefeinten Eisens ähnlich. Die Temperatur, bei welcher sich die Speise bildet, liegt weit unter dem Schmelzpunkte des Schmiedeeisens, und die Bedingung ihrer Bildung ist die, dass das Arsenik sich mit dem Maximalgehalt an Eisen verbinden kann. In geschmolzenem Zustande zeigt sie sich sehr flüssig und füllt die Formen, in welche sie gegossen wird, beim Erstarren scharf aus.

Der Verfasser besitzt eine halbe Kanonenkugel, welche er vom Director der Blaina-Eisenwerke, Levick, erhalten hat und die sich unter einer grossen Zahl Geschosse von Sinope befand, die als Alteisen aufgekauft waren. Ihr Durchmesser beträgt $5^3/_4$ Zoll; sie ist grade durch die Mitte gebrochen. Die Bruchfläche zeigt eine ausgezeichnet schöne strahlenförmig krystallinische Structur; es erstrecken sich lange und schmale, glänzende Flächen vom Mittelpunkt nach der Peripherie. Die Farbe ist grauweiss, etwa wie die von weissem Eisen. Es zeigten sich in Folge schlechten Gusses viele Hohlräume. Die Borspähne einer dieser Kugeln sind 1859 von Dr. Noad analysirt worden und ergaben:

Silicium	Spuren
Schwefel	0,57
Phosphor	Spuren
Arsenik	16,20

Eine zweite Analyse ergab beinahe dieselben Resultate. Nimmt man das Aequivalent des Arseniks zu 75 an, so würde die Zusammensetzung des Metalls ungefähr der Formel $Fe_{14}As$ entsprechen. Ein Stück Rohschiene, welches aus diesen Kugeln hergestellt wurde, hatte einen glitzernden, sehr krystallinischen Bruch und liess sich nicht schweissen. Es enthielt 0,87 Proc. Arsenik. Das Arsenik wurde als arsensaure Ammoniakmagnesia bestimmt.

Die Franzosen fanden im Arsenal zu Algier nach der Eroberung Bomben und Kanonenkugeln, welche als solche werthlos waren und in Folge dessen nach Frankreich gesendet wurden, theils zum Umgiessen, theils zur Darstellung von Schmiedeeisen; aber man überzeugte sich bald, dass das Metall, woraus sie bestanden, gar nichts werth war. Berthier fand darin eine grosse Menge Arsenik, und aus seiner Beschrebiung geht

hervor, dass das äussere Ansehen des Metalls auf dem Bruche ganz dem oben beschriebenen glich. Die Vollkugeln waren noch spröder als die Bomben. Die Analysen von Berthier ergaben folgende Resultate:

	Bomben	Vollkugeln
Arsenik	9,8	27,0
Kohlenstoff	1,5	1,0
Eisen	88,7	72,0
	100,0	100,0
Specif. Gewicht . .	7,585	7,65

Die Masse enthielt weder Schwefel, Mangan und Kupfer, noch Silicium. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure wurde die Gesammtmenge des Arseniks unlöslich zurückgelassen als schwarzes körniges Pulver (vielleicht FeAs), welches sich nur sehr langsam und schwierig an der Luft oxydirte, selbst wenn es mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet wurde. Dagegen oxydirte sich das Metall beider Arten von Geschossen sehr schnell an der Luft, wenn es häufig mit Wasser befeuchtet wurde; behandelte man dann die oxydirte Substanz mit Chlorwasserstoffsäure, so blieb der Kohlenstoff zurück mit einer grossen Menge von Arseneisen, während sich kein Arsenik in der Lösung fand: ein Beweis, dass sich bei der Oxydation kein arsensaures Salz gebildet hatte. Man glaubte, dass diese Geschosse in Spanien gegossen seien, aber man wusste nichts über ihr Alter. Berthier war in Ungewissheit bezüglich des Erzes, aus welchem das Metall erschmolzen, und schloss, dass es nicht Mispickel hätte sein können, da die Analyse keinen Schwefel ergab. Er neigte sich daher der Ansicht zu, dass sich irgendwo in Spanien reichliche Ablagerungen von Arseneisen oder arsensauren Eisensalzen befinden müssten [1]). Indessen würde es gar nicht schwierig sein, bei richtiger Wahl passender Flussmittel auch aus Mispickel ein schwefelfreies Arseneisen zu erblasen.

Arsenigsaures Eisenoxydul (*Arsenite of protoxide of iron*), $2\,FeO, AsO_3$. — Berzelius beschreibt dies Salz als einen weissen Niederschlag, welcher sich in kaustischem Ammoniak löst, beim Auswaschen sehr schnell oxydirt und dann die Farbe von gelbem Ocker annimmt. Wird es in einem geschlossenen Gefässe in diesem Zustande erhitzt, so giebt es zuerst Wasser ab und schmilzt dann, wobei arsenige Säure sublimirt, und eine rostfarbene geschmolzene Masse zurückgelassen wird [2]).

Arsensaures (arseniksaures) Eisenoxydul (*Arseniate of protoxide of iron*), $2\,FeO, AsO_5$. — Nach Berzelius wird dieses Salz

[1]) Ann. d. Mines, 3. s. 11, p. 501. 1837.
[2]) Tr. 3, p. 581.

als weisses Pulver niedergeschlagen, welches an der Luft zuerst braun, dann schmutziggrün wird, indem das Oxydul nach und nach in Oxydoxydul übergeht. Wird das neutrale Salz in einem geschlossenen Gefäss erhitzt, so nimmt es eine dunkelgraue Farbe an und giebt ein Sublimat von arseniger Säure ab; das Eisenoxydul wird nämlich höher oxydirt auf Kosten des Sauerstoffs der Arsensäure, welche dabei zu arseniger Säure reducirt wird. Arsensaures Eisenoxydul löst sich etwas in kaustischem Ammoniak, und die Lösung wird grün an der Luft; aber es bildet nicht wie das analoge phosphorsaure Salz eine in Wasser unlösliche Ammoniakverbindung [1]).

Arsensaures Eisenoxyd (*Arseniate of sesquioxyde of iron*), $2\,Fe_2O_3$, $3\,AsO_5$. — Berzelius beschreibt dasselbe als weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen roth wird und 17,68 Proc. oder 12 Aeq. Wasser abgiebt. Bei beginnender Rothgluth zeigt es eine schwache Lichterscheinung und erscheint nachher bleicher und mehr gelblich von Farbe. Es löst sich in Säuren. So lange es feucht ist, löst es sich auch sogleich beim Uebergiessen mit kaustischem Ammoniak, nach dem Trocknen dagegen kann es nur noch durch Digeriren mit diesem Alkali gelöst werden. Die Lösung ist roth und durchscheinend; lässt man sie an einem warmen Orte stehen, so entwickelt sich Ammoniak, ohne dass das arsensaure Salz niederfällt; die Flüssigkeit, welche ihren Geruch gänzlich verloren hat, bleibt klar und trocknet zuletzt zu einer durchsichtigen, rubinrothen, von Spalten durchzogenen Masse ein, welche aus einem Doppelsalze besteht. Letzteres wird zum Theil von Wasser zersetzt und löst sich in Ammoniak; bei trockener Destillation dagegen gehen Wasser, Ammoniak und zuletzt arsenige Säure über, und es bleibt eine grüne Masse in der Retorte zurück [2]). Berzelius giebt nicht an, wie er das Salz dargestellt habe; indessen erhält man einen reichlichen Niederschlag davon, wenn man zu verdünnter, etwas saurer Eisenchloridlösung arsensaures Kali fügt. Der Niederschlag ist übrigens nicht rein weiss, sondern hat einen Stich ins Blassbraune. Trocknet man das auf diese Weise erhaltene Salz allmälig, so nimmt es eine etwas dunklere Farbe an; in geschlossener Röhre zur Rothgluth erhitzt, giebt es zuerst Wasser ab, dann etwas krystallinisches Sublimat von arseniger Säure. Es schmilzt nicht und behält beinahe dieselbe Farbe, wie vor dem Glühen.

Arsensaures Eisenoxyd von der Formel: Fe_2O_3, AsO_5 (*Sesquiferric arseniate*, Berzelius). — Das krystallisirt vorkommende Mineral Skorodit hat die Formel: Fe_2O_3, $AsO_5 + 4\,HO$. Es kann künstlich dargestellt werden durch Oxydation des neutralen arsensauren Eisenoxyduls mittelst Salpetersäure, wenn man entweder alle über-

[1]) Berzelius, 3, p. 581.
[2]) Tr. 3, p. 602.

schüssige Säure verdampft, oder das gebildete arsensaure Eisenoxyd mit Ammoniak, wodurch es weder gelöst noch zersetzt wird, ausfällt. Es wird theilweise von Kali zersetzt unter Bildung eines basischen Salzes, welches äusserlich dem mit Kali gefällten Eisenoxyd gleicht, durch einen ferneren Zusatz von Kali aber nicht zersetzt wird. Dies basische Salz enthält 7,0 Proc. Arsensäure und 13,4 Proc. Wasser. Berzelius gab ihm die folgende sehr zusammengesetzte Formel:

$$Fe_2O_3,\ 3\,AsO_5,\ 3\,HO\ +\ 25\,(2\,Fe_2O_3,\ 3\,HO);$$

bei beginnender Rothgluth leuchtet es plötzlich auf.

Arsensaures Eisenoxyd von der Formel: $2\,Fe_2O_3,\ AsO_5\ +\ 12\,HO$. — Das Salz kommt bei Freiberg als Mineral vor und hat den Namen Eisensinter (Pittizit) erhalten [1]).

Das ausgezeichnet schöne Mineral, welches Würfelerz oder Pharmakosiderit genannt wird, entspricht in seiner Zusammensetzung, nach Rammelsberg, der folgenden Formel:

$$4\,Fe_2O_3,\ 3\,AsO_5\ +\ 15\,HO \quad \text{oder}$$
$$3\,(Fe_2O_3,\ AsO_5\ +\ 4\,aq.)\ +\ Fe_2O_3,\ 3\,HO.$$

Aus der schönen grünen Farbe, welche das Mineral gewöhnlich besitzt, sollte man auf einen Eisenoxydulgehalt desselben schliessen, wie das auch von Berzelius geschehen ist. Dies Beispiel einer grünen Färbung in einem reinen Eisenoxydsalze ist so vollständig absonderlich, dass man erst einen über allen Zweifel erhabenen Beweis verlangen muss, ehe man daran glaubt.

Arsenik kann aus seiner Verbindung mit Eisen vollständig ausgezogen werden, wenn man das fein gepulverte Metall mit Salpeter und Soda in einem Goldtiegel erhitzt. Wäscht man den Rückstand aus, so wird das Arsenik als arsensaures Alkali gelöst, während reines Eisenoxyd zurückbleibt. In ähnlicher Weise kann arsenige Säure oder Arsensäure vollständig aus jedem Eisensalz ausgezogen werden, wenn dasselbe mit einem fixen kohlensauren Alkali im Platintiegel geschmolzen wird. Arsensäure kann aus einer Lösung vollkommen ausgefällt werden als arsensaure Ammoniak-Magnesia. Hierzu muss das Eisensalz in Chlorwasserstoffsäure gelöst, oxydirt, mit Weinsteinsäure und dann mit einem Ueberschuss von Ammoniak und einer Lösung eines Magnesiasalzes, welche vorher mit einer hinreichenden Menge Ammoniaksalz vermischt war, um die Fällung der Magnesia durch Ammoniak zu verhüten, behandelt werden. Nach mehrstündigem Stehenlassen wird die Gesammtmenge des Arseniks in dem prachtvoll krystallisirten Magnesiasalze niedergeschlagen, welches auf einem Filtrum zu sammeln, mit stark ammoniakhaltigem Wasser auszuwaschen, bei 100° zu trocknen und dann zu wiegen ist. Das so getrocknete Salz entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel: $2\,MgO,\ NH_4O,\ AsO_5\ +\ HO$; es enthält 60,53 Proc. Arsensäure

[1]) Rammelsberg, Handb. 1860. S. 371.

und 21,05 Proc. Magnesia. Wird das Salz schnell zur Rothgluth erhitzt, so verliert es Wasser und Ammoniak; aber das letztere übt einen reducirenden Einfluss auf die Arsensäure aus und bewirkt einen Verlust von 4 bis 12 Proc. Arsenik.

Oberflächenhärtung von Eisen oder Stahl durch Arsenik. — C. Ekmann zu Gothenburg in Schweden hat hierüber dem Verfasser Folgendes mitgetheilt: Geraspeltes Leder, Horn oder andere stickstoffhaltige animalische Substanzen werden mit einer Lösung von arseniger Säure in Chlorwasserstoffsäure bis zur Consistenz einer gewöhnlichen Mehlsuppe gemischt. Das Metall, z. B. eine Feile, wird mit dieser Flüssigkeit etwa $^1/_{16}$ Zoll dick überpinselt und dann zu heller Rothgluth in einer Muffel oder einem eisernen Cylinder, wie diese Gefässe zur gewöhnlichen Härtung des Stahls gebräuchlich sind, erhitzt. Es bildet sich eine weisse Oberfläche von Arseneisen, welche grosse Härte besitzt. So behandeltes Eisen soll vorzüglich gegen Rost geschützt sein, wofür folgende Thatsache spricht. Man wählte zwei Stücke in allen Beziehungen gleichen Eisens aus und unterzog eines davon der oben beschriebenen Härtung. Fünfzehn Jahre lang blieben beide Proben genau unter denselben Verhältnissen aufbewahrt. Das ungehärtete Stück zeigte sich nach dieser Zeit durch und durch verrostet, während das andere seine ursprüngliche glänzend weisse Oberfläche bewahrt hatte. Sollte es sich durch fernere Versuche bestätigen, dass Arsenik auf diese Weise Eisen vor Rost zu schützen vermag, so dürfte seine Anwendung von grosser praktischer Wichtigkeit werden. Es kann nicht verhehlt werden, dass dem Verfasser der Versuch nicht so glückte; denn Eisenstücke, welche zwischen Holzkohlenpulver und einem Arsenalkali einige Zeit lang zur Rothgluth erhitzt worden waren, zeigten zwar eine harte Oberfläche, wurden aber durch dieselben keineswegs gegen Rost geschützt.

Silicium.

Es giebt kein zweites Element, dessen Studium wichtiger für die Darstellung und Verarbeitung des Eisens wäre, als das Silicium; und doch ist unsere Kenntniss von der Einwirkung des Siliciums auf das Eisen noch sehr unvollkommen. Silicium ist nicht nur ein steter Begleiter des Roheisens, sondern spielt auch im Zustande der Kieselsäure eine wichtige Rolle bei der Schlackenbildung, sowohl bei der Reduction des Eisens aus dem Erze, als auch bei der Umwandlung des Roheisens zu Schmiedeeisen. Aus diesem

Grunde möge hier eine gedrängte Beschreibung des Siliciums und seiner Eigenschaften Platz finden. Am meisten haben sich Wöhler und Deville um die Kenntniss dieses Elementes verdient gemacht, welches einen so grossen Antheil nimmt an der Zusammensetzung der festen Erdrinde.

Atomgewicht 22,2, nach Dumas 21,075 [1]), wenn die Kieselsäure nach der Formel SiO_3, dagegen 14,8, beziehungsweise 14,05, wenn die Kieselsäure nach der Formel SiO_2 zusammengesetzt angenommen wird [2]).

Silicium existirt, nach Deville, in drei allotropischen Zuständen: dem amorphen, graphitartigen und diamantähnlichen, gleicht also in dieser Beziehung dem Kohlenstoff [3]).

Amorphes Silicium. — Berzelius giebt hiervon folgende Beschreibung: Es ist ein dunkelbraunes Pulver, welches die Elektricität nicht leitet und im trockenen Zustande den Fingern und allen Gegenständen, mit denen es in Berührung kommt, anhängt. Es lässt sich nicht schmelzen, unterliegt aber, hoher Temperatur ausgesetzt, einer beträchtlichen Veränderung, indem es ein höheres specifisches Gewicht und dunklere Farbe annimmt. Berzelius betrachtete das Silicium, nachdem es stark erhitzt worden war, als eine allotropische Varietät, welche er mit dem Kohlenstoff nach ähnlicher Behandlung verglich. Silicium vor der Erhitzung wurde mit αSi (Alphasilicium oder Alphakiesel), Silicium nach der Erhitzung mit βSi (Betasilicium) bezeichnet.

αSi. Brennt sehr lebhaft an der Luft, wobei aber nur etwa ein Drittel desselben oxydirt, indem der Rest durch die sich bildende Haut von Kieselsäure geschützt wird. Noch lebhafter verbrennt es in Sauerstoffgas unter Bildung von etwas Wasser und mit einer schwachen blauen Flamme an seiner Oberfläche, ein Beweis für die Gegenwart von Wasserstoff; dieselben Erscheinungen zeigt das Silicium aber auch dann noch, nachdem man die Vorsicht gebraucht hat, es im Vacuum beinahe zur Rothgluth zu erhitzen. Es wird von Schwefel-, Salpeter-, Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser weder gelöst noch oxydirt, selbst nicht beim Kochen; aber es löst sich in Fluorwasserstoffsäure auch ohne Anwendung von Wärme und in einer heissen concentrirten Lösung von kaustischem Kali unter Wasserstoffentwickelung.

βSi. Behandelt man αSi, nachdem man es erhitzt hat, mit Fluorwasserstoffsäure, so wird die beigemengte Kieselsäure ausgezogen, und es bleibt ein dunkles chocoladenbraunes Pulver zurück, welches in Schwefelsäure untersinkt

---

[1]) L. u. K. Jahresber. 1859, S. 5. — [2]) Vergl. S. 26, Anm.

[3]) Im Folgenden sind hauptsächlich nachstehende Quellen benutzt worden: Berzelius, T. 1, p. 305 ff.; Deville, Mémoire sur le Silicium, Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 49, pp. 62 — 78, 1857; Wöhler, Ann. de Chim et de Phys. 3. s. 47, p. 116. 1856.

und sich nun nicht mehr, weder in atmosphärischer Luft, noch in Sauerstoffgas entzündet. Es verbrennt nicht in Berührung mit chlorsaurem Kali oder Salpeter, selbst nicht bei Anwendung schwacher Rothgluth. Weder Fluorwasserstoffsäure, noch eine Lösung von kaustischem Kali wirken darauf ein, selbst nicht bei Kochhitze, aber es löst sich sehr leicht in einer Mischung von Fluorwasserstoff- und Salpetersäure, wobei sich Stickstoffoxyd entwickelt.

Berzelius beschreibt mehrere Methoden der Darstellung des Siliciums, nämlich: Erhitzung von Kalium in Fluorsilicium; Erhitzung von Fluorkalium und Fluorsilicium mit Kalium; Erhitzung von Kalium in Chlorsiliciumdampf und Ausziehen des Chlorkaliums aus dem Product durch Waschen; Erhitzen von Kieselsäure mit Kalium. Die letzte Methode rühmt er sehr, und Deville empfiehlt sie gleichfalls als die beste, um reines amorphes Silicium in grösseren Mengen zu erhalten. Deville's Anleitung zur Ausführung dieser Methode ist folgende: Man füttert ein weites Glasrohr im Inneren vollständig mit dünnen Glimmerblättchen aus und bringt dann mehrere kleine Porzellanschiffchen mit Natrium hinein. Das Rohr wird mittelst eines Korkes mit einer tubulirten Retorte verbunden. Der Hals der Retorte ist mit einem anderen Korke versehen, durch welchen zwei Röhren gehen, eine, welche trockenes Wasserstoffgas zuleitet, und eine zweite, welche mit einem trichterförmigen Mundstück versehen ist. Durch Einschütten von etwas Quecksilber in die Retorte wird das untere Ende der letzten Röhre verschlossen. Jetzt lässt man einen Strom von Wasserstoffgas durch den Apparat streichen und erhitzt dann das Rohr zur Rothgluth; hierauf wird das anzuwendende Chlorsilicium durch die Trichterröhre in die Retorte gebracht. Man erhitzt die Retorte schwach, so dass das Chlorsilicium kocht und seine Dämpfe über das Natrium gehen, von welchem sie absorbirt werden unter Entwicklung einer nicht unbeträchtlichen Menge Licht und Wärme. Man setzt den Process so lange fort, bis das Natrium erschöpft zu sein scheint, selbst wenn das Rohr vollständig erweicht und verkrümmt wurde. Ohne diese Vorsicht würde Natrium unzersetzt zurückbleiben. Das Product, welches in Chlornatrium und Silicium besteht, wird lange Zeit hindurch mit kochendem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet. Das so dargestellte Silicium gleicht, nach Deville, vollständig dem βSi von Berzelius. In Wasser suspendirt erscheint es bei Sonnenlicht, wie Deville angiebt, glänzend und glimmerig. — Sollte dies nicht auf Krystallisation deuten? — Es schmilzt, was den Angaben von Berzelius widerspricht, bei einer Temperatur, welche zwischen den Schmelzpunkten von Gusseisen und Stahl liegt, und zum Schmelzen kann man sich füglich kleiner Kohlentiegel bedienen. Nach dem Erstarren bietet es sehr deutliche Anzeichen von Krystallisation dar; die Kügelchen sind parallel zu Kreisen gestreift, welche einander unter scheinbar ziemlich gleichen Winkeln schneiden; Spaltbarkeit ist nicht wahrzunehmen; die Farbe ist tief stahlgrau und der Glanz erinnert an

den von Eisenglanz; dies Silicium ritzt nicht nur, sondern schneidet sogar Glas mit grösster Leichtigkeit. Es ist sehr spröde.

Auch die folgende Methode empfiehlt Deville für die Darstellung amorphen Siliciums. Es wird ein eisenfreies Glas hergestellt, indem man in einem Platintiegel eine Mischung von 98 Gewichtstheilen Kieselsäure, 27 isländischen Doppelspaths und 21 reiner geschmolzener Pottasche erhitzt. Dies Glas wird im grobgestossenen Zustande mit so viel Natrium, als zur Zersetzung von weniger als der Hälfte desselben erforderlich, in ein gewöhnliches Glasrohr gebracht, welches grade zur Rothgluth erhitzt wird. Es entwickelt sich keine Hitze während der Reduction der Kieselsäure, und die Operation ist als vollendet anzusehen, wenn das Natrium, welches zwischen den Glastheilchen lagerte, verschwunden ist. Die so erhaltene schwarze Masse wird in einem Kohlentiegel, der von einem gewöhnlichen bedeckten Tiegel eingeschlossen ist, einer intensiven Hitze im Gebläseofen unterworfen. Man findet dann das Silicium zerstreut durch das geschmolzene, obsidianähnliche Glas in der Form von kleinen, sehr spröden, stahlgrau gefärbten Kügelchen, welche leicht gewonnen werden können, wenn man die glasige Masse in kleine Stückchen zerbricht.

Buff und Wöhler geben die folgende Methode an, um amorphes Silicium aus der Doppelfluorverbindung von Natrium und Silicium herzustellen. Dies Salz wird mit ungefähr dem gleichen Gewichte geschmolzenen Kochsalzes gemischt. Zu der Mischung wird Natrium in kleinen Bruchstücken gefügt und das Ganze in einen rothglühenden Thontiegel geworfen, welchen man hierauf bedeckt und wieder zu schwacher Rothgluth erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Masse mit salzsäurehaltigem Wasser gekocht, und das zurückbleibende Silicium zuletzt mittelst Fluorwasserstoffsäure von eingemengter Kieselsäure befreit [1]).

Silicium kann ferner dargestellt werden, indem man den Strom einer Batterie von vier Bunsen'schen Elementen durch eine geschmolzene Mischung von gleichen Gewichtstheilen Fluorkalium und Fluornatrium leitet, in welcher vorher gebrannte Kieselsäure aufgelöst wurde.

Das Silicium scheidet sich am negativen Pole aus und Sauerstoff entweicht am positiven. Als Polplatte kann hierbei Kohle gebraucht werden. Die Kieselsäure löst sich übrigens leicht, wenn sie zu der geschmolzenen Mischung der Fluor-Alkalien gefügt wird.

In Deville's Beschreibung des amorphen Siliciums scheint sich ein kleiner Widerspruch zu finden. So schreibt er mit Rücksicht auf das Silicium, welches durch die Einwirkung von Natrium bei Rothgluth auf Chlorsilicium gebildet wird, dass die Substanz, welche man sammelt, vollständig dem Silicium entspricht, welches Berzelius mit stark erhitztem Kohlenstoff vergleicht, und bezeichnet dies als amorphes Silicium; dagegen giebt er

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 52, p. 283. 1858.

unter dem Capitel „graphitartiges Silicium“ an, dass diese Varietät alle diejenigen Eigenschaften theilt, welche Berzelius dem stark erhitzten Silicium zuschreibt, mit der Ausnahme vielleicht, dass es noch grösseren Widerstand bei der Verbrennung in Sauerstoff leistet. Es scheint beinahe, als wenn die Methoden, welche Deville für die Darstellung amorphen Siliciums angiebt, in der That krystallinisches Silicium geben, nicht aber das eigentliche „Si von Berzelius. Indessen kann man wohl Zweifel hegen, ob diese Varietät jemals vollständig rein dargestellt worden ist und nichts desto weniger zugleich vollständig amorph war.

Graphitisches Silicium. — Diese ausgezeichnete Substanz wurde zuerst von Deville in Mischung mit Aluminium erhalten, und Wöhler beschrieb zuerst eine zureichende Methode für ihre Darstellung. Diese letztere besteht darin, dass man beim Schmelzpunkt des Silbers in einem hessischen Tiegel Aluminium mit seinem 20- bis 40fachen Gewicht vollständig trocknen Fluor-Kalium-Siliciums schmilzt. Die Masse wird eine Viertelstunde lang geschmolzen erhalten und dann abkühlen gelassen. Zerbricht man nun den Tiegel, so findet man in einer weissen oder graulichen Masse einen metallischen König von dunkler eisengrauer Farbe; derselbe besteht aus Aluminium, in welchem eine grosse Menge krystallischen Siliciums eingelagert ist. Der König wird zerbrochen, aber nicht gepulvert, und dann mit heisser concentrirter Salzsäure behandelt, bis kein Wasserstoffgas mehr entweicht; oder er wird nochmals umgeschmolzen und das Aluminium vorsichtig vom Silicium, welches sich am Boden abgesetzt und angehäuft hat, abgegossen. Das geschmolzene Aluminium spielt hier einfach die Rolle eines Lösungsmittels, aus dem sich beim Erstarren das gesammte Silicium in krystallinischer Form ausscheidet. Der unlösliche Rückstand wird in einem Platingefäss mit ziemlich starker Fluorwasserstoffsäure erhitzt, welche die Kieselsäure auszieht. Man erhält so eine krystallinische Substanz, welche nur noch gewaschen und getrocknet zu werden braucht. Diese ist eben das graphitische Silicium, das sich in der That beim Erstarren ebenso vom Aluminium trennt, wie der Graphit unter gleichen Bedingungen vom Roheisen. Bei mehreren Experimenten gaben 100 Gewichtstheile Aluminium 70 bis 80 Theile der siliciumhaltigen Legirung, welche 65 bis 75 Proc. krystallinischen Siliciums enthielt. Das so dargestellte Silicium erscheint in der Form von glänzenden undurchsichtigen Blättchen, die vollständig dem Graphit aus Hohöfen gleichen, nur mit dem Unterschiede, dass ihr Glanz noch metallischer ist und ihre Farbe mehr ins Bleigraue neigt. Zuweilen wird es in ausgebildeten hexagonalen Tafeln erhalten. Es ist sehr hart, ritzt Glas, aber nicht Topas. Bei 100° C. ist sein specif. Gewicht 2,490. Es leitet die Elektricität gut. Man kann es zur annähernden Weissgluth in Sauerstoff erhitzen, ohne dass es brennt oder sein Gewicht verändert; erhitzt man es mit kohlensaurem Kali zur Rothgluth, so zersetzt es die Kohlensäure unter lebhafter Lichtentwickelung und verwandelt sich in Kieselsäure; erhitzt man es zu be-

ginnender Rothgluth in einem Strome trockenen Chlorgases, so verbrennt es vollständig zu Chlor-Silicium; während bei ähnlicher Behandlung desselben in einem Strome feuchten Chlorgases die Siliciumkrystalle in Pseudomorphosen von durchscheinender und leicht zerreiblicher Kieselsäure umgewandelt werden. [1]).

Diamantartiges oder octaëdrisches Silicium. — Silicium löst sich in geschmolzenem Zink und scheidet sich beim Erstarren in ausgezeichnet schön ausgebildeten octaëdrischen Krystallen aus, die dem regulären System angehören, also nicht in hexagonalen Tafeln wie aus Aluminium. Wöhler und Deville geben die folgende Anleitung zur Darstellung dieser Krystalle: Es werden 300 Gewichtstheile Kieselfluorkalium, 80 in Stückchen zerschnittenen Natriums und 400 gekörnten Zinks sorgfältig gemischt und zu starker Rothgluth in einem bedeckten Thontiegel erhitzt, bis Alles gut geschmolzen erscheint. Hierauf lässt man den Tiegel abkühlen. Um ein Zerfressen des letzteren zu verhüten, muss die Operation möglichst schnell ausgeführt werden. Beinahe das gesammte Silicium findet sich dann krystallisirt im oberen Theile des Zinkkönigs. Dieser wird nun so weit erhitzt, dass das Zink gerade schmilzt. Dasselbe lässt sich dann abgiessen, während das Silicium mit geringen Mengen adhärirenden Zinks zurückbleibt. Das abgegossene Zink kann zu demselben Zwecke wieder verwendet werden. Das Silicium wird mit concentrirter Salzsäure behandelt, die das Zink und etwa vorhandenes Eisen auszieht, wogegen Blei, welches im Zink enthalten war, zurückbleibt und durch starke Salpetersäure entfernt werden muss, worauf das Silicium gut mit Wasser auszuwaschen ist. Sodann wird es mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, um es von Kieselsäure und etwa anhängenden Tiegeltheilchen zu befreien, endlich gewaschen und getrocknet. Man kann es nun als rein betrachten. Will man es schmelzen, so mischt man es mit etwas Kieselfluorkalium und erhitzt die Mischung in doppeltem Tiegel unter einer Decke von grobgestossenem bleifreiem Glase bis zum Schmelzpunkt des Roheisens. Der Tiegel wird dann aus dem Ofen genommen und, wenn er nicht mehr glüht, in kaltes Wasser getaucht, um das Glas zerreiblicher zu machen, sodann vorsichtig zerbrochen und etwaige dem Siliciumklumpen anhängende Stücke abgelöst. Das Silicium muss hierauf noch längere Zeit mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure digerirt werden. Sowohl das geschmolzene, als das krystallisirte Silicium wird angegriffen und gelöst von einer Mischung aus Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure [2]). Der Verfasser hat die eben beschriebene Methode oft ausgeführt und stets schöne Krystalle bekommen. Derselbe untersuchte auch den Einfluss verschiedener Körper auf das krystallisirte Silicium und fand, dass Schwefelsäure selbst nach einer zwanzigstündigen Behandlung beim oder wenig unterm Siedepunkte durchaus nicht darauf ein-

[1]) L. u. K. Jahresber. 1859, S. 155.
[2]) L. u. K. Jahresber. 1861, S. 202.

wirkte, dass eine concentrirte Lösung von Kali oder Natron es dagegen unter Wasserstoffgasentwickelung auflöste. Wird dasselbe in geschmolzenes in einem Goldtiegel befindliches Kalihydrat geworfen, so findet eine heftige mit Aufbrausen verknüpfte Reaction statt. Es ist ein wunderbar schönes Experiment, wenn man die Krystalle des Siliciums in eine im Goldtiegel geschmolzene Mischung von Kali und Salpeter wirft; eine Feuererscheinung mit purpurrothem Lichte tritt hierbei auf, sobald der einzelne Krystall hineinfällt und plötzlich verschwindet; wirft man viele mit einem Male hinein, so wird die ganze Oberfläche mit einer purpurrothen Flamme bedeckt. Das Product ist klar und farblos. Keine Einwirkung konnte wahrgenommen werden, wenn das Silicium in Schwefeldampf zur Rothgluth erhitzt wurde.

Eigenthümliche Erscheinungen treten auf, wenn man Chlorsilicium über hellrothglühendes Aluminium in einem Porzellanrohre leitet. Es wird zu dem Experiment genau derselbe Apparat angewendet, welcher bereits oben bei der Darstellung des amorphen Siliciums beschrieben ist, nur dass statt des Glasrohres ein Porzellanrohr und statt Natrium hier Aluminium angewendet wird. Der Dampf des Chlorsiliciums wird in Berührung mit dem Aluminium zersetzt, es entwickelt sich Hitze und kleine helle Funken blitzen hier und da in dem Rohre auf. Das rührt, nach Deville, offenbar von einem Emporwerfen metallischer Substanz her, was allerdings schwer zu erklären ist, wodurch sich aber andererseits die folgende höchst eigenthümliche Erscheinung erklärt. Zieht man nämlich die kleinen Schiffchen aus dem Rohre, so findet man sie ganz mit grossen prachtvollen Nadeln von Silicium gefüllt, welche in solcher Weise angeordnet sind, dass man auf den Schluss kommt, Silicium oder Aluminium sei flüchtig. Diese Erscheinung lässt sich eben nur durch das Emporwerfen von Substanz im Augenblicke der Reaction erklären. Die Nadeln sind öfters so lebhaft irisirend wie Eisenglanz, der dem Silicium überhaupt in Farbe und Härte gleicht. Das Silicium hat eine dunkle eisengraue Farbe mit röthlichem Reflex; es ritzt Glas stark und schneidet es sogar wie Diamant.

Anfänglich nahm man an, dass diese Krystalle rhomboëdrisch seien, aber Senarmont und Descloizeaux untersuchten sie genauer und gelangten zu der Ueberzeugung, dass sie zum regulären System gehören. Descloizeaux fand bei einigen, Deville gehörigen Proben reguläre, fast isolirt stehende Octaëder, welche er messen konnte. Die Krystalle sind so auf einander gewachsen, dass sie sonderbar verlängerte Gruppen bilden [1]). Sie endigen in drei Flächen, die dem gewöhnlichen Kalkspathrhomboëder gleichen. Die reguläre sechsseitige Säule, welche die Siliciumkrystalle zeigen, ist nur als besondere Entwickelung der Mittelflächen des Granatoëders zu betrachten, weshalb vielleicht auch die schönen Krystalle Wöhler's mit hexagonaler Grundfläche zum regulären System gehören [1]).

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 47. p. 169. 1856.

Deville glaubt, dass Silicium auch durch Schmelzung krystallisiren könne und dass die häufig vorkommende Form einer sechsseitigen Pyramide vollständig einem Diamant mit gekrümmten Flächen gleiche, und, wie hier, auf einem Achtundvierzigflächner des regulären Systems zurückgeführt werden könne.

Durch die Reaction zwischen Aluminium und Chlorsilicium bei hoher Temperatur erzeugt sich Chloraluminium, welches sich verflüchtigt. In ganz ähnlicher Weise, wie sehr stark glänzende, irisirende, hexagonale Täfelchen von Graphit in grosser Menge gebildet werden, wenn Chlorkohlenstoff über geschmolzenes Gusseisen geleitet wird, so zersetzt sich der Dampf von Chlorsilicium, wenn er über metallisches Zink in einem zur Rothgluth erhitzten Porzellanrohre geleitet wird, unter Ausscheidung von glänzenden Siliciumkrystallen; und in der Zinkmasse, welche sich im kälteren Theile des Rohres condensirt, finden sich Krystalle von graphitischem Silicium zerstreut [2]). Freilich ist die Existenz des graphitischen Silicium, wie oben erwähnt, überhaupt zweifelhaft.

Buff und Wöhler haben sich um die Entdeckung vieler Siliciumverbindungen von grossem wissenschaftlichem Interesse verdient gemacht, deren Beschreibung hier folgt [3]).

Kieselwasserstoff (*Siliciuretted hydrogen*). — Derselbe wurde entwickelt, gemischt mit einer grossen Menge freien Wasserstoffgases, von der Oberfläche siliciumhaltigen Aluminiums, welches als positive Polplatte in einer wässerigen Lösung von Chlornatrium fungirte für einen elektrischen Strom von 8 bis 12 Bunsen'schen Elementen. Er wird gleichfalls gebildet, wenn man Kieselaluminium in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflöst; aber das so entwickelte Gas enthält nicht genug Kieselwasserstoff, um sich freiwillig zu entzünden, selbst wenn ein mit Silicium ganz gesättigtes Aluminium angewendet wird, da sich der grössere Theil des Siliciums in Krystallblättchen und als feines schwarzes Pulver ausscheidet. Kieselwasserstoff wird ferner in kleinen Mengen erzeugt durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Kieselmangan [4]).

Kieselwasserstoffgas entzündet sich freiwillig an der Luft unter Bildung eines dichten weissen Rauches von Kieselsäure. Es ist weder in reinem, luftfreiem Wasser, noch in Salzwasser löslich; wird weder von Chlorwasserstoffsäure, noch von verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wohl aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man es mit einer Lösung kaustischen Kalis schüttelt; es detonirt heftig mit Chlorgas. Eine Beimischung von Stickstoffoxydul- oder Stickstoffoxydgas verändert es nicht. Bei Rothgluth zersetzt es sich unter Abscheidung amorphen Sili-

[1]) Deville, op cit. p. 75.
[2]) Becketoff, L. u. K. Jahresber. 1859, S. 196.
[3]) Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 52, pp. 257—285. 1858.
[4]) Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 44, p. 90. 1858.

ciums. In vielen metallischen Lösungen bewirkt es Niederschläge, z. B. in denen von schwefelsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Silberoxyd, Chlorpalladium; aber es äussert keine Einwirkung auf eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd oder Chlorplatin. Auf der Oberfläche einer Kupfersalzlösung oder auch auf nur damit befeuchteten Flächen verursacht es sofort eine dunkelrothe Haut, welche in dünnen Lamellen, bei durchscheinendem Licht braungelb erscheint. Das so gebildete Kieselkupfer ändert sich an der Luft schnell in citronenfarbenes Kupfersilicat um. Mit verdünnter Salpetersäure befeuchtet zersetzt es sich sofort unter Abscheidung von metallischem Kupfer. Chlorwasserstoffsäure löst es unter Wasserstoffentwickelung und Absatz von Siliciumoxyd. In einer Lösung von kaustischem Kali bringt es ein lebhaftes Aufbrausen von Wasserstoff hervor, während sich siliciumfreies Kupfer niederschlägt; aber da es Wasserstoff entwickelt, sogar mit Ammoniak, so scheint es als Beimengung etwas Siliciumoxyd zu enthalten. Kieselwasserstoff schlägt aus einer salpetersauren Silberoxydlösung eine schwarze Substanz nieder, welche zweifelsohne Kieselsilber ist, obwohl auch etwas Silber im metallischen Zustande reducirt wird. Aus einer Lösung von Palladium scheidet es schwärzlichgraues, siliciumfreies Palladium aus.

Die beste bis jetzt bekannte Methode, um Kieselwasserstoff herzustellen, ist die in Wöhler's Laboratorium von Dr. C. Martius zuerst aufgefundene. Dr. Martius bemerkte nämlich, dass bei Behandlung einer von der Magnesiumdarstellung nach Deville gefallenen Schlacke mit Chlorwasserstoffsäure, selbstentzündliches Gas sich entwickelte [1]). Kieselwasserstoff kann aber auch auf folgende Weise ebenso leicht als Phosphorwasserstoffgas erzeugt werden: 30 Gramm geschmolzenen Chlormagnesiums, 40 stark getrockneten Kieselfluornatriums und 10 geschmolzenen Chlornatriums werden in einem heissen Mörser fein gepulvert und innig gemischt. Die Mischung wird in ein erhitztes Glasgefäss gethan, welches verschlossen werden kann, dann werden 20 Gramm Natrium in möglichst kleinen Stücken zugefügt und mit dem Pulver umgeschüttelt, worauf der Inhalt des Gefässes sofort in einen rothglühenden hessischen Tiegel geschüttelt wird. Der Tiegel wird bedeckt und noch etwas erhitzt, bis die Reaction sich selbst durch wiederholtes Knistern kundgiebt. Sobald dies Geräusch aufgehört hat, und keine Natriumflamme mehr über dem Deckel erscheint, wird der Tiegel aus dem Feuer genommen, abkühlen gelassen und dann zerbrochen. Das Product ist eine schwärzlichgraue geschmolzene Masse, angefüllt mit Kügelchen und Täfelchen von metallischem Glanze und tief eisengrauer Farbe; es enthält ausser Silicium, Kieselmagnesium von der Formel Mg_2Si mit 47,1 Proc. Silicium und 2,9 Proc. Magnesium. Dies Product wird grob gepulvert und in eine doppelttubulirte Flasche gethan, deren einer Hals mit einer Trichterröhre versehen ist, welche bis zum Boden der Flasche reicht, während der andere Hals ein kurzes und weites Ab-

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 54, p. 218. 1858.

zugsrohr enthält. Der Apparat wird mit Wasser gefüllt und in die pneumatische Wanne gestellt, so dass das Abzugsrohr ganz mit Wasser gefüllt ist, und keine Luftblase mehr im Apparate sich befindet. Eine mit Wasser gefüllte Sammelflasche wird nun über die Oeffnung des Abzugsrohrs gestellt, und starke Chlorwasserstoffsäure in das Trichterrohr gegossen, mit der Vorsicht, dass ja keine Luftblase mit in die Flasche gerissen wird. Es entwickelt sich mit grosser Heftigkeit Gas, so dass sich starker Schaum bildet, welcher mit in die Sammelflasche übergeht; da aber bald eine ruhigere Entwickelung eintritt, so kann dann das Gas frei von Schaum in einer zweiten Sammelflasche aufgefangen werden. Man darf nur durch Kochen von Luft befreites Wasser anwenden für diesen Process, da, falls man lufthaltiges Wasser nimmt, das erzeugte Gas nebelig wird und bald seine Eigenschaft, sich von selbst zu entzünden, verliert. Man kann das Gas auch trocken erhalten, wenn man es durch ein Chlorcalciumrohr streichen lässt und dann über Quecksilber auffängt.

Das so bereitete Gas entzündet sich, Blase für Blase, beim Heraustreten an die atmosphärische Luft mit lauter Explosion und darauf folgender Bildung eines weissen Rauchs. Die bei der Verbrennung entstehende Kieselsäure giebt, wie verbrennendes Phosphorwasserstoffgas, prachtvolle Ringe, welche sich in der Luft zerstreuen in Gestalt von Fädchen und Flocken, oft braun gefärbt von beigemengtem, unverbranntem Silicium. Beim Ausströmen in die Luft direct aus dem Ausflussrohre giebt das Gas eine sehr brillante weisse Flamme.

Chlorkieselwasserstoff (*Hydrochlorate of chloride of silicon*) $Si_2Cl_3 + 2HCl$. — Er ist eine flüchtige, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche sich bildet, wenn man krystallinisches Silicium bei beginnender Rothgluth in Chlorwasserstoffgas erhitzt. Er wird von Wasser zersetzt unter Bildung eines weissen Siliciumoxydes. In Folge dessen raucht er stark an der atmosphärischen Luft und bedeckt umgebende Gegenstände mit einem weissen Absatz. Sein Geruch ist erstickend. Sein Siedepunkt liegt bei 42° C., sein specifisches Gewicht ist 1,65. Er leitet die Elektricität nicht. Der Dampf desselben ist ebenso leicht entzündlich als Aetherdampf, und verbrennt mit einer grünlichen, schwach leuchtenden Flamme, Rauch von Kieselsäure und Salzsäure verbreitend. Dieser Dampf zersetzt sich bei Rothgluth sehr leicht unter Ausscheidung von amorphem Silicium, welches sich an den Innenwänden der Röhre, in der das Experiment vorgenommen wird, als brauner, spiegelnder Körper absetzt. Es entwickelt sich hierbei Chlorkiesel ($SiCl_3$) und Chlorwasserstoffsäure. Alkohol und Aether absorbiren diese Verbindung in bedeutender Menge, ohne Absonderung eines Siliciumoxydes.

Analoge Verbindungen mit Brom und Jod sind gleichfalls dargestellt worden, nämlich

$$Si_2Br_3 + 2HBr \text{ und } Si_2J_3 + 2HJ.$$

Die Bromverbindung ist eine rauchende, farblose Flüssigkeit. Die Jodverbindung ist fest, spröde, von tiefrother Farbe; raucht stark an der Luft; ist sehr leicht schmelzbar und krystallisirt beim Abkühlen; bei höherer Temperatur kocht sie und kann destillirt werden. Wasser färbt sie sofort scharlachroth, aber zersetzt sie nur langsam. Sie ist sehr löslich in Schwefelkohlenstoff.

Siliciumoxydhydrat (*Hydrated oxide of silicon*), $Si_2O_3 + 2HO$. — Das Product wurde schon im Vorhergehenden erwähnt. Es kann leicht erhalten werden, wenn man gleichzeitig einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffgas und Wasserstoffgas, gesättigt mit der Verbindung $Si_2Cl_3 + 2HCl$, in Wasser leitet. Das Wasser muss auf 0° C. gehalten werden, weil sich das Oxyd bei gewöhnlicher Temperatur schon damit zersetzt. Man wäscht daher das Oxyd auch auf einem Filtrum mit 0° C. kaltem Wasser aus, presst es anfangs allmälig, später stark zwischen Fliesspapier und trocknet es dann bei gewöhnlicher Temperatur oder, wenn man lieber will, über Schwefelsäure. So dargestellt ist es amorph und schneeweiss, sehr leicht, wollig und auf Wasser schwimmend; in Aether dagegen sinkt es unter. Kaustische und kohlensaure Alkalien, ja selbst Ammoniak, zersetzen sich damit zu kieselsauren Alkalien unter lebhaftem Aufbrausen, in Folge des Freiwerdens von Wasserstoffgas. Säuren wirken nicht darauf ein, selbst nicht starke Salpetersäure; Fluorwasserstoffsäure macht allein eine Ausnahme, indem sie es unter reichlicher Entwickelung von Wasserstoffgas löst. Man kann es auf 300° C. erhitzen, ohne dass es sein Wasser verliert oder sich überhaupt in irgend einer Weise verändert. Bei stärkerer Erhitzung aber verbrennt es unter Funkensprühen und Entwickelung eines phosphorescirenden Lichtes, während zugleich Wasserstoff frei wird, der mit Explosionen verbrennt. In Sauerstoffgas verbrennt es unter Hitze und prachtvoller Lichtentwickelung; aber die aus der Verbrennung resultirende Kieselsäure ist mehr oder weniger braun gefärbt von amorphem Silicium; die Kieselsäure setzt sich als Ueberzug den Wänden des Gefässes an. Erhitzt man das vorliegende Siliciumoxydhydrat, so kann man zwar leicht Kieselwasserstoff frei machen, aber erst bei einer Temperatur, bei welcher sich dieser wieder zersetzt; wird die Verbindung in einem offenen Rohre erhitzt, so entweicht ein rauchendes Gas in die Luft, welches sich nicht freiwillig entzündet in Folge des beigemischten Wasserstoffs; zündet man aber das Gas an, so brennt es fort unter Zurücklassung von Kieselsäure, welche gleichfalls braun von Silicium gefärbt ist. Wird das Siliciumoxydhydrat in einem Wasserstoffstrom zur Rothgluth erhitzt, so scheidet sich Silicium als ein brauner spiegelartiger Ueberzug ab, das entweichende Gas brennt, wenn es angezündet wird, und giebt auf einem in die Flamme gehaltenen Glasscherben einen Kieselsäurebeschlag. Die Reaction wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$3(Si_2O_3 + 2HO) = 5SiO_3 + 5H + SiH.$$

Siliciumoxydhydrat ist etwas in Wasser löslich. Das bei der Darstellung des Oxydes erhaltene saure Filtrat unterliegt einer Art Gährung, es füllt sich mit Wasserstoffgasblasen, welche zur Oberfläche aufsteigen und nach und nach in solcher Menge entweichen, dass, wenn die Flüssigkeit in einem bedeckten Gefäss befindlich, der Deckel abgehoben wird. Diese Zersetzung wird durch Hitze befördert. Setzt man Ammoniak zu der Flüssigkeit, so entsteht sofort reichliche Entwickelung von Wasserstoffgas. Diese Lösung des Siliciumoxydes reducirt Goldchlorid; sie schlägt aus einer Lösung von Chlorpalladium ein schwarzes Pulver nieder, welches wahrscheinlich eine Mischung des Metalls mit einem Silicate desselben ist; mit salpetersaurem Silberoxyd bewirkt sie zuerst eine Fällung von Silberoxyd, dann einen dunkelbraunen Niederschlag, der wahrscheinlich, obwohl von etwas weniger dunkler Farbe, mit dem Körper identisch ist, welcher entsteht, wenn man ausgewaschenes Silberoxyd mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd behandelt; Ammoniak färbt denselben sofort schwarz. Diese schwarze Substanz wird für kieselsaures Silberoxydul angesehen; sie löst sich nicht in Ammoniak und wird nur schwierig von Salpetersäure unter Ausscheidung von Kieselsäure zersetzt; durch Glühen wird sie grau und geht, nach dem Glühen mit Salpetersäure erhitzt, in ein bräunlich-gelbes Silberoxydsilicat über, welches durch dieselbe Säure selbst beim Kochen nicht mehr angegriffen wird. Mit Borax vor dem Löthrohr giebt sie eine gelbe Perle mit bläulichem Lichtreflex.

Wird das saure siliciumoxydhaltige Filtrat mit einem Kupferoxydsalze vermischt und dann mit etwas Alkali versetzt, so schlägt sich gelbes Kupferoxydulhydrat nieder. Aus Lösungen seleniger und telluriger Säure in Chlorwasserstoffsäure schlägt es rothes Selen und graues Tellur nieder. Aus einer Lösung von Quecksilberchlorid fällt es Quecksilberchlorür, welches krystallinisch und bunt schimmernd erscheint und, wenn es mit einem Ueberschuss der Lösung in Berührung bleibt, allmälig in den Zustand des Metalls als graues Pulver übergeht. Eine Lösung von schwefliger Säure trübt es und bewirkt nach und nach einen Absatz weissen Schwefels. Es entfärbt sofort eine Lösung von übermangansaurem Kali, äussert aber keine Einwirkung auf Lösungen von Chromsäure, Platin, Iridium und Indigo.

Buff und Wöhler haben sich positiv von der Existenz einer noch niedrigeren Oxydationsstufe des Siliciums überzeugt, welche der Formel:

$$Si_3O_4 + 3HO, \text{ oder } SiO + Si_2O_3 + 3HO$$

entspricht. Diese Chemiker fanden nämlich in einigen Proben des Oxydhydrats mehr Silicium, als denselben nach der Formel $Si_2O_3 + 3HO$ zukommt. Sie nehmen daher auch an, dass die soeben beschriebenen Reductionen durch eine Lösung dieses niederen Oxydes zu erklären seien.

Silicium und Stickstoff. — Nach Wöhler und Deville verbindet sich Silicium, wie Bor und Titan, bei sehr hoher Temperatur mit Stickstoff. Es wurde ein kleiner hessischer Tiegel mit krystallisirtem Silicium in einen grösseren wohl bedeckten Tiegel derselben Art gestellt und der Zwischenraum zwischen beiden mit frisch geglühtem Holzkohlenpulver ausgefüllt. Das Ganze wurde eine Stunde lang der höchsten Temperatur eines Coksfeuers ausgesetzt. Der grösste Theil des Siliciums hatte sich hiernach in eine lockere blaue Masse verwandelt, welche mit einer faserigen, leicht zu trennenden Substanz bedeckt war, die dem unter dem Namen Bergkork (Augit-Amianth) bekannten Minerale glich und eine weisse Farbe hatte mit Ausnahme der Oberfläche, auf welcher sich ein Ueberzug von mikroskopischen, dunkel tombakbraunen Krystallen befand, die nicht näher untersucht wurden. Sowohl diese weisse Substanz, als auch die bläuliche Masse entwickelten viel Ammoniak, wenn sie mit geschmolzenem Kali behandelt wurden. Die bläuliche Masse enthielt Stickstoffsilicium gemischt mit freiem Silicium. Letzteres lässt sich trennen durch Erhitzen der Masse zur Rothgluth in einem Strome Chlorgas, welches bei dieser Temperatur weder auf Stickstoffsilicium, noch auf Stickstoffbor einwirkt. Erhitzte man das Stickstoffsilicium zu starker Rothgluth in einem Strome von feuchtem Kohlensäuregas, so entwich kohlensaures Ammoniak, während amorphe Kieselsäure zurückblieb; diese Zersetzung erfolgte zwar langsam, aber doch vollständig. Stickstoffsilicium, welches aus Chlorsilicium dargestellt ist, zersetzt allmälig Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Wöhler und Deville vermuthen, dass Stickstoffsilicium bei der Bildung der festen Erdrinde eine wichtige Rolle gespielt habe und durch Einwirkung des Wassers in Kieselsäure und Ammoniak zerlegt worden sei [1]).

Mangan und Silicium.

Brunner hat zuerst die Eigenschaften des Mangans beschrieben, welches aus seiner Fluor- oder Chlorverbindung mit Natrium reducirt wird. Er fand, dass das so gewonnene Metall verschieden sei von dem aus Manganoxyd durch Kohlenstoff reducirten, welches an der Luft zu Pulver zerfällt und bei gewöhnlicher Temperatur Wasser zersetzt. Das mit Natrium reducirte Mangan schmilzt bei derselben Temperatur wie Gusseisen, ist sehr hart, einer hohen Politur fähig (wie Stahl) und bleibt an der Luft frei von Rost. Dieses Metall enthielt Silicium, dessen Menge bei zwölf verschiedenen Analysen sich zwischen 0,6 Proc. und 6,4 Proc. ergab. Wurde Kieselfluorkalium und Kieselsäure hinzugesetzt, so gelang es, ein 10 Proc. Silicium haltendes Metall zu erzeugen. Wöhler analysirte Proben, welche von Brunner dargestellt waren, und bestätigte die vollkommene Richtigkeit der Beobachtungen desselben. Er veröffent-

[1]) L. u. K. Jahresber. 1859, p. 154.

lichte die folgenden Resultate seiner Experimente: Eine Mischung zu ungefähr gleichen Gewichtstheilen von Fluormangan, kieselsaurem Kali, Kryolith ($3\,Na, Fl + Al_2Fl_3$) und Natrium wird fest in einen vollständig trockenen irdenen Tiegel eingedrückt und mit einer Decke von Chlorkalium oder Chlornatrium versehen. Der Tiegel wird in einen gut ziehenden Windofen gestellt und erhitzt; hat die Reduction stattgefunden, so wird die Temperatur noch erhöht. Man erhält so einen Metallkönig, welcher sehr hart, spröde und von etwas blätteriger Structur ist. Es wurde kein freies Silicium darin wahrgenommen; das Metall dagegen enthielt 11,7 Proc. davon. Es löst sich schwierig in Chlorwasserstoffsäure, da jedes Theilchen sich mit einer Lage grauen Siliciumoxyds überzieht, welches die fernere Einwirkung der Säure verhindert und erst durch eine Lösung kaustischen Kalis entfernt werden muss. Der Wasserstoff, welcher sich bei dieser Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure entwickelt, enthält Kieselwasserstoff beigemengt, aber nicht in hinreichender Menge, um freiwillige Entzündung herbeizuführen. Fluorwasserstoffsäure löst das Kieselmangan unter Entwickelung von stinkendem Wasserstoffgas.

Eine zweite Probe, durch Glühen einer Mischung des Doppelsalzes von Chlornatrium und Chlormangan mit Flussspath, kieselsaurem Kali und Natrium dargestellt, enthielt 13 Proc. Silicium. Das Metall zeigte sich gut geschmolzen, sehr spröde, und hatte einige kleine Blasenräume, welche mit stahlfarbenen säulenförmigen Krystallen ausgesetzt waren.

Ein ferneres Experiment wurde mit einer Mischung von geschmolzenem Chlormangan, Flussspath, Kieselfluorkalium und Natrium angestellt. Der erhaltene, schnell abgekühlte König war fast silberweiss und sehr spröde, sein Bruch war muschlig und sehr glänzend. Wöhler schiebt diese beiden letzten Eigenschaften darauf, dass das Metall nicht langsam genug abgekühlt worden war. Es enthielt nur 6,48 Proc. Silicium. Ein letztes Experiment wurde so angestellt, dass man eine Mischung von Chlormangan, Natrium, feinem Sande und Kryolith zusammenschmolz, und zwar die beiden letzten Substanzen im Verhältniss von 22 : 26. Der erhaltene König war schwach gelblich, zeigte Andeutungen krystallinischer Structur und enthielt 11,37 Proc. Silicium [1]). Zwei Experimente, welche in grösserem Maassstabe mit Chlormangannatrium, Kieselfluorkalium und Natrium, aber ohne Flussspath, bei einer höheren und länger andauernden Temperatur vorgenommen wurden, ergaben keine Spur von Metall, obschon aus dem heftigen Geräusch im Anfang der Operation auf eine Reduction geschlossen werden musste. Es scheint, nach Wöhler, hieraus zu folgen, dass das zuerst reducirte Mangan bei höherer Temperatur seinerseits wieder auf das Chlornatrium einwirkte und unter Reduction von Natrium, Chlormangan bildete; wogegen es nicht im Stande war das Fluornatrium zu zersetzen, welches sich bildete, wenn Fluorman-

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 54, p. 90. 1858. Auch op. cit. 53, p. 359.

gan angewendet wurde. Brunner versuchte zu entscheiden, ob die besonderen Eigenschaften des auf die angegebenen Weisen von ihm erhaltenen Mangans vielleicht Folge eines Gehaltes an Silicium seien, was, wegen der Anwendung thönerner Tiegel nicht auffallend erschiene. Es wurde deshalb grob gepulvertes Mangan mit Chlornatrium, welches 1 Proc. chlorsauren Kalis enthielt, geschmolzen und das Ganze zehn Minuten lang bei einer zwischen Roth- und Weissgluth liegenden Temperatur in Fluss gehalten, wodurch es gelang, den Siliciumgehalt auf etwa 0,1 Proc. zu vermindern. Sollte Silicium wirklich die Ursache der besonderen Eigenschaften des auf diese Weise reducirten Mangans sein, so wäre das eine sehr merkwürdige Thatsache, welche auch bezüglich des Eisens wohl die Aufmerksamkeit der Metallurgen verdient. Sefström stellte Mangan mit 8 bis 10 Proc. Silicium dar, indem er Manganoxyd mit Kieselsäure und Kohlenstoff reducirte. Er beschreibt das Metall als stahlgrau von Farbe und unlöslich selbst in Königswasser [1]).

Eisen und Silicium.

Es scheint bis jetzt noch nichts von einem reinen Siliciumeisen bekannt zu sein. Alle Verbindungen von Silicium und Eisen, welche seither von dem Verfasser und Anderen geprüft sind, waren mit Hülfe der reducirenden Einwirkung von Kohlenstoff hergestellt worden, und sind daher nicht frei von diesem letzteren gewesen. Werden Kieselsäure und Eisen mit Kohlenstoff einer hohen Temperatur ausgesetzt, so wird die Kieselsäure in höherem oder geringerem Grade reducirt und das Silicium verbindet sich mit dem Eisen; nach des Verfassers Erfahrungen findet jedoch keine Reduction statt, sobald Kieselsäure und Eisen ohne Kohlenstoff erhitzt werden, auch wenn man möglichst hohe Ofentemperaturen anwendet. Der Verfasser versuchte gleichfalls ein Siliciumeisen zu erhalten, indem er Kieselfluorkalium und Natrium mit fein zertheiltem, durch Reduction von Eisenoxyd in Wasserstoff hergestelltem Eisen heftig erhitzte; hatte aber keinen Erfolg, während doch Siliciumkupfer leicht auf solche Weise hergestellt werden kann. Ebenso wenig wollte es gelingen, Siliciumeisen zu erzeugen, indem man Kieselfluorwasserstoffgas über Eisendraht, welcher in einem Porzellanrohre weit über Rothgluth erhitzt war, leitete; noch auch, indem man versuchte, drittel-kieselsaures Eisenoxydul mit Natrium bei hoher Tem-

[1]) Berzelius, Tr. 2, p. 730.

peratur zu behandeln. Wird kieselsaures Eisenoxydul in grossem Maassstabe in Hohöfen reducirt, so scheint auch hierbei kein eigentliches Siliciumeisen erzielt zu werden. Nach Riley, früherem Chemiker auf den Dowlais-Eisenwerken, enthielt ein weisses Eisen, welches ganz aus Feinfeuerschlacken (die im Wesentlichen aus kieselsaurem Eisenoxydul bestehen), unter Zusatz von geringen Mengen Schieferthon erblasen war, nur 1,07 Proc. Silicium. Dagegen lässt sich ohne Schwierigkeit ein sehr kieselreiches Eisen darstellen, wenn man Kieselsäure mit metallischem Eisen oder Eisenoxyd und einem Ueberschuss an Holzkohle erhitzt.

Reduction der Kieselsäure durch Kohlenstoff in Gegenwart von Eisenoxyd und anderen Basen. — Dieses Thema ist von grösster Wichtigkeit für die Praxis und ist daher besonders in neuerer Zeit vielfach durch Experimente sowohl im kleinen, als grossen Maassstabe erörtert worden. Es scheint festzustehen, dass freie Kieselsäure, sobald sie nicht von anderen Erden, welche mit ihr Schlacken bilden können (z. B. kohlensaurem Kalk oder Thon), begleitet wird, auf die Erzeugung eines siliciumreichen Eisens hinwirkt, besonders wenn die Temperatur sehr hoch, und viel Kohlenstoff zugegen ist.

Die beiden folgenden Versuche über diesen Gegenstand sind von Hochstätter in dem Laboratorium des Verfassers gemacht worden: Eine reine Art Rotheisenstein (Glaskopf, Kidney-ore), welche durchschnittlich 69 Proc. Eisen enthielt, wurde in inniger Mischung mit feinem Sande und Holzkohle in einem bedeckten Thontiegel anderthalb Stunden lang sehr stark erhitzt. Das Product bestand in einer gesinterten Masse, in welcher kleine, stark glänzende, metallische Kügelchen zerstreut lagen. Sie waren magnetisch, konnten daher leicht von anhängendem Sand und Holzkohle durch den Magneten getrennt werden. Hierauf wurden sie unter Zuschlag von etwas Thonerde und Magnesia geschmolzen. Man erhielt gut geschmolzene Könige, welche mit einer ebenfalls gut geschmolzenen und leicht abzutrennenden Schlacke bedeckt waren. Das Metall war hart und spröde; sein Bruch, von lichtgrauer Farbe und stark krystallinischer Structur, zeigte Anhäufungen sehr kleiner glänzender Flächen unter verschiedenen Winkeln, so dass beim allmäligen Neigen des Stückes gegen das auffallende Licht nach und nach jede Stelle glänzend erschien, obschon jedesmal in einer bestimmten Stellung der Bruch zur Hälfte aus matten, grauen Theilchen zu bestehen schien. Wurde das Pulver eines solchen Königs der Einwirkung kochender Salzsäure unterworfen, so entwickelte sich Wasserstoffgas, welches in einer rothglühenden, harten Glasröhre, durch welche es eine halbe Stunde lang geleitet wurde, nichts absetzte. Eine vollkommene Zersetzung des Pulvers durch die Säure konnte nicht erzielt werden.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der durch diese Experimente erzielten Resultate:

Laufende Nro. des Experiments.	Gewicht der angewendeten Materialien in Grains			Gewicht des Königs in Grains.	Specif. Gewicht des Königs.	Silicium in Procent.
	Rotheisenstein.	Sand.	Holzkohle.			
I.	2000	2310	900	961	6,94	12,26[1])
II.	6000	4000	2700	1945	7,23	8,96

Der König von Nr. II. war heller von Farbe und glänzender im Bruch als der von Nr. I. Bei Nr. I. wurde Königswasser zur Bestimmung des Siliciums angewendet, und bei Nr. II. wurde das Pulver in einem Platintiegel mit einem Gemische geschmolzen, welches aus 1 Thl. chlorsaurem Kali und 4 Thln. kohlensaurem Kali und Natron bestand. Das Metall von beiden Versuchen gab mit Chlorwasserstoffsäure einen hässlichen Geruch, gleich dem von den gewöhnlichen Eisensorten ausgestossenen, welcher allgemein der Gegenwart von Kohlenstoff zugeschrieben wird.

Die folgenden Experimente sind gleichfalls im Laboratorium des Verfassers angestellt worden[2]), und zwar mit einem compacten und harten Rotheisensteine, welcher viel fein eingesprengten Quarz enthielt. Das Erz hinterliess nach dem Digeriren mit Chlorwasserstoffsäure 13,49 Proc. eines unlöslichen Rückstandes, von dem 12,76 Proc. aus Kieselsäure bestanden.

1. Erhitzt mit einer zur Reduction genügenden Menge Holzkohle gab das Erz ein Metall mit 0,87 Proc. Silicium.

2. Dasselbe erhitzt mit einem beträchtlichen Ueberschuss an Holzkohle gab ein Metall mit 13,78 Proc. Silicium.

Bei beiden Experimenten wurden die Tiegel einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt. Bei einem ähnlichen Experiment wurde das Erz mit Holzkohle und Sand im Ueberschuss erhitzt und gab einen König mit 8,84 Proc. Silicium.

Das genannte quarzreiche Erz wurde nun ferner mit Holzkohle in Gegenwart verschiedener anderer Substanzen reducirt. Man wendete stets 1000 Grains Erz an und mischte sämmtliche Zuthaten innig durch Reiben in einem Mörser. Die folgenden Ziffern bedeuten die Anzahl der jedesmal angewendeten Grains der Zuschläge:

3. Holzkohle 250, Kalk 100, Flussspath 250. Das gewonnene Metall enthielt 1,41 Proc. Silicium.

4. Holzkohle 250, Flussspath 150. Das gewonnene Metall enthielt 2,15 Proc. Silicium.

5. Holzkohle 250, Kalk 400, Thon 190, Sand 110. Die berech-

[1]) Die Kieselsäure war nicht vollständig rein, sondern enthielt eine sehr kleine Menge Eisenoxyd.

[2]) Sie wurden von Smith ausgeführt, während Weston die quantitativen Bestimmungen machte.

nete procentische Zusammensetzung der Schlacke ist: Kalk 51, Thonerde 10, Kieselsäure 39. Das gewonnene Metall enthielt 0,64 Proc. Silicium.

6. Holzkohle 250, Kalk 300, Thon 190, Sand 190. Die berechnete procentische Zusammensetzung der Schlacke ist: Kalk 52,4, Thonerde 13,3, Kieselsäure 34,3. Das gewonnene Metall enthielt 0,58 Proc. Silicium. Die aus diesen Mischungen erhaltenen Schlacken gleichen in ihrer Zusammensetzung den gewöhnlichen Hohofenschlacken englischer Werke.

7. Holzkohle 350, Kalk 125, Thon 190, Sand 260. Das Metall war ein weisses Eisen und enthielt 0,85 Proc. Silicium. Die Reduction war nicht vollständig.

8. Holzkohle 250, Kalk 125, Thon 190, Sand 260. Die berechnete Zusammensetzung der Schlacke ist: Kalk 19, Thonerde 11,5, Kieselsäure 69,5. Das gewonnene Metall enthielt 0,38 Proc. Silicium.

9. Holzkohle 250, Kalk 125, Thon 190, Sand 400. Ausserdem wurde eine Holzkohlendecke gegeben; die Schlacke war grün; das gewonnene Metall enthielt 1,15 Proc. Silicium.

Eine andere Art Rotheisenstein, welche sich fettig anfühlte, wurde gleichfalls als Material benutzt. Dieselbe enthielt 6,36 Proc. in Salzsäure unlösliche Bestandtheile, wovon nur 1,57 Kieselsäure waren.

10. Dieses Erz, mit überschüssiger Holzkohle erhitzt, gab ein Metall mit 1,66 Proc. Silicium.

11. Dasselbe, mit feinem Sand und einem Ueberschuss an Holzkohle erhitzt, gab ein Metall mit 5,15 Proc. Silicium.

Das kieselreichere Erz, welches zu diesen Experimenten verwendet wurde, ergab im Hohofen ein Roheisen mit 4,2 Proc. Silicium.

Es muss übrigens wohl beachtet werden, dass bei allen hier mitgetheilten Experimenten im Kleinen die Zuschläge innig mit dem Erze gemischt wurden, was im Grossen ökonomisch nicht auszuführen ist, es sei denn, dass eine Aufbereitung der Erze stattfinde, wie es z. B. mit denen der Cornelia-Zeche für die Concordia-Hütte bei Eschweiler geschieht, oder dass man es von vornherein mit leicht zerreiblichen oder mulmigen Erzen zu thun habe, wie zum Theil in Oberschlesien.

Die physikalischen Eigenschaften einiger der analysirten siliciumhaltigen Eisenarten, welche alle Kohlenstoff enthalten, sind im Wesentlichen folgende:

Das Eisen mit 13,78 Procent Silicium vom Experiment Nr. 2 bestand in einem an der oberen Seite etwas porösen Könige, dessen Höhlungen glänzende graphitähnliche Schuppen enthielten. Er war hart und konnte leicht zerbrochen werden. Die Bruchfläche zeigte mehrere Hohlräume, besonders nach dem Boden zu, welche gleichfalls mit glänzenden graphitähnlichen Schuppen ausgesetzt waren. Die übrigen Theile des Bruches waren schuppig-krystallinisch, glänzend und von gelblich-eisengrauer Farbe, und stachen scharf gegen die graphitischen Theile ab.

Das Eisen mit 8,84 Proc. Silicium, gleichfalls unter Nr. 2 genannt,

bestand in einem Könige, dessen Oberfläche ganz glatt, convex und an den Kanten abgerundet war. Derselbe war hart, zerbrach leicht; seine Bruchfläche war frei von Hohlräumen; sie war krystallinisch, etwas matt und von dunkelgelblicher Farbe.

Das Eisen mit 5,15 Proc. Silicium vom Experiment Nr. 11 war ein gut geschmolzener König mit convexer, an den Kanten abgerundeter Oberfläche und unebenem, körnigem, dunkelgrauem, merkwürdig schwach glänzendem Bruche.

Es ist wohl der Aufmerksamkeit werth, dass Könige, welche unter so ähnlichen Bedingungen hergestellt waren, so verschiedene äussere Charaktere zeigten.

Nach Parry von Ebbw-Vale soll ein Roheisen mit 3 Proc. Silicium stets eine glatte Oberfläche zeigen, während ein 1 bis 2 Proc. Silicium enthaltendes Eisen (wie es auf den Ebbw-Vale-Werken nur bei kaltem Winde erzielt werden kann) eine löchrige (in der englischen Technik *honeycombed* genannte) Oberfläche darbietet [1]).

Eisen mit 7,46 Proc. Silicium. Der Verfasser besitzt ein Stück Eisen mit solchem Silicumgehalt von den Dowlais-Eisenwerken. Es ist aus sehr weichem Kohleneisenstein erblasen worden und soll sich beim Schmelzen sehr flüssig zeigen. Es ist hart und brüchig, auf dem Bruche körnig und unvollkommen krystallinisch. Die Farbe ist lichtgrau mit einem Stiche ins Gelbe, ja bezüglich des Glanzes und der Textur könnte es für Glockenmetall gehalten werden.

Eisen mit 8,2 Proc. Silicium. Eine Probe solchen Eisens erhielt der Verfasser von Abel, dem Chemiker des Arsenals zu Woolwich. Der Bruch desselben ist krystallinisch, etwas blätterig, mit deutlicher Ausbildung von Spaltungsflächen unter verschiedenen Winkeln, so dass beim Drehen und Wenden des Stückes die Ebenen nach und nach spiegeln; sie sind übrigens nicht sehr glänzend, sondern eher matt und feinkörnig; die Farbe ist hell eisengrau. Seine Zusammensetzung ist wie folgt:

Kohlenstoff (sämmtlich als Graphit) . . .	2,63
Silicium	8,20
Phosphor	0,70
Schwefel	0,02
Mangan	0,02

Berzelius giebt an, dass er ein Siliciumeisen besessen habe, welches bei der Lösung in Chlorwasserstoffsäure 19 Proc. Kieselsäure gab, und dennoch sehr weich war und kalt zu dünnem Bleche gehämmert werden konnte. Das stimmt mit des Verfassers Beobachtungen durchaus nicht überein. Derselbe Chemiker bemerkt übrigens auch, dass Siliciumeisen

---

[1]) Allgemein dürfte diese Regel nicht anwendbar sein, aber es ist immerhin von Interesse, die unter gleichen Bedingungen erblasenen Eisensorten verschiedener Werke zu vergleichen. Anmerk. d. Bearb.

an der Luft sich nicht verändert, falls der Siliciumgehalt 5 bis 6 Proc. nicht übersteigt[1]).

Anm. d. Bearb. Nach Karsten differirt der Siliciumgehalt des Stabeisens und Stahls von 0,001 bis 0,1 Proc.; aber Sorten, welche 0,05 Proc. und darüber enthalten, können nicht mehr als gutes Product angesehen werden[2]), während ein Gehalt von 0,37 Proc. hinreicht, um die Festigkeit des Eisens so zu vermindern, dass es faulbrüchig wird[3]).

Siliciumeisen und Phosphoreisen in der Hitze. Folgendes Experiment ist im Laboratorium des Verfassers von Hochstätter angestellt worden: 220 Grains Silicium-Eisen von 8,96 Proc. Siliciumgehalt wurden mit 143 Grains Phosphoreisen von 12,66 Proc. Phosphorgehalt zusammengerieben. Die Mischung wurde in einem bedeckten Thontiegel, welcher in einen zweiten Tiegel gestellt war, eine Stunde lang zur Weissgluth erhitzt. Ein gut geschmolzener König wurde erhalten, der 356 Grains wog und oben mit etwas Schlacke bedeckt war. Er war sehr hart, sehr spröde und stark magnetisch. Sein Bruch war grob-krystallinisch, aber die Flächen waren uneben, feinkörnig und nicht glänzend; seine Farbe war hell grauweiss. Das Pulver des Königs entwickelte beim Digeriren mit heisser Chlorwasserstoffsäure Wasserstoff, dessen Geruch an den unter gleichen Bedingungen bei Anwendung gewöhnlichen Eisens auftretenden erinnerte, durchaus aber nicht an den des Phosphorwasserstoffgases. Die Analyse ergab 5,57 Proc. Silicium und 4,50 Proc. Phosphor. Wäre kein Phosphor ausgetrieben worden, so müssten 5 Proc. Phosphor gefunden sein.

Siliciumeisen und Einfach-Schwefeleisen in der Hitze. Auch das hierhin gehörige Experiment ist von Hochstätter angestellt worden. 200 Grains Schwefeleisen mit 60,63 Proc. Eisen, und 200 Grains Siliciumeisen mit 8,96 Proc. Silicium wurden innig gemengt und darauf eine Stunde lang in einem bedeckten Thontiegel zur Weissgluth erhitzt. Das Product wog 390 Grains. Es bestand aus zwei bestimmt ausgeprägten Lagen, deren untere in allen Beziehungen dem ursprünglich angewendeten Siliciumeisen glich, 160 Grains wog und nur eine ganz geringe Menge Schwefel enthielt, während die obere in allen Beziehungen dem ursprünglich angewendeten Schwefeleisen glich, 230 Grains wog und einzelne Kügelchen des Siliciumeisens eingesprengt enthielt. Man kann hieraus schliessen, dass Silicium- und Schwefeleisen bei hoher Temperatur nicht auf einander einwirken.

Eisenoxydul und Kieselsäure. Beide Körper verbinden sich

---

[1]) Tr. 2, p. 704.
[2]) Eisenhüttenkunde 1841. 1. Band, S. 479.
[3]) Op. cit. p. 480.

leicht bei einer der Weissgluth nahen Hitze, und bilden in bestimmten Verhältnissen leicht schmelzbare und dann sehr flüssige Salze. Die von Berthier über diesen Gegenstand angestellten Versuche sind im ersten Theil dieses Werkes aufgezählt und mit anderen ähnlichen Producten verglichen worden [1]). Es ist von grosser Wichtigkeit für das Verständniss der Processe zur Darstellung und Weiterverarbeitung des Eisens, diese Silicate genau zu kennen. Zu Versuchen über ihr Entstehen kann man thönerne Gefässe nicht anwenden, da sie schnell zerfressen werden, sowohl vom Eisenoxyd als vom Silicate selbst.

Die folgenden Experimente sind im Laboratorium des Verfassers von dessen Schüler Richardson angestellt worden:

Die Silicate wurden hergestellt, indem eine innige Mischung von Kieselsäure in Form von weissem Sande mit dem reinsten Rotheisenstein und mit Anthracitpulver in genügender Menge, um das Eisenoxyd zu Eisenoxydul zu reduciren, stark erhitzt wurde. Als Gefässe benutzte man schmiedeeiserne Tiegel, welche in bedeckte Graphittiegel gestellt wurden.

FeO, SiO_3.

	Mischungsverhältniss für 100 Theile des Silicats
Rotheisenstein	47,1
Kieselsäure	57,5
Anthracit	6,0

Die Temperatur war beinahe Weissgluth, da der Tiegel mit Funkensprühen verbrannte, wenn er aus dem Ofen genommen wurde. Das Product war dickflüssig und erstarrte schnell, so dass, als man es in eine Form von Eisen ausgoss, noch viel im Tiegel anhaftend zurückblieb. Nach dem Festwerden zeigte es sich sehr blasig, von dunkelolivenbrauner Farbe, undurchsichtig, spröde, glasig und von unebenem Bruche. Das Pulver war bräunlich-grau und wurde nicht vom Magneten angezogen. Von Chlorwasserstoffsäure wurde es vollständig zersetzt unter Ausscheidung von gallertartiger Kieselsäure, welche sich ohne Rückstand in einer kochenden Lösung kohlensauren Natrons löste. Die Analyse ergab 33 Proc. Eisen, während die berechnete Menge 33,05 Proc. beträgt, wenn man das Aequivalent der Kieselsäure (SiO_3) = 46 annimmt. Eine Wiederholung des Experimentes ergab genau dieselben Resultate.

$3\,FeO, SiO_3$.

	Angewendetes Gewicht in Grains	Mischungsverhältniss für 100 Theile des Silicats
Rotheisenstein .	2400	78,1
Kieselsäure . .	900	29,8
Anthracit . . .	180	6,0

Das Product war sehr flüssig und konnte leicht und vollständig aus

[1]) Band I, S. 32 u. f.

dem Tiegel gegossen werden. Es erforderte eine geraume Zeit, um ganz zu erstarren. Es wog 3070 Grains, also 70 Grains zu viel, was von dem aus dem Tiegel entnommenen Eisen herrührte. Es hatte einen hellen, fast metallischen Glanz, war spröde und sehr krystallinisch; der obere Theil schloss, wie sich auf dem Bruche zeigte, zahlreiche Hohlräume ein, welche prachtvolle Krystalle von Eisen-Olivin enthielten. Dieselben glichen ganz den so häufig beim Frischprocess, d. h. der Darstellung des Schmiedeeisens aus Roheisen fallenden. Der Bruch des compacten unteren Theils des Königs war grob krystallinisch und zeigte Spaltungsflächen, welche rechtwinklig zur äusseren Oberfläche angeordnet waren. Das Pulver des Silicats war schwarz und wurde nicht im Geringsten vom Magneten angezogen. Es wurde durch Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzt und gab gallertartige Kieselsäure, welche in einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron ohne Rückstand löslich war. Es enthielt 54 Proc. Eisen, während die berechnete Menge 54,5 Proc. sein würde. Wiederholungen des Experiments ergaben genau dieselben Resultate.

Bei dem folgenden Versuche liess man nun den Anthracit fort.

	Gewicht der angewendeten Substanzen in Grains	Mischungsverhältniss für 100 Theile des Silicats
Rotheisenstein	800	78,1
Kieselsäure	290	29,8

Das Product glich in allen Beziehungen dem bei dem vorigen Experiment erhaltenen, aber sein Gewicht betrug 1384 Grains, ein Beweis, dass 384 Grains dem eisernen Tiegel entnommen waren. Der letztere zeigte sich auch sehr zerfressen, wo er mit dem Silicat in Berührung gewesen war. Es war sicherlich so viel Eisen aus dem Tiegel oxydirt worden auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs im Eisenoxyd, als der Anthracitmenge entsprach, die diese Oxydation sonst verhindert hätte. Die Analyse des Products ergab 51,52 Proc. Eisen.

Das in der angegebenen Weise dargestellte drittel-kieselsaure Eisenoxydul wurde mit solchen Mengen Rotheisenstein und Anthracit geschmolzen, als beziehungsweise einem, zwei und drei ferneren Aequivalenten Eisenoxydul entsprachen, aber stets bestand das Product aus einem gut geschmolzenen Silicat, welches leicht ausgegossen werden konnte und sich wieder als drittel-kieselsaures Salz erwies, während eine gesinterte Masse zurückblieb, welche stark vom Magneten angezogen wurde.

Dasselbe Silicat, obwohl nicht von derselben Reinheit, wird häufig in der Praxis des Eisenhüttenwesens erhalten. Miller fand an Krystallen aus dem Fuchs eines Puddelofens, welche im rhombischen System krystallisirten, die Härte gleich der des Feldspaths, das specifische Gewicht bei 18,6°C. = 4,0805. Eine Analyse des Verfassers ergab:

Kieselsäure	29,60
Eisenoxydul	48,43
Eisenoxyd	17,11
Manganoxydul	1,13
Thonerde	1,28
Kalk	0,47
Magnesia	0,35
Phosphorsäure	1,34
Schwefeleisen (Fe S) . . .	1,61
	101,32.

Das Eisenoxyd scheint sich nach Bildung der Krystalle erst durch Oxydation des Oxyduls gebildet zu haben. Berechnet man das gesammte Eisen als Oxydul, so kommt man offenbar auf die Formel: $3\,Fe\,O, Si\,O_3$.

Nach Plattner wird dieses Silicat bei 1789° C. gebildet und schmilzt bei 1431° C., zeigt beim Fliessen lebhaften Glanz und rothgelbes Licht, erstarrt rasch und ohne teigig zu werden. Seine Krystallformen sind die des Chrysoliths, Olivins und Hyalosiderits, am häufigsten die des Fayaliths [1]).

Versuchte man, Silicate von einer den Formeln $3\,Fe\,O, 2\,Si\,O_3$ und $6\,Fe\,O, Si\,O_3$ entsprechenden Zusammensetzung nach derselben Methode wie bei den vorhergehenden Versuchen darzustellen, so hatte das aus dem Tiegel gegossene Silicat stets die Zusammensetzung des drittel-kieselsauren Eisenoxyduls und glich diesem auch in allen Eigenschaften, während eine vom Magneten angezogene Eisenoxydationsstufe als gesinterte ungeschmolzene Masse im Tiegel zurückblieb. Wurde ein kieselsaures Eisenoxydul, welches mehr Kieselsäure enthielt als das drittel-kieselsaure Salz, in einem eisernen Tiegel erhitzt, so wurde der letztere energisch angegriffen und zerfressen, und diese Reaction hörte erst dann auf, wenn sich eine hinreichende Menge Eisenoxydul erzeugt hatte, um jenes Salz zu bilden. Diese Thatsache ist, wie später erörtert werden wird, von grosser praktischer Wichtigkeit bei vielen Eisenhüttenprocessen. Die soeben angeführten Resultate gründen sich auf folgende Experimente:

$3\,Fe\,O, 2\,Si\,O_3$.

	Gewicht der angewendeten Substanzen in Grains	Mischungsverhältniss auf 100 Theile des Silicats
Rotheisenstein	580	58,2
Kieselsäure .	470	47,5
Anthracit . .	42	6.

Das Product glich dem drittelsauren Salz. Sein Gewicht war 1508 Grains, sein Eisengehalt 50,06 Proc. Der Tiegel war zerfressen. Das Experiment wurde mit denselben Gewichtsmengen wiederholt, und auch jetzt zeigte sich der Tiegel sehr zerstört. Das Product wog 1570 Grains. Vorausgesetzt, das Eisenoxyd wäre bei diesem Processe einfach zu Oxydul

[1]) Vergl. Kerl, Handb. d. metall. Hüttenkunde I, S. 866.

reducirt unter Freiwerden von Sauerstoff ($Fe_2O_3 = 2FeO + O$), so hätte das Product 992 Grains wiegen müssen; während es 1253 Grains gewogen haben würde, hätte das Eisen des Tiegels das Oxyd reducirt unter Bildung einer äquivalenten Menge Eisenoxydul, und dies sich mit der Kieselsäure verbunden. Nimmt man endlich an, es wäre so viel Eisen vom Tiegel oxydirt, als genügt, um die gesammte Menge des Silicats in drittelsaures Salz umzuwandeln, so hätte das Product 1574 Grains wiegen müssen — und in der That wog es 1570. Aber diese genaue Uebereinstimmung muss dennoch mehr dem Zufall zugeschrieben werden, da bei Experimenten von solcher Art, wie die vorliegenden, sehr genaue Resultate nicht erwartet werden dürfen.

Reduction des kieselsauren Eisenoxyduls durch Kohlenstoff. — Folgende Versuche über diesen Gegenstand sind von Richardson im Laboratorium des Verfassers gemacht worden. Man benutzte Thontiegel, welche mit einer Mischung von Holzkohlenpulver und Syrup ausgefüttert waren. Eine Schlacke aus dem Puddelofen, Rohschlacke (*tap-cinder*) genannt, wurde zuerst untersucht. Sie ergab bei der Probe auf nassem Wege 55,19 Procent Eisen, eine Menge, welche um weniges die berechnete Eisenmenge im drittel-kieselsaurem Salze ($3FeO, SiO_3$) überschreitet. 10 Grains der gepulverten Schlacke wurden innig mit 2 Grains Holzkohle gemischt und in einem verkitteten, mit Kohle gefütterten Tiegel eine Stunde lang einer starken Hitze im Probirofen ausgesetzt. Die Resultate zweier ähnlicher Experimente sind unten angegeben. Man erhielt gut geschmolzene Könige eines sehr spröden weissen Eisens und ein wenig grünlichgelbe Schlacke. Da Rohschlacke gewöhnlich viel Phosphorsäure enthält, so kann diese dazu beigetragen haben, dass Phosphor ins Eisen überging und es spröde machte.

	1. Gewicht in Grains		2. Gewicht in Grains	
Eisen . . .	5,35 oder	53,5 Proc.	5,34 oder	53,4 Proc.
Schlacke . .	1,48 „	14,8 „	1,56 „	15,6 „

Darauf wurde drittel-kieselsaures Eisenoxydul absichtlich hergestellt, indem man eine innige Mischung sehr reinen Rotheisensteins, feinen weissen Sandes und Anthracit in den angemessenen Verhältnissen erhitzte. Die wirklich angewendeten Mengen waren: 2400 Grains Rotheisenstein, 900 Sand, 200 Anthracit. Die Mischung wurde in einem schmiedeeisernen Tiegel im Probirofen erhitzt, und die Verbindung trat ziemlich plötzlich bei einer der Weissgluth sich annähernden Temperatur ein. Das Product, welches sehr flüssig war, wurde in eine gusseiserne Form ausgegossen. Es wurde nach der Abkühlung zerbrochen; sein Bruch war sehr krystallinisch, und in einer Höhlung nicht weit von der Oberfläche fanden sich gut ausgebildete Krystalle, die die Charaktere des drittel-kieselsauren Salzes zeig-

ten, nämlich tiefe grünlich-schwarze Farbe, Glasglanz, durchscheinende Kanten u. s. w. Es wog 3070 Grains und ergab bei der nassen Probe 52,9 Proc. Eisen, während sein berechneter Gehalt 53,6 Proc. beträgt.

1. 100 Grains dieses Silicats, feingepulvert, wurden ohne irgend einen Zuschlag in einen mit Kohle gefütterten Tiegel gethan, welcher mit einem Holzkohlenstöpsel und wohlverschmierten Deckel versehen und $1^1/_2$ Stunde lang der stärksten Hitze eines Probirofens, bei welcher man Schmiedeeisen hätte schmelzen können, ausgesetzt ward. Das Product bestand in einer olivengrauen Schlacke, welche kleine darin zerstreute Kügelchen von Eisen und einen grösseren Eisenkönig enthielt. Der letztere war weiss, sehr krystallinisch im Bruche und trotzdem sehr schmiedbar, unterschied sich hierdurch also wesentlich von dem aus der Rohschlacke, die ein unreines Silicat ist, erhaltenen Eisen. Der König wog 33,92 Grains, die Kügelchen 2,36, das gesammte reducirte Eisen betrug also 36,28 Grains, d. h. ebensoviel Procente. Man muss nicht vergessen, dass dies Eisen sich nicht im Zustande des Roheisens befand.

	2. Grains	3. Grains	4. Grains
Silicat	100	100	100
Grosser Eisenkönig	24,94	29,58	31,34
Kleine Eisenkugeln	11,04	4,50	3,37
Gesammtmenge an Eisen . . .	35,98	34,08	34,71

Bei Nr. 3 wurde die zurückbleibende Schlacke gewogen. Man fand 56 Grains.

5. 1000 Grains des Drittel-Silicats wurden wie bei den vorhergehenden Experimenten behandelt. Das Product war eine hohle, kugelförmige Masse reducirten Eisens vermischt mit Schlacke, welche das Futter des Tiegels aderförmig durchdrang, zäh und von dunkelgrauer Farbe. Die Temperatur scheint, nach dem Ergebnisse des folgenden Experiments zu schliessen, nicht hoch genug gewesen zu sein.

6. 800 Grains des Silicats wurden drei Stunden lang erhitzt und ergaben ein den ersten Experimenten ähnliches Resultat. Der erhaltene König wog 214,38 Grains, die Kügelchen 64,58, das gesammte reducirte Eisen also 278,96 Grains, d. h. 34,87 Proc. Der König war schmiedbar und im Bruche grob-krystallinisch.

Der mittlere Durchschnitt des bei den erwähnten Experimenten reducirten Eisens war 35,18 Proc. Ein Theil des rückständigen Silicats oder der Schlacke, welche bei einem dieser Versuche erhalten worden war, wurde mit einer Mischung kohlensauren Kalis und Natrons geschmolzen, das Product mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise getrennt und das Eisen durch Titriren bestimmt; man fand 33,9 Proc., welches der Formel FeO, SiO_3 entspricht. Hiernach

werden also nur zwei Aequivalente des im drittel-kieselsauren Salze enthaltenen Eisenoxyduls durch Kohlenstoff reducirt.

Kieselsaures Eisenoxyd. — Es wurde versucht, Silicate herzustellen, deren Zusammensetzung der Formel: Fe_2O_3, $3\,SiO_3$ entspräche. Man wendete hierzu 370 Grains Rotheisenstein und 640 Grains Sand an. Als man den Tiegel ausgiessen wollte, floss nur eine geringe Menge aus, welche 195 Grains wog und wieder dem drittel-kieselsauren Eisenoxydul im Ansehen glich, übrigens 50 Proc. Eisen enthielt. Eine gesinterte schwarzgraue Masse, deren Gewicht 1011 Grains war, blieb im Tiegel zurück; sie bestand etwa zur Hälfte aus Eisenoxydoxydul, zur anderen Hälfte aus unverbundener Kieselsäure.

Drittel-kieselsaures Eisenoxydul unter Luftzutritt erhitzt. — Wird das Pulver dieses Silicats unter Luftzutritt bei voller Rothgluth erhitzt, so absorbirt es Sauerstoff, und das Oxydul geht in grösserem oder geringerem Grade in Oxyd über. Auch wenn das Silicat in faustgrossen Stücken geröstet wird, so geht doch dieselbe Veränderung vor sich, und wird der Process lange genug fortgesetzt, so erhält man ein verhältnissmässig unschmelzbares Product. Eine sehr grosse Menge dieses Silicats, welches sich im Grossen als Rohschlacke bei der Eisenerzeugung bildet, wird mehrere Tage lang in Stadeln geröstet, welche gewöhnlichen Ziegelöfen gleichen. Es erfolgt eine Oxydation und die feuerbeständige Masse, die man im Deutschen „Dörnerschlacke", im Englischen „bull-dog" nennt, resultirt. Dieser Process wurde den Herren Bradley, Barrows und Hall zu Tipton in Süd-Staffordshire 1838 patentirt[1]). — Die zurückbleibende Dörner-Schlacke hat einen hellen Glanz, der stark zum Metallischen neigt, dunkelgraue Farbe und häufig auf der Oberfläche ein schönes sammetartiges Ansehen. Ihre Unschmelzbarkeit hängt allein von der Oxydation des Eisens ab. Nach J. H. Henry soll zuweilen in dieser Schlacke das gesammte Eisen als Oxyd bestehen; auch soll sich die Kieselsäure bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure pulverförmig, nicht als Gallerte ausscheiden, woraus Henry schliesst, dass sie nicht in chemischer Verbindung mit dem Eisenoxyd bestand. Der Verfasser theilt diese Ansicht, denn, wenn man eine innige Mischung von Eisenoxyd erhitzt, ohne dass dabei ein reducirendes Agens gegenwärtig ist, so findet sich kein Anzeichen einer chemischen Verbindung.

Schmelzung von kieselsaurem Eisenoxydul mit phosphorhaltigem Eisen. — Die Rohschlacke, welche ausgesaigert wird, enthält häufig Phosphor, und zwar grösstentheils wenn nicht ganz im Zustande der Phosphorsäure. Während des Röstens fliesst etwas Schlacke aus den Feuerlöchern aus, während ein anderer Theil, den

[1]) Nro. 7778. A. D. August 21, 1838.

man in England *bull-dog-slag* zu nennen pflegt, niederschmilzt und ein zusammenhängendes Lager auf dem Boden der Stadel bildet. Diese Schlacke scheint in der That wenigstens theilweise das Product einer wirklichen Schmelzung zu sein, und die folgenden Analysen von Henry geben hierfür den Beweis. Die untersuchten Theile waren sorgfältig aus derselben Stadel gesammelt und können als gute Durchschnittsbeispiele gelten. Oxydation trat erst ein, nachdem die Schmelzung vollendet war.

	1.	2.	3.
Eisenoxyd	72,60	51,43	54,64
Kieselsäure	17,21	27,05	22,00
Manganoxyd (Mn_3O_4?)	4,21	11,15	8,98
Kalk und Thonerde .	Spuren	0,40	0,00
Phosphorsäure . . .	5,43	9,60	13,87
	99,45	99,63	99,49

Nr. 1 war die Dörnerschlacke, der *bull-dog* selbst, Nr. 2 die ausgesaigerte Schlacke oder *bull-dog-slag*, Nr. 3 Schlacke, welche aus den Feuerlöchern geflossen war. Der Unterschied im Phosphorsäuregehalt springt in die Augen. Man möchte hiernach fast schliessen, dass ein beträchtlicher Theil des Phosphors in der Rohschlacke als Phosphoreisen bestanden hat und einfach in Folge der leichten Schmelzbarkeit desselben ausgesaigert ist. Uebrigens ist auch der Unterschied im Mangangehalt sehr merkwürdig.

Bezüglich der verschiedenen Benennung der kieselsauren Salze als Schlacken verweisen wir auf den ersten Theil dieses Werkes, S. 22 u. f. und bemerken nur, dass, während hier die mehr chemischen Bezeichnungen angewendet, im folgenden technischen Theile der Einfachheit wegen die metallurgischen Namen gewählt worden sind, so dass also dort das drittel-kieselsaure Salz als Singulosilicat, das neutrale kieselsaure Salz (RO, SiO_3) als Trisilicat bezeichnet ist.

Eisen und Bor.

Eisenoxydul und Borsäure. — Die folgenden Experimente wurden von Richardson im Laboratorium des Verfassers angestellt: Die angewandten Substanzen bestanden in trocknem schwefelsaurem Eisenoxydul und in geschmolzener Borsäure. Die Mischungen wurden in kleinen kornischen Thontiegeln erhitzt und die Producte in eiserne Formen ausgegossen.

FeO, BO_3.

Die Verhältnisse waren: 106,94 Grains schwefelsaures Eisenoxydul und 49,23 Borsäure, welche genau 100 Grains borsauren Eisenoxyduls geben müssten. Die Schmelzung fand bei heller Rothgluth leicht statt; das geschmolzene Product war sehr flüssig; als es erstarrt war, zeigte es sich oberflächlich mit einem dünnen Häutchen von braunrother Farbe überdeckt; es selbst war schwarz, von glasiger Structur; das Pulver war bräunlich-schwarz. Es enthielt 37,50 Proc. Eisen, während die berechnete Menge 39,43 Proc. ergab.

Andere Experimente wurden mit der Absicht angestellt, borsaure Salze herzustellen, deren Verbindungen den Formeln:

$3FeO, BO_3$, — $3FeO, 2BO_3$, — und $6FeO, BO_3$,

entsprächen; aber es wurden braunschwarze, glasige Producte von sehr variabeler Zusammensetzung erhalten.

Eisenoxyd und Borsäure. — Auch die beiden folgenden Experimente sind von Richardson angestellt worden. Es wurden hierbei als Materialien Rotheisenstein und geschmolzene Borsäure gebraucht.

Fe_2O_3, BO_3.

Die Verhältnisse, welche angewendet wurden, waren folgende: 69,56 Grains Rotheisenstein und 30,43 Borsäure. Es war eine ziemlich hohe Temperatur nöthig, um Schmelzung zu bewirken. Das Product war oberflächlich mit einer braunrothen Haut überzogen; es selbst war glasig und von braunschwarzer Farbe. Das Eisenoxyd war grösstentheils in Oxydul übergeführt worden.

$Fe_2O_3, 3BO_3$.

Die angewendeten Gewichtsverhältnisse waren: 43,24 Grains Rotheisenstein und 56,76 Borsäure; das Product, welches gleichfalls eine nicht unbedeutende Temperatur zum Flusse gebraucht hatte, war in zwei deutliche Lagen geschieden, deren obere grünlich-braun und von glasigem Bruche war, während die untere, schwarz von Farbe und steinig im Bruche ein braunschwarzes Pulver gab. Beide Lagen waren durchaus unkrystallinisch und enthielten das Eisen hauptsächlich als Oxydul. Die obere Lage hatte 9 Proc., die untere 25,77 Proc. Eisen. Eine Wiederholung des Versuchs ergab ähnliche Resultate.

Eisen und Kohlenstoff.

Unter allen Verbindungen des Eisens mit anderen Stoffen giebt es keine, welche denen mit Kohlenstoff bezüglich der Wichtigkeit für die Technik an die Seite gestellt zu werden verdienen; aber auch in wissenschaftlicher Beziehung sind keine interessanter. Der Einfluss, welchen der Kohlenstoff auf die physikalischen Eigenschaften des Eisens ausübt, indem er dieselben in der mannigfachsten Art und Weise ändert, ist eine der ausserodentlichsten Erscheinungen im Gebiet der Metallurgie. Unter dem gemeinsamen Namen „Eisen" fasst man so vollständig verschiedene Arten des einen Metalls zusammen, dass diese in ihren äusseren Eigenschaften weit mehr von einander abweichen, als viele chemisch verschiedene Metalle. Ohne den Kohlenstoff würden die vielfältigen Anwendungen des Eisens sehr beschränkt sein, ja, so weit unsere jetzigen Kenntnisse reichen, würde weder ein anderes Metall noch eine Legirung das kohlenstoffhaltige Eisen ersetzen können. Ist das Eisen kohlenstofffrei oder mit sehr geringen Mengen Kohlenstoff verbunden, so haben wir Schmiedeeisen, welches verhältnissmässig weich, dehnbar, geschmeidig, schweissbar, leicht schmiedbar und von grosser absoluter Festigkeit ist, aber unschmelzbar, es sei denn bei Temperaturen, welche in unseren Oefen selten erreicht werden können, und unhärtbar; ist das Eisen kohlenstoffreicher, so haben wir die verschiedenen Arten des Stahls, welche sehr elastisch, dehnbar, geschmeidig, schweissbar, schmiedbar sind, und verschiedene Grade der Härte durch plötzliche Abkühlung annehmen, so dass sie Schmiedeeisen mit Leichtigkeit schneiden können, endlich schmelzbar in Oefen sind; ist schliesslich Kohlenstoff in noch grösserer Menge mit Eisen verbunden, so hat man Gusseisen, welches verhältnissmässig hart, spröde und leicht schmelzbar, aber nicht schmiedbar noch schweissbar ist. Die Unterschiede zwischen diesen drei Arten des Eisens hängen wesentlich vom Kohlenstoffgehalt ab, obschon, wie dies weiter unten gezeigt werden soll, andere Elemente oft in grösserem oder kleinerem Grade die genannten Eigenschaften modificiren. Wird unser Zeitalter mit Recht das eiserne genannt und zugegeben, dass kein Element so sehr zur Civilisation und dem Glücke, aber auch zum Elend der Menschheit beigetragen hat, wie Eisen, so darf doch die Rolle, welche hierbei der Kohlenstoff spielt, nicht vergessen werden.

Arten der Vereinigung des Kohlenstoffs mit Eisen. — Die wesentlichste Bedingung, unter welcher sich Kohlenstoff mit Eisen vereinigt, ist die Berührung des letzteren bei Rothgluth oder einer höheren Temperatur mit dem ersteren oder mit gewissen gasförmigen Verbindungen desselben. Wird ein Oxyd des Eisens mit Kohlenstoff im Ueberschuss, bei einer dem Schmelzpunkt von Gusseisen entsprechenden

oder höheren Temperatur reducirt, so tritt schnell eine Reaction ein und es bildet sich Gusseisen; und unter sonst gleichen Bedingungen geschieht dies um so leichter, je höher die Temperatur ist. Aber die Verbindung findet, obwohl weit langsamer, gleichfalls statt, wenn Eisen im festen Zustande in Form von Stäben in Holzkohlenpulver eingepackt irgend einer Temperatur ausgesetzt wird, welche mindestens der Rothgluth entspricht. Auf diese Weise wird in England, Deutschland und einigen anderen Ländern Stahl in grossen Mengen erzeugt, und man nennt den Process Cementiren, Cementation (*cementation*). Die Temperatur, welche hierbei gewöhnlich angewendet wird, entspricht ungefähr dem Schmelzpunkte des Kupfers oder liegt etwas höher. Man kann für die feste Holzkohle ein Kohlenwasserstoffgas benutzen, und hat dies in der That auch praktisch angewendet.

Der Cementirprocess hat ebensowohl in wissenschaftlicher wie in technischer Beziehung ein grosses Interesse. Leplay betrachtete ihn einst als „eine unerklärte geheimnissvolle Operation", von der er zu beweisen suchte, dass sie ausschliesslich von der Einwirkung des Kohlenoxydgases abhängig sei. Nach ihm wird der Sauerstoff der Luft, welche ursprünglich mit den Kohlentheilchen in die Cementirkästen gelangt, zuerst in Kohlensäure und dann in Kohlenoxyd umgewandelt, welches letztere, in Berührung mit dem Eisen, die Hälfte seines Kohlenstoffs abgiebt und wieder in Kohlensäure übergeht. Diese Säure wird aber sofort wieder von der überschüssigen Kohle zu Kohlenoxyd reducirt, und so wird das Eisen durch die directe Einwirkung des Kohlenoxydgases gekohlt. Gay-Lussac hat einen Aufsatz über Leplay's Ansichten veröffentlicht, aus dem Folgendes hier Platz finden mag[1]):

„Was versteht man unter dem Wort „Cementiren"? Es ist ein Wort, erfunden, um eine unbekannte Ursache, eine unerklärliche Wirkung, eine Anomalie zu bezeichnen, welche in der Chemie einzig in ihrer Art dasteht. — — — Leplay und Laurent haben allerdings die Theorie der Kohlung durch Kohlenoxyd umgestossen, da sie zugeben mussten, dass Eisen nicht Kohlenoxydgas zersetze; aber neue Experimente von Laurent haben diesen veranlasst anzunehmen, dass Kohlenstoff bei sehr hoher Temperatur dampfförmig würde, und dass die Kohlung des Eisens diesem Dampfe zuzuschreiben wäre, durchaus aber nicht dem Kohlenstoff im festen Zustande. Dies ist nun die neue von Laurent angenommene Theorie von Leplay, über die Reduction von Metalloxyden durch Kohlenstoff und der Kohlung durch Cementiren. Diese beiden Operationen sind dem Oxyde oder dem Dampfe des Kohlenstoffs zuzuschreiben, und das ist sehr klar und leicht verständlich, weil die beiden wirkenden Stoffe elastische Fluida sind; sie entsprechen auch ganz dem alten Principe „*corpora non agunt nisi soluta*"; die Wirkung des Kohlenstoffs als eines festen Körpers sollte null sein, weil unbegreiflich und geheimnissvoll.

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 17, p. 221. 1846.

Doch wie viele Erscheinungen sind noch für uns in den Schleier des tiefsten Geheimnisses gehüllt! Heisst denn sie leugnen, sie erklären? Wenn Leplay und Laurent bewiesen, dass Kohlenoxyd und Kohlendampf Oxyde reduciren und Metalle kohlen können, so hätten sie nicht unterlassen dürfen zu beweisen, dass fester Kohlenstoff diese Wirkungen nicht hervorrufen könne. —

„Leplay und Laurent nehmen — um Cementation oder Kohlung durch einfachen Contact zu erklären, was für sie eine dunkele und geheimnissvolle Operation ist — ihre Zuflucht zu dem dampfförmigen Zustand des Kohlenstoffs, und glauben damit alle Schwierigkeiten der Fragen gelöst zu haben; aber Cementation oder die Fortpflanzung einer chemischen Wirkung durch die Masse eines festen Körpers findet statt ebensowohl durch Hinzufügung als auch durch Entziehung von Stoff, und wenn im letzteren Falle der entzogene Stoff, wie Sauerstoff aus einem Oxyde, wirklich Poren zurücklässt, welche für elastische Fluida, wie Wasserstoff oder Kohlenoxydgas zugänglich sind, so verhält es sich ganz anders bei der Art des Cementirens, bei welcher ein Stoff hinzugefügt wird, also bei der Kohlung des Eisens; denn hier behält das Metall vollständig seine Undurchdringlichkeit. Giebt man also auch zu, dass der Kohlenstoffdampf zuerst eine Lage Kohlenstoff auf der Oberfläche des Eisens absetzt und sich mit dem letzteren verbindet, wie soll sich die Kohlung ins Innere der Masse, welches dem Kohlenstoffdampf unzugänglich ist, fortpflanzen, und worin besteht der Unterschied zwischen dieser Wirkungsweise und der des einfachen Contacts mit Kohlenstoff? Kurz, weshalb soll jene weniger geheimnissvoll sein als diese? Zwar ist die Cementation in ihrem ganzen Umfange noch nicht hinreichend erklärt, aber wir können behaupten, dass sie vollständig unabhängig ist von dem gasförmigen Zustande des cementirenden Körpers, denn sobald wir zulassen, dass der gasförmige Körper in die Poren des festen Körpers dringe und seinen Einfluss ausübe, so hat man es genau genommen nicht mehr mit Cementation oder Fortpflanzung einer chemischen Wirkung durch die feste Masse, sondern mit einer einfachen Reaction durch Contact oder Mischung zu thun. — Dass das Cementiren eine dunkele und geheimnissvolle Operation ist, wie Leplay und Laurent annehmen, dass soll nicht geleugnet werden, aber andererseits können wir dies nicht in dem Grade zugestehen, dass man dadurch gezwungen werden sollte, nur, um eine Erklärung zu finden, die klarsten Grundsätze der Chemie zu vergessen. Man kann Cementation begreifen, wenn Körper in unbestimmten Verhältnissen auf einander einwirken, wie hier Kohle in Bezug auf Eisen; aber sobald sie als einzelne Atome wirken, bietet die Uebertragung von einer Lage auf die andere grosse Schwierigkeit für das Verständniss. — Obwohl ich nicht mit jenen berühmten Gelehrten glaube, dass das Cementiren eine geheimnissvolle Operation ist, unnahbar für Chemiker und Physiker, so gebe ich doch gern zu, dass es noch besser als bisher studirt werden muss, und ich habe die Ueberzeugung, dass unsere Anstrengungen hierin nicht vergeblich sein würden. Schliess-

lich füge ich hinzu, dass der blinde Glauben an das so oft ohne Prüfung von den alten Chemikern wiederholte Princip *Corpora non agunt nisi soluta* endlich aufhören sollte. Im Gegentheil ist es ganz gewiss, dass alle Körper, feste wie flüssige und gasförmige, auf einander einwirken, während freilich unter den drei Aggregatzuständen der Körper der feste der am wenigsten günstige für das Auftreten der chemischen Verwandtschaft ist". Die Sprache Gay-Lussac's mag vielleicht etwas beissend erscheinen, aber seine Folgerungen sind klar und überzeugend.

[Anmerkung des Bearbeiters. Hiermit sind die Untersuchungen noch nicht geschlossen. 1851 machte Stammer[1]) Versuche über die Reduction der Metalloxyde durch Kohlenoxydgas, und fand bezüglich des Eisens, dass das Oxyd desselben zwar zu metallischem Eisen reducirt wird, sich aber zugleich Eisencarburet bildet, indem das metallische Eisen aus dem Kohlenoxyd Kohle abscheidet und dadurch Kohlensäure erzeugt wird. 1,0212 Gramm reinen Eisenoxyds wurden durch Wasserstoffgas reducirt, dann etwa 8 Tage lang in einem Strom von Kohlenoxyd heftig geglüht, und von Zeit zu Zeit gewogen. Nach einiger Zeit war nicht allein eine bedeutende Gewichtszunahme, sondern auch eine beträchtliche Vermehrung des Volumens zu bemerken, so dass endlich fast die ganze Kugel mit einer feinpulverigen sammetschwarzen Masse angefüllt war; die Gewichtszunahme betrug nunmehr 6,4965 Grm., d. h. 100 Thle. Eisen hatten 70,23 Thle. Kohle aufgenommen, was einen Gehalt von 41,2 Proc. Kohle entspricht. Beim Zerschneiden der Kugel ergab sich, dass der Inhalt aus zwei Substanzen bestand, die eine, zusammengesintert und eisengrau, bedeckte die Wandungen der Kugel, die andere, pulverförmig und sammetschwarz, erfüllte deren Inneres; erstere bestand aus 95,95 Proc. Eisen und 4,05 Proc. Kohle, letztere aus 22,50 Proc. Eisen und 77,50 Proc. Kohle. Schliesslich ergab sich aus einem Versuche über die Einwirkung des Eisens auf Kohlensäure, dass durch Wasserstoff aus Eisenoxyd reducirtes Eisen auch aus jenem Gase Kohle aufnahm.

Endlich seit 1861 beginnt sich durch Versuche von Caron[2]) eine ganz andere Theorie Bahn zu brechen. Schon Gay-Lussac fand, dass Cyangas über glühendes Eisen geleitet, in Stickstoff und Kohle zerlegt wird, welche letztere sich theils mit dem Eisen verbindet, theils sich auf dessen Oberfläche absetzt[3]). Durch Versuche von Saunderson war die Wichtigkeit, wenn nicht Nothwendigkeit der Gegenwart von Stickstoff für die Cementation dargethan worden. Schon im Jahre vorher hatte Caron[4]) die Ansicht aufgestellt, dass die Verbindung des Eisens mit Kohle beim Cementiren durch eine gasförmige Kohlenstoffverbindung stattfinde, welche, in die durch die Wärme ausgedehnten Poren des Metalls eindringend, ihren Kohlenstoff abgebe, und dass dies ein Cyanmetall sein müsse. Cyanammonium oder Cyan-Kalium und Natrium seien die in der Praxis gebil-

[1]) Dingl. polyt. Journ. 120, S. 430. — [2]) Dingl. polyt. Journ. 160, S. 207.
[3]) Scheerer, Metall. II, S. 9. — [4]) Dingl. polyt. Journ. 158, S. 306.

deten Verbindungen. Jetzt erklärte Caron deren Wirkung folgendermaassen: Bietet man dem Metall eine kohlenstoffhaltige Substanz dar, deren Elemente durch eine kräftige Verwandtschaft mit einander verbunden sind, welche das Eisen nur durch eine andauernde Berührung überwinden kann, so wird die an der Oberfläche der Stäbe hervorgebrachte Stahlbildung die wünschenswerthe Grenze der Kohlung nicht überschritten haben, bevor das Eisen bis zur Mitte cementirt ist. Es giebt keine Verbindungen des Kohlenstoffs, welche unzersetzbarer und flüchtiger sind, als die Alkalicyanüre, folglich cementiren nur die Cyanüre bei den in der Technik angewandten Temperaturen. — Die Bildung von Cyanalkalien erklärt sich leicht durch die Verbindung des Stickstoffs in der mit dem Cementirpulver in die Apparate geführten Luft und des Kohlenstoffs mit den in der Asche enthaltenen Alkalien.

Aber während so die Wahrscheinlichkeit dargethan wurde, dass in der Praxis der Stickstoff in der Form des Cyans eine wichtige Rolle spiele, ist in allerneuester Zeit die Frage, ob der Stickstoff zur Cementation des Eisens nothwendig sei, durch Versuche von Fr. Margueritte entschieden verneint worden [1]). Dieser Chemiker entsprach den Hauptbedingungen, auf welche sich ein solcher Beweis stützen musste, vollständig, indem er

1) Reinen Kohlenstoff, nämlich Diamant,
2) Eine Atmosphäre von chemisch reinem Wasserstoffgase,
3) Gefässe, welche für die Heerdgase absolut undurchdringlich waren, nämlich doppelt glasirte Porzellanrohre,

zu seinen Versuchen anwendete.

In das Rohr wurde ein kleines Porzellanschiffchen eingebracht, auf dessen Rändern ein sehr dünnes Streifchen Eisenblech lag, welches vorher zur Entfernung des in ihm etwa vorhandenen Schwefels und Stickstoffs im Wasserstoffstrome längere Zeit erhitzt worden war. Auf das Eisenblech wurde ein zuvor zum schwachen Rothglühen erhitzter Diamant gelegt, und nun wurde zuerst ein Strom gereinigten und getrockneten Wasserstoffgases durch den Apparat bei gewöhnlicher Temperatur geleitet, um alle Luft zu entfernen. Dann erhitzte man schnell bis zur Hellrothgluth und liess ohne Unterbrechung des Gasstroms abkühlen. Der Diamant hatte den Eisenstreifen mit einem Loche durchbohrt und war in das Schiffchen gefallen; neben ihm lag ein kleines Kügelchen von Gusseisen. Das Resultat war dasselbe, als das Experiment mit fünf kleinen und dann mit einem grösseren Diamanten wiederholt wurde; bei dem letzten Experiment war der Diamant im Eisenstreifen stecken geblieben.

Nun wurde ferner ein Eisendrath von 1^{mm} Durchmesser angewendet, welcher zur Hälfte in grobes, in einem Platinschiffchen befindliches Diamantpulver eintauchte, und der Wasserstoffstrom wie vorher durch das Porzellanrohr gelassen. Nur die mit dem Diamantpulver in Berührung gewesene Hälfte war in Stahl verwandelt.

---

[1]) Compt. rendus, t. LIX, p. 139 u. 185. 1864.

Statt Diamant wendete Margueritte auch Graphit und Zuckerkohle an, letztere nachdem sie längere Zeit in einem Wasserstoffstrome geglüht worden war. Auch hierbei wurden $1^1/_2{}^{mm}$ starke Eisendräthe je nach der Temperatur und der Zeitdauer in Gusseisen oder nur in Stahl umgewandelt, aber nur, wo sie in direkter Berührung mit der Kohle waren. — Hätte sich Acetylen oder irgend eine andere Kohlenwasserstoffverbindung gebildet, so würde der ganze Drath — so schliesst Margueritte — in Stahl verwandelt worden sein müssen.

Derselbe Chemiker bestätigte durch sorgfältige Versuche die bereits oben mitgetheilten Resultate Stammer's, wonach Kohlenoxydgas von metallischem Eisen unter Entwickelung von Kohlensäure zerlegt wird.]

Es soll nun eine Reihe von Experimenten berichtet werden, welche über die Kohlung des Eisens durch Cementation vom Verfasser selbst unter Assistenz von C. Tookey angestellt worden sind, über die indessen vorausbemerkt werden muss, dass sie auf erschöpfende Vollständigkeit noch keinen Anspruch machen sollen.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen. — Das Gas wurde durch Erhitzung von Schwefelsäure mit Kaliumeisencyanid (nach Fowne's Methode) dargestellt, in einem Gasometer über Wasser aufgefangen und von hier zuerst durch zwei Röhren von je 33 Zoll Länge, welche mit Kalistücken gefüllt waren, geleitet, und dann durch ein Porzellanrohr, welches über einem langen Gasverbrennungsofen mit zahlreichen Thonbrennern lag, ganz wie es jetzt gewöhnlich für organische Analysen angewendet wird. Das Gas ging beim Austritt aus dem Porzellanrohr durch einen gewogenen Apparat mit kaustischer Kalilösung und schliesslich durch eine kurze mit Kalistücken gefüllte Röhre in die freie Luft.

Erstes Experiment. Schmale Streifen von dünnem im Handel vorkommenden Eisenblech sehr guter Qualität wurden benutzt, nachdem die Oberflächen zuvor mit Chlorwasserstoffsäure gereinigt, schnell mit Wasser abgewaschen und sofort darauf trocken gewischt und etwas erhitzt waren. Die beiden Eisenstreifen, welche zu diesem Experiment dienten, waren ziemlich gleich, je $^3/_4$ Zoll breit und $7^3/_4$ Zoll lang, zusammen 28,96 Grains im Gewicht. Sie wurden in das Porzellanrohr gelegt und ein Strom Kohlenoxydgas wurde durch den Apparat geleitet, bis man mit Recht annehmen konnte, dass alle atmosphärische Luft ausgetrieben sei. Der Theil des Porzellanrohres, wo die beiden Streifen lagen, wurde nun zu heller Rothgluth erhitzt und auf dieser Temperatur während des ganzen Verlaufes des Experiments gehalten, d. h. während drei Stunden, wobei Kohlenoxydgas ohne Unterbrechung durchströmte. Im Ganzen verliessen 64 Cubikzoll Gas (im feuchten Zustande gemessen) das Gasometer. Man liess die Röhre allmälig abkühlen und nahm das Eisen heraus, nachdem sie ganz erkaltet war. Die Streifen wogen 28,97 Grains, d. h. sie hatten um 0,001 Grains oder 0,034 Proc. an Gewicht zugenommen. Der Kaliapparat wog 0,62 Grains mehr als vorher. Das Experiment wurde nochmals mit denselben Eisenstreifen

wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass das Gas, nachdem es das Gasometer verlassen hatte, und bevor es in die oben beschriebenen Röhren eintrat, durch eine Lösung kaustischen Kalis geleitet wurde. Drei Stunden lang dauerte der Versuch unter Anwendung derselben Temperatur wie zuvor, und bei einem Verbrauch von 14 Cubikzoll Gas aus dem Gasometer. — Uebrigens ergiebt sich aus den genannten Zahlen, dass irgendwo eine Fehlerquelle vorhanden sein musste, denn wenn man auch annimmt, dass die Zunahme am Gewicht des Eisens allein von aufgenommenem Kohlenstoff herrührt, so dürften sich nur 0,036 Kohlensäure gebildet haben. Vielleicht ist bei der Abkühlung und nach Absperrung des Gasstromes etwas Luft in das Porzellanrohr eingedrungen, denn die Oberfläche der Eisenstreifen war angelaufen, und zwar von Blau nach Gelb von jedem Ende nach der Mitte zu, wo sie blank und vollständig farblos war. Unter allen Umständen beweist das Experiment klar, dass wenn die Gewichtszunahme von Kohlenstoffaufnahme herrührt, doch die Einwirkung des Kohlenoxydgases auf das Metall während sechs Stunden bei heller Rothgluth sehr gering ist.

Einwirkung von festem Kohlenstoff auf Eisen. — Es wurde Kohle angewendet, welche aus feinem weissen Zucker dargestellt worden war. Das erste Experiment wurde verdorben durch die Entwickelung von Gasarten aus der Kohle in Folge unvollkommener Verkohlung. Für die anderen Versuche wurde die Kohle deshalb stark in einem Goldtiegel über einer Gasflamme mit Luftzug, bis sich kein Gas mehr entwickelte, erhitzt.

Zweites Experiment: In einer Atmosphäre von Kohlenoxydgas. — Ein einzelner Streifen derselben Eisenart und auf dieselbe Art vorbereitet wie dies oben beschrieben worden ist, von 8 Zoll Länge wurde angewendet. Er wurde so gebogen, dass er eine unvollkommene Röhre bildete, und dann in dem Porcellanrohre mit Kohle umgeben. Er wog 29,485 Grains. Ein Kohlenoxydgasstrom wurde durch den Apparat unter denselben Vorsichtsmaassregeln geleitet, welche für das beschriebene Experiment angewendet worden waren, und das Rohr auf heller Rothgluth gehalten. Die Operation dauerte drei Stunden, während welcher Zeit 92 Cubikzoll Gas das Gasometer verliessen. Der Kaliapparat hatte um 1,53 Grains an Gewicht zugenommen, und das Eisen um 0,295, d. h. 0,990 Proc. Das Eisen war oberflächlich dunkelgrau; es wurde spröde, als man es zur Rothgluth erhitzte und in Quecksilber abkühlte, kurz es war Stahl.

Drittes Experiment: In einer Wasserstoffatmosphäre. — Ein Eisenstreifen derselben Art, $^3/_8$ Zoll breit, 8 Zoll lang, wurde benutzt. Er wurde zwei Stunden lang in einem Strom trockenen Wasserstoffgases rothglühend erhalten und in dem Gas abkühlen gelassen. Die Oberfläche war hell und schwach gefärbt. Nun wurde derselbe Apparat wie für

die vorhergehenden Experimente angewendet, indem man Wasserstoff statt des Kohlenoxydgases eintreten liess. Dies Gas wurde aus Zink und verdünnter Schwefelsäure hergestellt und zuerst durch eine Lösung kaustischen Kalis, welche Bleioxyd gelöst enthielt, geleitet. Der Eisenstreifen wurde in Zuckerkohle gehüllt in das Porzellanrohr gelegt und, während das letztere auf helle Rothgluth erhitzt wurde, der Gasstrom drei Stunden lang hindurch geleitet. Man liess das Eisen auch im Gase abkühlen. Es liess sich hiernach nur auf $^2/_3$ seiner Länge härten, als man es rothglühend machte und in Quecksilber tauchte. Es schien beinahe, als wäre es auf das eine Drittel seiner Länge nicht hinlänglich mit der Kohle in Berührung gewesen. Vor dem Experiment wog es 15,81, nachher 15,92 Grains, d. h. es hatte um 0,690 Proc. an Gewicht zugenommen.

Viertes Experiment. Das dritte Experiment wurde genau ebenso wiederholt unter Anwendung eines $^3/_8$ Zoll breiten, $7^1/_2$ Zoll langen Eisenstreifens. Er wurde sorgsam ganz und gar in dieselbe Kohle eingepackt, welche zum vorhergehenden Versuche gedient hatte. Sein Gewicht war vorher 15,385, nachher 15,550 Grains, d. h. es hatte um 1,061 Proc. zugenommen.

Fünftes Experiment. Zwei Eisenstreifen von gleicher Art und ebenso vorbereitet wie die vorhergehenden wurden benutzt. Der eine derselben wurde in dieselbe Kohle eingelegt, welche schon zu dem dritten und vierten Experiment benutzt worden war, während der andere frei lag. Beide wurden durch einen Asbeststöpsel von einander getrennt gehalten, und der freiliegende Streifen kam in die Nähe des Endes der Porzellanröhre zu liegen, aus welchem das Gas entwich. Beide Streifen waren so zusammengebogen, dass sie halbe Cylinder bildeten. Das Experiment wurde in drei Stunden gerade wie die vorherbeschriebenen ausgeführt. Vorher wog der frei liegende Streifen 5,405 Grains, nachher 5,425, d. h. er war um 0,368 Proc. schwerer geworden; der in Kohle gepackte Streifen dagegen wog vorher 5,805, nachher 5,850 Grains, d. h. er war um 0,769 Proc. schwerer geworden. Das äussere Ansehen beider war sehr verschieden; die Oberfläche des frei liegenden Streifens war matt und glich an Farbe etwas dem Zink; die Oberfläche des eingepackten war glänzender, besonders an der convexen Seite, und von einer dunkler grauen Farbe.

Das war ein auffallendes Resultat; denn nimmt man an, dass das angewendete Wasserstoffgas rein war, so muss dasselbe entweder Kohlenstoff auf seinem Wege über die Kohle aufgenommen, oder es müssen sich kohlenstoffhaltige Gase aus der Kohle entwickelt haben, trotz des vorhergegangenen langen Glühens derselben, oder es muss endlich etwas Kohlenstaub mit fortgerissen und in Berührung mit dem Eisenstreifen gekommen sein. Indessen lag kein Grund vor letzteres anzunehmen, zumal hiergegen, wie gleich gezeigt werden wird, auch das Resultat eines anderen Versuchs spricht, bei dem sicher feststand, dass nicht eine Spur Kohle me-

chanisch mit übergeführt sein konnte. Dass übrigens Wasserstoff an sich nicht etwa Einfluss auf die fragliche Gewichtsvermehrung hatte, wurde auch nachgewiesen.

Sechstes Experiment. Es wurde abermals dieselbe Holzkohle angewendet, aber diesmal die beiden Eisenstreifen so gelegt, dass der frei liegende sich der Einströmungsöffnung des Gasstromes zunächst befand. Beide Streifen waren wieder durch einen Asbeststopfen getrennt, und man hatte zwischen ihnen noch dazu einen beträchtlichen Zwischenraum gelassen. Alles wurde mit der grössten Vorsicht angeordnet, damit ja keine Kohle zu dem freien Streifen gelangen konnte. Die Streifen waren flach, d. h. ungebogen eingelegt worden. Das Experiment dauerte wieder drei Stunden. Der in Kohle gepackte Streifen wog vorher 8,00, nachher 8,045 Grains, d. h. hatte um 0,559 Proc. an Gewicht zugenommen; der frei liegende Streifen wog vorher 8,62, nachher 8,615 Grains, hatte also einen geringen Gewichtsverlust erlitten, der indessen wohl nur von einem Beobachtungsfehler herrühren dürfte; jedenfalls, und das ist die Hauptsache, hatte keine Gewichtszunahme stattgefunden. Der eingepackte Streifen wurde so spröde wie Glas, nachdem er rothglühend in Quecksilber abgeschreckt worden war, während der andere nach gleicher Behandlung gebogen werden konnte ohne zu brechen.

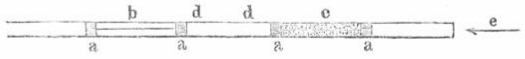
Siebentes Experiment. Es wurde abermals dieselbe Kohle benutzt, nur feiner gepulvert, wobei sie sich sehr hart zeigte. Ein Eisenstreifen wurde, nachdem er wie für die vorher beschriebenen Experimente vorbereitet worden war, in die Kohle gepackt und unter einem Strom von Wasserstoff vier Stunden lang erhitzt. Er wog vorher 15,530 Grains, nachher 15,675, d. h. er hatte um 0,925 Proc. an Gewicht zugenommen. Die Oberfläche des Streifens war sehr glänzend; an dem Ende, welches dem einströmenden Gase zunächst lag, liess er sich durch Eintauchen in Quecksilber im rothglühenden Zustande nicht härten.

Achtes Experiment. Das fünfte Experiment wurde genau ebenso wiederholt, nachdem die Röhre vorher sorgfältig gereinigt worden war. Wieder wurde dieselbe Kohle gebraucht. Man legte zwei uneingehüllte Eisenstreifen und einen in Kohle gepackten ein, die ersten wogen vorher 12,106, nachher 12,150 Grains, d. h. ihr Gewicht hatte um 0,362 Proc. zugenommen, letzterer wog vorher 6,808, nachher 6,835 Grains, d. h. er hatte an Gewicht um 0,395 Proc. zugenommen. Dasjenige Ende desselben, welches zuerst mit dem Gas in Berührung gekommen war, liess sich durch Abschrecken in Quecksilber nicht härten, obwohl es, wie man annehmen musste, mit der Kohle in Contact gewesen war.

Neuntes Experiment. Eine lange Röhre von böhmischem Glase wurde statt des Porzellanrohrs angewandt, und als Versuchsmaterial dienten Streifen von galvanisch niedergeschlagenem Eisen. In folgender Skizze, Fig. 1, zeigt sich die Einrichtung des Apparates. *a*, *a*, *a*, *a* bedeuten Asbestpfropfen, *b* den freien, *c* den in Kohle gewickelten

Streifen, *d*, *d* einen 10 Zoll langen, vollständig reinen, leeren Raum, *e* die Richtung des Gasstromes.

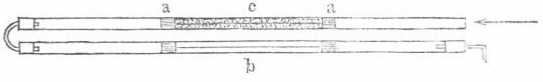
Fig. 1.



Der nun schon wiederholt gebrauchte Kohlenstoff wurde nochmals angewandt. Das Experiment dauerte vier Stunden; am Ende desselben konnte im leeren Raum *d*, *d* keine Spur von Absatz bemerkt werden. Der frei liegende Streifen *b* wog vor dem Versuche 5,955, nachher 5,970 Grains, d. h. er hatte um 0,251 Proc. an Gewicht zugenommen, der in Kohle gepackte wog vorher 5,550, nachher 5,622 Grains, d. h. er hatte um 1,280 Proc. an Gewicht zugenommen. Beide Streifen liessen sich leicht härten als sie rothglühend in Quecksilber getaucht wurden. Die Gewichtszunahme ist auffallend und scheint wohl mit von dem lockeren Aggregatzustande des galvanisch niedergeschlagenen Metalls abhängig gewesen zu sein.

Zehntes Experiment. Hierbei wurden zwei Glasröhren angewandt, welche wie in Fig. 2 gezeigt ist, mit einander verbunden waren.

Fig. 2.



Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 1. Die Ausführung dauerte drei und eine halbe Stunde. Es wurde dünnes Blecheisen, kein galvanisch niedergeschlagenes angewandt. Der frei liegende Streifen *b* wog vorher 9,458, nachher 9,468 Grains, d. h. er hatte um 0,105 Proc. an Gewicht zugenommen; der in Kohle gepackte *c* wog vorher 10,081, nachher 10,133 Grains, d. h. er hatte um 0,513 Proc. an Gewicht zugenommen. In die zweite Röhre war nicht die geringste Menge Kohlenstaub übergeführt.

Elftes Experiment. Das neunte Experiment wurde ganz ebenso wiederholt bei einer Dauer von vier Stunden. Das Wasserstoffgas wurde indessen zuerst durch eine Lösung salpetersauren Silberoxyds in Wasser und dann durch Bimsstein, welcher mit starker Schwefelsäure angefeuchtet war, geleitet. Das Eisen war galvanisch niedergeschlagenes, und zwar wurden zwei frei liegende und ein in Kohlen gepackter Streifen in die Röhre gebracht. Jene nahmen von 9,086 auf 9,150 Grains, d. h. um 0,699 Proc., dieser von 5,026 auf 5,080, d. h. um 1,062 Proc., an Gewicht zu.

Zwölftes Experiment. Das neunte Experiment wurde bei einer Dauer von vier Stunden wiederholt; das angewandte Kohlenpulver war mit Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen worden, das Eisen war dünnes Blech, kein galvanisch niedergeschlagenes Eisen. Der frei liegende Streifen wog vorher 7,805, nachher 7,815, und hatte also um 0,127 Proc. an Gewicht

zugenommen, der eingepackte Streifen nahm von 7,270 auf 7,284 Grains d. h. um 0,192 Proc. an Gewicht zu. Beide Streifen wurden merklich gehärtet, als sie rothglühend in Quecksilber getaucht worden waren.

Dreizehntes Experiment. Derselbe Apparat mit Wasserstoffgas u. s. w. wurde benutzt. Ein Eisenstreifen (kein galvanisches Eisen) wurde diesmal in Holzkohle eingepackt, welche in Gestalt von kleinen Stückchen angewandt wurde, sie war durch Absieben von Staub getrennt und vorher in einem bedecktenTiegel mehrere Stunden lang bei einer hohen Temperatur in einem Probirofen, der mit Anthrazit gefeuert wurde, geglüht. Der Streifen wog vorher 13,293, nachher 13,300 Grains, hatte also um 0,0526 Proc. an Gewicht zugenommen. Er liess sich durch Abschrecken in Quecksilber nicht härten.

Vierzehntes Experiment. Das dreizehnte Experiment wurde in allen Beziehungen ebenso wiederholt. Der Streifen zeigte eine Gewichtszunahme von 10,465 auf 10,469 Grains, d. h. um 0,0382 Proc. des Gewichts und liess sich nicht auf die gewöhnliche Weise härten.

Fünfzehntes Experiment. Einige Zuckerkohle, welche noch nicht benutzt worden war, wurde vier oder fünf Stunden lang in einem bedeckten Tiegel zu einer möglichst hohen Temperatur im Probirofen erhitzt, der mit Anthrazit gefeuert wurde und in welchem sich Schmiedeeisen ohne Schwierigkeit schmelzen liess. Dünnes Blech, kein galvanisch niedergeschlagenes Eisen, wurde in diese Kohle eingepackt und drei und eine halbe Stunde in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt. Vor dem Versuche wog das Eisen 12,166 Grains, und nachher zeigte es sich, dass das Gewicht ganz dasselbe geblieben war.

Sechzehntes Experiment. Wird Eisen in Leuchtgas auch nur eine Stunde zur Rothgluth erhitzt, so lässt es sich wie Stahl härten. Das ist ein sehr schönes und besonders für Vorlesungen sehr geeignetes Experiment.

Siebzehntes Experiment. Paraffin-Dampf kann bequem statt des Leuchtgases angewandt werden. Hochstätter machte den hierhin zielenden Versuch in des Verfassers Laboratorium, indem er Eisendraht mit dem genannten Dampf in einer Porzellanröhre beinahe zur Weissgluth eine Stunde lang erhitzte. Es bildete sich hierbei Stahl.

Der interessantste Punkt der beschriebenen Experimente ist die Kohlung des Eisens in Wasserstoff, welches über zu Rothgluth erhitzte Holzkohlen gegangen war und offenbar eine kohlenstoffhaltige Gasart aufgenommen haben musste. Die Frage, die sich hierbei aufwirft, ist die: Nahm das Wasserstoffgas unter den vorhandenen Bedingungen Kohlenstoff auf, oder entwickelte sich die kohlenstoffhaltige Gasart, welche die Kohlung des Eisens bewirkte, einfach aus der angewandten Kohle? Alle bisherigen Erfahrungen scheinen nun zwar gegen die erste Annahme zu sprechen; aber wendet man sich der zweiten zu, so ist nicht gut einzusehen, wie es möglich ist, dass immerwährend ein Kohlenwasserstoffgas aus derselben Kohle entwickelt werden sollte, welche Tag für Tag einer starken Rothgluth ausgesetzt wurde. Freilich steht es fest, dass Kohle mit grosser Hartnäckigkeit Wasserstoffgas zurückhält, selbst nachdem sie stark erhitzt wor-

den ist; und diese Thatsache würde die zweite Ansicht begünstigen, besonders wenn man sich noch erinnert, dass die Zuckerkohle beim fünfzehnten Experimente, d. h. nachdem sie einer sehr starken Hitze ausgesetzt gewesen war, gar keine Kohlung mehr hervorrief. Uebrigens ist es denkbar, dass in einem Strom von Wasserstoffgas die Entwickelung des Kohlenwasserstoffs aus der Kohle bei niedrigeren Temperaturgraden vor sich geht als die sind, bei welchen dies unter gewöhnlichen Verhältnissen in merklichem Maasse stattfindet. Wie dem auch sei, die Thatsache ist wohl zu beachten, dass die stark erhitzte Kohle das Eisen nicht mehr kohlte, obwohl es in unmittelbarer Berührung mit jener war. Kurz die Resultate der beschriebenen Experimente sind merkwürdig und interessant, aber nicht erschöpfend, um alle Schwierigkeiten der Erklärung aus dem Wege zu räumen.

Sollte es sich später herausstellen, was nicht unwahrscheinlich ist, dass eine Kohlenwasserstoffverbindung sich langsam und lange Zeit hindurch aus Kohle, welche zu Rothgluth oder etwas höher erhitzt wird, entwickelt, so wird es erklärlich, warum man bei jeder neuen Charge bei der Cementstahldarstellung im Grossen eine gewisse Menge frische Holzkohle anwenden muss; denn alle hierbei angewandte Holzkohle enthält eine nennenswerthe Menge Wasserstoffgas, welches bei höheren Temperaturgraden, als die sind, bei welchen die Verkohlung im Grossen stattfindet, in Verbindung mit Kohlenstoff ausgetrieben werden würde, und eine solche Verbindung würde in der That, obschon vielleicht nicht ausschliesslich, Kohlung bedingen.

[Anm. des Bearb. Die bereits oben erwähnte Theorie, wonach sich bei der Cementation Cyanverbindungen bilden, würde den stets nothwendigen Ersatz eines Theils gebrauchter Kohlen durch frische gleichfalls erklären; da der Alkaligehalt, welcher aus der Asche der Holzkohlen herrührt, nach und nach erschöpft und daher ergänzt werden müsste. Dies spricht nicht unwesentlich für Caron's Annahmen, welcher bei Anwendung von Baryt [1]) als Ersatz für die leichtflüchtigen Alkalien eine längere Dauer der cementirenden Wirkung erzielt haben will.]

Der Prozess der Kohlung durch Cementation, sei es, dass er durch Vermittlung gasartiger kohlenstoffhaltiger Verbindungen, sei es, dass er durch direkte Berührung des Eisens mit festem Kohlenstoff bewirkt werde, ist sehr merkwürdig und schwer zu erklären. Leicht ist zu begreifen, wie die äusserste Schicht des Metalls gekohlt wird, aber nicht so leicht, wie und warum diese den Kohlenstoff weiter an tiefere Schichten abgiebt, und diese wieder an noch mehr dem Mittelpunkte der Stücke nahe gelegene Schichten u. s. f., bis endlich das ganze Eisen, selbst wenn es eine beträchtliche Dicke besitzt, gekohlt ist, d. h. also eine Wanderung des Kohlenstoffs von Aussen nach Innen mit steter Ergänzung der abgegebenen Menge in derselben Richtung.

Nehmen wir eine chemische Verbindung an — ein Punkt, der so-

[1]) Dingl. Polyt. Journ. 160.

gleich näher geprüft werden soll — welcher Grund liegt da vor, dass eine Schicht ihren Kohlenstoff an eine andere abtreten sollte? Nehmen wir dagegen einen Vorgang an, welcher einer Lösung analog ist, so wird die Erscheinung schon erklärlicher; denn wenn das Eisen auch nicht im geschmolzenen Zustande vorhanden ist, so ist es doch stark erhitzt und seine Theilchen haben deshalb einen merklichen Grad der Freiheit der Bewegung erlangt. Bei der Reduction eines festen Klumpen Eisenoxyds in Berührung mit rothglühendem Kohlenstoff scheint Kohlenoxyd das wesentliche Agens und, wie Gay-Lussac bemerkt hat, ist es auch leicht zu begreifen, auf welche Weise das Gas seinen Weg durch die unzähligen Spalten und Poren ins Innere finden könne. Die Entziehung von Sauerstoff aus der äussersten Schicht eines solchen Stückes Eisenoxyds bei einer Temperatur, die weit unter der Schweisshitze des Eisens liegt, muss nothwendig die angrenzende Schicht zugänglich für das reducirende Gas machen und so fort bis zum Mittelpunkt.

Aber bei der Cementation durch Kohlenstoff ist diese Porenbildung durch Entziehung eines Stoffes nicht vorhanden, hier ist eine wirkliche Durchdringung zweier festen Stoffe, gerade als hätte man es mit Flüssigkeiten zu thun. Kurz die Thatsache ist offenkundig, das Wie? ist dunkel.

[Anm. des Bearb. Es macht hierbei auch keinen Unterschied, ob man annimmt, dass die Kohlung durch Kohlenoxydgas, flüchtigen Kohlenstoff, Cyan oder irgend welche andere Gasart erfolgt. Nur wenn man die anfängliche Bildung von Cyaneisen annimmt [1]), welches sich wieder in Kohlenstoffeisen zerlegt, während Stickstoff von Neuem in die Verbindung als Cyan eingeht, kann man sich wohl in Folge des Verlustes des Cyaneisens an Stickstoff einen analogen Vorgang denken, wie bei der Reduction eines Eisenoxyds. — Uebrigens ist die Wahrscheinlichkeit, dass in der That die Kohlung durch Eindringen kohlender Gase in die Poren des Eisens, nicht aber durch Molekularbewegung stattfinde, sehr vermehrt durch die neueren Versuche besonders französischer Chemiker über die Durchdringlichkeit des Schmiedeeisens für Gase bei hoher Temperatur [2]). Gerade wie nach den Experimenten von Deville, Troost und Cailletet Sauerstoff, Wasserstoff u. s. w. aus geschlossenen schmiedeeisernen Röhren durch die Wände beim starken Erhitzen entweichen, ebenso können auch die kohlenden Gase in das erhitzte Eisen eindringen.]

Kohlenstoff lässt sich durch Cementation ebenso aus Eisen im festen Zustande entfernen, als hineinbringen. Das ist lange in der Praxis bekannt. Wenn man z. B. Gusseisen in gepulverten Rotheisenstein packt und es zwei oder drei Tage lang auf helle Rothgluth erhitzt, so verliert es Kohlenstoff und erlangt einen gewissen Grad der Schmiedbarkeit, weshalb man solches verändertes Eisen auch schmiedbares Gusseisen (*malleable cast-iron*) nennt. In England werden verschiedene kleine Gegenstände aus Gusseisen, welches vorzüglich aus Rotheisenstein bei Holzkohlen er-

[1]) Kerl's Metall. III, 581. — [2]) Cailletet, Dingl. Journ. Bd. 172, S. 357.

zeugt wird, in dieser Weise umgewandelt. Dr. W. A. Miller hat folgende Analysen des Metalls vor und nach dem Prozess veröffentlicht:

	Vorher:	Nachher:
Specifisches Gewicht	7,684	7,718
	In 100 Theilen.	
Kohlenstoff { chemisch gebunden 2,217 / mechanisch beigemengt 0,583 }	2,800	{ 0,434 / 0,446 } 0,880
Silicium	0,951	0,409
Aluminium	Spur	Spur
Schwefel	0,015	0,000
Phosphor	Spur	Spur
Sand	0,502	—

Hieraus ergiebt sich, dass ungefähr $^4/_5$ des chemisch gebundenen Kohlenstoffs entfernt worden waren, während der mechanisch beigemengte Kohlenstoff, der Graphit, kaum an Menge abgenommen hatte.

Die Entfernung von mehr als der Hälfte Silicium scheint sehr merkwürdig und eigentlich unerklärlich. Die Genauigkeit der Analysen unterliegt nach Dr. Miller's eigenem Ausspruch nicht dem geringsten Zweifel. Jede Spur Schwefel, welcher doch wie bekannt hartnäckig am Eisen festhält, war fortgebracht worden, was man nicht hätte voraussetzen sollen. Kohlenstoff kann, wie das später eingehender erläutert werden wird, in grösserem oder geringerem Grad aus Gusseisen entfernt werden, wenn man dasselbe, in Form von dünnen Platten zur Rothgluth erhitzt, eine hinreichende Zeit der Luft aussetzt. Auf diese Thatsache ist denn auch ein praktischer Prozess gegründet worden, die Glühstahlbereitung.

[Anm. des Bearb. Von letzterem und den zu seiner Bereitung verwandten Rohmaterial sind von Gottlieb und Richter [1]) Analysen angestellt worden, welche folgende Resultate hatten:

	Nach Gottlieb		Nach Richter			
	Roheisen	Glühstahl	Roheisen		Glühstahl	
Kohlenstoff	3,34	0,8552	3,570	3,420	1,176	1,201
Silicium	1,01	0,2562	0,130	0,110	0,002	0,008
Phosphor	—	—	Spur	Spur	—	—
Schwefel	—	—	0,009	0,008	0,001	0,001
Mangan	—	—	0,610	0,580	0,188	0,210

Der Erfolg ist also derselbe wie bei dem Verfahren mit Rotheisenstein, d. h. nicht nur Kohlenstoff, sondern auch Silicium und Schwefel, aber auch Mangan werden entfernt. Letzteres deutet wohl darauf hin, dass die Hitze genüge um eine leichtflüssige Schlacke auszusintern, und diesem Umstande dürfte vielleicht eben die Entfernung des Siliciums zuzuschreiben

[1]) Kerl, Handb. I, S. 725.

sein. Sollte Aehnliches nicht auch aus den Analysen von Miller für die Entkohlung mittelst Rotheisenstein geschlossen werden können?]

Grösse des Kohlenstoffgehalts im Eisen. — In den letzten Jahren hat man, in Folge der Fortschritte der analytischen Chemie, grosse Aufmerksamkeit auf die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen verwandt; aber so viel werthvolle Ergänzungen auch unsere Kenntniss dieses Gegenstandes erhalten hat, so bleibt noch ein grosses Feld für weitere Forschungen, ja es kann nicht geleugnet werden, dass selbst Punkte, die als erste Voraussetzungen bezeichnet werden müssen, noch ganz unaufgeklärt sind. Unter den zahlreichen Gelehrten, welche sich mit diesem Studium befasst haben, stehen Karsten, der Deutsche, und Sefström, der Schwede, in erster Linie.

1846 hielt Karsten in der Akademie der Wissenschaften einen Vortrag über die „Carburete des Eisens“ [1]) aus dem hier das Wichtigste mitgetheilt wird.

Karsten nahm an, dass das Maximum von Kohle im Eisen 5,93 Proc. betrage. Aus früheren Untersuchungen glaubte er ein Carburet von unveränderlicher Zusammensetzung annehmen zu müssen, welches die Eigenschaften besitze, sich in bestimmten oder unbestimmten Verhältnissen mit dem Eisen zu verbinden und dass das Verhältniss dieses Carburets zum Eisen, über die Natur und die Eigenschaften des Eisens entscheide. Es wurde als Polycarburet bezeichnet. Aber 25 Jahre lang fortgesetzte Analysen führten nicht zu dem Resultate, ein Carburet darstellen oder abscheiden zu können, dessen bestimmte chemische Zusammensetzung als unzweifelhaft zu betrachten gewesen wäre . . . . . Das reine, von Kohle ganz befreite Eisen ist ein so weiches Metall, dass es der Abnutzung durch Reibung nur geringen Widerstand leistet und zu den meisten Anwendungen, die von dem Eisen gemacht werden, unbrauchbar sein würde. Durch die Verbindung mit Kohle innerhalb gewisser Grenzen wird die Festigkeit, folglich auch die Elasticität, Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit des Eisens erhöht. Die Zunahme an Härte macht sich vorzüglich dann in einem auffallenden Grade bemerklich, wenn das Metall nach vorangegangener starker Erhitzung plötzlich abgekühlt wird. Dies Verhalten des kohlehaltenden Eisens ist es, von welchem man den Unterscheidungsgrund zwischen Stahl und Stabeisen entnommen hat, indem man übereingekommen ist, alles Stabeisen, welches durch plötzliches Ablöschen an Härte zunimmt, Stahl zu nennen. Aus den Analysen von vielen Eisenarten hat sich nun das Resultat ergeben, dass der Kohlegehalt des Eisens bis 0,2, ja selbst bis 0,25 Proc. steigen kann, ehe dasselbe durch Ablöschen bedeutend härter wird. Je reiner das Eisen ist und je weniger fremdartige Beimengungen, besonders von Silicium, Schwefel und Phosphor,

[1]) Ueber die Carburete des Eisens, von Herrn Karsten. Geles. in d. Ak. d. W. 5. November 1846.

dasselbe enthält, desto bedeutender kann der Kohlegehalt sein, ehe die Härtezunahme durch plötzliche Temperaturerniedrigung bemerkbar wird. Bei dem besten schwedischen Stabeisen, so wie bei dem Stabeisen, welches in Deutschland aus Spath- und Braun-Eisenstein dargestellt wird, trägt ein Kohlegehalt von 0,35 Proc. noch nicht zur Erlangung einer bedeutend grösseren Härte des Eisens nach dem Ablöschen bei, indess ist der Grad der Härte doch so beträchtlich, dass dem Metall der Name des stahlartigen Eisens mit Recht zukommt. Von diesem harten und festen oder stahlartigen Eisen ist der Uebergang in Stahl so unmerklich, dass es nothwendig ist, irgend ein empirisches Merkmal anzunehmen, an welchem sich erkennen lässt, ob das Metall noch Stabeisen oder schon Stahl genannt werden soll. Erlangt das Eisen durch Aufnahme von Kohle nach dem Ablöschen den Grad der Härte, dass es am Feuerstein Funken giebt, so kann es erst auf den Namen Stahl Anspruch machen, und dieser Grad der Härte wird erreicht bei einem Kohlegehalt von 0,5 Proc. bei dem von fremden Beimengungen weniger freien, und bei einem Kohlegehalt von 0,65 Proc. bei dem von fremden Beimischungen fast völlig befreiten Stabeisen. . . . . Bei letzterem entspricht ein Kohlegehalt von 1,0 bis 1,5 Proc. demjenigen Verbindungsverhältniss, bei welchem der Stahl nach dem Härten die grösste Härte und zugleich die grösste Festigkeit besitzt. Bei noch mehr erhöhetem Kohlegehalt erlangt der Stahl zwar eine grössere Härte aber er verliert schon an Festigkeit, und die Schweissbarkeit wird so geringe, dass der Stahl, dessen Kohlegehalt bis 1,75 Proc. gestiegen ist, fast alle Schweissbarkeit verloren hat. Steigt der Gehalt an Kohle bis 1,8 Proc., so lässt er sich nur mit grosser Schwierigkeit noch unter dem Hammer bearbeiten und ausstrecken, obgleich er dann mit einer sehr grossen Härte noch einen beträchtlichen Grad von Festigkeit verbinden kann. Stahl, der 1,9 Proc. Kohle und darüber aufgenommen hat, ist nicht mehr schmiedbar in der Hitze, und mit einem Kohlegehalt von 2 Procenten scheint die Grenze zwischen Stahl und Roheisen erreicht zu sein, indem sich das Product im weichen Zustande, nämlich vor dem Härten, in der Hitze nicht mehr ausstrecken lässt, ohne rissig zu werden und unter dem Hammer zu zerfallen.

So lange man Roheisen kennt, hat man die weisse und die dunkele Art unterschieden. Beide Körper sind in ihren physikalischen Eigenschaften zu sehr verschieden, als dass man den Unterschied in der Farbe, in der Härte, in der Festigkeit und Sprödigkeit hätte übersehen können. Dazu kommt das ganz verschiedene Verhalten in der Schmelzhitze, indem das graue Roheisen einen ungleich höheren Grad der Temperatur zum Schmelzen erfordert, als das weisse, und fast plötzlich aus dem starren in den dünnflüssigen Zustand übergeht, wogegen das weisse Roheisen bei geringeren Graden der Temperatur zuerst eine weiche, dann eine breiartige Masse bildet, ehe der Zustand der Flüssigkeit eintritt. Früher glaubte man den Grund des ganz verschiedenen Verhaltens des weissen und des grauen Roheisens in dem grösseren Kohlegehalt des letzteren gefunden zu haben; jetzt

weiss man, dass jene Voraussetzung unrichtig war und dass die Eigenschaften des Roheisens nicht bloss von der Grösse des Kohlegehalts, sondern weit mehr noch von dem Verbindungszustande der Kohle mit dem Eisen abhängig sind. Das graue Roheisen lässt sich durch plötzliches Erstarren nach erfolgtem Schmelzen in weisses, das weisse durch hochgesteigerte Hitze nach dem Schmelzen und durch absichtlich verzögertes Erstarren in graues Roheisen umändern, ohne dass in dem einen oder anderen Fall das Mischungsverhältniss zwischen Eisen und Kohle verändert wird [1]) . . . . . Man weiss jetzt, dass das graue, weiche und in der gewöhnlichen Temperatur sogar geschmeidige Roheisen ein Gemenge von Stahl oder auch von stahlartigem Eisen mit Kohle, das weisse, harte und spröde Roheisen aber eine wirkliche chemische Verbindung des Eisens mit der ganzen Menge der im Roheisen befindlichen Kohle ist. Die Analogie zwischen dem grauen und dem weissen Roheisen einerseits und dem nicht gehärteten und gehärteten Stahl andererseits ist ganz unverkennbar, aber niemals hat man in dem langsam erstarrten, nicht gehärteten Stahl eine Spur von ungebundener Kohle gefunden. Selbst in dem Gussstahl, der 1,9 bis 2 Proc. Kohle enthält, und welcher sich wegen dieses hohen Kohlegehalts nicht mehr schmieden lässt, wird nach dem möglichst verzögerten Erstarren keine ungebundene Kohle aufgefunden. Erst wenn der Kohlegehalt des Eisenkarburets bis 2,25 oder bis 2,3 Proc. gestiegen ist, sondert sich die Kohle in dem langsam erstarrten Gemenge ab und giebt dadurch seine wahre Roheisennatur zu erkennen . . . . Je mehr der Kohlegehalt des Roheisens von jenem Minimo bis zum Maximo von 5,93 Proc. [2]) zunimmt, desto lichter wird die Farbe und desto grösser die Härte der weissen Varietät.

Der Maximalgehalt von Kohlenstoff in reinem Eisen. — Zur Bestimmung der Höhe des Gehalts an Kohlenstoff, welchen reines Eisen aufzunehmen fähig ist, sind in des Verfassers Laboratorium folgende Versuche von Dick angestellt worden:

Kohle wurde in Gestalt von Russ durch Verbrennung von Terpentinöl oder Kamphin dargestellt. Das Eisenoxyd wurde zum Theil durch Auflösung feinen Eisendrahts in Chlorwasserstoffsäure, Oxydation durch Salpetersäure und Fällung durch Ammoniak, folgendes Auswaschen u. s. w. erhalten, zum Theil durch Kochen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Salpetersäure, Fällung durch Ammoniak u. s. w. Als Gefässe wurden Thontiegel angewandt, welche mit Kamphinkohle gefüttert waren.

1. Eine Mischung von Eisenoxyd (aus Eisenchlorid), und überschüssiger Kohle wurde heftig erhitzt. Mehrere Kugeln und ein Metallkönig wurden erhalten, an welchem letzteren eine sehr geringe

[1]) Dass dies nicht so allgemein wahr ist, als es Karsten annahm, wird weiter unten gezeigt werden. [2]) Dass hierzu der Mangangehalt wahrscheinlich beiträgt, ohne welchen ein so hoher Kohlegehalt im Eisen nicht existiren kann, wird gleichfalls weiter unten gezeigt werden.

Menge Schlacke anhaftete. Unter dem Hammer zersprang der König ohne sich auszuplatten; sein Bruch war dunkelgrau und ziemlich gleichmässig, sein specifisches Gewicht 7,08, er konnte als ein sehr graphitisches Eisen bezeichnet werden. Zwei Eisenbestimmungen durch Titriren mit einer Lösung von doppelt-chromsaurem Kali ergaben:

Erste Bestimmung: Eisen in Proc.	95,73
Zweite „ „ „ „	95,87
Mittel	95,80
Kohlenstoff in Proc., bestimmt durch den Verlust	4,20

2. Eine grössere Menge derselben Mischung wurde in gleicher Art und Weise erhitzt und ergab eine Menge kleiner Könige und Metallkügelchen. Die Könige erschienen auf dem Bruche nicht gleichförmig und einzelne Theile liessen sich leichter schneiden als andere. Das specifische Gewicht eines der Könige wurde zu 7,097 gefunden. Unter dem Hammer zersprang derselbe sofort. In einem Theile erschien der Kohlenstoff in grösseren Blättern als im anderen, übrigens aber war dies ganze Eisen sehr graphitisch. Vier Eisenbestimmungen durch Titriren mit einer Lösung von doppelt-chromsauren Kali zeigten folgende Resultate:

1.	Bestimmung: Eisen in Proc.	96,75
2.	„ „ „ „	97,42
3.	„ „ „ „	96,40
4.	„ „ „ „	96,03

Hieraus ergiebt sich, dass das Metall in seiner Zusammensetzung nicht gleichmässig war.

3. Eine Mischung von Eisenoxyd (aus schwefelsaurem Eisenoxydul) mit Kohle wurde in gleicher Weise erhitzt. Neben einem grösseren Könige wurden viele kleine Kügelchen erhalten. Man versuchte durch abermaliges Erhitzen des Tiegels die letzteren zu vereinigen, aber dies gelang nicht. Der grössere König wurde zerbrochen. Sein Bruch war ganz ungleich dem der Könige aus den vorher beschriebenen Versuchen; sein specifisches Gewicht zeigte sich = 6,968. Ein Stück davon, welches 8,55 Grains wog, wurde in Chlorwasserstoffsäure digerirt und der Graphit auf die übliche Weise gesammelt. Das Gewicht des letzteren veränderte sich nicht bei abermaligem Digeriren in starker Chlorwasserstoffsäure. Das Eisen wurde durch Titriren mit doppelt-chromsaurem Kali bestimmt; man fand:

Eisen in Proc.	95,66
Graphit „	4,56
	100,22

Von dem bei diesen Experimenten erzeugten Metall wurde eine besondere Probe analysirt, um zu sehen, ob sich ein klarer Beweis für die Gegen-

wart darin enthaltenen, chemisch gebundenen Kohlenstoffs finden liesse. Es wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, wobei sich stinkendes Wasserstoffgas entwickelte. Der ausgewaschene Rückstand wurde mit einer Kalilösung gekocht, aber dieselbe färbte sich nicht im geringsten, noch erschien ein Niederschlag bei Neutralisation vermittelst Chlorwasserstoffsäure; während doch, wenn Gusseisen, welches nur einen merklichen Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff hat, in dieser Weise behandelt wird, die Kalilösung sich braun färbt und braune Flocken kohliger Materie bei der Neutralisation mit Säuren niederfallen. Es erscheint daher sicher, dass wenn nicht aller, so doch beinahe aller Kohlenstoff, in dem reducirten Eisen der beschriebenen Experimente sich im Zustande des Graphits befand.

4. Die folgenden Experimente sind in des Verfassers Laboratorium von Hochstätter angestellt worden. Wasserfreies, künstlich dargestelltes Eisenoxyd, welches frei von Schwefel, aber nicht ganz frei von Kieselsäure war, wurde angewandt. 250 Grains desselben wurden innig mit einem beträchtlichen Ueberschuss an Holzkohle zusammengerieben. Die Mischung wurde in einem mit Kohle gefütterten Tiegel an zwei Tagen je 4 Stunden einer verhältmässig niedrigen Temperatur ausgesetzt. Ein wohl geschmolzener König resultirte 179 Grains an Gewicht, grau, matt und ziemlich feinkörnig im Bruche. Er enthielt 95,85 Proc. Eisen; der Kohlenstoff wurde nicht bestimmt. Graphit zeigte sich weder deutlich auf dem Bruche, noch fand er sich auf der Oberfläche des Königs. Das Wasserstoffgas, welches sich unter der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure entwickelte, hatte einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff.

5. 500 Grains desselben Eisenoxydes, welches zum vorigen Experiment gebraucht worden war, wurden mit 100 Grains Ceylonischen Graphits (welcher $1\frac{1}{2}$ bis 2 Proc. erdige Verunreinigungen enthielt) innig gemischt. Die Mischung wurde in einen Graphittiegel gethan und mit einer gut festgedrückten Decke von Graphit versehen. Der Tiegel ward bedeckt und 8 Stunden lang einer verhältmässig niedrigen Temperatur, wie beim vorigen Experiment, ausgesetzt, dann schnell abgekühlt. Auf dem Boden fand sich ein gut geschmolzener König von 347,5 Grains Gewicht. Auf der Oberfläche dieses Königs zeigten sich glänzende Schuppen von Graphit, welche sich aus dem Eisen ausgeschieden zu haben schienen. Der Bruch des Königs war dunkelgrau und zeigte kleine glänzende Schuppen von stark graphitischem Glanz. Das Metall enthielt 95,13 Proc. Eisen und 4,63 Proc. Graphit, welcher direct unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln bestimmt wurde.

Nach Schafhäutl's Beobachtungen soll sich Graphit niemals in Schmelztiegeln gebildet haben bei Anwendung reinen Eisens und reinen Kohlenstoffs, es sei denn, dass das schwarze Oxyd auf der Oberfläche die Wände des Tiegels anzugreifen anfing [1]). — Graphit hat sich nun aber ganz sicher bei den vorher beschriebenen Experimenten gebildet, bei denen

[1]) Phil. Mag. 15. S. 423. 1839.

doch ein Contact zwischen dem Eisenoxyd und den Tiegelwänden faktisch durch das Kohlenfutter, welches frei von Kiesel war, verhindert wurde. In dem citirten Aufsatze spricht Schafhäutl über die Bedingungen, welche wesentlich zur Bildung von Graphit beitragen; der Verfasser ist der Ansicht, dass, ohne über die Beobachtungen und Experimente desselben zu urtheilen, seine Schlussfolgerungen als ungenügend bezeichnet werden müssen; seine Schlüsse sind auf Voraussetzungen gegründet, die nichts als Vermuthungen sind.

Folgende Experimente sind von Sefström angestellt worden[1]): Eisendraht aus Taberger Eisen wurde in einen Kohlentiegel gethan, mit einer Decke von kohlensaurem Kalke versehen und im Gebläseofen $1^1/_4$ Stunden erhitzt. Es wurde ein gut geschmolzener Gusseisenkönig erhalten, dessen Bruch grau und blättrig war. Das Eisen hatte um 4,34 Proc. an Gewicht zugenommen. — Åkerby-Stahl, welcher unter denselben Bedingungen erhitzt wurde, verwandelte sich in dieselbe Art Gusseisen, bei einer Gewichtszunahme von 3,89 Proc. Bei einem dritten Versuche wurde Eisendraht auf Kalk gelegt und mit Holzkohle bedeckt; derselbe schmolz vollkommen und nahm um 3 Proc. an Gewicht zu; der Bruch des Königs hatte ein ungewöhnliches Ansehen: nach der Oberfläche zu zeigte er einen dünnen sammet-schwarzen Rand, aber im Innern war er silberhell und zeigte flache, krystallinische Flächen, welche so gross waren, dass sie sich fast quer durch den ganzen König erstreckten. Das Eisen war hart wie schwach gehärteter Stahl und zeigte bedeutende Schmiedbarkeit. Als das Experiment wiederholt wurde, erhielt man einen König, welcher an der Oberfläche dunkel und innen weiss war, aber dicht und durchaus nicht krystallinisch. Es zeigte sich kein Unterschied im Erfolge, wenn kaustischer statt kohlensauren Kalkes angewandt wurde.

Eisen, Mangan und Kohlenstoff. Versuche von Dick ergaben folgende Resultate: Braunes Manganoxydoxydul (Mn_3O_4) wurde durch Glühen von reinem kohlensauren Manganoxydul hergestellt. 12 Grains davon wurden mit 400 Grains Eisenoxyd und 92 Grains Kohle gemengt und in einem mit reinem Kohlenstoff ausgefütterten Thontiegel heftig erhitzt. Es wurden mehrere Könige erhalten, deren grössester zerbrochen und analysirt worden ist; sein specifisches Gewicht war 7,60; er enthielt Graphit, der nach der üblichen Behandlung gewogen wurde; das Gewicht des letzteren änderte sich nicht, als man ihn nachher mit einer starken Lösung kaustischen Kali's kochte. Das Eisen wurde als basisch-essigsaures Salz abgeschieden. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Eisen	95,97	. . . .	96,26
Mangan	3,21	. . . .	3,14
Graphit	0,56	. . . .	0,40
	99,74		99,80.

[1]) Journ. f. techn. u. öconom. Chem. Erdmann, 10, p. 163. 1831.

Dies Resultat ist überraschend, da man wohl einen beträchtlichen Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff, auf Grund der Gegenwart von Mangan, hätte vermuthen sollen; indessen darf man aus diesem einzigen Experiment auch noch keinen allgemeinen Schluss ziehen. Es dürfte vielleicht der Temperaturgrad, bei welchem die Reduktion stattfindet, wesentlichen Einfluss auf das Resultat haben.

Arten des Vorkommens von Kohlenstoff im Eisen. — Es ist allgemein als feststehend angenommen, dass der Kohlenstoff in festem Eisen in zwei Zuständen, in einem Zustand chemischer Verbindung und in einem mechanischer Vertheilung durch die Masse, als Graphit bestehen kann. Gewöhnlich wendet man hierfür die Ausdrücke chemisch gebunden, kurzweg gebunden (*combined*) und mechanisch beigemengt, oder kurzweg beigemengt, oder auch graphitisch (*uncombined, graphitic*) an. Man nimmt meist an, dass sich der graphitische Kohlenstoff während des Festwerdens des geschmolzenen Eisens ausscheidet, grade wie Silicium sich im graphitähnlichen Zustande von Zink unter ähnlichen Bedingungen trennt. Wird graphitisches Eisen für sich geschmolzen, so steigt der graphitische Kohlenstoff vermöge seines geringeren specifischen Gewichts an die Oberfläche des flüssigen Metalls, aber verschwindet dann, indem er sich darin wieder auflöst. Enthält Eisen viel Graphit, so ist sein Bruch dunkelgrau, körnig oder schuppig-krystallinisch; man nennt es dann graues Eisen (*grey-iron*). Enthält das Eisen dagegen viel chemisch gebundenen Kohlenstoff, so ist sein Bruch mehr oder weniger weiss, körnig oder (oft sehr ausgebildet) krystallinisch; man nennt es dann weisses Eisen (*white-iron*). Das graue Eisen geht durch unmerkliche Uebergänge in weisses über und in bestimmten Stadien ist die graue und die weisse Art neben einander auf dem Bruche sichtbar; man nennt es dann halbirtes Eisen, im Englischen *mottled-iron*, im Französischen *fonte truitée*. Ist das graue Eisen vorherrschend, so nennt man es schwach, ist das weisse vorherrschend, stark halbirt. Von dem dunkelgrauesten oder sogenannten schwarzen Roheisen bis zum ganz weissen unterscheidet man in der Technik bestimmte, mit Nummern belegte Varietäten. Nr. 1 ist überall die graueste oder schwarze Art, Nr. 2 eine heller graue, gewöhnlich nur „graues Eisen“ genannte Sorte und Nr. 3 die hellste Sorte grauen Eisens, welche man in Deutschland als lichtgrau bezeichnet. Dann folgt Nr. 4, oder halbirtes Eisen, und schliesslich Nr. 5 das weisse [1]). Wegen des

[1]) Der Verfasser führt an, dass man in England mit Nr. 1 das graueste Eisen, mit Nr. 2 u. s. f. lichtere Sorten bezeichne, bis mit Nr. 5 das halbirte Eisen beginne und Nr. 8 als weisses Eisen schliesse. Dies ist nur für einige Werke in Staffordshire richtig und auch dort nur bezüglich der Eintheilung in der eigenen Verwaltung. Für den Handel wird für ganz England nur graues Eisen Nr. 1 bis 3, halbirtes und weisses unterschieden. Graues Eisen Nr. 2 gelangt übrigens am wenigsten ins Ausland, sondern dient meist nur zum eigenen Bedarf. In Deutschland ist die Eintheilung des grauen Eisens in Nr. 1, 2 und 3 im

Zweckes nennt man die grauen Sorten auch Giesserei-Roheisen (*foundry-pig, fonte de moulage*), die weisse Frischerei-Roheisen (*forge-pig, fonte d'affinage*). Man darf übrigens nicht vergessen, dass diese Bezeichnungen sich immer nur auf kohlenstoffreiches Eisen, d. h. Roh- oder Gusseisen, beziehen.

Roheisen, in welchem weisses Eisen, d. h. Eisen mit chemisch gebundenem Kohlenstoff, nicht mit dem Auge zu erkennen ist, kann dennoch chemisch gebundenen Kohlenstoff in sehr beträchtlicher Menge enthalten, und umgekehrt kann weisses Eisen eine nicht unbedeutende Menge graphitischen Kohlenstoffs enthalten, ohne dass man denselben mit dem Auge wahrnehmen kann. Ja es ist schliesslich zweifelhaft, ob nicht selbst das dunkelste Eisen einigen gebundenen Kohlenstoff enthält, während freilich ganz weisses Eisen vollständig frei von Graphit sein kann.

Die Art der Existenz des Kohlenstoffs im Eisen ist zum grossen Theil von den Bedingungen des Erstarrens nach vorhergegangener vollständiger Schmelzung abhängig und von der Temperatur, bei welcher jene Schmelzung ausgeführt worden war. Schleuniges Erstarren begünstigt das Zurückhalten von Kohlenstoff in gebundenem Zustande, und das giebt die Mittel an die Hand, entschieden graues Eisen in vollkommen weisses Eisen zu verwandeln. Giesst man flüssiges graues Gusseisen in eine kalte Form von Metall, wodurch eine so plötzliche Abkühlung hervorgebracht wird, als irgend möglich, so wird das Aeussere des erstarrten Eisens, wo es in direkte Berührung mit der Form gekommen ist, im Zustande von weissem Eisen erhalten werden, während das Innere im Zustande grauen Eisens verblieben ist. Dieser Grundsatz wird in der Technik häufig verwerthet bei dem Prozess, welchen man unter dem Namen Hartguss (*chill-casting*) versteht. Man wendet ihn dann an, wenn man eine sehr harte Oberfläche auf einem im Übrigen weichen Eisenkörper herstellen will, da weisses Eisen im Verhältniss zu grauem Eisen ausgezeichnet hart ist. Uebrigens kann nicht alles graue Eisen auf diese Weise in weisses umgewandelt werden, wie die Resultate der folgenden Experimente zeigen.

Einen Theil des Roheisens aus einem S. H. Blackwell gehörigen, bei Dudley gelegenen Hohofen liess man über eine kalte gusseiserne Platte laufen, einen andern Theil behandelte man ebenso, goss aber sofort kaltes Wasser darüber, einen dritten Theil von demselben Abstich liess man endlich in eine Vertiefung fliessen und dort unter einer grossen Menge heisser Schlacke langsam abkühlen. Die beiden ersten Proben waren $^5/_8$ Zoll dick, feinkörnig im Bruche, entschieden grau und ohne Anzeichen von weissem Eisen. Die letzte Probe war grau und grob-krystallinisch.

Die Art der Existenz des Kohlenstoffs ist übrigens in gewissem Grade auch durch die Verhältnisse bedingt, unter welchen das feste Metall erhitzt und abgekühlt wird, und zwar bei Temperaturen, welche weit unter

Handel bei Weitem noch nicht so eingebürgert und man unterscheidet daher gewöhnlich nur graues, halbirtes und weisses Roheisen bei den Preisnotirungen. (Anm. des Bearb.)

dem Schmelzpunkte liegen. So hat man gefunden, dass Stahl im gehärteten Zustande keinen merklichen Rückstand von Graphit giebt, wenn man ihn in Säuren löst, und dass, im Gegensatz, derselbe Stahl im weichen Zustande eine beträchtliche Menge Graphit zurücklässt. Professor Abel in Woolwich hat hierüber vor einigen Jahren Experimente angestellt und gefunden, dass gehärteter Stahldraht sich in Chlorwasserstoffsäure ohne Rückstand löste, während derselbe Stahl im weichen Zustande, ebenso behandelt, einen dunkeln, flockigen, kohligen Rückstand liess. Noch neuere Versuche mit Rücksicht auf diesen Gegenstand sind von Caron [1]) angestellt worden. Er fand, dass Stahl in den drei Zuständen: als Cementstahl, sowie er aus den Cementirkästen kommt (Blasenstahl, *blister-steel*), ferner als andauernd gehämmerter (*tilted-steel*) und endlich als gehärteter Stahl, auf 100 Theile gelösten Metalls beziehungsweise die folgenden Procentmengen ungelösten Rückstandes lieferte:

1,624 (A), 1,243 (B) und 0,240 (C).

Diese Rückstände wurden analysirt und ergaben folgende Resultate:

	A.	B.	C.
Kohlenstoff	0,825 . . .	0,560	Spuren
Eisen	0,557 . . .	0,445	Spuren
Kieselerde	0,242 . . .	0,238	0,240
	1,624 . . .	1,243	0,240.

Es ist auffällig, dass die Operation des Hämmerns für sich eine Veränderung in der Art des Vorkommens von Kohlenstoff im Stahl herbeiführen sollte, aber Caron fand, dass unter sonst gleichen Verhältnissen gewalzter Stahl eine grössere Menge kohligen Rückstandes liess, als gehämmerter Stahl. Das, meint Caron, stimmt auch mit der praktischen Erfahrung überein, dass die Wirkung der Walzen auf die Verbesserung der Stahlqualität weit schwächer ist, als die des Hammers. Er erklärt die Analogie des Hämmerns und Härtens bezüglich ihrer Wirkung dadurch, dass, wenn man ein Stahlstück rasch abkühlt, das Metall in der That einer fast augenblicklichen Compression unterzogen wird, welche ähnlich der durch den Schlag eines Hammers hervorgebrachten ist. Durch eine ähnliche Reihe von Experimenten und Analysen verschaffte sich Caron die fernere Gewissheit, dass die Einflüsse der Hitze entgegengesetzt denen wären, welche Hämmern und Härten bewirkten. So zeigte gehärteter Stahl, nachdem er in Perioden von wenigen Stunden bis zu mehreren Tagen erhitzt worden war, bei der Lösung in Säuren Gehalte an freiem Kohlenstoff, welche der Dauer und Intensität des vorhergehenden Erhitzens proportional waren, während der so weich gemachte Stahl seine ursprünglichen Eigenschaften in chemischer Beziehung hinsichtlich seines Verhaltens gegen Säuren nur durch Hämmern und Härten wiedererhielt. Daure übrigens der Prozess der Erhitzung so lange als er wolle,

[1]) Comptes Rend. 56, p. 43, Jan. 1863.

etwas Kohlenstoff bleibt stets in chemisch gebundenem Zustande zurück. Caron überzeugte sich hiervon nach einer Erhitzung während 15 Tage und ebenso vieler Nächte.

Deville [1]) tritt dieser Ansicht entgegen, indem er annimmt, was vor ihm schon Jullien [2]) behauptete, dass aus kohlenstoffhaltigem geschmolzenen Eisen bei langsamerem Erkalten beide Körper für sich auskrystallisirten, der Kohlenstoff als in Säuren unlöslicher Graphit, während beim Härten oder beim raschen Erkalten der Kohlenstoff in den amorphen Zustand übergehe, diese Eigenschaft der gemeinschaftlichen Verbindung mittheile und mit dem Eisen in Säuren löslich werde. Beim Anlassen (Erhitzen) bilde sich wieder krystallinischer Kohlenstoff.

Es sind noch die Beweise für das Vorhandensein von Kohlenstoff im chemisch gebundenen Zustande im Eisen zu beleuchten.

Spiegeleisen (englisch seit der Ausstellung von 1862 allgemein *spiegeleisen*, selten noch mit dem früheren Ausdrucke *specular cast-iron* benannt) ist, wie sein Name andeutet, grob krystallinisch, seine Bruchflächen zeigen glänzende, spiegelähnliche Spaltungsflächen. Es kommt nicht selten in grossen, sich einander kreuzenden, blätterförmigen, wie auch stärkeren Krystallen vor, aber das System, zu welchem sie gehören, ist bisher noch nicht bestimmt worden, und es ist wahrscheinlich, dass diejenige Ansicht mehrerer Metallurgen und Krystallographen die richtige ist, wonach die einzelnen Individuen keine vollendeten Krystalle, sondern nur Krystallrudimente seien [3]).

Es sind zahlreiche Analysen von Spiegeleisen veröffentlicht worden, wonach der Kohlenstoffgehalt desselben ungefähr 5 Proc. beträgt und sich ganz oder grösstentheils in chemisch gebundenem Zustande befindet. Das entspricht der Formel Fe_4C, welcher als berechneter Gehalt an Eisen 94,92 Proc., an Kohlenstoff 5,08 Proc. zukommen. Hieraus wird geschlossen, dass diese Art des Roheisens eine bestimmte chemische Verbindung sei. Hiergegen muss aber angeführt werden, dass in allen Analysen von Spiegeleisen, welche dem Verfasser bekannt sind, sich ein Mangangehalt findet, der selten unter 4 Proc. sinkt, oft weit darüber steigt. Obwohl sich nun Eisen und Mangan in chemischer Beziehung sehr nahe stehen, so darf man doch die Formel Fe_4C nicht eher mit Recht annehmen, ehe nicht die Gegenwart von Mangan als unwesentlich nachgewiesen ist. Es tritt natürlich die Frage in erste Reihe: Giebt es zuverlässige Analysen von Spiegeleisen, welche der genannten Formel entsprechen, ohne Mangan aufzuweisen? Der Verfasser hat vergeblich nach solchen gesucht und jede Probe charakteristischen Spiegeleisens, welche er selbst analysirt hat, enthielt eine beträchtliche Menge Mangan. Uebrigens darf man in dieser Beziehung die Citate metallurgischer Werke nicht ohne Kritik aufnehmen. So sind in Kerl's Handbuch der metallurgischen

[1]) Dingl. Journ. Bd. 168. S. 174. — [2]) Jullien, Eisenhüttenkunde. — [3]) Kerl, Metall. III. S. 8. Vergl. auch Rammelsb. Metall. 1865. S. 91.

Hüttenkunde [1]) Spiegeleisen-Analysen tabellarisch zusammengestellt und befindet sich hierunter eine [2]) von Karsten, in welcher der Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff zu 5,11 angegeben ist [3]), aber kein Mangan; wenn man indessen Karsten's eigene Angaben nachschlägt, findet man ausdrücklich angeführt, dass auf Mangan nicht geprüft worden ist [4]). Ein anderes manganfreies Spiegeleisen ist nach Kerl's Tabelle das von Alais, analysirt von Schafhäutl; es enthält zwar 5,80 Proc. Kohlenstoff im gebundenen Zustande, aber ausserdem 0,65 Proc. Schwefel, 1,86 Proc. Silicium, 0,11 Proc. Aluminium und 4,05 Proc. Arsenik, kann also doch keineswegs eine Rechtfertigung für Aufstellung der Formel Fe_4C abgeben. Das Spiegeleisen, welches Schafhäutl in seinem Aufsatze über Stahl als Typus für diese Art Roheisen aufstellt, hatte nach seiner Analyse [5]):

Eisen	88,961
Kohlenstoff	5,440
Mangan	4,003
Silicium	0,179
Stickstoff	1,200
Kupfer	0,166
Zinn	0,116
	100,065.

Ferner befinden sich in der citirten Zusammenstellung zwei Analysen von Buchner ohne Mangan. Schlägt man aber auch hierfür die Quellen [6]) nach, so sieht man, dass Buchner nur den Kohlenstoff- und Siliciumgehalt bestimmt hat, ja dass er grade wegen des verhältnissmässig niedrigen Kohlenstoffgehalts an der Zusammensetzung nach der Formel Fe_4C zweifelt und annimmt, Spiegeleisen sei eine Verbindung eines noch unbekannten Kohleneisens mit reinem Eisen. Die einzige Analyse, welche auf Vollständigkeit Anspruch macht, ohne Mangan nachzuweisen, ist die eines nach Lang und Frei's Methode aus Frischschlaken hergestellten angeblichen Spiegeleisens [7]), welches wahrscheinlich in Missling hergestellt wurde. Jedenfalls bedarf sie erst noch einer Bestätigung. Es sollen in diesem Spiegeleisen enthalten gewesen sein:

[1]) Bd. I, S. 769. 1861. — [2]) Nicht drei, wie Percy nach der ersten Auflage des genannten Werkes irrthümlich citirt, denn Nr. 9. und 10 der Analysen beziehen sich nicht auf wahres Spiegeleisen. Ueberhaupt gereicht es nicht dem Autor zum Vorwurf, durch Negationsstriche angedeutet zu haben, sowohl dass ein Stoff nicht vorhanden, als auch dass nach ihm nicht gesucht sei, sondern nur denjenigen, die, ohne die Quellen zu studiren hierauf Schlüsse gründen. (Anm. d. Bearb.) — [3]) Nr. 4 der Tabelle loco cit. — [4]) Eisenhüttenkunde I. S. 592. 1841. — [5]) Chemical Gazette, 14, p. 230. 1856. — [6]) Polyt. Centralbl. 1858. S. 61. — [7]) Dingl. Journ. 163 S. 116.

Eisen	94,03
Kohlenstoff (chemisch gebunden)	5,14
Silicium	0,40
Phosphor	0,32
Schwefel	Spur
Mangan	0,00.

Gurlt sagt in einer Arbeit über die Verbindungen von Kohlenstoff und Eisen, dass man Spiegeleisen von einer Zusammensetzung, die der Formel Fe_4C entspricht, selten im Zustande absoluter Reinheit finde [1]), er giebt aber nicht an, ob er es jemals absolut rein gesehen habe, und daher darf man wohl annehmen, dass dies nicht der Fall ist.

Vor vielen Jahren schon kam Bromeis zu dem Schlusse, dass andere Stoffe als der Kohlenstoff wohl die krystallisationsähnliche Beschaffenheit des Spiegeleisens bedingen möchten, und dass ein solcher Stoff nur in dem Mangan zu finden sei, dessen Gehalt stets sehr hoch, bei einigen von ihm analysirten Stücken sogar auf 7 Proc. gefunden war [2]). Eine schöne Probe deutschen Spiegeleisens analysirte Tookey in des Verfassers Laboratorium und fand darin 11,12 Proc. Mangan und 4,77 Proc. Kohlenstoff. T. H. Henry fand 11,50 Proc. Mangan in einem aus Franklinit in den Vereinigten Staaten erzeugten Spiegeleisen und dabei 6,90 Proc. Kohlenstoff, Fresenius in einem zu Lohe aus Spatheisenstein erblasenen 10,707 Proc. Mangan und 4,323 Proc. Kohlenstoff, Richter in einem Kärnthischen (Jauerburg) 7,578 Proc. Mangan, aber auch 1,902 Proc. Silicium, und in einem böhmischen (Theresienthal) 22,183 Proc. Mangan neben 2,732 Proc. Silicium, aber nur 2,311 Proc. Kohlenstoff; das letztere wurde nicht vom Magnet angezogen und fällte nicht metallisches Kupfer aus einer neutralen Lösung des Chlorids (Cu Cl), sondern reducirte es nur zu Chlorür (Cu_2 Cl), welches niederfiel [3]).

Alle die angegebenen Thatsachen sprechen gegen die Existenz einer festen Verbindung von der Formel Fe_4C, dagegen für eine solche von der Formel $(Fe,Mn)_4C$ oder einer ihr nahekommenden Zusammensetzung, da die Aequivalente des Eisens und Mangans sich in runden Zahlen wie 20 : 1 verhalten. Das Beiwort fest ist absichtlich gebraucht, denn es ist leicht glaublich, dass im flüssigen Zustande eine Verbindung bestehen kann, die nahezu oder ganz der Formel Fe_4C entspricht. So scheidet sich bei dem Stein, welcher beim englischen Kupferhüttenprozess fällt und Blaustein (*blue metal*) genannt wird, beim Erstarren metallisches Kupfer aus, welches aller Wahrscheinlichkeit nach in chemischer Verbindung bestand, als der Stein noch flüssig war. Ebenso findet eine chemische Verbindung Statt, wenn man Jod auf Eisenfeilspähne wirft, welche schnell zur Rothgluth in einem Porzellantiegel er-

[1]) Technologische Encyklopädie. Prechtl. 15, p. 364. Stuttgart 1847. — [2]) Ann. d. Chemie u. Pharm. 43, p. 246. — [3]) Berg- u. Hüttenmännisches Jahrbuch. G. Faller. 11, p. 295. Wien 1862.

hitzt worden waren, und das Produkt entwickelt wieder Jod, wenn es sich, nachdem es zu heller Rothgluth erhitzt war, wieder unter die Gränze der Rothgluth abkühlt. Es scheint sich deshalb ein Eisenjodid gebildet zu haben, welches nur bei höherer Temperatur bestehen kann, während nach der Abkühlung eine blättrige Masse zurückbleibt, welche reines Eisenjodür [1]) ist. Auch haben wir bereits erläutert, dass, wenn man reines Eisen in Berührung mit einem Ueberschuss an reiner Kohle zu hoher Temperatur erhitzt, ein verhältnissmässig leicht schmelzbares Metall erzeugt wird, welches bestimmt zwischen 4 und 5 Proc. an Kohlenstoff, sei es in chemisch gebundenem, sei es in gelöstem Zustande, enthält, und dass dieser Kohlenstoff sich beim Erstarren zum Theil mechanisch, d. h. als Graphit, ausscheiden kann. Fasst man nun die absolute Unschmelzbarkeit des Kohlenstoffs bei den höchsten Temperaturen, die wir hervorzubringen vermögen, in's Auge und dabei den ausserordentlich hohen Schmelzpunkt des reinen Eisens, so scheint der Schluss wohl gerechtfertigt, dass, wenn beide Elemente das leicht schmelzbare Roheisen bilden, sie eine chemische Verbindung mit einander eingehen. Wäre dies nicht so, dann hätte man es mit einer einzig in der Chemie dastehenden Thatsache zu thun; ist es aber auch so, dann folgt durchaus noch nicht, dass eine solche chemische Verbindung von Kohlenstoff und Eisen nicht die Eigenschaft haben kann, einfach noch mehr Kohlenstoff zu lösen, und zwar im Verhältniss zur Temperatur.

Dies würde wenigstens die reichlichen Ausscheidungen von Graphit, oft in ganzen Lagen, erklären, welche bei der Roheisendarstellung in unsern Hohöfen zuweilen vorkommen. Die Temperatur ist weit höher in einiger Höhe *über* dem Theil des Gestells, worin sich das flüssige Metall ansammelt, als in demselben. Eine hohe Temperatur ist auch eine der wohl bekannten, wesentlichen Bedingungen für die Bildung sehr grauen, d. h. mit anderen Worten sehr graphitischen Eisens. Die anderen wesentlichen Bedingungen sind ausgedehnter und verhältnissmässig langer Contakt des reducirten Eisen mit kohlenstoffhaltigen Substanzen, wobei der erste Punkt den zweiten einschliesst.

Trotz der Aufmerksamkeit, welche man dem Studium der chemischen Verbindungen von Eisen und Kohlenstoff geschenkt hat, giebt es doch noch viele ganz dunkle Punkte, zumal in Beziehung auf graphitisches Eisen. Der Verfasser hält es für möglich, dass Kohlenstoff, wie dies von *Berzelius* zur Erklärung des Unterschiedes gewisser isomerischer Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff u. s. w. angenommen ist, im Eisen in zwei allotropischen Zuständen existire, als Graphit und amorpher Kohlenstoff, oder als C_β und C_γ [2]), und dass eine sehr hohe Temperatur den ersten entwickelt; aber derselbe konnte *nicht* finden, dass beim Wiedereinschmelzen ausgeprägten Spiegeleisens unter Glas, bei einer Temperatur,

[1]) Wanklyn und L. Carius, Ann. de Chem. et de Phys. 3, s. 64. S. 484. 1862. — [2]) Tr. 1. S. 264.

welche genügend war, um mit Leichtigkeit Schmiedeeisen zu schmelzen, irgend eine Ausscheidung von Graphit oder eine merkliche Aenderung in den äusseren Charakteren des Metalls stattfand. Gurlt behauptet, dass es aus Erfahrung bekannt sei, dass man weisses Eisen in graues überführen und eine Ausscheidung von Kohlenstoff in Form von Graphit veranlassen könne, wenn man es einem hohen Hitzegrad, der weit über dem zu seiner Schmelzung nothwendigen liegt, aussetzt; so könne man selbst Spiegeleisen in graues Eisen umwandeln [1]). Aber der Verfasser ist sicher, dass bei seinem oben beschriebenen Experiment das Spiegeleisen weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt worden war, ohne doch grau zu werden.

Wenn man annimmt, dass der Kohlenstoff im geschmolzenen Eisen in den zwei allotropischen Zuständen als amorpher und graphitischer besteht, so wirft sich natürlich die Frage auf, ob der graphitische wieder zu amorphem werden kann, während wir wissen, dass der letztere in den ersteren durch Einwirkung intensiver Hitze übergehen kann. Diese Frage dürfte wahrscheinlich entschieden werden können, wenn man Mischungen reinen Eisens und reinen Graphits verschiedenen Temperaturgraden aussetzt.

Berthier glaubte ein bestimmtes Kohleneisen von der Formel Fe C gefunden zu haben und führte hierfür folgenden praktischen Beweis an [2]):

Gussstahl in Stücken von 2 bis 3 Centimeter Länge wurde in Wasser, welches mit Brom oder Jod in nicht hinreichender Menge, um alles Eisen zu lösen, gemischt war, digerirt und die Flüssigkeit abgegossen. Nach Verlauf von mehreren Tagen, als Brom und Jod fast gesättigt waren, hatten die Stahlstücken, welche auf dem Boden des Gefässes gefunden wurden, ihre Form und ihr anfängliches Aussehen beibehalten und schienen gar nicht verändert worden zu sein, und doch bemerkte man bald, dass sie stark angegriffen waren. Sie hatten in der That einen gewissen Zusammenhang behalten, aber zerbrachen zwischen den Fingern wie Holzkohlen; sie waren dicht, feinkörnig im Bruche wie Stahl und zeigten eine schwach metallische schwarz-graue Farbe; sie gaben einen Strich auf Papier wie Graphit und hätten als Bleistifte benutzt werden können; schabte man diese Stücke mit einem Federmesser, so blieb ein fester Theil von Nadelform zurück, welcher den Kern bildete und unangegriffener Stahl war. Behandelte man den angegriffenen Theil wieder mit Brom oder Jod, so wurde er in reinen Kohlenstoff verwandelt, indem sich das Eisen löste: daher war es Kohleneisen. Eine Analyse zeigte, dass dies Kohleneisen genau aus einem Atom jedes der Elemente bestand, d. h. aus 81,7 Proc. Eisen und 18,3 Proc. Kohlenstoff. Es war magnetisch und wurde vollständig von Brom, Jod und Chlorwasserstoffsäure angegriffen, aber nur für sich allein, in Contakt mit Eisen wurde zuerst das letztere gelöst. Wenn — sagt Berthier — Stahlstücke mit Brom oder Jod behandelt werden, so werden sie allmälig

[1]) Chemical Gazette, 14, p. 234. 1856. — [2]) Ann. d. Mines, 3. s. 3. p. 229.

von der Oberfläche nach dem Innern in Folge von Cementation zu Kohleneisen umgewandelt, welches der Formel Fe C entspricht; so lange, als noch unveränderter Stahl im Centrum verbleibt, ist das Kohleneisen, welches den Stahlkern umhüllt, homogen und enthält nicht weniger als ein Atom Eisen auf ein Atom Kohlenstoff, selbst nicht an der Oberfläche; aber sobald die letzten Spuren Stahl zerstört sind, giebt das Kohleneisen der Einwirkung des Broms oder Jods nach und, ist hinlänglich viel von dem Lösungsmittel vorhanden, den ganzen Gehalt an Eisen ab, so dass nur reiner Kohlenstoff zurückbleibt.

Es scheint nicht, dass Berthier's Schlüsse jemals durch Wiederholungen bestätigt worden sind, und man sollte nie eine einzelne derartige Beobachtung für genügend erachten. Die Thatsache, dass der unlösliche Rückstand nach der Formel Fe C zusammengesetzt war, mag reiner Zufall gewesen sein; auch ist nicht nachgewiesen worden, dass der Rückstand in jedem Theile der Masse genau dieselbe Zusammensetzung gehabt habe; aber selbst wenn dies geschehen wäre, so würde daraus noch gar nicht als Nothwendigkeit folgen, dass das Einfachkohleneisen vorher schon im Stahl existirte. Caron hat sich vergeblich bemüht, dies Kohleneisen Berthier's durch die lösende Einwirkung von Brom oder Jod auf Stahl zu erhalten; jedesmal variirte das vorgebliche Einfachkohleneisen in seiner Zusammensetzung, nicht nur nach der Art des angewendeten Stahls und der Natur der benutzten Lösungsmittel, sondern auch nach Form und Grösse der Stahlstücke, mit welchen das Experiment vorgenommen wurde. Hieraus schloss Caron, dass Berthier's Einfachkohleneisen wahrscheinlich nur eine Mischung von Kohlenstoff und Metall war, in welcher das letztere nur mechanisch vor der Lösung durch den Kohlenstoff geschützt wurde [1]).

Berzelius nahm die Existenz von Kohleneisen an, die den Formeln $Fe C_2$ und $Fe_2 C_3$ [2]) entsprechen. Die Methode, welche er als die beste zur Darstellung der ersten Art im reinen Zustande empfahl, besteht in der Destillation von Ammoniumeisencyanid in einer Retorte. Zuerst gehen Cyanammonium und Wasser über, dann entwickelt sich Stickstoff. Wenn gegen das Ende der Operation das Kohleneisen, welches zurückbleibt, zur Rothgluth erhitzt wird, so entzündet es sich und scheint für einen Augenblick zu brennen als wie in Sauerstoffgas; aber diese Erscheinung verschwindet schnell. Sollte sich ein Theil des Eisencyanids der Zersetzung entzogen haben, so wird es bei dieser starken Temperatursteigerung zersetzt, während Stickstoff sich mit Heftigkeit entwickelt. Nach Berzelius hat diese Lichterscheinung die grösste Analogie mit der, welche man beobachtet, wenn man Eisenoxydhydrat erhitzt, und rührt von

---

[1]) Comptes Rend. 56, p. 44, Jan. 1863. — [2]) Tr. 2. S. 692. 1846. Man vergl. auch die Ausgabe von 1831. 3. S. 270. In der neueren Ausgabe ist ein wichtiger, in der älteren nicht vorhandener Druckfehler, nämlich das hier beschriebene Phänomen sei comme du gax oxygène, statt comme dans du gax oxygène.

der Thatsache her, dass das Kohleneisen aus einer isomeren Modification in eine andere übergeht. Das so erhaltene Kohleneisen wird als ein unzusammenhängendes schwarzes Pulver beschrieben, welches bei geringer Erhitzung sich entzündet und wie Zunder verbrennt, unter Zurücklassung von einem gleichen Gewicht Eisenoxyd. Das Kohleneisen von der Formel Fe_2C_3 wird erhalten, wenn man reines Berlinerblau in derselben Weise erhitzt; Wasser, etwas Ammoniumcyanid und viel kohlensaures Ammoniak gehen über und es bleibt in der Retorte Kohleneisen zurück, welches dieselbe Lichterscheinung giebt, wie das oben beschriebene. Liebig und Gerhardt [1]) haben diese Rückstände als Verbinduugen von Kohlenstoff und Eisen angenommen, aber Andere glauben, dass es nur Mischungen von Kohlenstoff mit schwach gekohltem Eisen seien. Robiquet ist dieser Meinung und bringt zur Unterstützung derselben die eben nicht sehr viel beweisenden Thatsachen vor, dass die Rückstände sehr magnetisch seien, leicht in feuchter Luft rosteten und dass Säuren leicht aus ihnen das Eisen auszögen [2]).

Die Lichterscheinung verdient wohl Aufmerksamkeit; vielleicht spielt Stickstoff hierbei eine wichtige Rolle, grade wie nach Wöhler Titan in diesem Gas mit beträchtlichem Aufglühen brennt. Jedenfalls erfordern diese Kohleneisen ebenso weitere Forschungen, als sie es verdienen, und hier wäre der Ort, nach Stickstoff besonders darin zu suchen.

Früher wurde aus Karsten's Versuchen über die Wirkung von Säuren auf gewisse kohlenstoffhaltige Eisenarten geschlossen, dass in dem unlöslichen Rückstande ein bestimmtes Kohleneisen von einer der Formel FeC_3 entsprechenden Zusammensetzung existire, und diese Verbindung ist oft in chemischen und metallurgischen Werken beschrieben worden [3]).

In dem bereits erwähnten Aufsatze Karsten's, welcher 1846, d. h. fünf Jahre nach der dritten [4]) und letzten Auflage seiner Eisenhüttenkunde, veröffentlicht wurde, nahm der Autor an, dass es keinen hinreichenden Beweis für die Existenz eines solchen Kohleneisens gebe. Bromeis giebt an, dass es ihm nie gelungen sei, eine bestimmte Verbindung von Kohlenstoff und Eisen in Folge der Lösung durch Säuren zu erhalten. So ist für diesen Gegenstand kein weiterer Beweis geliefert worden und man darf das fragliche Kohleneisen nicht mehr als bestehend annehmen. Aber selbst wenn seine Existenz nachgewiesen würde, so folgte daraus ebenso wenig, wie für Berthier's Einfach-Kohleneisen, dass diese Verbindung schon vorher im Eisen existirte.

Gurlt nimmt die Existenz des reinen Viertel-Kohleneisens (Fe_4C) als bewiesen an und behauptet, dass es auch noch ein Achtel-Kohleneisen (Fe_8C) gebe, welches er zuerst entdeckt habe [5]). Es unterscheidet sich,

---

[1]) Traité de Chim. Organ. I. S. 157. 1840 und Traité de Chim. Organ. I, S. 326. 1853. — [2]) Berthier, T. 2, p. 209. — [3]) Vid. Gmelin's Handb. 5, p. 203. — [4]) Nicht zweiten, wie der Verfasser annimmt. — [5]) Chemical Gazette, 14, pp. 230 et seq. 1856.

sagt er, vom Viertel-Kohleneisen nicht nur durch seine chemische Zusammensetzung, sondern auch sehr deutlich durch seine Krystallform und andere physikalische Eigenschaften. Es gehört zum regulären System und kommt fast stets in mit einander verwachsenen octaëdrischen Gruppen mit nicht sehr gut ausgeprägten Flächen, aber gelegentlich ganz scharfen Winkeln vor. Er analysirte ein Stück solchen krystallisirten Gusseisens von Gleiwitz in Oberschlesien, aus dem Innern eines gusseisernen Geschützes, und fand folgende Zusammmensetzung:

Kohlenstoff (chemisch gebunden)	2,46
Graphit	2,84
Silicium	0,26
Eisen	94,20
Schwefel und Phosphor	Spur
	99,76.

Er nimmt an, dass ein kleiner Theil des chemisch gebundenen Kohlenstoffs durch Silicium ersetzt sei, und drückt das, was er die rationelle Zusammensetzung dieses Metalls nennt, durch folgende Formeln aus:

Fe_8C	94,008
Fe_8Si	2,920
Graphit	2,840
	99,768.

In ersterem, meint er, verhalte sich der Kohlenstoff zum Eisen wie 1 : 37,3 und in letzterem das Silicium zum Eisen wie 1 : 10,0, was nahezu mit der berechneten Zusammensetzung stimme, und da das Achtel-Kohleneisen so sehr vorwiege, könne man es mit Recht als solches beschreiben. Er giebt diesem angeblichen Achtel-Kohleneisen folgende Charaktere: Specifisches Gewicht 7,15; Farbe eisengrau; viel weniger hart und spröde als das Viertel-Kohleneisen, da es den Eindruck des Hammers behält, wenn es geschlagen wird; schwerer schmelzbar als das Viertel-Kohleneisen. Man findet es häufig in Hohlräumen grosser Gussstücke von grauem Eisen, wie Walzen und Kanonenläufen. Die Krystalle treten gewöhnlich in Pyramiden bis zu 2 Linien Dicke auf und sind oft sehr schön irisirend; aber dieselben sind nicht zu verwechseln mit solchen von weichem schmiedbarem Eisen, welche zuweilen während des Fein- und Puddelprozesses erzeugt werden, da diese keinen Kohlenstoff enthalten und so frei von fremden Bestandtheilen sind, dass sie als fast chemisch reines Eisen betrachtet werden können.

Das ist nach Gurlt der Beweis, welcher genügt, um die Existenz von Achtel-Kohleneisen zu beweisen. Nun wissen wir, dass Eisen im regulären System krystallisirt, und wir wissen ferner, dass ein Körper bedeutende Mengen fremder Bestandtheile enthalten kann und doch zuweilen mit grosser Schärfe in dem ihm an und für sich eigenthümlichen System krystallisirt. Wo ist denn nun der Beweis, dass die Krystalle

von dem vorgeblichen Achtel-Kohleneisen etwas Anderes waren, als einfache Eisenkrystalle, imprägnirt mit Graphit und einem Kohleneisen, welches dann sicherlich nicht Achtel-Kohleneisen war? Hiergegen ist nichts angeführt worden, und ehe nicht der Gegenbeweis geliefert wird, darf man wohl mit Recht die Annahme eines Achtel-Kohleneisens ablehnen, ohne übrigens zu behaupten, dass die Existenz einer solchen Verbindung überhaupt unmöglich, ja selbst unwahrscheinlich ist. Es fand z. B. v. Carnall Octaëder in einem Blasenraum im Ringe eines aus feinkörnigem halbirtem Eisen gegossenen Rades, und nahm an, dass sie die Zusammensetzung des sie umgebenden Metalls haben [1]). Hausmann giebt an, dass er in gewöhnlichem weissen Eisen (nicht Spiegeleisen), welches lange einer hohen Temperatur ausgesetzt gewesen sei, Krystalle gefunden habe, die genau denen glichen, die in grauem Eisen auftreten. Das Metall, nachdem es einer hohen Temperatur ausgeseszt gewesen war, zeigte genau denselben grobblättrigen Bruch, mit dreiseitigen rechteckigen Blättern in der Grundmasse, wie Stabeisen unter gleichen Bedingungen erlangte [2]).

Zusammengefasst sind Gurlt's Theorien etwa folgende: — Graues Eisen ist ein Achtel-Kohleneisen, mit Graphit gemischt; Spiegeleisen oder Eisen mit dem Maximalgehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff ist ein Viertel-Kohleneisen; halbirtes Eisen ist eine Mischung beider. Er nimmt an, dass das Viertel-Kohleneisen, welches sich bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur bilden soll, bei einer höheren Temperatur in Achtel-Kohleneisen und Graphit zerlegt wird, und schliesst hieraus auf die Wahrscheinlichkeit, dass das Achtel-Kohleneisen stets aus dem Viertel-Kohleneisen gebildet werde. Es muss mit Hinsicht auf diese Theorie bemerkt werden, dass man gegenwärtig noch keinen hinreichenden Beweis der Existenz eines solchen festen reinen Achtel-Kohleneisens, wie Gurlt es annimmt, hat, und dass die Annahme betreffs der Umwandlung manganhaltigen Spiegeleisens in graues Eisen durch einfache Erhitzung zu einer bedeutend höheren Temperatur, als der Schmelzpunkt jenes ist, erst der Bestätigung bedarf. Der Verfasser giebt zu, dass das Misslingen seines dahin zielenden Versuches darin zu suchen sein mag, dass er das Spiegeleisen nicht eine hinreichend lange Zeit auf der hohen Temperatur hielt, um seine Umwandlung in graues Eisen zu bewirken, da nach Gurlt die Zersetzung des Viertel-Kohleneisens unvollständig sein kann, wenn die nöthige Temperatur nicht hinlänglich angedauert hat. Ob dies so sei, darüber kann der Verfasser nicht entscheiden; hält es indessen für unwahrscheinlich. Sollte sich Gurlt's Theorie bestätigen, so würde daraus zu folgen scheinen, dass der Kohlenstoff selbst im flüssigen Roheisen in den beiden allotropischen Zuständen, als amorpher und graphitischer, bestände; denn warum sollte sich sonst während des Erstarrens Graphit aus Spiegeleisen ausscheiden, welches einfach nur einem höheren Temperaturgrade ausgesetzt war, als bei dem sein Schmelzpunkt

[1]) L. u. K. Jahresb., 1859. S. 202. — [2]) L. u. K. Jahresb., 1858. S. 189.

liegt, dagegen sich keiner aussondern aus derselben Roheisenart, wenn es erstarrt, nachdem es nur zum Schmelzpunkt oder etwas darüber erhitzt worden war? Gurlt's Theorie hat sicherlich das Verdienst der Einfachheit für sich, da nach ihr der Unterschied in der Temperatur Alles erklärt; aber wenn Einfachheit einen Werth haben soll, so muss sie auf Wahrheit gegründet sein, und Letzteres kann mit Sicherheit der fraglichen Theorie nicht zuerkannt werden. Uebrigens hat diese Theorie auch nicht einmal das Verdienst grosser Originalität, da sie sich in den wesentlichsten Punkten an die lange vorher veröffentlichte Karsten'sche anschliesst.

Gurlt theilt in seinem Aufsatze über die Verbindungen des Kohlenstoffs und Eisens eine Reihe ausgewählter Analysen verschiedener Arten Roheisen mit und versucht deren rationelle Zusammensetzung darzustellen. Er eröffnet seine Liste mit einer Analyse von Karsten, welche aus Spatheisenstein erblasenes Spiegeleisen betrifft. Sie wird genau wie folgt gegeben [1]):

Kohlenstoff . .	5,112	Fe_4C	Fe	94,188	99,300	
Schwefel . . .	0,001		C	5,112		
Eisen	94,887	Fe_8S	Fe	0,014	0,015	
Kupfer. . . .	Spur		S	0,001		
	100,000			99,315		

In wie weit dies Citat richtig ist, mag der Leser selbst beurtheilen aus dem folgenden wörtlichen Abdruck aus Karsten's eigenem Werke [2])

Woher das Roheisen.	Kohle			Schwefel.	Phosphor.	Silicium.	Mangan.	Kupfer
	ungebundene.	gebundene.	Summe.					
*9. Von Saynerhütte.	††	5,1117	5,1117	0,001	†	†	†	†

Das Zeichen (†) bedeutet, dass der Körper nicht aufgesucht, und das Zeichen (††), dass er zwar aufgesucht, aber nicht gefunden worden ist. Das also ist dieselbe Analyse, welche Gurlt wiedergegeben hat, wie sie vorher mitgetheilt ist. Man sieht sofort, dass die 94,887 Proc. Eisen eine reine Annahme von Gurlt sind, und dass auf Mangan von Karsten nicht einmal geprüft worden war. Es bedarf keines weiteren Commentars. Gurlt führt ferner von ihm selbst angestellte Analysen schottischen Eisens zur Unterstützung seiner Ansichten auf. Er wandte Chlorsilber als Reagenz an und erhielt einen unlöslichen Rückstand, von dem er glaubte, dass er aus Silber, Graphit, Kohlenstoff und Kieselsäure bestände [3]). Das Gewicht desselben wurde bestimmt und dann ein Theil davon mit kaustischem

[1]) Chemical Gazette, 14, p. 255. — [2]) Eisenhüttenkunde, 1, p. 592. — [3]) Chemical Gazette, 14, S. 259.

Natron gekocht, welches „die Kieselsäure und den chemisch gebundenen Kohlenstoff" löste u. s. w., der letztere wurde aus der Differenz berechnet. Es würde nun schon die Lösung reinen Kohlenstoffs in irgend einem Zustande eine neue Thatsache für die Chemie sein; indessen wird auch gezeigt werden, dass das, was Gurlt für reinen Kohlenstoff ansah, kein reiner Kohlenstoff war, so dass in dieser Hinsicht also seine Analysen falsch sein müssen.

Es kann dem Leser nicht entgehen, wie ungenügend noch unsere Kenntniss von den Arten der Existenz des Kohlenstoffs im Eisen und ihren Ursachen ist.

Die Schlüsse, zu welchen Karsten und Andere gelangt sind bezüglich dieses so sehr interessanten und nicht weniger wichtigen Punktes scheinen im grösseren oder geringeren Grade dadurch falsch geworden zu sein, dass die Data, auf welche sie sich gründen, von Beobachtungen und Analysen abgeleitet sind, welche sich auf die im Handel vorkommenden Arten des gekohlten Eisens beziehen, während diese letzteren doch niemals aus Eisen und Kohlenstoff allein bestehen, sondern immer merkliche Mengen von anderen Stoffen, namentlich Schwefel, Phosphor und Silicium, enthalten. Dass die Gegenwart dieser Elemente, gleichgültig ob sie einzeln oder vereinigt auftreten, nicht ohne Einfluss ist, wird sogleich auseinandergesetzt werden. Nur wenn wir mit reinem Eisen und reinem Kohlenstoff operiren, können wir auf irrthumsfreie Resultate hoffen, aber auch nur diejenigen, welche nach dieser Richtung hin zu experimentiren versucht haben, können vollständig die Schwierigkeiten beurtheilen, welche zu überwinden sind, die indessen glücklicher Weise, wie man mit Recht annehmen muss, doch nicht unüberwindlich erscheinen. Es soll hierdurch besonders auch die Aufmerksamkeit derjenigen, welche nach Nutzen versprechenden Problemen der Hüttenkunde für wissenschaftliche Arbeiten suchen, auf die Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Eisen gelenkt werden.

Nach Karsten hängt von der Temperatur Alles ab. Es unterliegt auch keinem Zweifel, dass dieselbe eine wichtige Rolle spielt bezüglich der Art der Existenz des Kohlenstoffs im Eisen; aber es mag doch mit Recht in Frage gestellt werden, ob sie so ausschliesslich, wie Karsten annimmt, der Grund ist. Es soll nun, so kurz als möglich, eine Uebersicht über seine Deductionen hinsichtlich dieses Gegenstandes unter Beifügung von erläuternden Bemerkungen gegeben werden [1]).

Wenn man das weisse Roheisen nach dem Schmelzen höchst langsam erstarren lässt, so ändert es sich nur alsdann in graues Roheisen um, wenn die Schmelzhitze sehr viel grösser war, als das weisse Roheisen zum Flüssigwerden erfordert. Durch diese Verschiedenheit der Temperatur lässt es sich bei grosser Sorgfalt, die auf das höchst langsame Erstarren des geschmolzenen Eisens verwendet wird, bewirken, das erstarrte Pro-

[1]) Eisenhüttenkunde, 1. S. 577 u. f.

duct als weisses Roheisen, oder als halbirtes Roheisen, oder als graues Roheisen zu erhalten. Das sogenannte luckige Floss und der Stahl, welcher viel Kohle enthält, können, eben so wie das weisse Roheisen, in graues Roheisen umgeändert werden, wenn sie in einer äusserst heftigen Hitze im Thontiegel einige Zeit lang flüssig erhalten und dann mit der grössten Sorgfalt langsam zum Erstarren gebracht werden. War die Schmelzhitze nicht stark genug gewesen, so erhält man nur weiches graues Eisen, welches keine ungebundene Kohle (Graphit), sondern ein Polycarburet enthält, d. h. der Kohlenstoff ist nicht mit dem gesammten Eisen verbunden, sondern besteht in Form eines Carburets von unbekannter Zusammensetzung, welches eben Polycarburet genannt wird, vermischt mit verhältnissmässig reinem Eisen, oder besser, mit Eisen in welchem nur eine geringe Menge Kohlenstoff vorhanden ist. Dieses Polycarburet bildet sich aber auch schon durch das blosse Glühen und langsame Erkalten, obgleich in diesem Fall mehr Kohle, von der ganzen Masse des Eisens gebunden, also an der Bildung des Polycarburets keinen Antheil nehmend, zurückzubleiben scheint. Dies ist auch der Grund, weshalb der gehärtete Stahl um so weicher wird, je länger und je stärker man ihn erhitzt. Das weisse Roheisen mit den vollkommenen Spiegelflächen lässt sich durch das blosse Glühen und langsame Erkalten, bei gänzlichem Ausschluss der Luft, nicht in graues und weiches Eisen mit Polycarburet verwandeln, vermuthlich weil es ein neutrales Produkt ist, in welchem sich Eisen und Kohle im Zustande der gegenseitigen Bindung und Sättigung befinden. Dies Eisen muss nothwendig einer Schmelzhitze ausgesetzt gewesen sein, welche ungleich stärker war, als zum Flüssigwerden des Spiegelfloss-es nöthig ist, um es in graues Roheisen umzuändern.

Wenn umgekehrt der weiche Stahl, oder auch das geglühte Stabeisen, welches noch einen ansehnlichen Gehalt an Kohle besitzt, durch plötzliche Temperaturveränderung hart und weiss werden sollen, so muss, insofern das blosse Glühen dazu hinreichend ist, die Hitze um so grösser, folglich die Temperatur-Differenz bei dem plötzlichen Erkalten um so bedeutender sein, je geringer der Kohlegehalt des Eisens ist. Bei grösserem Kohlengehalt tritt die Umänderung schneller und vollkommener ein. Bei dem grauen Roheisen nimmt die im ungebundenen Zustande vorhandene Kohle an dieser Umänderung keinen Theil, und es wird daher von der Menge der gebundenen Kohle im grauen Roheisen abhängen, ob dasselbe bei dem plötzlichen Ablöschen nach dem Glühen bedeutend härter wird. Durch sehr lange fortgesetztes Glühen des grauen Roheisens in starker Hitze, welche jedoch die Schmelzhitze nicht erreichen darf, ändert sich das graue Roheisen mit Graphitgehalt wirklich mehr oder weniger vollständig in graues weiches Eisen um, welches bei dem plötzlichen Ablöschen beträchtlich härter und weisser wird, und welches bei dem langsamen Erkalten weich bleibt, aber nun sehr viel Polycarburet und wenig Graphit enthält; allein dies ist ein Erfolg eigenthümlicher Art, der bei schnellen Glühhitzen nicht eintreten kann. Der Graphit oder das

Kohlenmetall vertritt hier nämlich die Stelle der Kohle bei dem Cementiren des Stabeisens zu Stahl, weshalb das Stabeisen auch durch Cementiren mit grauem Roheisen in weichen Stahl verwandelt werden kann. Soll das graue Roheisen durch eine plötzliche Temperaturveränderung in weisses umgeändert werden, so muss es sich in geschmolzenem Zustande befinden und nicht bedeutend über dem Schmelzpunkt erhitzt sein. Jemehr Graphit es enthielt, desto schneller erfolgte alsdann die Umänderung durch plötzliches Erstarren. Graues Roheisen, welches nur wenig Graphit enthält, unterliegt dieser Veränderung nur sehr schwer. Der Grund dieses Verhaltens liegt darin, dass dieses graue Roheisen eine sehr starke Hitze zum Schmelzen erfordert, welche durch plötzliches Erstarren nicht so schnell und vollständig entzogen werden kann.

Die Theorie Karsten's ist sehr sinnreich; aber man darf nicht vergessen, dass sie auf der Annahme der Existenz eines Polycarburets gegründet ist, welches weder zu isoliren, noch darzustellen dem Erfinder selbst jemals gelang, und dessen Zusammensetzung er als zweifelhaft ansah. Dass Eisen und Kohlenstoff in der That chemische Verbindungen eingehen, dürfte wohl Niemand bezweifeln; und dann, wenn die Theorie der Verbindungen nach Aequivalenten überhaupt wahr ist, muss es wenigstens eine bestimmte derartige Verbindung geben, es mag aber auch deren mehrere geben, welche sich im Eisen auflösen können oder von diesem aufgelöst werden. Es ist wahr, dass der Schmelzpunkt des reinen Eisens, viel höher ist als der des in merklichem Grade gekohlten Metalls; aber doch liegt kein Grund vor, warum Metallen im Falle der Lösung ausnahmsweises Verhalten zugeschrieben werden sollte. So macht Quecksilber, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, sofort Silber, Gold oder Kupfer flüssig; und die Differenz zwischen den Schmelzpunkten des Quecksilbers und dieser Metalle ist verhältnissmässig weit grösser, als zwischen den Schmelzpunkten des gekohlten und des reinen Eisens. Geschmolzenes Blei löst gleichfalls leicht Silber, kurz man könnte viele ähnliche Beispiele aufführen. Indessen in allen diesen Fällen wirkt chemische Verwandtschaft ebensowohl als einfache Lösung. Zuerst bilden sich bestimmte chemische Verbindungen oder Legirungen und diese lösen sich im Ueberschuss des flüssigen Metalls, also z. B. des Quecksilbers oder des geschmolzenen Bleies. Man möchte vielleicht entgegensetzen, dass gekohltes Eisen keine Legirung ist, aber die Erscheinungen, welche bei Lösungen auftreten, sind ja zu allgemein gültig, als dass sie sich nicht über solche Gränzen erstrecken sollten.

Fassen wir noch einmal die wichtigsten Thatsachen und Meinungen bezüglich der Arten der Existenz des Kohlenstoffs im Eisen, die nunmehr erörtert worden sind, kurz zusammen, so erhalten wir folgende Resultate:

Kohlenstoff kann in geschmolzenem, reinem Roheisen in einem solchen Zustande existiren, dass er während des Erstarrens, unter gewöhnlichen Bedingungen, sich ganz oder beinahe ganz als Graphit ausscheidet, welcher in der festgewordenen Metallmasse zerstreut liegt. Der Be-

weis hierfür wird durch die chemische Analyse geliefert und wird noch genauer weiter unten geprüft werden. Unter der Einwirkung von Säuren löst sich das Eisen und graphitischer Kohlenstoff wird, zuweilen in Plättchen von beträchtlicher Grösse, als unlöslicher Rückstand erhalten. Aber man kann die Frage aufwerfen, ob — wenn man zugiebt, dass Kohlenstoff sich thatsächlich mit Eisen zu einer chemischen Verbindung vereinige und in diesem Zustande seinen allotropischen Charakter bewahre — die Thatsache, dass Graphit unter der lösenden Einwirkung der Säuren zurückgelassen wird, ein hinreichender Beweis ist, dass dieser Kohlenstoff nicht im festen Metall, wenigstens in gewissem Grade, mit dem Eisen chemisch verbunden gewesen war. Mit Rücksicht auf entschieden ausgebildete Graphitblättchen, welche sich trennen lassen, mag zu diesem Zweifel kein vernünftiger Grund vorliegen, obschon, nach des Verfassers eigener Erfahrung, selbst diese noch Eisen in einer oder der anderen Form zurückhalten, welches sich nur mit grosser Schwierigkeit daraus vollständig ausziehen lässt. Aber nicht immer wird der Graphit in ausgebildeten Blättchen erhalten. Ja noch mehr: wenn man den Bruch eines sehr stark graphitischen Eisens sorgfältig in Augenschein nimmt, so bietet zuweilen jeder Theil mehr oder weniger einen charakteristischen graphitischen Glanz dar, und dennoch lässt sich keine Spur von Graphit mit der Spitze eines Federmessers lostrennen.

In geschmolzenem graphitischen Eisen muss der Kohlenstoff entweder ganz in chemischer Verbindung, oder ganz in Lösung, oder theilweise in chemischer Verbindung und theilweise in Lösung existiren.

Eine hohe Temperatur erscheint als Nothwendigkeit für die Darstellung des graphitischen Eisens.

Langsames Erstarren nach dem Schmelzen ist die Bedingung, welche die Ausscheidung von Graphit in Blättchen oder Plättchen begünstigt.

Nimmt man, um darauf seinen Beweis zu stützen, die Hypothese an, dass der Kohlenstoff im geschmolzenen grauen Roheisen in dem allotropischen Zustande des Graphits existire, und giebt man zu, dass solches Eisen durch plötzliche Abkühlung in weisses Eisen umgewandelt werden kann — was indessen niemals durch Experimente für reines graues Eisen, d. h. eine Verbindung von reinem Eisen und reinem Kohlenstoff, nachgewiesen sein dürfte —, so würde dieses weisse Eisen eine besondere Varietät bilden.

Kohlenstoff kann in solchem Zustande im geschmolzenen Roheisen oder Stahl bestehen, dass nach einer schnell bewirkten Erstarrung kein Graphit in der Metallmasse, welche dann die charakteristischen Eigenschaften des sogenannten weissen Eisens besitzt, bei Lösung in Säuren entdeckt werden kann. Diese Eisenart wird, wie man allgemein behauptet, nur bei einer Temperatur erzeugt, welche als niedrig zu bezeichnen ist im Vergleich mit derjenigen, bei welcher graues oder graphitisches Eisen gebildet wird. Aber auch die auf diese Roheisen-Varietät bezüglichen Beobachtungen und Analysen sind in sofern nicht als entscheidend zu

betrachten, als sie nicht mit einem Metall angestellt worden sind, welches aus reinem Eisen und reinem Kohlenstoff besteht. Nimmt man indessen auch an, dass sie entscheidend seien, wie dies ja vielleicht später nachgewiesen werden kann, so würde nur daraus hervorgehen, dass der gesammte Kohlenstoff in dem erstarrten Metalle sich entweder im Zustande mechanischer Vertheilung befindet, oder im Zustande chemischer Verbindung, oder nur, wie Karsten annimmt, in chemischer Verbindung mit einem Theil des Eisens, mit dem sie ein bestimmtes Carburet von unbekannter Zusammensetzung (Polycarburet) bilden, während das übrige Eisen nur einen sehr geringen Gehalt an Kohlenstoff oder gar keinen besitzt.

Langsames Erstarren nach der Schmelzung bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ist nach demselben Beobachter die Bedingung, welche die Bildung und Trennung dieses muthmasslichen Polycarburets begünstigt, gerade wie dieselbe Bedingung des Erstarrens nach einer Schmelzung bei sehr hoher Temperatur die Ausscheidung von Graphit aus grauem Eisen begünstigt.

Das angenommene Polycarburet, welches sich im festen Eisen befindet, kann durch Rothgluth, d. h. eine Temperatur, welche weit unter dem Schmelzpunkt irgend einer Art Roheisen liegt, zerstört werden; oder in anderen Worten, das Eisen im freien Zustande kann sich unter dieser Bedingung mit dem Polycarburet verbinden und so eine homogene metallische Masse bilden, vorausgesetzt dass das Metall nachher plötzlich abgekühlt werde. Das Polycarburet kann umgekehrt hergestellt werden, wenn diese Masse wieder zur Rothgluth erhitzt und dann langsam abgekühlt wird.

Der Kohlenstoff in dieser Varietät des Eisens kann sich, so wird angenommen, in dem allotropischen Zustande des amorphen Kohlenstoffs befinden und kann durch eine sehr hohe Temperatur in graphitischen Kohlenstoff umgewandelt werden. Wir sagen absichtlich, dies werde angenommen, denn bei dem gegenwärtigen Standpunkte unserer Wissenschaft darf man von Gewissheit noch nicht sprechen.

Vorausgesetzt, der Kohlenstoff existire im geschmolzenen grauen Eisen im allotropischen Zustande des Graphits, so ist es unbekannt, ob er unter irgend welchen Umständen in den Zustand des amorphen Kohlenstoffs zurückgeführt werden könne.

Die folgenden Beobachtungen Karsten's bezüglich des vorliegenden Gegenstandes verdienen wohl die Aufmerksamkeit praktischer Hüttenleute [1]).

Wenn graues Roheisen, weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, in eine Form ausgegossen wird, welche aus einer die Wärme nur wenig leitenden Masse besteht, so gibt sich für das Auge keine grosse Verschiedenartigkeit auf der Bruchfläche des erkalteten Eisens zu erkennen. — Karsten überzeugte sich indessen, dass das Roheisen in der Mitte des Gussstücks immer weniger Kohle enthält als zunächst an den äusseren Flächen.

[1]) Eisenhüttenkunde, I. S. 581.

Das Roheisen aus der Mitte enthält dabei immer mehr Graphit, als das Roheisen von den Aussenflächen und beide Roheisenarten unterscheiden sich wesentlich dadurch, dass die Polycarburete eine verschiedenartige Zusammensetzung haben. Das Roheisen von den Rändern enthält ausser dem Graphit Polycarburete, welche dem weissen Roheisen und dem harten Stahl eigenthümlich sind, wogegen die Polycarburete des Roheisens aus dem inneren Kern weit reicher an Kohle sind und mit denjenigen übereinstimmen, welche in dem geglühten weissen Roheisen und in dem weich gemachten Stahl angetroffen werden. Dass das Roheisen im flüssigen Zustande eine gleichartige chemische Verbindung war, wird man schwerlich läugnen können. Die Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Polycarburete aus der inneren und der äusseren Masse des Eisens wird erklärlich durch die länger fortgesetzte Einwirkung der erhöhten Temperatur auf den inneren Eisenkern, aber auch diese Verschiedenheit zeigt das Streben der Kohle, sich vom Eisen zu trennen, welches nur in einer hohen Temperatur und in einem noch flüssigen Zustande der Masse vollständig erreicht werden kann. — Dies Verhalten des Roheisens bei dem Erstarren giebt einen Aufschluss über den abweichenden Kohlengehalt, den man durch die Analyse eines und desselben Stückes Roheisen, bei Befolgung desselben Verfahrens, unter Beobachtung derselben Vorsichtsmassregeln und unter möglichst gleichen Umständen auffindet, obgleich die Unvollkommenheit der Methoden daran auch ihren Antheil haben mag.

Zugleich ergiebt sich aber auch aus diesem Verhalten des Roheisens als eine nothwendige Folgerung, dass sich selbst bei der grössten Vorsicht kein Gussstück aus Roheisen darstellen lässt, welches in allen Theilen eine gleichartige Zusammensetzung hätte, und dass die Festigkeit einer Roheisenart aus Probestäben nur sehr unvollständig beurtheilt werden kann. Selbst bei Hartguss wird das weisse Eisen an der Oberfläche mehr Kohlenstoff als der innere graue Kern enthalten. Bei dem langsamen Erstarren können die äussersten Schichten oft 1,75 Procent Kohle mehr enthalten als die Schichten in der Mitte der Roheisenmasse.

Graues Roheisen, welches vor dem Umschmelzen ein specifisches Gewicht von 7,1839 und einen Kohlengehalt von 4,0281 besass, worunter 3,2469 im Zustande des Graphits und 0,7812 als gebundene Kohle, ward nach erfolgtem Umschmelzen im Flammofen in eine dicke gegossene eiserne Form geleitet. Nach dem Erkalten wurden von dem stahlharten, etwa 1 Zoll starken, weissen äuseren Ringe, so wie von dem weichen grauen Roheisen aus der Mitte des Gussstücks Proben genommen. Das äussere weisse Roheisen hatte ein specifisches Gewicht von 7,5467 und es ermittelte sich der Kohlengehalt, welcher durchaus nur in gebundener Kohle bestand, zu 5,0929 Procent. Das graue weiche Roheisen aus dem Innern hatte ein specifisches Gewicht von 7,1753 und einen Kohlengehalt von 3,8047 Proc., wovon 3,1941 aus ungebundener und 0,6106 aus gebundener Kohle bestanden.

Einwirkung von Silicium auf kohlenstoffhaltiges Eisen. Dies ist ein Gegenstand von beträchtlichem praktischen Interesse. Aus den engen chemischen Beziehungen zwischen den beiden Elementen Silicium und Kohlenstoff, kann man mit Recht *a priori* annehmen, dass sie sich wenigstens in gewissem Grade gegenseitig ersetzen. Die Bedingung, unter welcher Kieselsäure durch Eisen bei Gegenwart von Kohlenstoff reducirt wird, ist hohe Temperatur oder genau dieselbe, welche zur Bildung von graphitischem Eisen wesentlich ist. Demgemäss findet sich auch gerade in der letzteren Varietät des Roheisens im Allgemeinen die grösste Menge Silicium. Es giebt Fälle, wie dies bereits gezeigt worden ist, in welchen sich Silicium im Roheisen in ungewöhnlich grossen Mengen findet, die zuweilen 6 Proc. überschreiten; aber diese Fälle sind immerhin grosse Ausnahmen. Roheisen mit 4 Proc. oder sogar 6 Proc. Silicium gleicht noch immer grauem Eisen im Bruche. Es ist längst beobachtet worden, und zwar zuerst von Sefström, dass der Kohlenstoff in grauem Eisen mit viel Silicium, z. B. 2 bis 3 Proc., sich ganz oder fast ganz im graphitischen Zustande befindet. Es werden zahlreiche Analysen mitgetheilt werden, welche diesen Punkt über allen Zweifel erheben. Aber hieraus ergiebt sich noch nicht, dass das Silicium den Kohlenstoff ersetzt hat; denn es kann sich ja, wie dies oben erläutert ist, der Kohlenstoff beim Erstarren eines charakteristischen grauen Roheisens vollständig oder fast vollständig als Graphit aussondern.

Eine der ersten Fragen, welche sich augenscheinlich in Verbindung mit diesem Gegenstande darbietet ist die: Scheidet sich Silicium, wie Graphit, während des Erstarrens von siliciumhaltigem grauem Eisen aus? Sowohl des verstorbenen Henry, als des Verfassers eigene Beobachtungen sprechen entschieden für die Bejahung dieser Frage.

[Anm. des Bearb. R. Richter in Leoben fand[1]), dass Roheisen von dem Hüttenwerke Gradaz in Krain beim Behandeln mit Säuren sowohl, als nach dem Glühen in Sauerstoffgas metallglänzende, silberweisse Blättchen zurückliess, welche beim Glühen mit Salpeter und Soda vollständig verschwanden. Die geglühte Masse löste sich fast vollständig in Wasser und aus der Lösung liess sich in gewöhnlicher Weise durch Eindampfen mit Salzsäure Kieselsäure abscheiden, woraus sich nach Richter's Ansicht ergiebt, dass die Blättchen kyrstallisirtes Silicium waren. Da indessen nach Dr. Hahn[2]) sich $FeSi_2$ mit etwa 50 Proc. Silicium in keiner Säure, selbst nicht in Flusssäure löst, wohl aber durch kohlensaures Natron leicht aufgeschlossen werden kann, so könnte der erwähnte krystallisirte Rückstand, in welchem ein wenn auch geringer Eisengehalt gefunden wurde, vielleicht eine ähnliche Verbindung gewesen sein.]

Einwirkung von Schwefel auf kohlenstoffenthaltiges Eisen. Nach Karsten berechtigen Schmelzversuche im Kleinen, d. h.

[1]) Berg u. Hütt. Zeit. 1862. S. 320. [2]) Kerl, Handbuch. III, 38.

in Tiegeln, zu dem Schluss, dass der Schwefel die Kohle (aber nicht umgekehrt die Kohle den Schwefel) aus dem Eisen abzuscheiden vermag. Schmilzt man Eisen, welches den Maximalgehalt an Kohlenstoff hat, z. B. Spiegeleisen, mit Schwefel in einem verschlossenen Thontiegel, so findet man die Kohle als einen russartigen Körper, ohne Glanz, auf der unteren Fläche des Schwefeleisens. Diese Kohle hat alle Eigenschaften des Graphits und ist ebenso schwer verbrennlich, verflüchtigt sich unter der Muffel auch ohne Rückstand, aber es fehlt ihr der Glanz. Wird geschmolzenes Roheisen, welches nicht das Maximum des Kohlenstoffgehalts besitzt, z. B. graues Roheisen, über Schwefel gegossen, der zur vollständigen Umänderung des Eisens in Schwefeleisen nicht hinreicht, so steigt das Schwefeleisen, wegen seines geringeren specifischen Gewichts, in die Höhe und kann durch Abgiessen von dem darunter befindlichen flüssigen Eisen getrennt werden. Dies Eisen hat nach dem Erkalten das Ansehen des Roheisens mit Spiegelflächen. So ergab sich durch die Analyse der Kohlengehalt des zum Versuch angewendeten grauen Roheisens zu 3,9372 Proc., worunter nur 0,6253 gebundene Kohle und 3,3119 Graphit. Der Schwefelgehalt des Roheisens betrug 0,0286 Proc. Dagegen fand sich in dem Spiegeleisen, welches in dem Gefäss zurückgeblieben war, ein Kohlengehalt von 5,4878 Proc. chemisch gebundener Kohle und ein Schwefelgehalt von 0,4464 Proc. Aus diesem Versuch scheint also hervorzugehen, dass das Eisen, bei der Umänderung in Schwefeleisen, durch einen Zusatz von Schwefel, die sich absondernde Kohle so lange aufnimmt, bis es sich mit dem Maximum des Kohlegehaltes verbunden hat, und dass die Aussonderung der Kohle in Substanz wirklich dann eintritt, wenn das Maximum des Kohlegehaltes für das noch nicht in Schwefeleisen umgewandelte Roheisen erreicht ist. [1])

Bei diesem Experiment Karsten's ist ein Punkt sehr merkwürdig und verdient besondere Aufmerksamkeit, nämlich der verhältnissmässig sehr bedeutende Gehalt des Eisens an chemisch gebundenem Kohlenstoff nach der Behandlung mit Schwefel. Diese Thatsache kann nicht, wie es scheint, durch die Annahme einer schnellen Abkühlung erklärt werden, wenigstens ist in dieser Beziehung Nichts festgestellt. Die Frage, welche sich natürlich aufwirft, ist die: Hat Schwefel in gewissen Verhältnissen die Kraft, den Kohlenstoff zu zwingen, im chemisch gebundenen Zustande bei dem Erstarren des geschmolzenen Eisens zu bleiben?

Janoyer [2]) hat einen Aufsatz über die directe Einwirkung des Schwefels auf Roheisen veröffentlicht, in welchem er angiebt, dass vor ihm Niemand in irgend einem metallurgischen Werke Etwas über die „Art der Einwirkung des Schwefels" in Fällen, wie die sind, welche er untersuchte, veröffentlicht hätte. Diese Behauptung bezeugt eine vollständige Unkenntniss

---

[1]) Eisenhüttenkunde Bd. I. S. 427. [2]) Recherches sur l'influence du Soufre sur la nature des Fontes. Par M. Janoyer. Ann. des Mines, 4. s. 20, pp. 359 — 378. 1851.

des Autors mit den Arbeiten seines Vorgängers Karsten und eine auffallende Vergesslichkeit (?) der Herausgeber der genannten Annalen. Janoyer schmolz graues Eisen mit geringen Mengen Eisenkies und war damit zufrieden, als er fand, dass sich ein Verlust an Kohlenstoff zeigte, welcher der Bildung und Verflüchtigung von Schwefelkohlenstoff zuzuschreiben sei. Das graue Eisen, mit welchem er operirte, enthielt 0,09 Proc. Schwefel. Bei einem Experimente wurde dies Eisen mit 2 Proc., bei einem anderen mit 1 Proc. Eisenkies geschmolzen. Der Tiegel wurde aufgedeckt, sobald die Schmelzung eingetreten war. Man fand die geschmolzene Masse sehr flüssig, und glänzende Kügelchen, von intensiverem Weiss als die Hauptmasse, zeigten sich zwischen den Wänden des Tiegels und dem Metallkönige, verschwanden aber in Berührung mit der Luft, indem sie an diesem Punkte eine sehr deutliche Erniedrigung der Temperatur verursachten. Nachdem diese Erscheinung aufgehört hatte, wurde das Metall im Tiegel sehr langsam abgekühlt, um sicher zu gehen, dass das Weisswerden desselben nicht das Resultat zu schneller Abkühlung sei. Trotz dieser Vorsicht zersprang das Roheisen, welches bis dahin ruhig und glatt an der Oberfläche geblieben war, nach allen Richtungen mit lautem Geräusch und bedeckte sich mit einer runzeligen Oberfläche, welche sich theilweise von dem Metall trennte und in allen Beziehungen die Charaktere eines körnigen Roheisens zeigte, wie solches aus einer unvollständigen Kohlung im Hohofen bei schlechtem Gange erfolgt. Auf dem Bruche war das Metall bei beiden Experimenten weiss und zwar um so weisser, je mehr Schwefelkies angewendet worden war; es war ausserordentlich hart und wurde nicht von einer Gussstahl-Feile angegriffen. Das Product des ersten Experiments enthielt 0,87 Proc. Schwefel, was einem Verlust von 0,28 Proc. entspricht, das Product des zweiten 0,46 Proc. Schwefel, was einem Verlust von 0,16 Proc. entspricht. Es wird hierbei einer Ausscheidung pulverförmigen Kohlenstoffs keine Erwähnung gethan, und der Werth der Experimente ist sicherlich dadurch sehr verringert worden, dass man die Tiegel unbedeckt gelassen und so den geschmolzenen Inhalt der Einwirkung der Luft ausgesetzt hatte.

Janoyer wiederholte dann die Experimente von Berthier, welche darthun, dass kein Verlust von Schwefel stattfindet, wenn reine Eisenfeilspähne mit Eisenkies geschmolzen werden. „Um, sagt Janoyer, geringe Oxydation durch die Luft, die in den Tiegel eindringen könnte, zu verhüten, bedeckte ich ihn mit einem Stück Koks. Wenn die ganze Masse zu weisser Schweissgluth erhitzt war, so öffnete ich den Tiegel, um zu sehen, ob in diesem Falle, wie bei der Schmelzung von Roheisen mit 3 Proc. Eisenkies, sich glänzende Kügelchen zeigten. Ich sah keine solche; die Masse blieb ruhig; als sie erkaltet war, zeigte sie die Form eines compacten, sehr gut geschweissten (*très bien soudé*) Königs; auf dem Bruche bemerkte man hier und da Schwefeleisen von ziemlich dunkel-braungelber Farbe.“ In diesem Experiment liegt eine schlimme Fehlerquelle, deren Ursache die Berührung der Masse mit dem Koksstück ist. Dieser erste

Versuch genügte, um Janoyer von der Bildung des Schwefelkohlenstoffs zu überzeugen, wenn graues Eisen in Contakt mit Eisenkies geschmolzen wird, „weil, wie er meint, nur in diesem Falle sich die glänzenden Kügelchen zeigten". Zwar ist die Bildung von Schwefelkohlenstoff unter den angegebenen Bedingungen sehr wahrscheinlich, aber sie ist durchaus nicht bewiesen, wie dies der leicht zufriedene Janoyer annimmt.

Noch andere Experimente wurden von Janoyer angestellt, um zu beweisen, dass weisses Eisen gebildet wird, wenn Eisenerze, z. B. Braun-eisenstein, gemischt mit Schwefelkies, Kalk und Kohle, in Tiegeln reducirt werden, und dass das Weisssein des Eisens durch die Gegenwart von Schwefel in dem Metall veranlasst wird. Indessen Jedermann, der mit Eisenproben auf trocknem Wege Bescheid weiss, kennt diese Thatsache sehr wohl. Janoyer fand, dass er im Hohofen in der Praxis aus Erzen von merklichem Schwefelkiesgehalt dann kein gutes graues Eisen erzielen konnte, wenn er die Menge des Zuschlagkalkes erhöhte bis zu dem überhaupt anwendbaren Maximum, welches, wie ihn eigene Versuche lehrten, erreicht war, wenn die Schlacke 54 Proc. Kalk enthielt, während sich ihr Gehalt an Thonerde auf 10 Proc. und an Kieselsäure auf 36 Proc. stellte. Der Schwefel im Roheisen verminderte sich, wie er fand, im Verhältniss zu der Menge des aufgegebenen Kalkes unter sonst gleichen Bedingungen; indessen war es unmöglich, die zur vollständigen Entschwefelung des Eisens nöthige Menge Kalk zuzuschlagen und dabei doch eine flüssige Schlacke zu erzeugen.

Janoyer schreibt die Bildung des weissen Eisens, im Falle Schwefel vorhanden ist, zum Theil der Temperaturerniedrigung des Ofens zu, die nach ihm eintreten soll in Folge der Bildung und Verflüchtigung von Schwefelkohlenstoff, wodurch „eine sehr grosse Menge Hitze latent werde". Da wir indessen eine angemessene *vera causa* in der Gegenwart des Schwefels im Roheisen finden, so können wir uns damit wohl zufrieden geben, auch ohne die Theorie von der latenten Wärme. Janoyer kommt etwas in's Gedränge, um für die Thatsache, dass sich in den aus dem Hohofen entweichenden Gichtgasen kein Schwefelkohlenstoff befinde, eine Erklärung zu geben; aber auch diese Schwierigkeit schwindet, wenn er überlegt, dass Schwefelkohlenstoff nicht bei hohen Temperaturgraden im Contact mit Eisenoxyd existiren könne; folglich sein im Ofen aufsteigender Dampf durch das Eisenoxyd des Erzes zersetzt werde, wobei sich Schwefeleisen und Kohlenoxyd bilde, thatsächlich also der Schwefel wieder in's Eisen zurückgehe. Man mag das eine geniale Auffassung nennen, wahrscheinlich ist sie kaum. Doch es ist Zeit, sich von Theorien zu Thatsachen zu wenden.

Die folgenden Experimente über die Einwirkung von Schwefel auf graues Eisen sind in des Verfassers Laboratorium von Smith angestellt worden:

1. 3050 Grains grauen Roheisens wurden in einem Thontiegel unter einer Glasdecke mit 95 Grains Schwefeleisen, welches 29,9 Proc. Schwefel

enthielt, geschmolzen. Das Eisen war mit schwarzer glasiger Schlacke bedeckt, und zwischen beiden Substanzen befand sich eine sehr kleine Menge einer russähnlichen Materie. Der Bruch des Metalls war uneben, äusserst feinkörnig und dunkelgrau. Nimmt man keinen Verlust von Schwefel an, so hätte das Metall 0,9 Proc. enthalten.

2. Das Experiment wurde mit 8800 Grains desselben grauen Eisens und 870 Grains derselben Art Schwefeleisen wiederholt. Der Tiegel, welcher bedeckt und verschmiert war, wurde $1^1/_2$ Stunden lang auf Weissgluth erhalten. Zwischen der Glasdecke, welche den Metallkönig bedeckte, und dem letzteren selbst fand man eine beträchtliche Menge einer mehr oder weniger pulverförmigen und lose angehäuften schwarzen Masse, welche sehr an Farbe, Glanz und Form dem Graphit glich. Der Tiegel war vollständig geschlossen geblieben und nirgends zeigte sich ein Riss, weder in den Wandungen, noch in dem Deckel, so dass Nichts hatte hineinfallen können. Das Metall hatte das Aussehen von weissem Eisen, war spröde und ausserordentlich hart. Das Innere des Königs war zum Theil hohl, und um die Höhlung standen deutliche skelettartige Krystalle. Der Bruch war uneben und von etwas blättriger Structur. Das Metall enthielt 0,78 Proc. Schwefel; hätte kein Verlust stattgefunden, so hätte es 2,68 Proc. enthalten müssen.

3. Etwas von dem weissen Eisen, welches aus dem zweiten Experiment hervorging, wurde grob gepulvert und mit einem grossen Ueberschuss an gewöhnlichem Holzkohlenpulver gemengt, dann in einem Graphittiegel $1^1/_2$ Stunden lang einer Temperatur ausgesetzt, welche genügte, um Schmiedeeisen zu schmelzen. Nach der Abkühlung wurde die überschüssige Holzkohle von den Metallkügelchen durch Waschen mit Wasser getrennt. Auf dem Bruch erschien das Metall so, als wenn es aus kleinen abgerundeten Partikelchen grauen Eisens bestände, die in ein Netzwerk von weissem Eisen eingeschlossen waren. Der Bruch glich vollständig einer Probe von Roheisen, welches der Verfasser von C. Ekman aus Finspong erhalten hatte, und von dem bekannt ist, dass es Schwefel enthält, obwohl es im Übrigen als sehr brauchbar für gewisse artilleristische Zwecke (schweres Geschütz) gehalten wird. Der grössere Theil des erhaltenen Metalls wurde wieder unter Holzkohle zu einem Könige zusammengeschmolzen. Der Bruch desselben war ganz ähnlich dem vorher beschriebenen, bis auf den oberen Theil, in welchem er zahlreiche helle und graphitähnliche Schuppen enthielt, während das weisse Netzwerk in geringerer Ausdehnung auftrat, d. h. mit anderen Worten, die Menge des weissen Eisens im Verhältniss zum grauen sich durch das Umschmelzen verringert hatte. Das Product dieser zweiten Schmelzung enthielt 0,34 Proc. Schwefel. Zwei Bestimmungen wurden angestellt, von denen eine 0,33 Proc. und die andere 0,35 Proc. gab.

4. 10,600 Grains einer anderen Art grauen Roheisens wurden ungefähr eine Stunde lang in einem Thontiegel unter einer Spiegelglasdecke mit 327 Grains des zu den vorigen Experimenten gebrauchten Schwefel-

eisens geschmolzen. Eine beträchtliche Menge graphitähnlicher Materie fand sich zwischen der Lage schwarzen Glases, welche das Metall bedeckte, und der Oberfläche des letzteren. Das Metall enthielt 0,091 Proc. Schwefel. Zwei Bestimmungen, von verschiedenen Personen angestellt, ergaben beziehungsweise 0,094 und 0,088 Proc. Nimmt man an, dass kein Verlust an Schwefel stattgefunden hätte, so würde das Metall 0,903 Proc. enthalten haben. Es ergiebt sich mithin ein Verlust von 0,815 Proc. Schwefel. Es muss noch bemerkt werden, dass das Metall durch Feilen zur Analyse vorgerichtet wurde, da es sich nicht pulvern liess.

Die graphitähnliche Masse wurde mit wässeriger Fluorwasserstoffsäure digerirt, wobei sich eine grosse Menge Schwefelwasserstoffgas entwickelte, ebenso Wasserstoffgas von besonderem Geruche, welcher noch wahrgenommen werden konnte, nachdem der Schwefelwasserstoffgeruch schon längst aufgehört hatte. Der Rückstand wurde darauf mit einer Mischung von Chlorwasserstoff- und Fluorwasserstoffsäure behandelt, gut ausgewaschen und mit einer Lösung kaustischen Natrons gekocht. Zu der erhaltenen Lösung wurde Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss hinzugefügt, wobei sie aufbrauste und grade so gelblich-weiss wurde, wie bei einer Schwefelfällung. Theile einer schlackenähnlichen Masse, welche sich in den angewendeten Säuren nicht gelöst hatten, wurden fein gepulvert und nochmals mit derselben Säuremischung behandelt. Es wurde eine grosse Menge Eisen ausgezogen, und die graphitähnliche Masse, welche ungelöst zurückblieb, wurde zu der gefügt, die zuerst erhalten war. Sie war sehr voluminös und wog getrocknet 14,0 Grains. Indessen war sie noch nicht rein; denn 3,479 Grains davon in einer Muffel auf Platin erhitzt, gaben nicht weniger als 1,03 Grains eines braunen Rückstandes. Dieser letztere wurde mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, zur Trockne verdampft, abermals mit Chlorwasserstoffsäure digerirt und filtrirt. Der Rückstand wog 0,182 Grains. Er wurde nun mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, welche nur sehr wenig davon auflöste, und dann mit kohlensaurem Natron geschmolzen. Die Masse wurde in üblicher Weise mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Das Filtrat enthielt Eisen mit Spuren von Thonerde, welches, als Oxyd gewogen, 0,819 Grains betrug. Es ergiebt sich hieraus, dass der bei der Einäscherung der graphitähnlichen Substanz gebliebene Rückstand im Wesentlichen aus Eisenoxyd bestand.

5. 1540 Grains grauen Roheisens (etwa Nr. 2 bezüglich der Grauheit) wurden in einem Thontiegel unter einem Holzkohlenpfropfen mit 90 Grains desselben Schwefeleisens, wie es zu den vorhergehenden Experimenten angewendet worden war, geschmolzen. Graphitähnliche Substanz sammelte sich am oberen Theile des Metallkönigs, welcher durch und durch weiss war und sich pulvern liess. Das Metall enthielt 1,13 Proc. Schwefel; wäre kein Verlust eingetreten, so hätte es 1,65 Proc. enthalten müssen.

6. Graues Roheisen wurde in einem Thontiegel unter einer Glasdecke bei der höchsten im Windofen zu erreichenden Temperatur ge-

schmolzen, während im Uebrigen dieselben Bedingungen, wie bei den vorhergehenden Experimenten vorhanden waren. Der Bruch war dunkelgrau und ohne jedes Anzeichen von weissem Eisen.

Für die folgenden Experimente, welche in des Verfassers Laboratorium von W. Weston angestellt worden sind, wurde das Gusseisen absichtlich erst hergestellt, indem man dünnes Eisenblech in chemisch reine Holzkohle bettete und zu einer sehr hohen Temperatur erhitzte. Das Metall war stark graphitisch und enthielt 4,5 Proc. Kohlenstoff. Auch hier wurde als Schwefelquelle dasselbe Schwefeleisen benutzt, welches für die vorhergehenden Experimente angewendet worden war. Der Gesammtgehalt an Kohlenstoff wurde durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd in einem Sauerstoffgasstrom bestimmt, wie dies bei organischen Elementaranalysen üblich ist.

7. Hinzugefügter Schwefel = 4,378 Proc. 376 Grains des Gusseisens wurden mit 64,5 Grains Schwefeleisen geschmolzen. Das Product war weisses Eisen, ohne Graphitausscheidung. Das Metall enthielt 2,12 Proc. Schwefel; hätte kein Verlust stattgefunden, so hätte es 4,378 Proc. enthalten müssen. Der Gesammtgehalt an Kohlenstoff belief sich auf 3,17 Proc.

8. Zugefügter Schwefel = 2,235 Proc. 359 Grains des Gusseisens wurden ungefähr eine halbe Stunde lang mit 29 Grains des Schwefeleisens geschmolzen. Der König bestand aus sehr krystallinischem weissen Eisen und hatte Graphit ausgeschieden. Der Verlust betrug 3,4 Grains. Das Metall enthielt 1,68 Proc. Schwefel; hätte kein Verlust stattgefunden, so würde es 2,235 Proc. enthalten haben. Der Gesammtgehalt an Kohlenstoff betrug 3,9 Proc. und davon waren 1,44 graphitischer Kohlenstoff, wie sich durch eine Analyse mit Chlorwasserstoff-, Fluorwasserstoffsäure u. s. w. ergab. Folglich betrug der chemisch gebundene Kohlenstoff 2,46 Proc.

9. Zugefügter Schwefel = 1,243 Proc. 415 Grains des Gusseisens wurden mit 18 Grains des Schwefeleisens geschmolzen. Das Product war weisses Eisen mit Graphitausscheidungen. Der Verlust betrug 1 Grain. Das Metall enthielt 1,313 Proc. Schwefel; es hätte 1,243 Proc. enthalten sollen, woraus sich ein geringer Ueberschuss ergiebt, der jedenfalls irgend einem Fehler in der Analyse zuzuschreiben ist. Der Gesammtgehalt an Kohlenstoff betrug 3,6 Proc.

10. Zugefügter Schwefel = 0,696 Proc. 302 Grains des Gusseisens wurden mit 7,2 Grains des Schwefeleisens geschmolzen. Etwas Graphit schied sich aus; indessen war das Metall nicht weiss, sondern grau mit einem Netzwerk weissen Eisens, gerade wie dies schon einmal S. 172 für das Product des dritten Versuches beschrieben ist. Es enthielt 0,72 Proc. Schwefel; hätte aber, falls kein Verlust stattgefunden, 0,696 Proc. enthalten müssen. Der Kohlenstoffgehalt wurde nicht bestimmt.

Zur Erleichterung der Uebersicht sind die von Weston erhaltenen Resultate im Folgenden tabellarisch zusammengestellt:

Nummer	Gehalt an Kohlenstoff und Schwefel in Procenten						Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Schwefel im Verflüchtigungsproducte (oder Verluste).			Beschaffenheit des erzeugten Eisens.
	vor dem Versuche.		nach dem Versuche.		Verlust beim Versuche.					
	Kohlenstoff	Schwefel	Kohlenstoff	Schwefel	Kohlenstoff	Schwefel	Kohlenstoff	Schwefel	Formel	
7	3,841	4,378	3,170	2,120	0,670	2,258	6:20,22 od.		$C_4 : S_5$	Weiss, kein Graphit.
8	4,164	2,235	3,900[1])	1,680	0,264	0,555	6:12,61 od		$C_4 : S_3$	dgl., Graphitausscheidung
9	4,313	1,243	3,600	1,313(?)	0,713					dgl., dgl.
10	4,395	0,696	nicht bestimmt	0,720	nicht bestimmt					Halbirt, dgl.

Im Product von Nr. 8 ist das Verhältniss von 2,46 Proc. chemisch gebundenen Kohlenstoffs zu 1,68 Proc. Schwefel wie 6 : 4, d. h. wie $C_4 : S$; und das Verhältniss von 1,44 Proc. Graphit zu 1,68 Proc. Schwefel wie 6 : 7, d. h. ungefähr wie $C_5 : S_2$. Kurz, diese Experimente deuten nicht auf die Bildung und Verflüchtigung von Schwefelkohlenstoff (CS_2); indessen soll durchaus nicht aus dieser kleinen Anzahl von Resultaten ein entscheidender Beweis abgeleitet werden. Dass übrigens ein Verlust an Schwefel in Folge der Einwirkung des Kohlenstoffs entstehe, weisen diese Experimente, deren Richtigkeit nicht zu bezweifeln ist, nach. Freilich behauptete Karsten das Gegentheil, denn er schreibt [2]): „Nach meinen wiederholten Versuchen bleibt das Schwefeleisen im Minimo zwar völlig unverändert, wenn es auch stundenlang mit Kohle in der stärksten Weissglühhitze erhalten wird; allein es nimmt noch etwas Kohle auf und wird dadurch mürbe", und [3]) wiederholt diese Ansicht gegen die Beweise Janoyer's [4]), dass der Kohlenstoff durch Schwefel ausgetrieben werde, indem er sagt: „Könnte die Kohle dem Eisen den Schwefel entziehen, so würde es, da sich in dem Schmelzraum des Hohofens eine grosse Menge von freier und ungebundener Kohle befindet, nicht erst der ganz unwahrscheinlichen Annahme bedürfen, dass durch den Gaargang des Hohofens der Schwefelgehalt aus dem Grunde in grösserem Verhältnisse aus dem Roheisen abgesondert werde, als bei einem minder gaaren Gange, weil das Roheisen,

[1]) Davon waren 1,44 Proc. Graphit. [2]) Eisenhüttenkunde I. S. 429. [3]) Anm. des Bearb. [4]) Karsten, Archiv. Bd. 25. S. 672.

je gaarer es sei, auch um so mehr Graphit ausstosse. Das flüssige Roheisen enthält unbezweifelt keinen fertig gebildeten Graphit, auch ist es mir wenigstens nicht gelungen, die Bildung von Kohlenschwefel bei der Einwirkung des Schwefels auf das Roheisen zu beobachten. Dass dem Roheisen ein grosser Theil des Schwefelgehaltes, welchen es beim Verschmelzen kiesiger Erze oder Koks aufgenommen hat, durch einen möglichst hohen Gaargang des Hohofens wieder entzogen wird, erklärt sich sehr einfach durch Einwirkung des Kalksilicats (der Schlacke) auf das Schwefel enthaltende flüssige Eisen.“ Wogegen Fournet, welchen Karsten citirt, angiebt, dass Schwefeleisen bei Gegenwart von Holzkohle zersetzt werde, wenn es nur lange genug einer hohen Temperatur ausgesetzt bliebe, und dass hierbei das Eisen, sich mit Kohlenstoff verbindend, Roheisen bilde, welches sich recht vollständig absondere, wenn es nur in genügenden Quantitäten vorhanden sei [1]).

So muss dieser Gegenstand noch ferneren Experimenten zur Entscheidung vorbehalten werden, ehe man urtheilen kann, auf welcher Seite die Wahrheit liegt. Die von Weston erhaltenen Resultate bieten noch einen interessanten Punkt; sie beweisen, dass das Auftreten von Graphit unmöglich ist und in Folge dessen das Metall weiss erscheint, sobald der Schwefelgehalt des Roheisens $2^1/_4$ Proc. übersteigt. Ein wie viel geringeres Verhältniss an Schwefel indessen schon dieselbe Wirkung hat, muss noch untersucht werden.

Nach neueren Experimenten von Caron beraubt metallisches Mangan, welches einfach mit Roheisen zusammengeschmolzen wird, das letztere seines Schwefels [2]).

Es wurde möglichst reines Roheisen direct dargestellt durch Schmelzen von Eisen einer sehr guten Qualität mit Holzkohle. Dasselbe schmolz man mit Schwefeleisen in solchem Verhältniss, dass das Product 1,15 Proc. Schwefel enthielt. Zwei gleiche Mengen dieses Roheisens wurden in zwei Tiegel gelegt, die eine ohne jeden Zuschlag, die andere mit 6 Proc. des sogenannten metallischen Mangans, welches nach der Analyse 5,5 Proc. Kohlenstoff, 0,5 Proc. Silicium und 1,0 Proc. Eisen enthielt. Das Metall wurde eine Stunde lang flüssig erhalten und dann ausgegossen, wobei durch den Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs einige Oxydation stattfinden musste.

Caron stellt seine Resultate wie folgt zusammen:

---

[1]) Ann. des Mines, 3. s. 4. p. 244. 1833. — [2]) Comptes Rend. 56. p. 828. Avril 1863.

	Auf 100 Roheisen	
	Schwefel	Mangan
Schwefelhaltiges Roheisen (A)	1,15	
Nr. 1, dgl. dgl., allein geschmolzen	1,14	
Nr. 2, dgl. dgl., mit 6 Proc. Mangan geschmolzen	1,15	3,92
Nr. 1, zweite Schmelzung, ohne Zuschlag	1,05	
Nr. 2, dgl., dgl.	0,10	2,81
Nr. 1, dritte Schmelzung, dgl.	0,96	
Nr. 2, dgl., dgl.	0,08	1,73
A mit 10 Proc. Eisenoxyd umgeschmolzen	1,08	
A mit 10 Proc. Eisenoxyd u. 6 Proc. Mangan umgeschmolzen	0,07	1,22.

Hiernach entzog bei einfacher Schmelzung unter Luftzutritt das Mangan dem Roheisen mehr als 0,7 des Schwefels, welchen es enthielt. Nach einem nochmaligen Umschmelzen der erhaltenen Producte mit einem neuen Zuschlag an Mangan blieben nur noch Spuren Schwefel zurück. Es scheint hieraus hervorzugehen, dass das Mangan als ein Medium auftritt, durch dessen Hülfe der Schwefel oxydirt und im Zustande der schwefligen Säure entfernt wird. Caron schliesst indessen, dass ohne solche oxydirende Wirkung der Schwefel aus dem Roheisen in Gegenwart des Mangans verschwinde (*même sans affinage*); aber dieser Schluss lässt sich kaum durch die obigen Resultate rechtfertigen. Es dürfte schwierig sein, unter den von Caron beschriebenen Bedingungen die Legirung von Roheisen und Mangan eine Stunde lang geschmolzen zu halten, ohne dass Oxydation eintritt. Zu Gunsten seiner Ansicht, hinsichtlich der entschwefelnden Einwirkung des Mangans, führt Caron das Factum an, dass gewisse Eisenerze, obwohl sie mit Kupferkies durchwachsen sind, ein schwefelfreies Roheisen geben, weil sie sehr manganhaltig seien. Diese Erze werden indessen sehr sorgfältig geröstet, ehe sie der Verhüttung unterliegen, wobei der grösste Theil des Schwefels ausgetrieben wird; und hat die Abwesenheit des Schwefels im Roheisen wirklich ihren Grund in der Anwesenheit des Mangans, so muss doch die Wirkungsweise des letzteren im Hohofen eine ganz andere sein, als bei den Experimenten im Kleinen, und mag wahrscheinlich ihre Erklärung in der oben (S. 49) citirten Beobachtung Parry's finden.

[Anm. d. Bearb. Die Oxydation, welcher das geschmolzene Metall bei den Experimenten Caron's ausgesetzt gewesen ist, bedingt nicht nothwendig eine Oxydation des Schwefels und Entwickelung von schwefliger Säure. Da die Tiegelwandungen hinreichende Gelegenheit zu einer Schlackenbildung boten, so ist eine ähnliche Wirkung, wie sie im Grossen beim Hohofenprozess angenommen wird [1]), nicht unwahrscheinlich. Mangan ist hiernach geneigt, bei Gegenwart von Schwefel Schwefelmangan zu bilden, welches in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen, namentlich Schwefelcalcium, von der Schlacke aufgenommen wird.]

[1]) Kerl's Handb. III, 43.

Einwirkung des Phosphors auf Eisen, welches Kohlenstoff und Schwefel enthält. Janoyer hat versucht, durch die im Folgenden wiedergegebenen Experimente zu beweisen, dass Phosphor einen Theil Schwefel aus gekohltem Eisen austreibt [1]).

1. 3,5 Gramm guten graphitreichen Roheisens wurden in einem (nicht mit Kohle ausgefütterten) Thontiegel mit 0,14 Grm. Schwefelkies geschmolzen. Ein gut geflossener König vollständig weissen Eisens war das Product. Er liess sich ziemlich gut unter dem Hammer biegen, obschon er beschrieben wird als „allein aus einer Anhäufung faseriger Krystalle von Schwefeleisen bestehend (*ce n'était qu'un amas de cristallisations filamenteuses de protosulfure de fer*)". Es hatte ein mattes Ansehen, war schwierig im Mörser zu pulvern und plattete sich zu kleinen Schuppen aus. Einzelne Theile davon waren besonders dehnbar; und diese betrachtete Janoyer als Eisen im freien Zustande und als nur mechanisch mit dem Schwefeleisen gemischt. Das Product enthielt 1,714 Proc. Schwefel.

2. 3,5 Grm. desselben Roheisens wurden in ähnlicher Weise mit 0,14 Grm. Schwefelkies, 0,14 Grm. Knochenasche und 0,09 Grm. weissen feuerfesten Thons geschmolzen. Ein gut geflossener König vollkommen weissen Eisens wurde erhalten. Er war sehr spröde, im Mörser leicht zu pulvern und liess sich durchaus nicht unter dem Hammer biegen. Er enthielt 1,486 Proc. Schwefel, d. h. 0,228 Proc. weniger als der König vom ersten Experimente. Janoyer schreibt diesen Verlust an Schwefel der Wirkung des Kohlenstoffs zu und setzt voraus, dass dieser in Form von Schwefelkohlenstoff (CS_2) entwichen sei. Er will auf Grund dieser Theorie erklären, wie die Benutzung eines Erzes von merklichem Phosphorgehalt im Hohofen dazu beitrage, dem Rothbruch entgegen zu arbeiten, welchen schwefelhaltige Erze, wenn sie allein verschmolzen werden, verursachen, d. h. in anderen Worten: Schwefel werde durch die Einwirkung von Phosphor ausgetrieben. Er berichtet über Erfahrungsresultate, welche er beim Eisenerzschmelzen im Grossen gemacht habe, und giebt an, dass er durch Zuschlag von oolitischen Erzen, welche nicht mehr als 0,2 Proc. Phosphorsäure enthielten, in einem Verhältniss, dass 0,106 Phosphor auf 240,0 producirtes Roheisen kam, ein Product erhielt, welches ein ganz von Rothbruch freies Stabeisen lieferte; während ohne diesen Zuschlag das Roheisen, obschon es aus einer guten Qualität sowohl schwefel- als phosphorfreien Rotheisenstein dargestellt wurde, stets rothbrüchiges Stabeisen lieferte. Janoyer beruhigte sich damit, dass der Rothbruch nicht im Laufe der dem Hohofenprozess folgenden Arbeiten entstanden sei, weil beide Sorten Roheisen, das mit Zuschlag phosphorhaltiger Erze und das ohne einen solchen erblasene, genau auf dieselbe Methode und bei demselben Brennmaterial in Schmiedeeisen umgewandelt waren. Uebrigens sei auch der Schmelzprozess unter ganz gleichen Verhältnissen ausgeführt

[1]) Ann. des Mines, 5. S. 6. p. 158. 1854.

worden, abgesehen von dem Zuschlag des phosphorhaltigen Erzes in dem einen Falle, dessen Menge indessen nicht gross genug gewesen sei, um Kaltbruch zu erzeugen.

Auch andere Experimente wurden von Janoyer vorgenommen, welche darthun sollten, dass Schwefel keinen Phosphor aus dem Eisen austreibt bei Gegenwart von Kohlenstoff.

1. 5 Grm. graues Roheisen wurden mit 0,20 Grm. Schwefelkies, 0,20 Grm. Knochenasche und 0,20 Grm. Thon geschmolzen.

2. 5 Grm. desselben Roheisens wurden mit 0,20 Grm. Knochenasche und 0,20 Grm. Thon geschmolzen.

Die Könige von beiden Schmelzungen enthielten gleiche Mengen von Phosphor.

Indem Janoyer die Anwendung phosphoshaltiger Erze als Gegenmittel gegen Rothbruch empfiehlt, empfiehlt er zugleich auch — und das ist sehr weise — Vorsicht beim Gebrauch derselben [1]).

Einige Bemerkungen Janoyer's über den vorliegenden Gegenstand bedürfen noch eines Commentars. Er sagt: „Man hat, in Unkenntniss der wahren Ursache, bemerkt, dass krystallinisches Eisen (*fers à facettes*) sich sehr leicht schmieden liesse, obschon es im kalten Zustande spröde sei". Nun muss aber dagegen behauptet werden, dass die Metallurgen sowohl mit diesem Factum als mit dessen Erklärung lange vor Veröffentlichung dieses Aufsatzes bekannt gewesen sind. Sie wussten ferner, obschon Janoyer dies leugnet, „dass Spuren von Schwefel hinreichten, um dem Eisen nachtheilige Eigenschaften zu geben und es rothbrüchig zu machen"; sie waren endlich, trotz Janoyer, nicht damit unbekannt, „dass die Aufnahme des Schwefels in das Eisen im Allgemeinen hauptsächlich während der Schmelzung des Erzes in Berührung mit mineralischen Brennstoffen stattfindet, und dass folglich grade während dieser Operation der Versuch gemacht werden sollte, den entstehenden Nachtheil zu verhindern".

Caron bewies durch Experimente, dass Mangan keine Kraft hat, Phosphor aus Roheisen zu entfernen, wie dies in Betreff des Schwefels der Fall ist. Er machte eine Reihe von Experimenten mit Phosphoreisen ganz in derselben Art, wie die bereits oben beschriebenen mit Schwefeleisen [2]).

Es wurden folgende Resultate erhalten:

---

[1]) Karsten, Archiv Bd. 25. S. 672. — [2]) Compt. Rend. 56. S. 828.

Phosphoreisen (A) mit 0,83 Proc. Phosphor ward angewendet.

		Gehalt des Productes an Phosphor	Mangan
Erste Schmelzung	a. Phosphoreisen (A) allein	0,82	—
	b. dgl. mit 6 Proc. Mangan	0,80	4,58
Zweite Schmelzung	a. ohne Zuschlag	0,79	—
	b. dgl.	0,78	3,74
Dritte Schmelzung	a. ohne Zuschlag	0,78	—
	b. dgl.	0,76	1,62
Phosphoreisen (A) mit 10 Proc. Eisenoxyd		0,76	—
dgl. mit 10 Proc. Eisenoxyd u. 6 Proc. Mangan		0,74	1,57.

Spiegeleisen mit Kieselsäure in der Hitze. Das folgende Experiment ist in des Verfassers Laboratorium von Hochstätter angestellt worden. Charakteristisches deutsches (Siegerländer) Spiegeleisen, mit 5,39 Proc. Mangan und 0,37 Proc. Silicium, wurde gepulvert; 1500 Grains davon mischte man mit 300 Gr. feinen weissen Sandes und erhielt die Mischung, nachdem sie in einen von einem zweiten umschlossenen Thontiegel gebracht war, etwa eine Stunde lang in Weissgluth. Das Product war gut geschmolzen und wog 1460 Grains. Es war mit etwas gleichfalls gut geschmolzener Schlacke bedeckt. Es zeigte sich ein klein wenig schmiedbar, sein Bruch war eigenthümlich, so dass es schwierig ist, durch blosse Beschreibung ein gutes Bild davon zu geben. Man könnte ihn als fadig-stenglig bezeichnen. Seine Farbe war sehr dunkelgrau und, mit Ausnahme einiger glänzender, hier und dort zerstreuter Punkte, matt und ohne metallischen Glanz, wurde aber unter dem Polirstahl sofort glänzend und metallisch. Als man ein Stück dieses Metalls nochmals, und zwar unter Holzkohle in einem bedeckten Thontiegel, schmolz, war das Product dieser Operation unverändert, was das äussere Ansehen betrifft, nur war es nicht mehr stenglig abgesondert. Nachdem man es lange in Chlorwasserstoffsäure digerirt hatte, blieb ein voluminöser, schwarzer Rückstand, der aus kohliger und kieseliger Substanz bestand. Dieser Rückstand wurde mit einer Lösung kaustischen Kali's gekocht, welches eine farblose Lösung hervorbrachte und folglich keine kohlige Materie aufgelöst hatte. Es blieb hierbei nun wieder ein unlöslicher Rückstand, welcher schwarz und leicht war und der gewaschen und bei 100° C. getrocknet wurde. Aus dem gefundenen Gewicht berechnete sich der Gesammtgehalt in der ursprünglichen Masse zu 7,6 Proc. Das erste Product war, wie folgt, zusammengesetzt:

Graphit	1,61
Silicium	2,91
Mangan	0,99
Eisen, aus dem Verlust berechnet	94,49
	100,00.

Es kann möglicher Weise etwas gebundener Kohlenstoff vorhanden gewesen sein, welcher sich unter Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure mit dem Wasserstoffgas verflüchtigte, aber wenn die Menge des Kohlenstoffs in diesem allotropischen Zustande beträchtlich gewesen wäre, würde die Lösung in Kali eine braune Farbe gehabt haben. Hieraus lässt sich schliessen, dass durch Einwirkung der Kieselsäure auf Spiegeleisen bei einer hohen Temperatur das Mangan zum grössten Theil in Oxydul verwandelt wird, welches sich mit der Kieselsäure zu Schlacke verbindet, während der grösste Theil des Kohlenstoffs sich in Form von Graphit ausscheidet und durch Silicium ersetzt wird.

Einwirkung von Kupfer auf Eisen und Mangan, welche chemisch gebundenen Kohlenstoff enthalten. Die folgenden Experimente sind in des Verfassers Laboratorium von Richardson angestellt worden. Galvanisch niedergeschlagenes Kupfer und eine gute und charakteristische Sorte Spiegeleisen, welche 8 Proc. Mangan enthielt, wurden benutzt.

1. Es wurden angewandt:

Spiegeleisen . . .	704,2 Grains,
Kupfer	342,6 „

Beides wurde in einen kleinen Thontiegel gebracht, letzterer in einen Graphittiegel gesteckt, und jedes von beiden Gefässen mit einem wohl verschmierten Deckel versehen. Man erhitzte nun $1^1/_2$ Stunden zu hoher Temperatur. Das Product war gut geschmolzen und bot die folgenden Charaktere dar:

Einen Kern von offenbar unverändertem Spiegeleisen; eine äussere Lage von etwa $^1/_8$ Zoll Dicke, welche grauem Eisen glich; in der Nähe der Unterseite des unveränderten Spiegeleisens zeigten sich mehrere kleine Punkte derselben Substanz, und eine sehr blass gefärbte Kupferschicht in Gestalt einer dünnen Lage breitete sich über die Oberfläche aus.

In einer Höhlung auf einer Seite des Königs hatte sich etwas Graphit ausgeschieden. Nachdem dieser entfernt worden war, wurde die Masse gewogen, und es fand sich hierbei ein Verlust von 5,8 Grains. Der kupferige Theil des Königs enthielt 2,82 Proc. Mangan und 4,87 Proc. Eisen.

Obwohl der Kern augenscheinlich unveränderten Spiegeleisens keine sichtbare Spur von Kupfer auf seiner Bruchfläche zeigte, so enthielt er doch 2,50 Proc. davon.

2. Es wurden angewendet:

Spiegeleisen . . .	500 Grains,
Kupfer	500 „

Die Schmelzung wurde wie beim ersten Versuche ausgeführt. Das Product war gut geschmolzen und zeigte dieselben Charaktere wie das von Nr. 1, mit der Ausnahme, dass seine Oberfläche von Graphit bedeckt war. Nach der Entfernung des letzteren wurde die Masse gewogen und es er-

gab sich ein Verlust von 3,4 Grains. Der kupferige Theil des Königs enthielt 1,16 Proc. Mangan und 3,67 Proc. Eisen.

3. Es wurden angewendet:

Spiegeleisen . . .	334,00 Grains,
Kupfer	666,45 „

Die Schmelzung ging in derselben Weise von Statten, wie bei Nr. 1 und 2, der erhaltene König zeigte fast genau dieselben Charaktere wie dort. Eine kleine Menge Graphit hatte sich auf der Oberfläche ausgeschieden. Nach Entfernung des letzteren fand sich bei der Wägung ein Verlust von 2,35 Grains.

Beim zweiten und dritten Experimente konnte die Menge des in dem unverändert zurückgebliebenen Spiegeleisen enthaltenen Kupfers nicht bestimmt werden, da es unmöglich war, jenes von dem mechanisch damit gemischten Kupfer zu befreien.

Die Resultate mögen zusammengefasst folgendermassen erscheinen: Spiegeleisen mit 8 Proc. Mangan verlor durch Schmelzung mit der Hälfte seines Gewichts an Kupfer 1,16 Proc. Mangan, durch Schmelzung mit dem gleichen Gewicht an Kupfer 1,34 Proc. Mangan. Übrigens ist die Ausscheidung von Graphit ein interessantes Factum.

[Anm. des Bearb. Die hier von dem Verfasser erhaltenen Resultate sind von nicht unbedeutender Wichtigkeit für die Praxis. So kommt in den manganhaltigen Spatheisensteinen des Siegerlandes nicht selten Kupferkies eingesprengt vor, und der Einfluss desselben wird daher ein doppelt nachtheiliger sein, einentheils wegen des Schwefel-, anderentheils wegen des Kupfergehaltes. Für die Erzeugung manganhaltigen Spiegeleisens werden daher die beschriebenen Experimente die Winke geben, dass man kupferkiesfreie Erze anwende, damit verunreinigte aber sorgfältiger Scheidung unterwerfe.]

Entziehung von Silicium aus Gusseisen durch Schmelzung mit Eisenoxyd allein oder unter Zuschlag von Mangan. Die folgenden Experimente sind von Caron [1]) angestellt worden, es wurde dazu Gusseisen mit 0,99 Proc. Silicium benutzt.

Verhältnisse in Procenten.

	Eisenoxyd.	Metallisches Mangan.	Silicium im Product.	Mangan im Product.
Erste Schmelzung . .	a. 10	Keins	0,61	—
	b. 10	6	0,37	2,52
Zweite Schmelzung .	a. 10	Keins	0,52	—
	b. 10	Keins	0,18	1,07.

Hieraus scheint zu folgen, dass bei Gegenwart von Mangan, Eisenoxyd Silicium aus Gusseisen auszuscheiden vermag, indem sich Manganoxydul-Silicat bildet.

[1]) Compt. rend. 1863.

[Anm. des Bearb. Dagegen beweisen weitere Experimente, dass ohne Gegenwart des Eisenoxyds das Verhältniss sich ganz anders stellt.

Gusseisen derselben Beschaffenheit mit 0,99 Proc. Silicium wurde angewendet und zeigte folgende Erscheinungen:

Verhältnisse in Procenten.

		Silicium im Product.	Mangan im Product.
Erste Schmelzung . .	a. Kieseleisen allein	0,88	—
	b. desgl. mit 6 Proc. Mangan	1,30	4,77
Zweite Schmelzung .	a. ohne Zuschlag	0,80	—
	b. desgl.	1,66	2,98.

Wie man sieht, vermehrte das angewendete Mangan den Gehalt an Silicium, erstens durch den Gehalt des Mangans daran und zweitens weil das Silicium des Tiegels oxydirt wurde, was eben wegfällt, wenn man einen Zuschlag von Eisenoxyd giebt.]

Schmelzung von Roheisen, welches Schwefel enthält, mit Roheisen, welches Phosphor enthält, ohne und mit Zuschlag von Mangan. Auch über diesen Gegenstand sind von Caron Versuche angestellt worden [1]). Er stellte sich absichtlich zwei Arten Roheisen dar, deren eines 1,04 Proc. Schwefel enthielt, während das andere einen Phosphorgehalt von 0,85 Proc. hatte. Gleiche Gewichte von beiden wurden zusammengeschmolzen und in Formen gegossen. Das Product enthielt 0,51 Proc. Schwefel und 0,42 Proc. Phosphor. Dasselbe wurde nochmals geschmolzen unter Zusatz von Eisenoxyd und enthielt darnach 0,49 Proc. Schwefel und 0,40 Proc. Phosphor. Es wurde nochmals umgeschmolzen unter Zuschlag von 6 Proc. metallischem Mangan, worauf es nur noch 0,15 Proc. Schwefel und 0,39 Proc. Phosphor zurückhielt. Hieraus schliesst Caron, dass durch einfaches Zusammenschmelzen von schwefel- und phosphorhaltigen Roheisensorten keine Verminderung im Mengenverhältniss dieser Elemente bewirkt wird.

Kohlensaures Eisenoxydul *(Carbonate of protoxide of iron)*, FeO, CO_2. Dieses Salz kömmt häufig in der Natur vor und wird in geologischen Formationen beinahe jeden Alters gefunden. Es bildet eines der wichtigsten Eisenerze und verdient daher die besondere Berücksichtigung des Metallurgen. Es krystallisirt im rhomboëdrischen System und bildet die mit dem Namen Spatheisenstein, Eisenspath oder Siderit *(sparry* oder *spathic iron-ore)* belegte Mineralspecies, welche stets einen Gehalt an kohlensaurem Manganoxydul und meist auch an kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Kalke aufweist. Es kommt in mehr oder weniger durchscheinenden, meist sattel- oder linsenförmig gekrümmten

[1]) Compt. rend. 1863. 56 S. 1017.

Krystallen von gelblich-grauer oder erbsengelber Farbe mit Glas- bis Perlmutterglanz vor. Häufig geht die Farbe in's Braune über in Folge theilweiser Zersetzung durch die Atmosphärilien und Bildung von Eisenoxydhydrat, während die äquivalente Menge Kohlensäure ausgetreten ist. Das specifische Gewicht der natürlich vorkommenden krystallisirten Varietäten schwankt zwischen 3,70 und 3,92. Das Salz, soweit es natürlich vorkommt, gleichgültig ob krystallisirt oder amorph, ist wasserfrei. Sénarmont erzeugte es künstlich als graulich-weissen Sand, welcher kaum von verdünnten Säuren angegriffen wurde, beinahe unverändert an trockner Luft blieb und sehr langsam eine blassbraune Farbe in feuchter Luft annahm. Er stellte es dar, indem er eine Mischung von schwefelsaurem Eisenoxydul und kohlensaurem Natron, oder von Eisenchlorür und kohlensaurem Kalk in hermetisch verschlossenen Glasröhren 12 bis 36 Stunden lang hohen Temperaturgraden aussetzte, und zwar die erstere Mischung einer Temperatur von 150° C. oder darüber, die letztere einer Temperatur zwischen 130° und 200° C. [1]). Das Salz war um so dunkler an Farbe und um so beständiger an der Luft, je höher die Temperatur gewesen war und je länger die Erhitzung gedauert hatte. Die Form der krystallinischen Körner war deutlich rhomboëdrisch. Das krystallisirte Salz löst sich nur langsam in verdünnter Salzsäure.

Fügt man kohlensaures oder doppeltkohlensaures Kali oder Natron zu der Lösung eines Eisenoxydulsalzes, z. B. des Eisenchlorürs oder des schwefelsauren Eisenoxyduls, so bewirkt es einen flockigen weissen Niederschlag von basisch-kohlensaurem Eisenoxydulhydrat, welcher schnell Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und zuerst grün, dann braun wird. Er geht vollständig und ziemlich schnell an der Luft in Eisenoxydhydrat über. Um das genannte kohlensaure Salz künstlich darzustellen, ist es nöthig, die grösste Vorsicht anzuwenden, um bei jedem Schritte des Processes die Luft auszuschliessen. Die Lösung des Alkalis muss deshalb gut gekocht werden und die des Eisensalzes vollständig frei sein von jeder Spur Oxydsalz; das Auswaschen und Trocknen darf nur in einer Atmosphäre von Kohlensäure bewirkt werden. So bereitet zeigt es sich als grünlichweisses oder dunkelgrünes Pulver, welches Wasser enthält und von 24 bis zu 30 Proc. Kohlensäure [2]).

Kohlensaures Eisenoxydul ist schwach in Wasser löslich, stärker indessen, wenn Kohlensäure zugegen ist, und so kommt es z. B. gelöst in Mineralbrunnen vor, welche bei Berührung mit der Luft einen braunen Niederschlag von Eisenoxydhydrat absetzen in Folge der Zersetzung des kohlensauren Salzes in der soeben erläuterten Weise. Eisen löst sich bei Abschluss der Luft in Wasser, welches mit Kohlensäure geschwängert ist, wobei sich kohlensaures Eisenoxydul bildet, welches in grösserem oder geringerem Grade in Lösung verbleibt; es wird Wasser zersetzt, Wasser-

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 39. S. 135. 1850. — [2]) Gmelin, Handb. 3. p. 208.

stoff frei gemacht, kurz die Reaction entspricht genau derjenigen, welche unter Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Eisen stattfindet.

Die Einwirkung der Hitze auf festes wasserfreies kohlensaures Eisenoxydul ist von Wichtigkeit. Erhitzt man es zur Rothgluth in einem verschlossenen Gefässe, so entweicht Kohlenoxyd- sowohl als Kohlensäuregas und der Rückstand ist magnetisch. Die Volumina dieser Gase sollen sich verhalten wie 1 : 5 und der Rückstand entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel: 4 Fe O, $Fe_2 O_3$. Kalihydrat, unter Zuhülfenahme einer starken Hitze, entzieht dem kohlensauren Eisenoxydul Kohlensäure; es bilden sich kohlensaures Kali, Eisenoxydoxydul und Kohlenoxyd, welches letztere entweicht [1]).

Kohlensaures Eisenoxyd *(Carbonate of sesquioxide of iron)* $Fe_2 O_3$, $C O_2$ + aq. Das Bestehen dieser Verbindung, an deren Existenz man früher zweifelte, ist neuerdings durch mehrere Beobachter festgestellt worden. Die erschöpfendsten Versuche über diesen Gegenstand dürften die von Dr. Parkman [2]) sein. Er stellte es dar, indem er kohlensaures Natron in geringem Überschuss zu einer Lösung reinen krystallisirten Eisen-Kali-Alauns bei gewöhnlicher Temperatur fügte. Der Niederschlag wurde nicht gewaschen, noch getrocknet, sondern einfach zwischen Blättern porösen Papiers unter einem schweren Gewicht etwa 12 Stunden lang ausgepresst, dann in noch immer feuchtem Zustande in eine Kugelröhre von hartem Glas gebracht, und das Ganze gewogen. Hierauf wurde er in einem langsamen Strome trockner Luft verbrannt und das Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohre aufgefangen. Die Kohlensäure berechnete man aus dem Verluste. Es wurde also nur das Verhältniss zwischen Säure und Base direct festgestellt. Man analysirte drei Proben auf diese Weise, die eine doppelt, und die Resultate stimmten nahe überein. Der berechnete Procentgehalt ist:

$$Fe_2 O_3 = 78{,}43$$
$$C O_2 = 21{,}57,$$

während der mittlere Procentgehalt aus den vier Analysen ergab:

$$Fe_2 O_3 = 79{,}74$$
$$C O_2 = 20{,}26.$$

Dieses kohlensaure Salz zersetzt sich schon, wenn man es mit Wasser auswäscht, wenn man es im Vacuum über Schwefelsäure trocknet oder es stehen lässt.

---

[1]) Glasson, L. u. K. Jahresb. 1847—1848. — [2]) American Journ. of Science and Arts, 34, p. 321. 1862.

Eisen und Wasserstoff.

Eine Verbindung von Eisen und Wasserstoff ist von Wanklyn und L. Carius beschrieben worden [1]). Sie wird dargestellt durch Einwirkung von Eisenjodür auf Zinkäthyl, wobei sich ausserdem noch Zinkjodid und Aethylengas erzeugen. Die folgende Formel stellt die Reaction dar:

$$Fe_2 I_2 + Zn_2 (C_4 H_5)_2 = Zn_2 I_2 + Fe_2 H_2 + 2 (C_4 H_4).$$

Die Verbindung wird als schwarzes, metallischem Eisen ähnliches Pulver beschrieben, welches reines Wasserstoffgas entwickelt, sobald es schwach erhitzt wird. Vor Feuchtigkeit geschützt lässt sie sich ohne Veränderung aufbewahren; aber bei Zusatz von reinem Wasser entweicht sofort Wasserstoff, während sich Eisenoxydul bildet. Chlorwasserstoffsäure zersetzt das Wasserstoffeisen unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Eisenchlorür. Seine Zusammensetzung ist übrigens noch nicht hinlänglich festgestellt.

Die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf Roheisen.

Weisses Roheisen. Wenn weisses Roheisen der lösenden Einwirkung verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure unterworfen wird, so entwickelt sich stinkendes Wasserstoffgas, und ein leichter unlöslicher Rückstand, welcher im feuchten Zustande dunkelbraun, im trocknen hellbraun ist, wird erhalten. Die Producte dieser Einwirkung sind bisher noch nicht hinreichend untersucht worden, obschon sie ein viel versprechendes Feld für Forschungen, besonders für den sogenannten organischen Chemiker bieten.

Der eigenthümliche Geruch des Wasserstoffgases ist im Wesentlichen der Gegenwart von Kohlenwasserstoffgas zugeschrieben worden. Der Verfasser hat in dieser Beziehung einzelne Versuche angestellt, die hier berichtet werden sollen, um dadurch andere Chemiker zur Weiterverfolgung derselben anzuspornen. Schrötter fand, dass, wenn er das Wasserstoffgas durch Schwefelsäure gehen liess, sich eine dunkelbraune, ölige Substanz absetzte, von der er indessen, wie es scheint, niemals mehr als einige Tropfen erhielt. Der Verfasser stellte 1 bis 2 Unzen dieser Substanz nach Schrötter's Methode dar, indem er verdünnte Schwefelsäure auf Spiegeleisen wirken liess, unter Anwendung von geringer Wärme, so-

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 64. p. 483. 1862.

bald letztere nöthig war. Die Operation wurde viele Tage hindurch fortgesetzt, während welcher Zeit sich ungefähr 12 Pfund Spiegeleisen lösten. Die Schwefelsäure wurde braun und zeigte dieselbe optische Erscheinung, wie eine wässerige Lösung von schwefelsaurem Chinin oder ein wässriger Auszug von Kastanienrinde; sie hatte einen starken, charakteristischen Geruch, der sehr dem des Petroleums glich. Nach Verlauf von wenigen Tagen, nachdem man mit Durchleiten des Gases aufgehört hatte, schied sich eine ölartige Flüssigkeit von hellbrauner Farbe ab und sammelte sich an der Oberfläche der Säure. Sobald die Säure gesättigt schien, wurde sie abgegossen und durch frische ergänzt. So wurde eine beträchtliche Menge dieses Oeles erzeugt und für sich aufbewahrt. Die braune Säure wurde von Zeit zu Zeit und allmälig in ein grosses Volumen kalten Wassers gegossen, welches sich in einem, gleichfalls von kaltem Wasser umgebenen Becherglase befand. Es entstand eine schmutzige hellbraune Flüssigkeit, welche sich, nachdem sie etwa 12 Stunden stehen gelassen war, klärte, während eine Lage dunkelfarbigen Oels sich auf der Oberfläche sammelte. Die geklärte Säure darunter hatte eine tiefe bräunlich-rothe Farbe. Diese Säure wurde mit einer Pipette abgezogen und das darüber schwimmende Oel gesammelt.

Das Oel. In geringen Mengen angesehen, zeigte das Oel eine dunkel grünliche Farbe. Sein Geruch gleicht ein wenig dem des Petroleums; es entwickelt aber auch den Geruch nach schwefliger Säure, den es indessen verliert, sobald man kohlensaures Natron hinzufügt. Es brennt mit leuchtender, russender Flamme. Es löst sich sofort in kaltem Aether, mit dem es eine dunkelbraune Lösung bildet; aber es löst sich nicht merklich in kaltem Alkohol. Etwas hellbraune flockige Substanz war in dem Oel zerstreut — vielleicht ein Oxydationsproduct, da bei dem Process des Sammelns die Luft freien Zutritt zu dem Oele hatte. Einige wenige Tropfen des Oels, welche man auf Glas der Luft ausgesetzt stehen liess, wurden klebrig und verharzten offenbar.

Neben dem hellbraunen Oel wird eine beträchtliche Menge eines dicken schwarzen Oels erzeugt, aus dem, wenn man Schwefelsäure hinzufügt, beim Stehen ein beinahe farbloses Oel an die Oberfläche kommt. Das dunkle Oel brennt mit russender Flamme.

Mischt man das hellbraune Oel mit etwas kohlensaurem Natron und unterwirft es dann einer theilweisen Destillation in einem Strome von Kohlensäure, so erhält man verschiedene durchsichtige und farblose Producte, deren Siedepunkte zwischen 200 und 270° C., auch noch höher liegen. Diese Producte zeigen besondere Gerüche. Das zuletzt übergehende wurde von Tookey analysirt und stellte sich als isomer mit dem ölbildenden Kohlenwasserstoffgas heraus.

Uebrigens ist es nicht unwahrscheinlich, dass das oder die Kohlenwasserstoffe, welche aus dem Spiegeleisen erzeugt wurden, durch Einwirkung der Schwefelsäure zersetzt worden waren. Ein Theil wurde nicht

überdestillirt und dieser war blassgelb, ölig in Consistenz, im Aeussern dem Olivenöl gleichend.

Man liess das Gas auch durch absoluten Alkohol streichen, welcher einen hässlichen Geruch gleich dem des Gases annahm. Endlich liess man dasselbe noch durch ein mit einer Mischung gestossenen Eises und verdünnter Schwefelsäure umgebenes Glasrohr gehen, ohne dass es gelang, eine merkliche Menge davon zu condensiren.

Der unlösliche Rückstand. Derselbe ist im trocknen Zustande voluminös, ausserordentlich leicht, von graulich brauner Farbe und eigenthümlichem Geruch. Wird er in einem Probirröhrchen schwach erhitzt, so entwickelt er weissen Dampf, der sich zu öligen Tropfen condensirt. Die hierbei zurückbleibende Substanz entzündet sich bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur und verbrennt wie Zunder. Kocht man ihn mit einer Lösung von Kali, so erhält man eine braune Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, aus welcher durch Zufügung von Säure im Ueberschuss eine braune flockige Substanz niedergeschlagen wird. Wäscht man diese Substanz und trocknet sie, so zeigt sie sich dunkelbraun und glänzend.

Graues Roheisen. Der unlösliche Rückstand, welchen man erhält, wenn verdünnte Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure auf graues Roheisen eingewirkt hat, besteht zum grössten Theil aus Graphit; es kann mit Grund angenommen werden, dass nicht selten auch krystallisirtes Silicium dabei ist, da sich dieses Element während des Erstarrens des Eisens wie Kohlenstoff ausscheiden kann, ähnlich wie es sich bei seiner Darstellung nach Deville's Process (S. 107) beim Erstarren von Zink ausscheidet. Das Silicium Richter's von Leoben ist bereits oben (S. 169) besprochen worden. T. H. Henry will gleichfalls krystallisirtes Silicium zwischen den graphitischen Schuppen des Rückstandes gefunden haben, welchen er durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Roheisen erhielt. Vor einiger Zeit erhielt der Verfasser schöne Proben Graphit in grossen Blättern durch W. Child, seinem früheren Schüler, jetzigen Chemiker auf den Dowlais-Eisenwerken. Ein Theil derselben wurde in Chlorwasserstoffsäure eine beträchtliche Zeit lang digerirt, wonach einige Stückchen von scheinbar schlackiger Masse ungelöst mit dem Graphit zurückblieben. Dieser Rückstand wurde gut mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und in (in einem Goldtiegel) geschmolzenes Kali geworfen; es erfolgte starkes Aufschäumen, veranlasst durch die Entwicklung von Gas, welches sich an der Oberfläche wie Wasserstoff entzündete. Man fügte nach und nach mehr Kali hinzu und hielt die Masse geschmolzen, bis die Gasentwicklung aufhörte. Wurde natürlicher Graphit auf gleiche Weise behandelt, so zeigte sich nicht das geringste Aufschäumen. Der Verfasser hält daher die beschriebene Reaction für eine Folge der Gegenwart freien Siliciums.

1817 veröffentlichte der verstorbene Professor Daniell einen Aufsatz über „Die mechanische Structur des Eisens, welche durch Lösung aufgedeckt wird, und über die Verbindungen des Kiesels (Silex) im Roheisen“ [1]). Ein Würfel grauen Roheisens wurde in verdünnte Chlorwasserstoffsäure getaucht, nach geschehener Sättigung der Säure wieder herausgenommen und untersucht. Sein Volumen schien nicht abgenommen zu haben, aber er bestand aus einer weichen, schwammartigen Substanz. Eine Probe weissen Roheisens von strahligem Bruche wurde ebenso behandelt. Sie erforderte dreimal so lange Zeit, um die Säure zu sättigen, als für das graue Eisen nothwendig gewesen war. Die schwammige Masse von diesem Metall liess sich leicht mit dem Messer schneiden; sie war dunkelgrau und dem Graphit etwas ähnlich. Eine Probe derselben, auf Fliesspapier zum Trocknen gebracht, erhitzte sich nach Verlauf einer Minute freiwillig und rauchte. In einem Falle, in dem eine beträchtliche Menge davon zusammengehäuft worden war, entzündete sie sich und sengte das Papier. Diese Eigenschaften zeigten sich noch in derselben Stärke, nachdem man die Substanz Tage, ja Wochen lang in der Eisenlösung oder in Wasser aufbewahrt hatte. Etwas davon, welches drei Monate lang mit einer Lösung schwefelsauren Eisenoxyduls bedeckt stehen gelassen worden war, und zwar frei in einer offenen Schale, steigerte die Temperatur, als man es auf Fliesspapier sammelte, um 20°. Es absorbirte Sauerstoff und wurde sehr heiss, ohne aber sich äusserlich zu verändern. Setzte man es der Einwirkung von Chlor aus, so erhitzte es sich gleichfalls sehr und bildete eine gelbe Flüssigkeit. Ein Theil der Substanz wurde, nachdem er vollständig in Chlorwasserstoffsäure digerirt, gewaschen etc. worden war, mit 200 Grains reinen Natrons in einem Silbertiegel zu schwacher Rothgluth erhitzt. Eine Gasexplosion trat ein und der Tiegel wurde sofort vom Feuer genommen. Das Product wurde mit Wasser behandelt. Der unlösliche Rückstand, in Chlorwasserstoffsäure digerirt, gewaschen und getrocknet, glich im Aeusseren dem Eisenglimmer (glimmerigem Rotheisenerz). Die wässerige Lösung, mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und verdampft, gelatinirte und liess charakteristische Kieselsäure zurück.

Calvert hat den Rückstand geprüft, welcher hervorgebracht war durch die ununterbrochene zweijährige Wirksamkeit von verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder von Essigsäure auf Würfel grauen Gusseisens. Er wog ungefähr 22 Proc. des ursprünglich angewandten Metalls. Setzte man ihn der Luft aus, so wurde er schnell heiss, in Folge der Oxydation des darin enthaltenen Eisens — nach Calvert's Ansicht. Folgendes sind die Analysen des Gusseisens und des Rückstandes [2]):

---

[1]) The Journal of Science and the Arts. 2. p. 278. — [2]) Jahresbericht. Wagner. 1861. S. 24.

	Gusseisen.	Rückstand.
Kohlenstoff	2,900	11,020
Stickstoff	0,790	2,590
Silicium	0,478	6,070
Eisen	95,413	79,960
Schwefel	0,179	0,096
Phosphor	0,132	0,059
Verlust	0,108	0,205
	100,000	100,000

Uebrigens ist dieser Rückstand bisher noch nicht genau genug untersucht worden.

Einwirkung von Seewasser auf Roheisen.

Wenn Roheisen lange der Einwirkung des Seewassers ausgesetzt bleibt, so verwandelt es sich in eine graue, schwammige, leichte Masse. Der Verfasser besitzt eine Probe dieser Art, welche einen Theil einer Kanonenkugel bildete, die aus dem Hafen von Falmouth gefischt wurde, wo sie, wie es scheint, viele Jahre lang gelegen hatte. In alten Eisenfeuerschlacken findet man Kugeln, deren Metall durch eine ähnliche Masse ersetzt ist. Diese Veränderung ist übrigens auch in weiteren Kreisen bekannt.

Fünfzig Jahre nach dem Versinken eines Kriegsschiffes bei Carlscrona hob man die gusseisernen Kanonen, mit denen es bewaffnet gewesen war, wieder heraus und fand sie bis auf ein Drittheil verändert in eine graue, poröse, graphitische Masse. Als diese eine Viertelstunde lang der Luft ausgesetzt gewesen war, wurde sie so heiss, dass man sie nicht anfassen konnte und das Wasser, womit sie imprägnirt war, sich in Dampf verwandelte. Berzelius, welcher dies mittheilte, glaubte, dass das Eisen durch die vereinigte Einwirkung des Sauerstoffs und der Kohlensäure allmälig in ein kohlensaures Salz umgewandelt und auf diese Weise gelöst und verschwunden sei [1]). Wilkinson hat folgende ähnliche Fälle gesammelt und berichtet [2]). Viele Schiffe der spanischen Armada versanken an der Küste von Mull in Schottland; 1740 wurden einige Kanonen eines dieser Schiffe, mit Namen Florida, emporgehoben. Man fand sowohl Messing- als Gusseisenkanonen; als man an den letzteren, welche tief bis ins Innere zerfressen waren, zu schaben begann, wurden sie so heiss, dass man sie nicht mehr anfassen konnte. Sie verloren indessen diese Eigenschaft nach 2 oder

[1]) Tr. 2. p. 696. — [2]) On the extraordinary effect produced on Cast-iron by the action of Sea-water. Engines of War. By Henry Wilkinson. London. 1841. p. 238.

3 Stunden, welche sie der Luft ausgesetzt blieben, und es zeigte sich kein Unterschied im Aeussern der Substanz vor und nach dieser Erhitzung. „Die Einwohner von Mull und alle, welche diese Erscheinung beobachteten, waren, wie sich natürlich voraussetzen lässt, sehr erstaunt, und da sie selbst das Geheimniss nicht aufzuklären vermochten, so wandten sie sich an den Schiffsarzt, als den wissenschaftlichsten Mann, der zugegen war; aber auch dieser konnte keine rechte Erklärung für diese ungewöhnliche Erscheinung finden und sagte, dass, obgleich die Geschütze beinahe 200 Jahre in der See gelegen hätten, sie doch, seit sie in der Hitze des Gefechtes niedersanken, nicht Zeit genug zum Abkühlen gehabt haben müssten!“ [1]) Bei einem Seegefechte mit den Franzosen bei Portsmouth im Jahre 1545 sank in Folge seiner Ueberlastung mit schwerem Geschütz das englische Schiff Mary Rose und mit ihm die ganze Mannschaft von beinahe 600 Mann. Am 16. Juni 1836 wurde ein Vierundzwanzigpfünder, ein Bronzegeschütz, 11 Fuss lang, welches zu diesem Schiffe gehörte, mit Hülfe von Taucherapparaten an's Tageslicht gebracht. In diesem Geschütze befand sich eine gusseiserne Kugel, welche, als sie an die Luft kam, beinahe rothglühend wurde und zu Stücken zerfiel. Zu gleicher Zeit, schreibt Wilkinson, wurden vier Bronze- und drei Eisenkanonen aus dem Wrack der Mary Rose heraufgeschafft. Die Eisengeschütze waren von alter Construction, gebildet aus Eisenstäben, die mit Eisenringen zusammengehalten wurden, und alle waren geladen; aber die Kanonen, welche aus Schmiedeeisen angefertigt waren, zeigten nicht dieselben Erscheinungen wie die gusseisernen Kugeln. Diese letzteren, welche nach ihrem Durchmesser zu schliessen 30 Pfund gewogen haben mussten, waren auf ungefähr 19 Pfund reducirt. Diejenigen von 8 Zoll Durchmesser oder 70 Pfund wogen nur noch 45 Pfund, obschon ihr äusseres Ansehen ganz das eines ordentlichen Geschosses war, bis sie, der Luft ausgesetzt, rothglühend in Stücke zerfielen.

[1]) Wilkinson, p. 239.

Legirungen des Eisens.

Unsere Kenntniss von den Legirungen des Eisens ist sehr unvollkommen. Zwar giebt es zahlreiche Mittheilungen hinsichtlich der Gegenwart verschiedener Metalle im Eisen und Stahl, aber nur wenige dieser Mittheilungen beziehen sich auf Legirungen mit reinem oder selbst nur verhältnissmässig reinem Eisen. Es soll das vorhandene Material hier in der Weise angeordnet werden, dass Legirungen mit reinem Eisen, solche mit Stahl und solche mit Roheisen getrennt bleiben, und um dies Capitel möglichst abzuschliessen, soll von dem im ersten Bande dieses Werkes verfolgten Plane abgegangen werden, wonach stets nur die Legirungen des vorliegenden Metalls mit den bereits abgehandelten Metallen der Betrachtung unterliegen sollten. Wo wir es mit drei- oder mehrfachen Legirungen zu thun haben, soll die folgende Anordnung befolgt werden: Es seien die Legirungen des Eisens mit den Metallen *a*, *b*, *c*, *d* u. s. w. zu erörtern, so werden diejenigen mit *a* und *b* unter denen mit *b*, die mit *b* und *c* oder *a*, *b* und *c* unter denen mit *c* und so fort behandelt werden.

Eisen und Kupfer.

Rinmann erhitzte in einem Gebläseofen heftig einen Tiegel, welcher eine Mischung von 5 Theilen Eisen und 1 Theil Kupfer in Gestalt von Streukupfer (*copper rain*) enthielt [1]). Das Product war ein gut geschmolzener, convexer König, von etwas geringerem Gewichte, als das der angewendeten Metalle zusammen gewesen war. Er zeigte sich hart, zähe und liess sich nur mit Schwierigkeit brechen, sein Bruch war weiss mit schwarzen Punkten ohne äussere Anzeichen von Kupfergehalt, ausser einer hier und dort oberflächlich auftretenden Kupferhaut [2]). Rücksichtlich der Wirkung des Kupfers auf Eisen sind, wie Karsten bemerkte, Rinmann's Angaben widersprechend. An einer Stelle sagt derselbe, aus Unwissenheit glaube man, Rothbruch des Eisens werde besonders durch Kupfer bewirkt, ja einzelne Ausländer seien so einfältig, anzunehmen, dass schwedisches Eisen im Allgemeinen Kupfer enthalte und deshalb rothbrüchig sei [3]); während er an einer anderen Stelle schreibt, es könne nicht geleugnet werden, dass die Gegenwart von Kupfer im Stabeisen unheilbaren Rothbruch hervorbringe [4]).

---

[1]) Band I. S. 340. — [2]) Rinmann, Geschichte des Eisens. I. S. 464. — [3]) Op. cit. p. 462. — [4]) Op. cit. p. 388.

Mushet stellte Experimente über die Ausführbarkeit an, Eisen und Kupfer zu legiren, und kam zu folgenden Schlüssen: Reines Schmiedeeisen kann mit Kupfer in jedem Verhältniss legirt werden, bis die Gewichtstheile des Eisens und Kupfers gleich sind, ja sogar bis erstere überwiegen. Die Intensität der Kupferfarbe nimmt zu, bis die Mengen beider Metalle gleich sind; dann wird der Bruch in eben dem Grade blasser, wie die Eisenmenge die des Kupfers überwiegt. Bei 50 Proc. Eisengehalt besitzt die Legirung grosse Festigkeit; mit der Eisenmenge nimmt zwar die Härte zu, die Festigkeit aber ab, und beim Anhauen mit dem Meissel spaltet das Metall vorweg [1]). Die Angabe hinsichtlich der Intensitätszunahme der Kupferfarbe stimmt, wie sogleich gezeigt werden soll, nicht mit des Verfassers Erfahrung überein.

Nach Karsten kann Eisen nur eine gewisse, wahrscheinlich nur sehr wenige Procente betragende Menge Kupfer aufnehmen und kann umgekehrt das Kupfer nur mit einer geringen Quantität Eisen sich verbinden [2]). Nach ihm scheint das Kupfer auf die magnetische Eigenschaft des Eisens sehr wenig zu wirken, da das Vorhandensein selbst geringer Eisenmengen im Kupfer durch den Magneten erkannt werden könne. Karsten, nachdem er sich über die Verschiedenartigkeit der Meinungen hinsichtlich der Wirkung eines Kupfergehalts auf die Eigenschaften des Eisens ausgelassen hat, giebt als allgemeine Meinung praktischer Eisenhüttenleute die, dass Kupfer Eisen rothbrüchig mache. Zur näheren Prüfung der verschiedenen Meinungen über den Einfluss des Kupfers auf das Eisen, liess er in Oberschlesien Frischversuche im Grossen anstellen. Bei dem ersten Frischversuche ward nur $^1/_2$ Proc. Kupfer als Zusatz angewendet. Die Flamme zeigte sich während der ganzen Dauer des Frischprocesses lebhaft grün. Die Luppe verhielt sich bei dem Zängen sehr derb, gar und rein; das Eisen schmiedete sich recht gut, bekam keine Kantenbrüche, hielt auch die Proben gut aus, und das Kupfer schien nicht den mindesten Rothbruch bewirkt zu haben. Der Versuch ward daher mit einem Kupferzusatz von 1 Proc. wiederholt. Hier zeigte sich, dass das Eisen von der Luppe nicht gut schweissen wollte, dass die Stücke eine drei-, vier-, auch fünfmalige Hitze erhalten mussten, und dennoch stellenweise unganz blieben. Ward ein Stab in dem Augenblick, als er eine starke Hitze erhalten hatte, ins Wasser gesteckt, so schlug eine grün gefärbte Flamme aus dem Eisenstabe auf. Bei dem Probiren der acht Stäbe, welche aus dieser gut gefrischten Luppe ausgeschmiedet wurden, hielten nur sechs die Proben aus, die anderen beiden zersprangen an den Stellen, wo sich Kantenbrüche gezeigt hatten. Wenn also das Stabeisen auch keine bedeutend geringere Festigkeit als sonst gewöhnlich zeigte, so war doch die Schweissbarkeit durch den Kupferzusatz von 1 Proc. bedeutend vermindert. Die Analyse zeigte, dass das Stabeisen 0,286 Proc. Kupfer aufgenommen hatte. Karsten schliesst hieraus, dass das Kupfer auf die Festigkeit

[1]) Phil. Mag. 6. p. 81. 1835. — [2]) Eisenhüttenkunde. I. S. 498 u. f.

des Eisens nicht in dem hohen Grade, als gewöhnlich behauptet werde, nachtheilig einwirke, obgleich es dieselbe in einem höheren Grade — wenigstens in diesen Verhältnissen — vermindere, als der Phosphor. Karsten führt schliesslich das merkwürdige Verhalten des kupferhaltigen Eisens gegen Säuren an, indem dasselbe, unter ganz gleichen Umständen, wenigstens sechsmal mehr Zeit zur Auflösung in Schwefelsäure und Königswasser erfordere, als das reine Stabeisen.

Nach Professor Eggertz in Fahlun, zeigt Schmiedeisen mit 0,5 Proc. Kupfer nur Spuren von Rothbruch [1]).

Longmaid nahm ein Patent auf die Legirung von $^1/_2$ bis zu 2 Pfd. Kupfer zu 20 Ctr. Eisen [2]). Das Kupfer wird in das geschmolzene Roheisen beim Fein- oder Frischprozess gebracht. Der Patentinhaber giebt an — was indessen wohl nur Wenige glauben werden — dass das so erzeugte Eisen einen höheren Grad der Härte besässe, während es die Dehnbarkeit unverändert beibehalten habe. — Bis jetzt scheint wenigstens die Wahrheit dieser Behauptung noch durch Nichts bestätigt worden zu sein.

Folgende Experimente, Eisen und Kupfer zu legiren, wurden in des Verfassers Laboratorium von Richardson angestellt. Dicker Eisendrath und galvanisch niedergeschlagenes Kupfer in kleine Stücke geschnitten, bildeten das Material. Die Schmelzung geschah unter einer Glasdecke in Thontiegeln mit verschmierten Deckeln.

1. 200 Grains Eisen und 1000 Grains Kupfer. Das Product war ein gut geschmolzener König, welcher 8 Grains weniger als die angewandten Metalle wog. Er hätte ungefähr 16,6 Proc. Eisen enthalten müssen. Er war äusserlich kupferfarben, seine Oberfläche platt mit abgerundeter Kante; es zeigten sich keine Auswüchse, aber an einer Stelle nahe dem Rande war eine leichte Einsenkung zu bemerken, in welcher, wie sich durch die Lupe erkennen liess, das Metall aus einer schwammartigen Anhäufung sehr kleiner verwirrt-krystallinischer Partikelchen bestand. Das Product war viel härter und zäher als Kupfer und wurde mit einem Hartmeissel fast ganz durchgetheilt, ehe es in zwei Stücke zersprang. Es liess sich von Flussspath, aber nicht von Kalkspath ritzen. Der Bruch war von kupferrother Farbe, indessen etwas blasser als der von hammergarem Kupfer. Die Structur erschien feinkörnig oder glänzend und seidenartig, je nach der Stellung gegen das auffallende Licht; bei schwacher Vergrösserung unter dem Mikroskop erschien es homogen. Es gelang nicht, ein Stück dieses Metalls in Drath auszuziehen, wahrscheinlich in Folge des Mangels an Homogenität. Die Zähigkeit des erhaltenen Productes war erstaunlich gross. Es liess sich unter dem Hammer bei dunkler Rothgluth ausplatten, aber spaltete zugleich. Es braucht übrigens kaum bemerkt zu werden, dass Versuche mit einem so kleinen Stücke kei-

[1]) Jahresber., Wagner. 1862. p. 9. — [2]) A. D. 1861. No. 1863.

nen hinlänglichen Anhalt für die Eigenschaften bei der Verarbeitung im Grossen abgeben können.

2. 300 Grains Eisen und 1000 Grains Kupfer. Bis auf 55 Grains Eisen, welche ungeschmolzen zurückblieben, war der König gut geschmolzen. Der Verlust betrug 22 Grains. Der Bruch hatte eine blassere kupferrothe Farbe als der von No. 1. Das Metall war körnig-krystallinisch und erschien homogen, wenigstens gelang es nicht unter der Lupe gesonderte Punkte von Eisen zu entdecken. Es war nicht so zähe als No. 1. Sein Eisengehalt betrug ungefähr 20 Proc., wenn man den ungeschmolzenen Theil abzieht.

3. 700 Grains Eisen und 700 Grains Kupfer. Der Verlust war 80 Grains. Der König war gut geschmolzen. Er hatte eine hellrothe Kupferfarbe, war sehr spröde und im Bruche feinkörnig. Der Eisengehalt betrug ungefähr 50 Proc.

4. 700 Grains Eisen und 500 Grains Kupfer. Der Verlust betrug 6 Grains. Der König war gut geschmolzen. Die Oberfläche war in der Mitte sehr schwach concav. Sie hatte die Farbe des Eisens und das Aussehen, als ob sie mit diesem Metall dünn plattirt worden wäre; unter der Lupe konnte man hier überall Andeutungen von Krystallisation erkennen, etwa wie die, welche Salmiak auf Glas verdampft zurücklässt. Diese Plattirung von Eisen (um so zu sagen) erstreckte sich rund um die Kanten herum nach abwärts, aber nur unregelmässig über die Unterseite des Königs. Das Metall war sehr spröde. Der Bruch war in Farbe ähnlich dem von Nr. 3, uneben und sehr entschieden krystallinisch; unter der Lupe konnte man bemerken, dass er aus einer Anhäufung von Krystallen, ähnlich den oben erwähnten von Salmiak, bestand; es zeigten sich Anzeichen von Spaltungsflächen beträchtlicher Grösse, die nicht glatt waren, sondern offenbar aus sehr kleinen parallelen Facetten bestanden und eine Art von glimmrigem Glanz hervorriefen, wenn man das Stück gegen das auffallende Licht wendete und drehte. Das Metall enthielt ungefähr $58^1/_4$ Proc. Eisen.

5. 800 Grains Eisen und 200 Grains Kupfer. Der Verlust betrug nur 2 Grains. Der König war gut geschmolzen. Das Metall war ausserordentlich spröde. Der Bruch hatte eine blass kupfergraue Farbe, deren Nüance mit der Richtung des auffallenden Lichtes wechselte; er war körnig krystallinisch und zeigte den glimmrigen Effekt in weit höherem Grade als der von Nr. 4. Kupferrothe Theilchen traten hier und da auf, vorzüglich aber am unteren Theile des Königs. Unter einem schwach vergrössernden Mikroskop bot der Bruch viel Interessantes dar; er zeigte sich als zusammengesetzt aus eisengrauen, glimmerartigen Schuppen, gemischt mit rothen, kupferartigen Theilchen. Das Metall enthielt 80 Proc. Eisen.

Sämmtliche hier beschriebene Metallkönige wirkten stark auf die Magnetnadel.

Mushet erhielt folgende Resultate, als er Kupfer mit Stahl und Roheisen schmolz [1]).

Stahl mit 5 Gewichtsprocenten Kupfer geschmolzen, wurde bedeutend härter, unbrauchbar für Zwecke, für welche es einer Schmiedung unterliegen musste, und unfähig scharfe Kanten anzunehmen. Der Guss der Legirung war krystallisirt wie Gussstahl und zeigte keine Spur von Kupfer, weder an der äusseren Fläche noch auf dem Bruche. Stangenstahl mit 10 Gewichtsprocent Kupfer [2]) geschmolzen gab einen Einguss, der äusserlich dem vorigen ähnlich war, aber keine so entschieden strahlige Krystallisation zeigte. Er war hart und spröde, und auf dem Bruche konnte man sehr kleine Pünktchen von Kupfer erkennen.

Ein Einguss (Gussstück), welchen man durch Zusammenschmelzen von Stahl mit 20 Gewichtsprocent Kupfer erhielt, erschien, wenn man ihn feilte, kupferroth an der unteren, und stahlfarbig an der oberen Seite. Der Bruch war gleichförmig körnig. Stahl mit $^1/_3$ seines Gewichts Kupfer geschmolzen, gab einen Einguss, dessen unterer Theil ganz aus Kupfer bestand; auf der Bruchfläche zeigte sich Kupfer in Streifen und Knoten.

Weisses Roheisen zeigte beinahe dieselben Resultate, wenn es mit ähnlichen Gewichtsmengen Kupfer zusammengeschmolzen wurde; aber die Tendenz des Kupfers sich auszuscheiden erschien grösser, sobald dessen Menge 5 Proc. überstieg.

Graues Roheisen Nr. 1 mit 5 Proc. Kupfer geschmolzen zeigte Flecke rothen Kupfers auf der unteren Seite des Eingusses sowohl, als auf der Oberfläche. Bei 10 Proc. Kupfer setzte sich dasselbe in Blättern an der Aussenseite des Roheisens an, und bei 20 Proc. hatte sich ein zusammenhängender Kupferkönig unter dem Roheisen auf dem Boden des Tiegels abgeschieden. Mushet zog den Schluss, dass sich Kupfer mit Eisen in dem Verhältniss vereinigt, wie letzteres frei von Kohlenstoff ist.

Faraday und Stodart schmolzen Stahl mit 2 Proc. Kupfer, ohne dass es ihnen gelang, hierdurch die Qualität des Metalls zu verbessern [3]). Sie stellten die Experimente auf folgende Weise an: Um Resultate in grösserem Maassstabe zu erhalten, operirten sie in einem Sheffielder Gussstahlofen. Der Stahl und die Legirungsmetalle wurden in möglichst zweckmässiger Form abgewogen, einem intelligenten und zuverlässigen Werkführer anvertraut, welcher allein darauf zu sehen hatte, dass Alles richtig in den Tiegel gepackt, letzterer in den Ofen gebracht wurde, und dass das Metall eine beträchtliche Zeit in dünnem Flusse verharrte, ehe man es in eine Form ausgoss. Das Gussstück (der Einguss) wurde dann zur Schmiede gebracht und in Stäbe von passenden Dimensionen geschmiedet bei einer Temperatur, die nicht höher war, als

---

[1]) Phil. Mag. s. ob. — [2]) Durch einen Druckfehler ist bei der Beschreibung des zweiten Versuches wahrscheinlich Kupfer und Eisen verwechselt worden. — [3]) The Quaterly Journal of Science, Literature, and the Arts, 9. p. 329. 1820. Philos. Trans. 1822. p. 266.

gerade genügte, um das Metall unter dem Hammer bearbeiten zu können. Das fertige Product wurde mechanisch und chemisch geprüft und mit den im Laboratorium, also im Kleinen erhaltenen Producten verglichen. Aeusseres Ansehen und Textur einer unter dem Hammer gebrochenen Probe gaben schon Anhaltspunkte zur Beurtheilung der allgemeinen Vorzüge oder Nachtheile; Härte, Festigkeit und andere Eigenschaften wurden dann durch verschiedene Versuche festgestellt, nachdem die Legirung in eine richtige Form, etwa die eines Werkzeugs, gebracht, hinlänglich gehärtet und getempert war [1]).

Stengel hat einen Aufsatz veröffentlicht über den Einfluss des Schwefels, Siliciums und Kupfers auf die Güte des Eisens und Stahls [2]); da er aber immer nur die Gewichtsverhältnisse der genannten Elemente bestimmte, so dürfen die aus seinen Resultaten gezogenen Schlüsse nur mit Kritik aufgenommen werden. Nichtsdestoweniger sind diese Resultate so wichtig, dass sie verdienen ausführlich mitgetheilt zu werden, besonders als ja mit Recht in neuester Zeit auch von den praktischen Eisenhüttenleuten Gewicht auf die Analyse der verschiedenen Eisenarten des Handels gelegt wird, um mit ihrer Hülfe die Gründe für oft merkwürdige Unterschiede in der Qualität zu finden.

Uebersicht der Resultate Stengel's.

Das Zeichen — zeigt an, dass auf das Element geprüft wurde, ohne es zu finden; das Zeichen ..., dass darauf nicht geprüft wurde.

Eisen

Nr.	S Procent	Si Procent	Cu Procent	Erzeugungsort.
1	0,002	0,056	—	Saarbrücker-Revier.
2	0,004	0,048	0,07	Aus der Eifel.
3	0,013	0,050	—	Englisches gepuddeltes Eisen.
4	0,016	0,076	—	Halberger Hammer, b. Saarbrücken.
5	0,116	0,192	—	Von Bonn; Erzeugungsort unbekannt.
6	0,018	0,038	0,21	Gepuddeltes Eisen, von der Alf, bei Kochem.
7	0,015	0,096	0,44	Siegen.
8	0,032	0,278	0,38	Harz.

[1]) Phil. Trans. 1822. p. 254. — [2]) Karsten's Archiv. 10. S. 744. 1837. Vergl. auch 9. S. 465—487.

Stahl

Nr.	S Procent	Si Procent	Cu Procent	Erzeugungsort.
9	0,002	0,115	—	Rohstahl, Erzberg bei Eisenerz, Steyermark.
10	0,028	...	0,02	Brescianstahl aus der Paal.
11	...	...	0,19	Rohstahl von Murau.
12	0,002	0,062	0,39	Oberhundem bei Lohe.
13	0,008	0,163	0,27	Lohe bei Siegen, ganz aus Stahlberger Spatheisenstein erzeugt.
14	0,011	0,144	0,40	Gewöhnlicher Stahl von Lohe.
15	0,006	0,077	0,36	Stahl aus Salchendorfer sehr manganhaltigem Brauneisenstein.

Bemerkungen: In Nr. 1, 2 und 3 zeigte das Eisen keine Spur von Rothbruch. In Nr. 4 war nur eine geringe Neigung zum Rothbruch. Nr. 5 war im höchsten Grade rothbrüchig. Nr. 6 zeigte einige Neigung zum Rothbruch, während doch Nr. 3, dessen Zusammensetzung bis auf die Abwesenheit des Kupfers fast damit übereinstimmte, vollständig frei von diesem Mangel war. Nr. 7 liess eine Spur Rothbruch erkennen, und Stengel giebt deshalb 0,44 Proc. Kupfer als die Grenze an, bei welcher Rothbruch in Folge der Gegenwart dieses Metalls aufzutreten anfängt. Nur wenn das Eisen Nr. 7 zu dünnen Stücken ausgestreckt wurde, zeigte es seine geringere Güte im Vergleich mit kupferfreiem Eisen. Nr. 8 war rothbrüchig, konnte indessen noch gebogen werden, ohne zu brechen. Dass in diesem Falle der Rothbruch nicht von Kupfer herrührte, wird durch einen Vergleich mit Nr. 7 bewiesen. Die Festigkeit des Eisens wird nicht durch die Gegenwart von selbst mehr als $^1/_3$ Proc. Kupfer beeinflusst, wenigstens nicht, wenn das Metall zu der Dünne von Bändern ausgereckt wird, obschon es dann immerhin rauhe Kanten zeigt.

Hinsichtlich des Stahls bemerkt Stengel, dass Nr. 10, der Brescianstahl, alle anderen Arten Stahl der Tabelle übertrifft, mit Ausnahme von Nr. 9 und lenkt die Aufmerksamkeit darauf, dass diese Vorzüglichkeit entweder mit der gänzlichen Abwesenheit von Kupfer zusammenhänge, oder mit der Gegenwart desselben in nur äusserst geringen Mengen; oder umgekehrt, dass alle geringeren Sorten Stahl, welche in der Tabelle aufgeführt sind, eine verhältnissmässig grosse Menge Kupfer enthalten. Es könne die Güte nicht ihren Grund in dem geringeren Schwefelgehalte haben, denn gerade der Brescianstahl enthalte mehr Schwefel als irgend eine der anderen aufgeführten Stahlsorten. — Die Gegenwart von Kupfer in merklichen Mengen sowohl im Eisen als im Stahl wird durch

das rauhe und schwarze Ansehen der Oberfläche des Metalls angezeigt, sobald dasselbe zur Rothgluth erhitzt und in Wasser abgeschreckt wird. — Nr. 9 ist besonders gut zur Sensenfabrikation. Die Hauptschlüsse, zu denen Stengel durch seine Untersuchungen gelangt, sind folgende:

1. Alle Arten Eisen und Stahl, welche frei von Kupfer sind, erhalten, wenn sie rothglühend gemacht und in Wasser abgelöscht werden, eine silberweisse Oberfläche an den Kanten, während diejenigen mit 0,27 bis 0,4 Proc. Kupfer, auf dieselbe Weise behandelt, eine schwarze und rauhe Oberfläche zeigen; so gab Nr. 5, welches in Folge seines Schwefel- und Siliciumgehaltes sehr rothbrüchig war, aber kein Kupfer enthielt, nach dem Ablöschen bei Gelbrothgluth eine silberweisse Oberfläche an den Kanten, obschon es voll von Rissen war.

2. Die Gegenwart von 0,116 Proc. Schwefel und 0,192 Proc. Silicium, ohne Kupfer, macht Eisen und Stahl rothbrüchig und unbrauchbar.

3. Die Gegenwart von 0,015 Proc. Schwefel und 0,44 Proc. Kupfer bewirkt beginnenden Rothbruch.

4. Eine beträchtlich geringere Menge Schwefel, als Kupfer, ist nöthig um entschiedenen Rothbruch im Eisen zu veranlassen. Das Vorhandensein von 0,1 Proc. Schwefel ist vielleicht nachtheiliger für die Festigkeit des Eisens, als die von $^3/_4$ Proc. und mehr Kupfer.

Nach Eggertz ist Stahl, welcher aus einem nur 0,5 Proc. Kupfer haltenden Eisen dargestellt wird, nichts werth [1]).

Schon früher [2]) ist das kupferreiche Roheisen beschrieben worden, welches beim Kupferschmelzen in Perm fällt. Es soll weiss sein, 12,64 Proc. Kupfer und 3,03 Proc. Kohlenstoff enthalten und Theilchen metallischen Kupfers sind auf der Bruchfläche zerstreut zu bemerken, aber es ist Nichts darüber gesagt, wie viel von diesem Kupfer sich in Legirung oder wenigstens in inniger Mischung mit dem Eisen befunden habe. Schmilzt man das kupferreiche Roheisen in einem Herd und schützt die Oberfläche vor Oxydation, so sammelt sich Kupfer mit etwa 20 Proc. Eisen im unteren Theile und kann von dort unter der darüber schwimmenden Lage von Roheisen abgestochen werden, welches letztere von $^1/_4$ bis 2 Proc. Kupfer zurückhält und welches, nach Krilowski, sich wohl für Giessereizwecke eignet. Es füllt die kleinsten Hohlräume und zieht sich beim Erstarren kaum zusammen, ist einer hohen Politur fähig und lässt sich wie Stahl härten; sein Bruch, wenn es schnell abgekühlt worden, ist glänzend und blättrig, nach langsamer Abkühlung dagegen matt und feinkörnig; man kann es mit grösster Leichtigkeit auf der Drehbank bearbeiten, ja es ist sogar ein wenig schmiedbar. Gussstücke aus diesem Metall sind, wenn sie aus der Form genommen werden, mit einer zusammenhängenden, obschon ausserordentlich dünnen Haut von metallischem Kupfer bedeckt, so dass sie, einige Zeit der Luft ausgesetzt, vollständig die Farbe

[1]) Jahresber., Wagner. 1862. p. 9. — [2]) Vergl. Bd. I.

der Bronze annehmen [1]). Es wurden früher in Lüttig Versuche angestellt, Gusseisen mit Kupfer zu legiren, aber sie schlugen fehl, man konnte wenigstens keine eigentliche Legirung erhalten [2]).

[Anm. des Bearb. F. Storer giebt an, dass sich Eisenblech und Drath auf trocknem Wege verkupfern lassen, indem man das mittelst einer Säure vollkommen blank geätzte Metall in geschmolzenes und auf einer sehr hohen Temperatur erhaltenes Kupfer eintauche. Das letztere lege sich dann nicht bloss über das Eisen, sondern löthe sich gleichsam an; inkorporire sich dem Eisen. Dies spricht für eine Legirung zwischen den beiden Metallen an ihren Berührungsflächen, sonst würde beim Erkalten wahrscheinlich die Kupferschicht leicht abzulösen sein. Storer aber versichert, dass das so verkupferte Eisen Abreiben, Hämmern und Ausstrecken vertrage, ohne dass der Kupferüberzug abblättere oder zerrissen werde; es zeige sich dasselbe nach mehr als neunmonatlicher Berührung mit Seewasser unangegriffen und lasse sich wie neues Metall hämmern oder strecken [3]).

Alte römische eiserne Fingerringe scheinen meistentheils etwas Kupfer zu enthalten. G. Rose fand dies jüngst, als er eine Antike aus der Chladni'schen Meteoritensammlung, deren Stoff lange Zeit für Meteoreisen gehalten worden war, untersuchte, und erhielt dasselbe Resultat bei Prüfung mehrerer römischen Eisenringe aus dem Berliner Museum [4]).]

Eisen und Zink.

Aeltere chemische Autoren berichten von den Resultaten zahlreicher und verschiedenartiger Versuche, Eisen und Zink direct zu legiren, aber der allgemein angenommene Schluss war, dass es keine Legirungen gäbe. Bosc d'Antic indessen fand, dass Zink in Berührung mit Eisen in geschlossenen Tiegeln geschmolzen eine ziemlich stahlgraue Farbe annahm, unschmiedbar wurde, nicht rostete, seinen Glanz behielt, auf Holzkohle vor dem Löthrohr schmolz, sehr leicht vom Magneten angezogen wurde und Chlorwasserstoffsäure ebenso wie Eisen färbte, indem es eine Lösung bildete, welche mit Galläpfelaufguss Tinte und mit Blutlaugensalz einen Niederschlag von Berlinerblau gab [5]). Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass er eine Legirung von Zink und Eisen erhalten hatte.

Obschon geschmolzenes Zink leicht eine geringe Menge Eisen, sowohl Roh- als Schmiedeeisen, aufnimmt, so können doch unter diesen Umständen

---

[1]) Notice sur la fonte alliée de cuivre. Ann. des Mines. 3. s. 16. p. 197. 1839. Aus den Ann. des Mines Russes. 1836. Nr. 1. — [2]) Ann. des Mines, 3. s. 3. p. 233. 1833. — [3]) Dingl. Polyt. Journ. CLXIX. S. 315. — [4]) Poggend. Ann. der Phys. u. Chem. 1864. Nr. 10. — [5]) Geschichte des Zinks, Fuchs. 1788. p. 296.

beide Metalle nur dann im wahren Sinne des Wortes legirt werden, wenn sie lange Zeit in Contact bleiben. Dies geschieht z. B. bei dem Process der Verzinkung von Eisen, wobei eine grosse Menge Zink in eisernen Gefässen geschmolzen erhalten wird. Das Eisen wird langsam angefressen unter Bildung einer Legirung, welche sich auf den Boden der Gefässe ansammelt, da sie ein grösseres specifisches Gewicht und einen höheren Schmelzpunkt als Zink hat. Sie wird von Zeit zu Zeit entfernt, und der Verfasser sah in einer Hütte mehr als 1200 Centner davon in grossen Stücken aufgehäuft.

Hollunder scheint der Erste gewesen zu sein, welcher sich Gewissheit über die Bedingungen verschaffte, unter denen sich eine Legirung von Eisen und Zink bildet, und welcher die wahre Natur der Inkrustationen erkannte, die sich an Eisengefässen beim Zinkschmelzen bilden. Er machte zahlreiche aber vergebliche Versuche, die beiden Metalle schnell zu legiren, und bestrebte sich, dies durch Vermittelung von Zinn und Arsenik zu erreichen. Er veröffentlichte zwei Aufsätze, in denen er seine Versuche beschrieb und dabei eine vollständige Uebersicht über alle hinsichtlich dieses Gegenstandes vor ihm gemachten Untersuchungen gab. Diese Aufsätze sind langweilig detaillirt und es lohnt sich jetzt kaum noch ihre Durchsicht [1]).

Berthier giebt an, dass sich Eisen und Zink in allen Verhältnissen vereinigen, wenn sie langsam zusammen ohne Luftzutritt erhitzt werden [2]); aber das ist sicherlich ein Irrthum. Bei einer hohen Temperatur ist Zink vollständig flüchtig, und aus diesem Grunde, wie Berthier richtig bemerkt, ist das Roheisen, welches aus zinkhaltigen Erzen erblasen wird, frei von Zink. Der Verfasser hat vergeblich nach Zink in einem Roheisen von den Hohöfen zu Stanhope im Norden Englands gesucht, wo Zinkdampf mit hell leuchtender Flamme aus der Gicht brennt und sich stets Krusten von Zinkoxyd eben dort absetzen. Karsten fand Zink in einem Roheisen, welches absichtlich aus galmeihaltigen Erzen dargestellt worden war, aber dieser Zinkgehalt war zu gering, um bestimmt zu werden [3]).

Berthier hat folgende Analysen der Legirungen mitgetheilt, welche vom Boden gusseiserner Gefässe gewonnen wurden, in denen man Zink geschmolzen hatte. Er beschreibt diese Legirungen als warzig und grobkrystallinisch im Korne.

	1.	2.
Eisen, Procent	4,7	4,0
Graphit dgl.	0,3	0,2.

Nr. 1 war von Lüttig, Nr. 2 von Gisors.

Herapath erhielt eine metallische Inkrustation aus dem Innern eines Eisenrohres, welches mit der Retorte eines englischen Zinkofens verbun-

[1]) Journ. f. Chem. u. Phys. Schweigger und Meinecke. 23. pp. 41—61 und 166—195. Nürnberg. 1821. — [2]) Tr. 2. p. 575. — [3]) Eisenhüttenkunde. 1. p. 519.

den war [1]). Sie war zusammengesetzt aus 92,6 Proc. Zink und 7,4 Proc. Eisen. Das specifische Gewicht war = 7,172; sie war ausserordentlich hart und spröde; der Bruch zeigte breite Facetten wie Zink, hatte aber eine mattere graue Farbe als letzteres, und die Oberfläche war rauher und körniger [2]).

Vor vielen Jahren erhielt der Verfasser aus den Gospel-Oak-Werken bei Birmingham, wo der Process der Eisenverzinkung ausgeführt wurde, eine Probe der Legirung, welche dem äusseren Ansehen nach aus verwirrten kurzen krystallinischen Prismen bestand. Der Bruch zeigte grosse Facetten, besetzt mit sehr kleinen grauen Flecken, welche den Glanz matt machten im Vergleich mit dem des Bruches von gewöhnlichem Zink. Dies Metall war hart und spröde und löste sich, wie dies schon Hollunder bemerkte, sehr schnell in Chlorwasserstoff- oder verdünnter Schwefelsäure, weshalb es recht geeignet zur Darstellung von Wasserstoffgas sein mag. Es enthielt 3,0 Proc. Eisen und etwas Blei. Eine andere Probe (im Besitz des verstorbenen T. H. Henry) bestand aus einer verwirrten Anordnung unvollkommen ausgebildeter Krystalle, welche mehr oder weniger säulenförmig erschienen; es enthielt 9,4 Proc. Eisen. Die Zusammensetzung dieser Legirung kann ziemlich nahe durch die Formel $Zn_{13}Fe$ ausgedrückt werden. Uebrigens ist es wahrscheinlich, dass Eisen und Zink in variablen Gewichtsverhältnissen sich verbinden können, und dass diese Legirungen ungeachtet ihrer verschiedenen Zusammensetzung doch dieselbe Krystallform haben, wie dies ja von Professor Cooke für Legirungen von Zink und Antimon und von Storer für Legirungen von Kupfer und Zink gleichfalls nachgewiesen worden ist [3]).

Erdmann analysirte nadelförmige Krystalle, welche er von einem Stück destillirten Zinks abgelöst hatte. Dasselbe war in Wasser auf Silberchlorid stehen gelassen worden, welches das Zink reducirt hatte. Die Krystalle bestanden aus 93,193 Proc. Zink, 6,524 Proc. Eisen und 0,283 Proc. Blei. Ihre Zusammensetzung entspricht daher ungefähr der Formel $Zn_{12}Fe$ und sie gleichen offenbar genau den oben beschriebenen Krystallen, von welchen man indessen nach der Art ihrer Bildung vermuthen darf, dass sie mechanisch beigemengtes Zink enthalten [4]). Abel zu Woolwich hat dem Verfasser einige Beobachtungen mitgetheilt, welche er an zufällig erzeugten krystallisirten Legirungen von Zink und Eisen gemacht hat. Eine Masse, die aus Anhäufungen kleiner Prismen zusammengesetzt erschien, hatte die folgende Zusammensetzung:

Zink	91,80
Eisen	7,45
Blei	0,75
	100,00.

[1]) Vergl. den ersten Band. — [2]) Phil. Mag. 61. S. 167. 1823. — [3]) Memoirs of the American Academy, New Series, 8. 1860. Vergl. auch Rammelsb. Chem. Metall. 1865. S. 21. — [4]) Berzelius, Tr. 2. p. 620.

Es fand sich kein Schwefel darin. Diese Zusammensetzung nähert sich ziemlich genau der Formel $Zn_{10}Fe$, welche 7,90 Proc. Eisen erfordern würde. Andere Proben enthielten beziehungsweise 8, 2 und 7 Proc. Eisen. Eine Masse von dichtem, krystallinischem Bruche, nicht unähnlich dem weissen Roheisen, enthielt 10,8 Proc. Eisen.

Laurent und Holms haben Zinkkrystalle beschrieben, welche sich in einer irdenen Röhre gebildet hatten, die als Vorlage bei der Darstellung des Metalls gedient hatte. Sie waren säulenförmig mit rhombischer Grundfläche und enthielten von 3 bis zu 4 Proc. Eisen [1]).

Der Process der Verzinkung von Eisen, oder wie er recht schlecht in England genannt wird, der Galvanisirung von Eisen (*galvanizing iron*) wird im grossen Maassstabe angewendet, um das Rosten zu verhüten. Die zu verzinkenden Gegenstände (theils Bleche, Drath u. s. w., theils fertige Waaren, wie Giesskannen, Töpfe u. s. w.), werden zuerst vollständig von Glühspan durch Beizen u. s. w. befreit und dann in ein Bad geschmolzenen Zinks getaucht, welches mit Salmiak bedeckt ist. Hierdurch erlangen sie eine fest anhaftende Haut von Zink. Die Geschichte dieses Fabrikationszweiges ist interessant. Schon 1742 erkannte Malouin zuerst, dass man eine Art Weissblech durch Zink, anstatt des Zinns herstellen könne [2]). Folgendes wird in Watson's weit verbreitetem Werke: Chemical Essays, welche 1786 erschienen, mitgetheilt [3]):

„Zu Rouen ist jüngst eine Methode eingeführt worden, geschmiedete Brühpfannen mit einem Zinküberzuge zu versehen. Die Gefässe werden zuerst sehr blank gemacht, so dass kein schwarzes Fleckchen zu sehen ist; dann werden sie mit einer Salmiaklösung abgerieben und hierauf in einen mit geschmolzenem Zink angefüllten eisernen Topf getaucht. Wenn sie herausgezogen werden, findet man sie oberflächlich mit Zink bedeckt; will man einen dickeren Zinküberzug haben, so braucht man das Gefäss nur noch einmal einzutauchen. Dieser Ueberzug ist so hart, dass die Gefässe mit Sand gescheuert werden können, ohne ihn abzureiben."

Und trotzdem wurde 1837 in England ein Patent auf diesen Process ertheilt [4]) und 1841 [5]) ein zweites; die zuletzt patentirte Methode wich nur insofern ab, dass den Gegenständen zuerst ein Ueberzug von Zinn oder von Legirungen desselben gegeben wurde. Processe, wie man vermuthen kann, entstanden und die Hauptgewinner waren natürlich die Advocaten. Wer mögte wohl England um seine Patentgesetzgebung beneiden? — Es verdient übrigens bemerkt zu werden, dass Dumas im Jahre 1831 seine Ansicht dahin abgab, es sei wenig Wahrscheinlichkeit, dass diese neue Art Weissblech eine allgemeine nützliche Anwendung

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. 60, p. 333. 1835. — [2]) Dumas, Tr. de Chim. appliquée aux Arts. 3. p. 218. 1831. — [3]) 4. p. 177. Aus dem Journ. de Phys. Decemb. 1778. — [4]) An Henry William Craufurd. A. D. 1837, April 29. Nr. 7355. — [5]) An Edmund Morewood. A. D. 1841, Aug. 27. Nr. 9055.

finden werde; aber es sei wohl möglich, fügte er hinzu, dass eine Legirung des Zinks an Stelle des reinen Zinks gute Resultate geben werde [1]). Diese Annahme hat sich als vollständig falsch bewiesen.

Eisen, Kupfer und Zink [2]).

Im Jahre 1779 wurde William Keir ein Patent gegeben auf eine Metalllegirung, welche sich rothglühend und kalt schmieden lasse, und welche geeigneter für die Anfertigung von Nieten, Nägeln und Beschlägen für Schiffe sei, als irgend ein bisher zu gleichem Zwecke angewendetes Metall [3]). Diese Legirung wird dargestellt aus:

100	Gewichtstheilen	Kupfer
75	„	Zink und
10	„	Eisen.

Es wird als praktische Regel angegeben, man müsse zuerst Eisen und Kupfer zusammenschmelzen bei Gegenwart von Holzkohle und gestossenem Glas oder ähnlichen Flussmitteln, und dann das Zink nach und nach hinzufügen. Vorausgesetzt, es entstände kein Verlust, so würde die Legirung bestehen aus:

54,05	Proc.	Kupfer,
40,54	„	Zink und
5,40	„	Eisen,

d. h. man könnte sie als Muntz-Metall betrachten, in welchem etwa 5 Proc. Kupfer durch ein gleiches Gewicht Eisen vertreten sind.

Im Jahre 1860 wurde ein ferneres Patent ertheilt auf eine Legirung, welche fast identisch mit der Keir's war, auf Grund einer Mittheilung des kaiserlich österreichischen Marineofficiers Johann Aich zu Venedig [4]). Diese Legirung ist allgemein unter dem Namen Aich-Metall bekannt. Richtig dargestellt lässt sie sich warm und kalt bearbeiten. Bei Rothgluth soll sie schmiedbar sein, wie das beste Stabeisen, sich hämmern, walzen, pressen und in Drath ziehen lassen. Sie soll sich zu jeder Gestalt schmieden und in Formen giessen lassen. Die Erfahrung hat als die beste Zusammensetzung folgende festgestellt: 100 Gewichtstheile der Legirung müssen enthalten:

---

[1]) Op. cit. — [2]) Das folgende Capitel dürfte Manchem vielleicht als nicht ganz am richtigen Orte erscheinen, indessen ist es hier aufgenommen, weil in den zu beschreibenden Legirungen das Eisen grade deren besonderen Charakter bestimmt, wenn auch seine Menge verhältnissmässig gering ist. — [3]) A. D. 1779. Decemb. 10. Nr. 1240. — [4]) A. D. 1860. Feb. 3. Nr. 278: Verbesserungen im Legiren von Metallen („Improvements in Amalgamating Metals or producing Alloys").

60,0 Gewichtstheile Kupfer,
38,2 „ Zink,
1,8 „ Eisen.

Während der Kupfergehalt constant ist, lässt sich der Zinkgehalt bis auf 44 Proc. und der Eisengehalt auf 3 Proc. erhöhen oder bis auf 0,5 Proc. herabsetzen. Diese Legirung wird wegen ihrer Billigkeit als Ersatz für Kupfer und Messing beim Schiffsbau und Schiffsbeschlag empfohlen; sie ist weit fester als Kupfer und soll der Einwirkung des Seewassers hinreichend widerstehen. Das Aich-Metall enthält, wie man sieht, bei seinem Maximaleisengehalt doch noch 2 Proc. Eisen weniger als Keir's Legirung; aber man darf nicht vergessen, dass die von Keir angegebenen Gewichtsverhältnisse sich auf die Materialien beziehen, aus denen die Legirung erst gebildet werden soll; die von Aich vorgeschriebenen dagegen auf die Zusammensetzung des fertigen Products. So giebt Aich ganz besonders an, dass man einen Ueberschuss des einen oder anderen Metalls (vorzüglich des Zinks) geben müsse, um den Verlust durch Oxydation oder Verflüchtigung, welcher während des Processes der Schmelzung unvermeidlich sei, wieder zu ersetzen.

[Anm. d. Bearb. Nach Prof. Schrötter ist die Dichte des Aich-Metalls im ausgeglühten Zustande 8,37, im federharten Zustande 8,40. Ein preussischer Kubikfuss desselben wiegt daher in runden Zahlen beziehungsweise 412 und 413 Zollpfund. Die absolute Festigkeit wurde durch Zerreissversuche im polytechnischen Institut und dem Arsenal zu Wien erprobt. Sie erreicht im ausgeglühten Zustande im Mittel die Höhe von 550 österr. Centner per Quadratzoll österreichisch, d. h. 484 Zollcentner per Quadratzoll preussisch, kann aber durch mässige Bearbeitung des Metalls im kalten Zustande auf 800 bis 900 österreichische Centner per österreichischen Quadratzoll oder 700 bis 816 Zollzentner per preussischen Quadratzoll gebracht werden [1]).]

Sehr ähnliche Legirungen sind von Baron Rosthorn zu Wien unter dem Namen Sterro-Metall (vom Griechischen στερρός, fest) eingeführt worden, welche sehr werthvolle Eigenschaften besitzen sollen, deren Zusammensetzung aber fast vollständig der von Keir's alter Legirung gleichkommt. Sie unterscheiden sich von letzterer nur durch einen geringeren Eisengehalt und einen kleinen Gehalt an Zinn [2]). Es werden diese Legirungen für Artillerie- und alle Zwecke, wo grosser Widerstand gegen Reibung erforderlich ist, empfohlen. Sie sind zusammengesetzt aus:

60 Gewichtstheilen Kupfer,
34 bis 44 „ Zink,
2 „ 4 „ Eisen und
1 „ 2 „ Zinn.

[1]) Dingler's Polyt. Journ. 160, S. 34. — [2]) Andere Legirungen mit Zinngehalt siehe unter Eisen und Zinn.

Die praktischen Regeln für Herstellung derselben sind folgende: Das Eisen, welches Schmiedeeisen sein muss, wird auf dem Boden eines Tiegels gelegt, darauf das Kupfer. Beides wird dann einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, wobei das Eisen vollständig vom Kupfer aufgenommen wird. Ist das Ganze in Fluss, so wird das Zinn hinzugefügt und zuletzt das Zink. Das geschmolzene Metall muss umgerührt werden, für ein oder zwei Minuten ruhig gelassen, abermals umgerührt und dann gegossen. Man macht zwei Arten von Legirungen, deren eine als die weiche, die andere als die harte bezeichnet wird; jene ist geschmeidiger in der Kälte und besser zur Darstellung von Blech und Drath geeignet, während diese mehr für artilleristische Zwecke taugt.

Baron Rosthorn hat dem Verfasser eine Reihe von Proben der härteren Legirungen zukommen lassen, deren absolute Festigkeit durch Versuche bestimmt worden war. Sie sind messinggelb von Farbe; ihr Bruch ist von feinem, geschlossenem Korn und frei von allen Andeutungen von Porosität; sie sind einer hohen Politur fähig. Sie sollen jetzt beinahe ausschliesslich von Wiener Ingenieuren für die Pumpenstiefeln hydraulischer Pressen benutzt werden. Ihre absolute Festigkeit unter verschiedenen Bedingungen ist im Polytechnischen Institut zu Wien möglichst genau festgestellt worden, und der offizielle Bericht über diese Ermittlungen wird nachstehend (Seite 208 und 209) in derselben tabellarischen Form mitgetheilt, in welcher er dem Verfasser zugegangen ist. Zur leichteren Vergleichung hat der Bearbeiter noch die beiden Colonnen b. und c. berechnet und ebenso die in der Colonne d. mit einem Sternchen (*) versehenen im Original nicht enthaltenen Zahlen.

Die absolute Festigkeit einer harten Varietät dieser Legirungen ist auch im kaiserlichen Arsenal zu Wien festgestellt worden. Die Probe, mit welcher der Versuch gemacht wurde, war unter genau denselben Bedingungen und unter Anwendung derselben Materialmetalle hergestellt, wie die entsprechende im Polytechnischen Institute geprüfte Legirung. Die Resultate bestätigen die Richtigkeit der im Institute gemachten Versuche. Es sind folgende:

Absolute Festigkeit nach einfacher Schmelzung: 28 Tons per englischen Quadratzoll, d. h. 44½ Kilogr. per Quadratmillimeter oder 483 Zollcentner per preussischen Quadratzoll; nach dem Schmieden in Rothglühhitze 32 Tons per engl. Quadratzoll, d. h. 50,75 Kilogr. per Quadratmillimeter oder 552 Zollcentner per preuss. Quadratzoll; kalt ausgezogen, so dass der Querschnitt im Verhältniss von 100 auf 77 reducirt wurde: 37 Tons per engl. Quadratzoll, d. h. 59 Kilogr. per Quadratmillimeter oder 641 Zollcentner per preuss. Quadratzoll.

Analysen der so geprüften Legirung wurden in den Laboratorien des Polytechnischen Instituts und der kaiserlichen Münze ausgeführt und gaben beziehungsweise folgende Resultate (s. Seite 210).

Z u s a m m e n -

der Resultate von Versuchen, welche mit Stangen von Sterro-Metall als Material in Gegenwart: des Admirals Baron Wüllerstorf, des Artillerie-Obersten de Paradis, technischen Beamten des Instituts, Christian

Nummer des Versuchs.	Art des Metalls.		Zustand des Metalls.		Querschnitt.	Gewicht, welches zum Zerreissen des Stabes erforderlich war.	Absolute Festigkeit per Quadratzoll österr.
					Quadratzoll österr.	Centner österr.	
1	Sterro-Metall	Härtere Art	gegossen		0,096	46,5	482
2					0,096	56,5	591
3					0,100	50,0	500
4			geschmiedet		0,112	72,0	643
5					0,117	80,1	685
6					0,100	68,0	680
7			einmal kalt ausgezogen		0,097	72,0	742
8					0,077	56,7	738
9					0,097	...	...
10		Weichere Art	gegossen		0,096	42,5	443
11					0,102	48,0	470
12					0,115	53,5	465
13			geschmiedet		0,123	66,5	540
14					0,105	59,5	567
15					0,124	67,0	540
16			einmal	kalt ausgezogen	0,098	61,0	622
17					0,103	69,0	670
18					0,100	64,2	642
19			zweimal		0,074	53,5	728
20					0,074	53,8	732
21					0,067	49,0	727
22			dreimal		0,064	49,0	767
23					0,070	52,0	743
24					0,045	33,3	741
25	Kanonenmetall, aus 89,9 Proc. Kupfer u. 10,1 Proc. Zinn zusammengesetzt		gegossen		0,129	44,0	341
26					0,124	49,7	385
27					0,123	42,5	345
28					0,106	44,7	422
29					0,118	42,6	361
30					0,121	35,5	293

stellung

für Geschütze im Polytechnischen Institut zu Wien angestellt worden sind, des Directors der Dingler'schen Maschinen-Bau-Anstalt Braun und der und Gustav Starke. Am 12. October 1861.

Durchschnittliche absolute Festigkeit per				Bemerkungen.
Quadratzoll österr. a.	Quadratzoll preuss. b.	Quadrat-millimeter c.	Quadratzoll engl. d.	
Centner österr.	Zollcentner.	Kilogramm.	Tons.	
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	War nicht homogen, in Folge eines Fehlers bei der Darstellung.
524	460	42,39	27	
669	589	54,15	34	
740	651	59,86	38	Wurde ungeprüft gelassen, da es sich als fehlerhaft herausstellte.
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	
459	404	37,13	$23\frac{1}{2}$ *	
549	483	44,41	28 *	
645	567	52,19	33 *	
729	641	58,97	37 *	
750	660	60,70	$38\frac{1}{2}$ *	
358	315	28,95	18	

	1.	2.
Kupfer . . .	55,04	57,63
Zink	42,36	40,22
Eisen	1,77	1,86
Zinn	0,83	0,15
	100,00	99,86.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass der Zinkgehalt von 38 bis 42 Proc. schwanken kann, ohne die Eigenschaften der Legirung zu beeinträchtigen. Das specifische Gewicht des geschmiedeten Metalls war 8,37, das ebendesselben kalt zu Drath ausgezogenen Metalls 8,40. Die Härte des gegossenen Metalls übersteigt etwas die der gewöhnlichen Kanonenspeise und lässt sich durch Schmieden vergrössern. Die grosse absolute Festigkeit des Sterro-Metalls ist merkwürdig; aber diese Legirung besitzt eine hinsichtlich ihrer Anwendung für Geschütze noch wichtigere Eigenschaft, nämlich grosse Elasticität. Eine dauernde Verlängerung erfährt das Metall erst, wenn es über $^1/_{600}$ seiner Länge ausgedehnt wird; innerhalb dieser Grenze ist es vollkommen elastisch und nimmt, sobald die streckende Kraft aufhört, stets wieder seine ursprüngliche Form an. Feldgeschütze (4- bis 12-Pfünder) sind aus einem einzigen Stücke unter der hydraulischen Presse ausgearbeitet worden, wobei zugleich das kostbare Schmieden umgangen wurde; zuverlässige Experimente haben gezeigt, dass nach solcher Behandlung das Metall genau dieselben Eigenschaften, dieselbe absolute Festigkeit besass, wie Stäbe, welche daraus unter dem Dampfhammer dargestellt worden waren [1]).

[Anm. d. Bearb. Eine Röhre aus dieser Legirung widerstand einem Druck von 763 Atmosphären, während eine Röhre aus Schmiedeeisen von ähnlicher Grösse und Gestalt unter einem Druck von 267 Atmosphären nachgab [2]).]

Das Sterro-Metall wurde zufällig bei dem Versuche entdeckt, die bei dem Verzinken der Eisenbleche entstehende eisenhaltige Zinklegirung zur Darstellung von Messing zu verwenden. Es ist sorgfältigen Versuchen im Arsenal zu Woolwich unterworfen worden, und die dort erhaltenen Resultate bestätigen die Richtigkeit der hier mitgetheilten Angaben.

[Anm. d. Bearb. Uebrigens soll es eine alte Erfahrung der Messinggiesser sein, dass ein Stück Weissblech, welches nach dem Schmelzen des Messings (oder der Kanonenbronze) in den Tiegel gebracht wird, eine Legirung von viel grösserer Festigkeit und Härte erzeugt [3]).]

Eine Legirung, welche aus

---

[1]) Ueber die Resultate der hierhin gehörigen Proben berichteten die Times 12. Dec. 1862 und 3. Febr. 1863. — [2]) Dingler's Polyt. Journ. 170. S. 40. — [3]) Dingl. Polyt. Journ. loc. cit.

80 Proc. Zink,
10 „ Kupfer und
10 „ Eisen

besteht, wurde von Sorel unter dem Namen „Nicht rostendes Gusseisen oder weisses Messing (*unoxidizable cast-iron, white brass*)“ anempfohlen [1]). Sie soll den Bruch und das Aussehen des gewöhnlichen Zinks haben; an Härte dem Kupfer und Eisen gleichen; fester als weiches Gusseisen sein; sich drehen, feilen und giessen lassen, wie jene Metalle; an metallenen Formen, in welche sie gegossen wird, nicht anhaften; in feuchter Luft sich rostfrei erhalten und vollständig ihren metallischen Glanz bewahren. Die Legirung lässt sich leicht bronziren, entweder durch metallische Niederschläge oder durch Freimachen des Kupfers an der Oberfläche, weshalb sie sich für Statuen oder andere ornamentale Gegenstände, welche der Atmosphäre ausgesetzt bleiben, empfiehlt. Ihre Darstellung beruht auf dem Zusammenschmelzen von Zink, Kupfer und Gusseisen unter Anwendung passender Vorsichtsmaassregeln. Nach der oben angegebenen Zusammensetzung enthält die Legirung Eisen, nicht Gusseisen oder kohlenstoffhaltiges Eisen. Dieser Punkt ist unklar.

[Anm. des Bearb. Eine zu Schmucksachen, namentlich Uhrketten, verwendete Legirung, welche gleichfalls Eisen nur in verhältnissmässig geringer Menge enthält, ist schliesslich noch das Talmigold, ausgezeichnet durch seine schöne hochgelbe, goldähnliche Farbe und durch dauerhaften Metallglanz. Es besteht nach Sauerwein [2]) aus:

Kupfer	86,4
Zink	12,2
Zinn	1,1
Eisen	0,3
	100,0.]

Eisen und Mangan.

Es sind bereits die kohlenstoffhaltigen Legirungen des Eisens und Mangans beschrieben worden [3]), indessen kann wohl gerade die Gegenwart des Kohlenstoffs die Eigenschaften einer Legirung in nicht unwesentlichem Grade modificiren. Mit Hinsicht auf Legirungen reinen Eisens und reinen Mangans scheint nichts Genügendes in die Oeffentlichkeit gedrungen zu sein.

[Anm. des Bearb. Karsten fand als den grössten Mangangehalt des Stabeisens 1,85 Procent. Das untersuchte Eisen verhielt sich ganz

[1]) Ann. des Mines. 3. s. 17. S. 647. 1840. — [2]) Wagner's Jahresber. 1863. S. 170. — [3]) Vergl. Eisen und Kohlenstoff.

tadellos [1]). Dass bei einer Reduction der Oxyde des Mangans mittelst Kohlenstoffs bei Gegenwart von Eisen Legirungen beider Metalle in den verschiedensten Verhältnissen erzeugt werden können, darf kaum einem Zweifel unterliegen, da, wenn metallisches Mangan aus Manganerzen auf diese Weise im Tiegel bei Weissgluth dargestellt wird, je nach dem grösseren oder geringeren Grade der Verunreinigung des Materials durch Eisenoxyde auch ein mehr oder minder eisenhaltiges Mangan erhalten wird, während bei der Reduction des Eisens aus manganhaltigen Eisenerzen unter bereits erläuterten Bedingungen ein mehr oder minder manganhaltiges Eisen erfolgt. Da aber in allen diesen Fällen die Aufnahme von Kohlenstoff in die Legirung ermöglicht, ja wahrscheinlich gemacht ist, so bedarf es auch in dieser Beziehung noch näherer Untersuchungen.]

Eisen und Zinn.

Die Verwandtschaft des Eisens zum Zinn findet einen guten Beweis in der Darstellung gewöhnlichen Weissblechs (*tin-plate*), welche in nichts Weiterem besteht, als in der Erzeugung eines festen Ueberzuges von Zinn auf Eisenblech durch einfaches Eintauchen des letzteren unter passenden Bedingungen in ein Bad geschmolzenen Zinnes. Das Zinn haftet dann fest an der Oberfläche des Eisens. Eine Legirung von Eisen und Zinn, oder von Eisen, Zinn und Arsenik wird ferner bei dem gewöhnlichen Zinnschmelzprozess erzeugt.

Berthier hat insbesondere folgende zwei Legirungen beschrieben. Eine derselben enthält 35,1 Proc. Zinn, eine Zusammensetzung, welche der Formel Fe_4Sn entspricht; sie ist eisengrau, krystallinisch und so spröde, dass sie sich ins feinste Pulver umwandeln lässt. Die andere Legirung enthält 50 Proc. Zinn, schmilzt bei 50 Grad (Wedgwood's Pyrometer), ist graulich weiss, sehr spröde und von körnigem Bruche. Die 35,1 Proc. Zinn enthaltende Legirung ist in des Verfassers Laboratorium untersucht. Sie wurde durch Zusammenschmelzen von 1120 Grains dünnen Bleches mit 590 Grains Zinn bei Weissgluth hergestellt. Das Product war hart und spröde, sein Bruch hellgrau an Farbe, krystallinisch mit kleinen Flächen, welche unter verschiedenen Winkeln zusammentrafen; alle diese Flächen waren feinkörnig, so dass sie matt erschienen, gerade wie bei dem eisenreichen Zink. Die Legirung war magnetisch. Chlorwasserstoffsäure wirkte in der Kälte nur schwach darauf ein; Salpetersäure anfangs sehr heftig, bald aber gar nicht mehr.

Deville und Caron haben eine Legirung beschrieben, welcher die

[1]) Karsten, Eisenhüttenkunde Bd. I. S. 538.

Formel Fe Sn zukommt. Sie krystallisirte aus einer Lösung in überschüssigem Zinn aus, in Gestalt von breiten Blättern und wurde von Chlorwasserstoffsäure nur schwach angegriffen [1]).

Nöllner beschrieb eine Legirung von der Formel $Fe\,Sn_2$, die in kleinen, vierseitigen Säulen krystallisirt. Als er ostindisches Zinn in Chlorwasserstoffsäure löste, blieb ein unlöslicher Rückstand, in welchem er die Krystalle fand. Die Legirung hatte ein specifisches Gewicht von 7,446; sie war fast unlöslich in Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure, aber leicht löslich in Königswasser; an die Flamme einer Kerze gehalten verbrannte sie unter Funkensprühen und Entwicklung weissen Rauches; sie schmolz bei Weissgluth, und die erstarrte krystallinische Masse war magnetisch, obschon dies, wie angegeben wird, die ursprünglichen Krystalle nicht waren [2]).

Zinn und Eisen lassen sich in allen Verhältnissen zu augenscheinlich homogenen Legirungen zusammenschmelzen; aber wenn eine Legirung, welche merklich über ein Drittel ihres Gewichtes an Zinn enthält, langsam bis zum Schmelzpunkt des Zinns oder etwas darüber erhitzt wird, so saigert das Zinn aus, und zwar so lange, bis eine der Formel $Fe_4\,Sn$ mehr oder weniger entsprechende Legirung zurückbleibt. Indessen nimmt das aussaigernde Zinn stets noch etwas Eisen mit sich.

Karsten beobachtete die Wirkungen des Zuschlags von 1 Procent des reinsten englischen Zinns zu einer Charge Roheisen während des Processes der Umwandlung desselben in Schmiedeeisen im Frischfeuer. Das producirte Eisen war nicht eigentlich rothbrüchig, da es sich sehr gut schmieden liess, obgleich es weissglühend beständig weisse Dämpfe ausstiess, die sich als weisser Beschlag an Hammer und Amboss absetzten. Es ergab sich ferner, dass das Eisen in starker Hitze unter dem Hammer leicht auseinander fiel; dass es, um ganz zu werden, mehrere Schweisshitzen erhalten musste, dass es an Schweissbarkeit sehr verloren hatte und ganz besonders, dass es in einem hohen Grade kaltbrüchig geworden war. Kein einziger Stab hielt die Probe aus, sondern alle zersprangen schon bei dem Werfen über den Amboss in mehrere Stücke. Die Analyse ergab, dass dieses völlig unbrauchbar gewordene Eisen nur 0,19 Procent Zinn aufgenommen hatte [3]).

Der technische Director der Blaina-Eisenwerke in Monmouthshire hat dem Verfasser folgende Resultate mitgetheilt, die sich bei den Versuchen ergaben, Schienenköpfe mit Zinn (nach Stirling's Patent) zu härten:

Von $2\frac{1}{2}$ bis zu 3 englischen Pfunden Blockzinn wurden zu Puddelofenchargen von je $4\frac{3}{4}$ englischen Centnern Roheisen gefügt, d. h. also beziehungsweise 0,47 und 0,56 Procent. Das Zinn wurde aufgegeben, sobald alles Eisen geschmolzen war. Es schien keinen Einfluss auf den Pud-

---

[1]) Jahresbericht, L. u. K. 1858. S. 190. — [2]) Jahresber., L. u. K. 1860. S. 188. — [3]) Eisenhüttenkunde I. S. 508.

delprocess zu haben; aber sobald es aufgegeben worden, erzeugte es eine sehr grosse Menge weissen Rauches, welcher in dicken Wolken aus der Mündung der Esse entwich, bis das Puddeln vorüber war. Das Eisen vertrug beim Luppenmachen nicht dieselbe Hitze, wie ohne den Zinnzusatz. Beim Zängen unter der Luppenquetsche zerfiel es sehr zu Stücken und liess sich nur mit Schwierigkeit walzen. Sowohl beim Bearbeiten unter den Rohstabwalzen als auch später beim weiteren Strecken der Stäbe wurden die Zangen der Arbeiter mit einem weissen Niederschlage bedeckt, herrührend von dem weissen Rauch, der während der ganzen Walzarbeit ausgestossen wurde. Dieser Niederschlag liess sich leicht abwischen oder durch Eintauchen der Zangen in das Wasser der Kühlkästen abwaschen. Als man die Rohstäbe packetirt hatte und von Neuem erhitzte, um die Deckplatte für den Schienenkopf zu bilden, vertrug das Eisen wiederum weniger Hitze, als solches ohne Zinn, und wenn die gewöhnliche Hitze angewendet wurde, so zerbröckelte und zerbrach es unter den Walzen. Wurde die so mit Zinn gehärtete Deckplatte im Schienenpacket weiter verarbeitet, so musste die grösste Sorgfalt angewendet werden, um die Schweissung herbeizuführen; der Kopf wollte nicht die Hitze annehmen, welche für das übrige Eisen des Packetes erforderlich war. Der Rohstab war sehr spröde und krystallinisch, die Deckplatte zwar auch, aber in geringerem Grade; bis zur Vollendung der Schiene war eine beträchtliche Menge des Zinns ausgetrieben, und nur mit Schwierigkeit konnte noch ein rein krystallinischer Kopf erhalten werden.

Longmaid nahm ein Patent auf den Zuschlag von Zinn in geringen Mengen zu Roheisen während des Fein- oder Puddelprocesses [1]). 1 bis 2 engl. Pfund auf die Ton Eisen, also 0,044 bis 0,089 Proc. [2]) soll das beste Verhältniss sein, die Menge aber niemals 4 engl. Pfund, d. h. 0,178 Proc. übersteigen, sonst würde das Eisen hart und spröde. Der Patentinhaber erklärt, dass durch die Anwendung der erwähnten geringen Mengen die Härte und Festigkeit (*strength*) des Eisens vermehrt werde, und zwar ohne Beeinträchtigung seiner Zähigkeit (*tenacity*). Solcher, fast sinnlos zu nennender Styl findet sich oft in den neueren englischen Patenten und erschwert das Verständniss derselben ungemein.

Faraday und Stodart bemerken in ihrer Abhandlung über die Legirungen des Stahls einfach, dass sich Stahl auch mit Zinn verbinde und äussern Zweifel über den Werth derartiger Legirungen [3]).

Rinmann stellte zahlreiche Versuche an, Roheisen und Zinn zu legiren. Das mit $^1/_{11}$ an Zinn geschmolzene Metall floss so dünn wie Wasser; es war sehr spröde und hart, hellgrau im Bruche und so dicht wie der beste Gussstahl; es wurde vom Magneten wie reines Eisen angezogen. Rinmann lenkt die Aufmerksamkeit darauf hin, dass diese

---

[1]) A. D. 1861. Nr. 1863. — [2]) Die Berechnung auf Procent giebt natürlich zugleich die Reduction auf preuss. Centner und Pfunde. Anm. des Bearb. — [3]) Quarterly Journ., loco cit., p. 329.

Legirung nicht rostete, obschon sie länger als ein Jahr an einem feuchten Orte aufbewahrt worden war. Aus diesem Grunde hielt er sie für geeignet zu Ornamenten und Spiegeln; denn sie schmelze leichter als Gusseisen, fliesse dünn und nehme genau die Eindrücke der Form an, habe eine weissere Farbe als Gusseisen, sei ausserordentlich dicht von Structur, lasse sich ausgezeichnet poliren und färbe durch Reibung nicht im Geringsten an die Hand oder an Leinwand ab. Sie giebt einen Ton wie Glockenspeise. Rinmann goss thatsächlich eine Glocke aus Gusseisen, welchem etwas Zinn zugesetzt war, in Sand, und obschon das Experiment nicht vollkommen gut gelang, so war er doch überzeugt, dass ein Zusatz von Zinn den Ton des Eisens verschönern könne.

Auf der Weltausstellung zu London im Jahre 1851 befand sich eine grosse Glocke aus Gusseisen, welches laut Angabe mit einer geringen Menge Zinn legirt war. Ueber diese Glocke hat Denison dem Verfasser folgende Mittheilungen gemacht: „Die Glocke von Stirling's Vereinsmetall (*Stirling's Union Metal*) in der Ausstellung von 1851 war beinahe halbkugelförmig, etwa $4^1/_2$ Fuss im Durchmesser und weit dünner im Metall, als Glocken von gewöhnlicher Form und gleichem Durchmesser zu sein pflegen, ja selbst als kleinere von demselben Gewicht. Ihr Klang war nicht so schön als der, welchen broncene Glocken derselben oder der gewöhnlichen Form geben; und es erforderte einen weit stärkeren Anschlag, um den Ton hervorzubringen. Zuletzt brach sie, als man sie mit einem Schmiedehammer läuten wollte.“ Sie war von dem verstorbenen Morries Stirling ausgestellt worden, welcher ein Patent auf die Legirung hatte [1]).

Eine kleine Handglocke von derselben Legirung befindet sich in der metallurgischen Sammlung im Museum für praktische Geologie zu London Auch der Verfasser hat eine kleine Glocke gegossen aus weissem Roheisen mit Zusatz von 5 Proc. Zinn; der Ton dieser letzteren erscheint ziemlich gut, ist jedoch schriller und von geringerer Schönheit, als der einer Glocke von denselben Dimensionen, deren Metall aus Kupfer mit 24 Proc. Zinn besteht. — Bei einem Zusatz von 20 Proc. Zinn zeigte sich die Legirung der vorigen ähnlich, nur weisser und etwas härter. Ob das hierzu verwandte Roheisen weiss war, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden, doch ist dies wahrscheinlich. Gleiche Gewichtstheile grauen Roheisens und Zinns zusammengeschmolzen legirten sich nicht ordentlich; denn das erstere lag in Gestalt eines Königs auf dem letzteren, und konnte durch einen Schlag mit dem Hammer davon getrennt werden. Ein ähnliches Resultat erhielt man beim Zusammenschmelzen von Gusseisen mit dem doppelten Gewicht an Zinn. Eine Mischung von 3 Gewichtstheilen Gusseisen und 10 Zinn gab einen scheinbar ziemlich homogenen König; er war halb-schmiedbar und glich im Bruche einem etwas grobkörnigen Gussstahl; kleine Kügelchen Eisen fanden sich in der Masse zerstreut. Gusseisen mit dem zehnfachen Gewicht Zinn zusammengeschmolzen gab eine augen-

[1]) A. D. 1848. Nr. 12, 288.

scheinlich gleichförmige Legirung, welche zu dünnen Blechen ausgeschlagen werden konnte; indessen auch sie enthielt zahlreiche Kügelchen von Gusseisen.

Bei Versuchen, welche zu Lüttich angestellt wurden, fand man, dass der Zusatz von 2 bis 5 Proc. Zinn zum Gusseisen ein gleichförmiges, sehr hartes, zerbrechliches Metall von geringer Festigkeit gab [1]).

Eyferth hat Versuche über die Einwirkung von Zinn auf Gusseisen angestellt [2]). Nach demselben steigt, wenn 25 Proc. Zinn zu geschmolzenem grauem Gusseisen gefügt und mit demselben umgerührt werden, die Gesammtmenge des gelösten d. h. des nicht chemisch gebundenen oder des graphitischen Kohlenstoffes an die Oberfläche im Zustande sehr leichten und voluminösen Graphits. Es bildet sich so eine sehr flüssige Legirung, welche nach dem Erstarren grosse Festigkeit zeigt, dabei aber spröde ist und im Bruche Legirungen von Blei mit Antimon und Arsenik gleicht. Hat man die Legirung ausgegossen, so findet man eine erstaunliche Menge Graphit in dem Schmelzgefäss zurückbleibend und am Boden eine andere zinnreichere Legirung, die meistens an der Oberfläche mit einer anhaftenden Lage feinen Graphitpulvers bedeckt ist; diese Legirung ist weicher, als die andere, aber ebenso spröde und glänzender im Bruche. Wird die Operation in einem Tiegel ausgeführt und dieser, nach dem Zusatze des Zinns und wiederholtem Umrühren, einige Zeit lang heiss gehalten, so vereinigen sich beide Legirungen unter Ausscheidung des Siliciums zu einer ausserordentlich flüssigen Legirung, welche nach dem Ausgiessen oft Flocken von Kieselsäure auswirft und im Bruche dem dichtesten Gussstahl gleicht. Es scheint, als wenn das Zinn nur den ungebundenen oder graphitischen Kohlenstoff ausscheidet, während die Gesammtmenge des gebundenen Kohlenstoffs in der zinnhaltigen Legirung zurückbleibt. Beim Zusatze von etwa 10 Proc. Zinn wird der ungebundene Kohlenstoff nur theilweise ausgeschieden, und die Legirung, welche sehr flüssig ist, kann nach dem Erstarren im Bruche kaum von lichtgrauem Roheisen unterschieden werden; sie lässt sich feilen und härten, wie gewöhnlicher Stahl. Bei sehr langsamer Abkühlung indessen wird weisses Eisen mit Anhäufungen schuppigen Graphits erzeugt. Setzt man Zinn zu geschmolzenem weissem Gusseisen, so wird keine Spur von Kohlenstoff ausgeschieden, und aus der Legirung fliesst beim Erstarren wieder ein Theil des Zinns aus. Uebrigens hat Eyferth hinsichtlich dieses Punktes nur einige wenige Experimente angestellt.

[Anm. des Bearb. Rammelsberg wiederholte diese Versuche und fand, dass auch Spiegeleisen mit 25 Proc. Zinn geschmolzen eine sehr starke Graphitausscheidung gab, was also dem Schlusse, welchen Eyferth aus seinen Experimenten zieht, widerspricht. Der Regulus welchen Ram-

[1]) Ann. des Mines. 3 sér. 3. p. 233. 1833. — [2]) Jahresbericht, Wagner. 1861. p. 22.

melsberg erhielt, war krystallinisch [1]). Schafhäutl fand in einem Spiegeleisen 0,117 Proc. Zinn [2]).

Manche Glockenspeisen, welche im Wesentlichen aus Kupfer und Zinn bestehen, erhalten einen geringen Eisenzusatz, welcher indessen selten 0,18 Proc. übersteigt. Bischof [3]) führt Glocken von Rouen aus dem zwölften Jahrhundert an, deren eine 1,6, deren andere 3,0 Eisen enthält. Ebenso findet sich in manchen Geschützbronzen, die im Wesentlichen aus Kupfer, Zinn und Zink bestehen, ein Eisengehalt von 1,2 — 1,6 Proc [4]).

In manchen, für Wellenlager verwendeten Legirungen, spielt Eisen eine wichtige Rolle. So wird in Frankreich vielfach eine Legirung von 70 Thln. Eisen, 25 Thln. Kupfer und 5 Thln. Zinn benutzt. [5])]

Eisen und Titan.

Erst seit kurzer Zeit besitzen wir genaue Kenntniss hinsichtlich des metallischen Titans und wir sind hierfür dem zuverlässigen und unermüdlichen Chemiker Wöhler verpflichtet [6]).

Es ist, wenn es durch Reduction des Fluortitankaliums mittelst Kaliums erzeugt wird, ein amorphes graues Pulver, welches dem bei niedriger Temperatur mittelst Wasserstoffgases reducirten Eisen gleicht. Zweihundertfach vergrössert, erscheint es als zusammengesinterte Klumpen von Eisenfarbe und vollkommen metallischem Glanze. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit prachtvollem Lichte. Die kleinste Menge, in eine Flamme gestreut, bildet verbrennend äusserst glänzende, sternartige Funken. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es momentan mit blendendem, blitzähnlichem Feuer; in der entstandenen Titansäure (TiO_2) finden sich eisengraue geschmolzene Kugeln von Titan. Wöhler glaubt, dass kein anderer Körper so energisch in Sauerstoffgas verbrenne. Das Titan gehört zu den wasserzersetzenden Metallen; es entwickelt schon bei 100 Grad aus Wasser Wasserstoffgas. Wöhler setzt keinen Glauben in das durch Reduction von Titansäure in kohlegefütterten Tiegeln durch Erhitzung im Schmiedefeuer nach Berthier, Laugier und Anderen angeblich erhaltene, sogenannte messinggelbe oder kupferfarbene Titan, es sei denn, man könne beweisen, dass das Titan in zwei verschiedenen allotropischen Zuständen auftrete. Bei hohen Temperaturen verbindet es sich nicht nur mit Sauerstoff, sondern auch mit Stickstoff, und selbst in dem letzteren Gase findet merkwürdiger Weise die Verbin-

[1]) Metallurgie, 1865. S. 112. — [2]) Eod. loc. — [3]) Das Kupfer und seine Legirungen. 1865. S. 243. — [4]) Bischof, S. 250. — [5]) Bischof, S. 307. — [6]) Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 29. p. 181. 1850.

dung unter Licht und Wärmeentwicklung statt [1]). Wöhler hat drei Verbindungen des Titans mit Stickstoff beschrieben, welche nach den Formeln Ti N, $Ti_5 N_3$ und $Ti_3 N_2$ zusammengesetzt sind. Eine vierte von der Formel $Ti_3 N$ ist noch nicht isolirt dargestellt worden, ihre Existenz wird aber in einem sogleich zu erwähnenden Hohofenproducte angenommen. Die Verbindungen $Ti_5 N_3$ und $Ti_3 N_2$ können nach Wöhler auch ausgedrückt werden durch die Formeln: 2 Ti N + $Ti_3 N$ und 3 Ti N + $Ti_3 N$.

Titan, wie weiter unten gezeigt werden wird, kommt häufig in geringen Mengen in Eisenerzen vor. In Folge dessen erscheint häufig eine merkwürdige Verbindung des Titans in Form von kupferfarbenen kubischen Krystallen in der eisenreichen Masse, welche sich nicht selten in oder unter dem Bodenstein des Hohofens ansammelt und „Sau“ (englisch *bear*, Bär) genannt wird. Wöhler entdeckte zuerst, dass dies eine Stickstoffcyantitanverbindung sei, welcher die Formel Ti Cy + $3 Ti_3 N_3$ zukomme [2]). Wollaston hatte dies Product schon 1822 untersucht und es für reines Titan ausgegeben.

Nach Karsten finden sich Spuren von Titan in sehr vielen Arten Roheisen; aber es ist fraglich, ob in solchen Fällen das Metall wirklich mit dem Eisen legirt oder darin gelöst ist, oder ob es sich nur im Zustande mechanisch vertheilten Stickstoffcyantitans darin befindet. In dem Eisen, welches die „Sau“ zusammensetzt, kann es wenigstens im Zustande sehr feiner mechanischer Vertheilung existiren, wie sich aus der Einwirkung von Säuren darauf beweisen lässt, da diese das Eisen lösen und die Titanverbindung zurücklassen.

[Anm. d. Bearb. Dieser Körper kommt zwar gewöhnlich in Krystallen vor, die meistentheils nur Würfelflächen, zuweilen jedoch die des Oktaëders [3]) zeigen; er findet sich aber auch in derben Massen, die häufig in Sprüngen und Rissen als Platten auftreten, übrigens nicht nur in Säuen, sondern auch in den Gestellsteinen, ja selbst in Schlacken.

Glüht man die Krystalle in einem Strome Wasserdampf, so gehen Wasserstoffgas, Ammoniak und Blausäure fort. Merkwürdigerweise behalten die in Titansäure verwandelten Krystalle bei diesem Versuch die Würfelform, bestehen aber, unter dem Mikroskop betrachtet, aus einem Aggregat diamantglänzender spitzer Quadratoktaëder.

Wöhler vermuthet, dass die Bildung dieses Körpers im Hohofen mit der des Cyankaliums zusammenhänge, denn er lässt sich durch Glü-

[1]) Recherches sur le Titane et son affinité spéciale pour l'Azote. Par M. M. F. Wöhler et H. Sainte-Claire Deville. Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 52. p. 92. 1858. — [2]) Ann. de Chim. et de Phys. 3. s. 29. p. 166. 1850. Er analysirte ein Vorkommen des Hohofens zu Rübeland und fand:

Titan	77,26,	nach der Formel berechnet	78,00
Stickstoff	18,30	„ „ „ „	18,11
Kohlenstoff . . .	3,64	„ „ „ „	3,89
Graphit	0,92	„ „ „ „	—
	100,12		100,00

[3]) Rammelsb. Metall. 1865. S. 140.

hen von Titansäure mit Kaliumeisencyanür darstellen. Es wird durch denselben Chemiker auch die schon früher von Zincken gemachte Beobachtung bestätigt, dass die Titanwürfel in starker Hitze flüchtig seien [1]).]

Faraday und Stodart versuchten vergeblich Titan in Stahl einzuführen. Eine Mischung von Stahlfeilspähnen und Titansäure (TiO_2) mit etwas Holzkohle wurde stark erhitzt. Der Stahl schmolz und vereinigte sich zu einer kleinen Kugel, welche von einer Schlacke bedeckt war, die an den Seiten des Tiegels anhaftete; aber der Stahl enthielt kein Titan. Die angewandte Temperatur war so hoch, dass die Tiegel weich, ja in fünfzehn Minuten beinahe flüssig wurden [2]). Bei einem dieser Experimente wurde Menakanit (Titaneisensand) angewendet, aber der erzeugte König enthielt keine Spur Titan, obschon er eine schöne, damascirte Oberfläche angenommen hatte [3]).

[Anm. d. Bearb. Karsten [4]) nahm an, dass Titan und Eisen sich sehr schwierig verbänden, weil man das Titan (Stickstoffcyantitan) sichtbar in rothen Körnchen im Roheisen eingesprengt finde und weil dasjenige Roheisen, bei welchem sich diese rothen Beimengungen nicht bemerken lassen, nur einen höchst unbedeutenden Titangehalt und auch diesen nur als eine mechanische Beimengung zeige, indem derselbe beim Verfrischen abgeschieden werde. Er stellte es überhaupt sehr in Frage, ob sich das Titan mit dem Eisen chemisch verbinde.

Rammelsberg beobachtete Titan in sehr geringer Menge im Spiegeleisen von der Loherhütte bei Müsen [5]).]

Riley, welcher in den letzten Jahren viel über Titan arbeitete, und es unter Anderem auch in feuerfesten Thonen fand, konnte dasselbe in keiner der vielen von ihm untersuchten Schmiedeeisenproben entdecken, und erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es ihm, in manchen Arten Gusseisen Titan aufzufinden [6]), und zwar 0,5 — 1,1 Proc. [7]).

Das folgende Experiment wurde von Hochstätter in des Verfassers Laboratorium angestellt. 125 Grains fast reinen, künstlich dargestellten Eisenoxyds, innig gemischt mit 127 Grains gepulverten Rutils (TiO_2), wurden in einem bedeckten mit Kohle gefüttertem Tiegel einer anderthalbstündigen Weissgluth ausgesetzt. Das Product war zum Theil geschmolzen, zum Theil gesintert. Die Aussenfläche desselben zeigte eine kupferrothe Farbe. Das Ganze wurde nochmals unter Zuschlag von 40 Grains Kalk und 60 Grains Glas in einem gleichen Tiegel anderthalb Stunden auf Weissgluth erhitzt. Dieses zweite Product war unvollkommen geschmolzen, enthielt aber zahlreiche Kügelchen zerstreuten Metalls. Dieselben waren grau-weiss im Bruche, nur schwach schmiedbar und stark magnetisch. Sie lösten sich langsam in kochender Chlorwasser-

---

[1]) Rammelsberg, Metall. 1865. S. 140. — [2]) Quarterly Journ., a. c. p. 322. — [3]) Phil. Trans., a. c. p. 267. — [4]) Eisenhüttenkunde I. S. 534. — [5]) Metall. 1865. S. 111. — [6]) Ueber die Art der Analysen vergl. Will, Jahresbericht für 1863. S. 678. — [7]) Will, Jahresber. 1863. S. 732.

stoffsäure bis auf einen geringen schwarzen Rückstand, welcher beim Glühen unter freiem Luftzutritt vollständig verschwand. Keine Spur Titan konnte in den Kügelchen entdeckt werden, da nach Fällen einer Lösung derselben in Königswasser mittelst Ammoniaks und Auflösen des Niederschlages in kalter Schwefelsäure durch langes Kochen der erhaltenen Lösung auch nicht der geringste Niederschlag erfolgte, wie es doch der Fall hätte sein müssen, wenn Titan in einiger Menge vorhanden gewesen wäre.

[Anm. d. Bearb. Schon Karsten führt in seiner Eisenhüttenkunde [1]) an, dass eine Verbindung von 99 Stahl mit 1 regulinischem Titan sich wie der beste Stahl verhalte. Die Analyse zeigte, dass das Titan sehr ungleich in der Stahlmasse vertheilt war, woraus er schloss, dass sich das Titan nicht chemisch mit dem Stahl verbunden habe, sondern mechanisch mit demselben gemengt sei. Dieser Titanstahl zeigte nach dem Poliren und Beizen einen vortrefflichen Damast.]

In der verhältnissmässig kurzen Zeit vom März des Jahres 1859 bis zum December 1861 hat Robert Mushet nicht weniger als dreizehn Patente für Verbesserungen in der Darstellung von Eisen und Stahl genommen, welche sich alle im Wesentlichen auf die Anwendung von Titan gründen.

In dem ersten dieser Patente [2]) wird die Benutzung des Titans zur Legirung mit Gussstahl als Erfindung in Anspruch genommen; im zweiten [3]) die directe Darstellung von titanhaltigem Stahl durch Zusammenschmelzung von Schmiedeeisen, Holzkohle und titanhaltigen Substanzen. In dem dritten Patent [4]) ist das Wesentliche etwa Folgendes: Cementstahl, gefrischter, gepuddelter Stahl, Stahlabfälle, Mischungen dieser verschiedenen Arten Stahl, oder Schmiedeeisen mit kohligen Substanzen in dem Verhältnisse als zur Stahlerzeugung nöthig ist, kurz irgend welche Materialien, aus denen durch Schmelzen Gussstahl erzeugt werden kann, werden mit neuseeländischem oder anderem Iserin, oder titanhaltigem Eisensand und, wenn nöthig, unter Zuschlag kohliger Substanzen geschmolzen. Ist der Stahl sehr kohlenstoffreich, so genügt dies schon allein zur Reduction des Titans in den metallischen Zustand.

Das vierte Patent führt den Titel: „Eine Verbesserung oder Verbesserungen in der Darstellung von Titan- und Eisenlegirungen“ [5]). Das Wesentliche dieser Verbesserung soll sein, dass aus Iserin oder Titaneisensand die genannten Legirungen in einem Hoh- oder Cupoloofen erzeugt werden, vorzüglich bei Anwendung heissen Windes und unter Zuschlag harziger oder bituminöser Substanzen. Das Product soll eine kohlenstoffhaltige Titaneisenlegirung sein. Soll es für Gussstahlerzeugung verwendet werden, so wird bei seiner Darstellung Holzkohle als Brennmaterial empfohlen.

---

[1]) Bd. I., S. 535. — [2]) A. D. 1859, März, Nr. 703. — [3]) A. D. 1859, Mai, Nr. 1115. — [4]) A. D. 1860. Sept. 29, Nr. 2365. Eine Verbesserung in der Darstellung von Gussstahl. — [5]) A. D. 1860. Dec. 8. Nr. 3010.

Nach dem fünften ebenso betitelten Patent[1]) soll Ilmenit oder titanhaltiges Eisenerz zur Darstellung kohlenstoffhaltigen Titaneisens verwendet werden.

Das sechste Patent[2]) lautet auf „Verbesserungen" der früheren, die Anwendung des Titans zur Gussstahldarstellung betreffenden Patente.

Das siebente Patent[3]) bezieht sich auf den Zuschlag von titanhaltigen Substanzen bei der Erzeugung von Stabeisen oder Stahl aus flüssigem Roheisen unter Einwirkung von Gebläseluft und hatte offenbar den Zweck, Bessemer an der Anwendung solcher titanhaltiger Substanzen bei dem von ihm erfundenen Process zu verhindern.

In dem achten Patent[4]) wird als Erfindung Folgendes beansprucht: Stahl oder stahlbildende Materialien werden mit einer Mischung granulirten Roh- oder Feineisens und pulverisirten Titanerzes, Titansäure, Titanoxyds oder desoxydirten Ilmenits (Titaneisenerzes) in einem Tiegel geschmolzen, um die Güte des so erzeugten Gussstahles zu verbessern.

Gemäss des neunten Patents[5]) soll Spiegeleisen oder ein ähnliches Material mit Gussstahl geschmolzen werden, vorzüglich um dadurch dem Rothbruch entgegen zu arbeiten.

Im zehnten Patent[6]) wird als geistiges Eigenthum die Erfindung des Schmelzens von titanhaltigen Erzen mit Rotheisenstein in Anspruch genommen, wodurch ein verbessertes titanhaltiges Roheisen erhalten werden soll, welches sich weit vorzüglicher zu ausgezeichneten Stahl- und Eisensorten eigene als irgend eine andere kohlenstoffhaltige Titaneisenlegirung.

Durch das elfte Patent[7]) will sich der Inhaber das Recht vorbehalten, eine kohlenstoffhaltige Legirung der drei Metalle: Eisen, Titan und Mangan zu erzeugen.

Das zwölfte Patent[8]) gewährt eine ausschliessliche Berechtigung, Gussstahl oder Homogeneisen mit der im vorigen Patent angeführten dreifachen Legirung zu vereinigen. Diese Legirung enthält nach der Erfahrung des Patentinhabers gewöhnlich ein wenig Silicium, aber die Menge desselben sei, sagt er, so gering, dass sie durchaus nicht nachtheilig auf die Qualität des Gussstahls oder Homogeneisens, in welches sie übergeht, einwirke.

Das dreizehnte Patent schliesslich umfasst den Zuschlag von titanhaltigem Roheisen zu gewöhnlichem Roheisen oder gefeintem Eisen oder Mischungen beider im Puddelofen, um dadurch die Qualität des erzeugten Schmiedeeisens oder Stahls zu verbessern.

Wenn man den Werth einer Erfindung nach der Zahl der Patente abmessen könnte, die zu ihrem Schutze genommen sind, so liesse sich an

---

[1]) A. D. 1860. Dec. 10. Nr. 3030. — [2]) A. D. 1860. Dec. 12. Nr. 3045. — [3]) A. D. 1860. Dec. 13. Nr. 3070. — [4]) A. D. 1861. Jan. 21. Nr. 163. — [5]) A. D. 1861. Febr. 23. Nr. 473. Hierin (Seite 12) kommt die lächerliche Bezeichnung graues Spiegeleisen vor, die nicht gerade für die hüttenmännische Bildung dieses Patentlöwen spricht. — [6]) A. D. 1861. Oct. 19. Nr. 2609. — [7]) A. D. 1861. Oct. 22. Nr. 2637. — [8]) A. D. 1861. Nov. 1. Nr. 2744.

der Mushet's nicht zweifeln. Dreizehn Patente für einen Mann und auf die alleinige Anwendung des Titans in der einen oder der anderen Form zur Eisen- und Stahldarstellung ist in der That selbst in den Annalen der englischen Patentgesetzgebung ein merkwürdiger Fall.

Man dürfte vermuthen, dass der so auf alle mögliche Weise vor Nachahmung geschützte „Titanstahl" doch keinen unbedeutenden Werth nicht nur für den Erfinder, sondern auch für die Welt habe. Zeitungen und Journale sind zur Kundmachung seiner unvergleichlichen Vortrefflichkeit reichlich beansprucht worden; alle mögliche Artikel aus „Titanstahl" sind in London, Birmingham u. s. w. in Schaufenstern, Ausstellungen [1]) und wo es immer anging, dem Kauflustigen vorgeführt worden, und doch hat das sonst so leichtgläubige Publicum keinen Werth auf diese metallurgische Erfindung gelegt. Ja einige Analytiker, deren Geschicklichkeit und Glaubwürdigkeit durch ihren Ruf verbürgt ist, haben „Titanstahl" analysirt und — keine Spur Titan darin entdeckt. Freilich kann dagegen aufgeführt werden, dass die untersuchten Proben Titanstahl zufälliger Weise ausnahmsweise kein Titan enthielten, wie es bezüglich des Wolframs sich auch mit manchen Proben „Wolframstahl" nach Wagner verhalten hat; oder dass bei der Schwierigkeit, geringe Mengen Titan im Eisen nachzuweisen, negative Resultate nur Folge der Unvollkommenheit der analytischen Methode, also nicht entscheidend seien. Indessen ist es Herrn Mushet auch nicht gelungen, die Praktiker von den unübertrefflichen Eigenschaften seines „Titanstahls" zu überzeugen.

Eisen und Blei.

Rinmann erhielt, als er eine Mischung von Mennige und Eisenoxyd mit schwarzem Fluss reducirte, Blei, von welchem er annahm, dass es eisenhaltig sei; es war härter als gewöhnliches Blei. Er schloss hieraus, dass zwar Blei etwas Eisen auflösen könne, nicht aber Eisen Blei aufnehme. Es gelang ihm nicht, eine Legirung dieser Metalle durch directe Erhitzung beider im metallischen Zustande zu erzielen [2]), noch gelang dies Karsten. Die erfolgende metallische Masse besteht jedesmal aus zwei Lagen, einer oberen von Eisen und einer unteren von Blei. Dagegen erhielt Karsten, als er Glätte mit einem Ueberschuss an reinem Stabeisen [3]) bei sehr hoher Temperatur reducirte, einen Bleiregulus, eine schwarze, bleihaltige Eisenschlacke und einen vollkommen geflossenen, vom Bleikönige rings um-

[1]) Die Londoner Ausstellung von 1862 zeigte vortreffliche Waaren, welche angeblich aus Titanstahl bestanden und wozu der bekannte Titaneisensand von der Küste Neuseelands das Material geliefert haben sollte. Analysen hiervon sind nicht bekannt geworden. Anm. des Bearb. — [2]) Geschichte des Eisens, 1. S. 508. — [3]) Zu jedem von fünf Versuchen wurden 100 Theile Stabeisen und 300 Theile Glätte angewendet.

schlossenen Eisenkönig, in welchem er als Mittel mehrerer Analysen 2,06 Proc. Blei und 97,94 Proc. Eisen fand. Der Eisenregulus verhielt sich durchaus nicht wie reines Stabeisen, sondern hatte ein grobes blättriges Gefüge; er liess sich zwar ausplatten, bekam aber bald Kantenbrüche und war spröde, ohne im geringsten hart zu sein. Dagegen nimmt das Roheisen, d.h. kohlenhaltiges Eisen, bei der Reduction der Glätte kein Blei in sich auf [1]).

Sonnenschein veröffentlichte Folgendes über eine Legirung von Eisen und Blei aus einem Hohofen der Marienhütte in Oberschlesien, auf welchem bleihaltige Brauneisensteine verschmolzen wurden. Nach einer fünfjährigen Hüttenreise hatte sich Blei unter dem Heerde Bahnen gefressen, etwa sechs Zoll unterhalb des Stichloches; bei jedem Abstich floss Blei mit dem Roheisen aus. In Folge dessen machte man absichtlich eine kleine Höhlung unter dem Stichloche, in welcher sich das Blei sammeln konnte und welche mehrere Male im Verlauf von vierundzwanzig Stunden geleert wurde. Nach achtzehn Monaten hatte man 526 Centner Blei erhalten [2]). Nachdem der Ofen sieben Jahre ununterbrochen im Gange gewesen war, wurde er ausgeblasen. Beim Ausbrechen fand man nicht nur viel Blei in der Sau, sondern auch verschiedene Anhäufungen von Krystallen, von denen einige irrthümlich wegen ihres Ansehens für Stickstoffcyantitan gehalten wurden. Diese Krystalle waren Würfel, welche hier und da treppenförmig über einander gelagert waren; aber es fanden sich auch Gruppen nadelförmiger, federartiger Krystalle, welche die folgenden Charaktere zeigten: Ihre Farbe war grösstentheils messinggelb, aber an einzelnen Stellen von eigenthümlich glitzerndem Blau. Sie waren weich, etwas härter als Blei, liessen sich leicht schmieden, ihre Oberfläche hatte Bleiglanz; das specifische Gewicht war = 10,560; sie wurden stark vom Magneten angezogen. Aus mehreren Analysen ergab sich die Zusammensetzung der Krystalle wie folgt:

Blei = 88,76 Proc., berechnet 88,08 Proc.
Eisen = 11,14 „ „ 11,92 „

entsprechend der Formel: 2 Pb + Fe. Sonnenschein vermuthet, dass diese interessante Legirung sich durch lange andauernde Einwirkung gasförmigen Bleies auf metallisches Eisen gebildet habe. Die bereits erwähnten rothen krystallinischen Gruppen waren zum Theil von Mennige umgeben; die Krystalle waren Würfel oder Ableitungen davon; sie hatten einen glasigen Glanz. Es zeigte sich, dass sie reines Blei waren, welches oberflächlich mit einer ausserordentlich dünnen Lage rothen Oxydes überzogen war [3]).

Nach Dick sollen die eisernen durchlöcherten Löffel, welche beim

[1]) Eisenhüttenkunde I. S. 506. — [2]) Die Gewinnung von Blei ist nichts Seltenes bei Eisenhohöfen. Häufig frisst es sich durch den Bodenstein und wird regelmässig aus der unter diesem befindlichen Sandschicht abgezapft. So gewinnt man auf jedem der Hohöfen der Concordiahütte zu Ichenberg bei Eschweiler jährlich circa 315 Centner Blei. Anm. des Bearb. — [3]) Chem. Gaz. 14. S. 434. 1856.

Pattinson'schen Entsilberungsprocess gebraucht werden, im Verlauf der Zeit vollständig von Blei durchdrungen werden.

Biewend in Clausthal hat eine Legirung beschrieben, welche durch Erhitzung einer bleireichen Schlacke mit Eisen in einem mit Kohle gefütterten Tiegel erfolgte. Der grösste Theil des Bleies war verflüchtigt. Die Legirung zeigte sich gut geschmolzen, war hart und brüchig und liess sich nur schwach unter dem Hammer ausplatten, ohne zu reissen; der Bruch war kleinkörnig-blättrig, an Farbe zwischen stahlgrau und zinnweiss. Sie bestand aus:

Eisen = 96,76 Proc.
Blei = 3,24 „ [1]).

Der Verfasser hat Karsten's Experiment, die Reduction von Glätte mit Eisen, wiederholt, ohne dass es ihm glückte, die Resultate desselben bestätigt zu finden. Es wurden sowohl schmiedeeiserne, als thönerne Tiegel angewendet; die letzteren werden sofort zerfressen und vom erzeugten Eisenoxyd, wenn nicht schon vorher von der Glätte selbst, durchbohrt. Es wurde auch vergeblich versucht, eine Legirung herzustellen, welche der von Sonnenschein beschriebenen ähnlich wäre, und es gelang überhaupt nicht, eine entschiedene Legirung von Eisen und Blei zu erzielen.

[Anm. d. Bearb. Mehrfache Legirungen von Kupfer mit Blei, Zinn und Eisen oder mit Blei, Zink, Zinn und Eisen werden für Maschinentheile verwendet. Bischof [2]) giebt folgende Verhältnisse an:

Zapfenlagermetall nach	Kupfer	Zink	Zinn	Blei	Eisen
Blauel	81,17 Proc.	— Proc.	15,2 Proc.	14,6 Proc.	0,9 Proc.
Axenlager für Locomotiven	73,5 „	9,5 „	9,5 „	7,5 „	0,5 „
Stephenson's Kolbenringe für Locomotiven	84 „	8,3 „	2,9 „	4,3 „	0,4 „
Zapfenlager nach Stolba . .	72,4 „	20,9 „	4,7 „	1,5 „	0,5 „

Eine von Vielen für tellurisches gediegenes Eisen angesehene, zu Gross-Kamsdorf in Thüringen gefundene Masse enthielt 92,5 Proc. Eisen, 6 Proc. Blei, 1,5 Proc. Kupfer [3]).]

Eisen und Antimon.

Eisen und Antimon vereinigen sich leicht durch Schmelzung und geben harte, spröde, weisse, leicht schmelzbare Legirungen von geringerem specifischem Gewicht, als dem Mittel der specifischen Gewichte der sie zusammensetzenden Metalle entspricht. Antimon soll in höherem Grade

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 23. S. 252. — [2]) Das Kupfer und seine Legirungen, Berlin 1865. S. 223. — [3]) Vergl. Eisen und Nickel.

als irgend ein anderes Metall den Magnetismus des Eisens zerstören. Nach Berthier ist die 70,5 Proc. Antimon enthaltende, der Formel FeSb entsprechende Legirung bei den höchsten Temperaturen unzersetzbar, während Legirungen mit grösserem Antimongehalt bei 150° (Wedgwood's Pyrometer) so lange Antimon verlieren, bis der Rückstand die Zusammensetzung jener Formel erreicht hat [1]).

Eine Legirung von 1 Gewichtstheil Antimon und 2 Eisen giebt Feuer unter der Feile [2]).

Folgende Experimente sind von Richardson in des Verfassers Laboratorium angestellt worden. Das Antimon des Handels und dicker Eisendraht waren die Materialien dabei. Die Schmelzung wurde in Thontiegeln mit verschmierten Deckeln vorgenommen.

1. 224 Grains Eisen, 258 Grains Antimon, entsprechend der Formel Fe_4Sb. Ein gut geschmolzener König resultirte; er wog 479 Grains, hatte also einen Verlust von 3 Grains erlitten. Er war mattgrau, spröde, körnig im Bruche.

2. 200 Grains Eisen, 200 Grains Antimon. Ein gut geschmolzener König wurde erhalten; er wog 390 Grains, hatte also einen Verlust von 10 Grains erlitten. Seine Charaktere waren denen des vorigen ähnlich.

3. 297 Grains Eisen, 3 Grains Antimon. Es erfolgte ein gut geschmolzener König von 292 Grains Gewicht, welcher demnach 8 Grains Verlust erlitten hatte. Er war nicht ganz so spröde als die Producte des ersten und zweiten Experiments, hatte einen helleren Glanz, war aber im Bruche jenen ähnlich.

Karsten liess, um den Einfluss des Antimons auf das Stabeisen kennen zu lernen, auf der Kreuzburger Hütte in Oberschlesien Frischversuche im Grossen ausführen. Es wurde dem zu verfrischenden Roheisen nach dem Einschmelzen etwa 1 Proc. Antimon zugesetzt. Das Antimon äusserte ungeachtet seiner grösseren Flüchtigkeit, welche eine geringere Einwirkung hätte erwarten lassen sollen, einen weit nachtheiligeren Einfluss auf die Güte des Stabeisens als eine gleiche Menge Zinn. In der Schweisshitze war dasselbe Rauchen des Eisens bemerkbar, wie bei dem Zinn, allein das Stabeisen verhielt sich noch weit brüchiger und liess sich nicht allein in der Kälte mit grosser Leichtigkeit zerschlagen, sondern war auch rothbrüchig. Das Eisen hatte nicht allein seine Schweissbarkeit in hohem Grade verloren, sondern war auch so überaus kaltbrüchig geworden, dass die Stäbe schon bei dem Ausschmieden unter dem Hammer zersprangen. Die Analyse ergab einen Antimongehalt von nur 0,23 Proc. — Karsten entdeckte auch 0,114 Proc. Antimon in einer Probe Stabeisen, welches sich durch einen hohen Grad von Kaltbruch unvortheilhaft auszeichnete; daneben fand sich nur ausser einem höchst unbedeutenden Schwefelgehalt ein Phosphorgehalt von 0,38 Proc., welcher nach Karstens Erfahrung nicht im Stande ist,

[1]) Tr. 2. p. 217. — [2]) Thénard, Tr. de Chim. 2. p. 247. 1834.

Kaltbruch in bemerkbarem Grade zu bewirken. Es musste daher der gefundene unbedeutende Antimongehalt für völlig zureichend erachtet werden, dem Eisen eine kaltbrüchige Eigenschaft mitzutheilen[1]).

Für Lager wird von Hartshone ein Metall empfohlen, welches durch Zusammenschmelzen von 2 Kilogramm Eisen, 188 Gramm Kupfer, 31 Gramm Zinn und ebenso viel Antimon erhalten wird. Nach Abzug des entstehenden Verlustes von 2 Kilogramm würde die Legirung enthalten:

8,35 Kupfer
1,38 Zinn
1,38 Antimon
88,89 Eisen.[2])

Eisen und Wismuth.

Die alten Metallurgen waren sehr verschiedener Ansicht über die Legirungsfähigkeit von Eisen und Wismuth. Einige[3]) behaupteten, dass diese Metalle sich leicht vereinigten, andere[4]), dass sie gar keine Legirung eingingen. — Es ist wahrscheinlich, sagt Karsten[5]), dass bei dem Wismuth dieselben Verhältnisse wie bei dem Blei eintreten, und dass das Eisen etwas Wismuth aufnimmt. Zu ermitteln bleibt noch, ob viel Wismuth etwas Eisen aufzulösen vermag. Karsten stellte einen Frischversuch mit einem Zusatz von Wismuth an, wobei sich ergab, dass ein Zusatz von 1 Proc. Wismuth durchaus keinen Einfluss auf die Beschaffenheit des Eisens äusserte, obwohl der Gang etwas roh gewesen war. Durch die Analyse ward der Wismuthgehalt des Stabeisens zu 0,081 Proc. ausgemittelt.

Nach einem Versuche von Hassenfratz[6]) liess sich mit Wismuth behandeltes Eisen zwar gut schmieden, verhielt sich aber doch etwas rothbrüchig und schien besonders durch das Ablöschen im Wasser sehr brüchig zu werden.

Eisen und Nickel.

Faraday und Stodart schmolzen diese Metalle in verschiedenen Verhältnissen zusammen und fanden, dass sie sich gut legirten[7]).

---

[1]) Eisenhüttenkunde, I. 524. — [2]) Bischof, S. 307. — [3]) Brand, Henkel, Gellert. — [4]) Beaumé, Rinmann. — [5]) Eisenhüttenkunde I. S. 522. — [6]) Hassenfratz, l. c. III. 162. — [7]) Quarterly Journ. a. c. p. 324.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

1. Hufnägel wurden mit 3 Proc. reinen Nickels geschmolzen. Die Legirung war so schmiedbar und gut unter dem Hammer zu bearbeiten, wie reines Eisen. Wurde sie polirt, so zeigte sie sich weisser als Eisen. Das specifische Gewicht war 7,804 und das einer gehämmerten Legirung von Stahl mit 3 Proc. Nickel = 7,750.

2. Hufnägel wurden mit 10 Proc. Nickel geschmolzen. Die Metalle hatten sich vollständig verbunden, aber die Legirung war wenig schmiedbar und mehr zum Rissigwerden unter dem Hammer geneigt. Polirt spielte sie ins Gelbe. Das specifische Gewicht war = 7,849, während Stahl mit 10 Proc. Nickel legirt = 7,684 ergab. Diese Legirungen rosteten weniger schnell, als reines Eisen, aber es fand sich, dass Nickel im Eisen nicht der Art das Rosten verhinderte, wie man früher allgemein annahm, ja in der Stahllegirung mit 10 Proc. Nickel wurde durch letzteres das Rosten sehr bedeutend beschleunigt, anstatt verzögert zu werden.

Berthier giebt an, dass Eisen und Nickel sich sehr leicht in allen Verhältnissen legiren, und dass die Legirungen dieselben Eigenschaften wie reines Eisen haben, nur seien sie weisser. Er beschreibt eine Legirung mit einem Nickelgehalte von 8,3 Proc., also der Formel $Fe_{12}Ni$ entsprechend, welche er darstellte durch Reduction einer Mischung der Oxyde von Eisen und Nickel in einem mit Kohle gefütterten Tiegel; sie war halb-schmiedbar, sehr fest, feinkörnig, aber etwas schuppig im Bruche. Ihre Zusammensetzung ist dieselbe wie die des Eisens in dem Meteoriten von Bogatá [1]).

Die folgenden Experimente über Legirungen des Eisens und Nickels sind in des Verfassers Laboratorium von Richardson angestellt worden. Das dabei benutzte Nickel war aus der Fabrik von Evan und Askin zu Birmingham, und von dem Grade der Reinheit, bei welchem es in der Praxis als reines Nickel bezeichnet wird. Das Eisen befand sich im Zustande feinen Drahtes. Die Schmelzung wurde unter Spiegelglas in Thontiegeln vollführt. Die Metalle schienen sich vollständig zu legiren.

1. Mit 1 Proc. Nickel. Angewandte Mengen: 495 Grains Eisen, 5 Grains Nickel. Das Product war ein gut geschmolzener König von 490 Grains Gewicht, so dass also der Verlust 10 Grains betrug. Seine Oberfläche war theilweise mit einer schwarzen Haut bekleidet. Nachdem er zur Hälfte mit einem Hartmeissel durchgehauen war, brach er vollständig auseinander. Der Bruch erschien in allen Beziehungen einem reinen Eisenkönig nach der Schmelzung ähnlich.

2. Mit 5 Proc. Nickel. Angewandte Mengen: 285 Grains Eisen, 15 Grains Nickel; der Verlust betrug 10 Grains. Die Legirung schien vollständig gelungen zu sein. Die Oberfläche des Königs war zum grössten Theil mit schwarzem Glühspahn dünn überzogen. Er war spröder als der

[1]) Traité 2. p. 216.

des ersten Versuches. Der Bruch war glänzend und feinkörnig, hatte aber nicht die bläulich-graue Färbung des Eisens.

3. Mit 20 Proc. Nickel. Angewandte Mengen: 240 Grains Eisen und 60 Grains Nickel. Der Verlust betrug 20 Grains. Die Oberfläche des Königs war glatt und überall frei von Glühspahn. Die Legirung zeigte sich spröde und zerbrach beim Anhauen mit dem Hartmeissel mit einem ausserordentlich unregelmässigen Bruche, dessen Ansehen schwer zu beschreiben ist: er war etwa fasrig-säulenförmig abgesondert zu nennen; unter der Lupe erschien er sowohl in der Richtung der fasrigen Bündel als rechtwinklig dagegen äusserst feinkörnig. Der Glanz war matt. Die Farbe der frisch abgeschabten Oberfläche des Königs war bläulich-weiss, unbearbeitet zeigte sie einen Stich ins Gelbe. Das specifische Gewicht war = 7,917.

4. Mit 50 Proc. Nickel. Angewandte Mengen: 200 Grains Eisen, 200 Grains Nickel. Der Verlust betrug 20 Grains. Das äussere Ansehen des Königs glich dem des dritten Versuches; er war glatt, frei von Glühspahn, matt, hatte eine nur durch oberflächliches Anlaufen gelb gefärbte Aussenfläche; denn wenn sie abgeschabt wurde, trat eine bläulich-weisse Farbe hervor. Die Legirung liess sich unter dem Hammer merklich ausplatten, war aber dessen ungeachtet spröde. Der Bruch, der auf die gewöhnliche Weise erhalten wurde, war dem aller vorherbeschriebenen Könige unähnlich; er war eben, gleichförmig und feinkörnig, sehr ähnlich dem des Gussstahls; beobachtete man ihn aber unter wechselnden Richtungen des auffallenden Lichtes, so schien er aus einer Anhäufung schimmernder Punkte zu bestehen, wie dies bei ebenso feinkörnigem Gussstahl wohl nicht vorkommt. Das specifische Gewicht war = 8,200.

Alle diese Legirungen zogen die Magnetnadel stark an, und die beiden letzteren zeigten sich einer hohen Politur fähig, obwohl sie die Feile verschmierten.

Es wurden Stücke dieser beiden Legirungen gefeilt und polirt, dann mehrere Tage in Berührung mit sehr verdünnter Schwefelsäure liegen gelassen, es zeigte sich aber keine Damascirung.

Longmaid hat ein Patent auf die Darstellung von Legirungen aus Eisen und Nickel genommen, wobei letzteres nicht mehr als 4 Unzen pro Ton Eisen oder 0,0122 Proc. betragen sollte. Das Nickel wird während des Fein- oder Puddelprocesses zugefügt. Das so erzeugte Eisen soll bedeutend an Qualität verbessert sein. Der Patentinhaber mag vielleicht wirklich von der Wahrheit seiner Behauptung überzeugt sein [1])!

Liebig prüfte Legirungen von Nickel mit Eisen und Stahl, welche von Wolf zu Schweinfurt, einem tüchtigen Fabrikanten, angefertigt worden waren. Der Nickelstahl hatte das Aussehen und die Eigenschaften des ächten Damascener Stahls und das Nickeleisen zeigte, auf gewöhnliche Weise vorbereitet, gleichfalls eine prachtvolle Damascirung [2]).

---

[1]) A. D. 1861. Nr. 1863. — [2]) Annalen der Pharmacie 2. S. 237. 1832.

Fairbairn berichtete über die Resultate von Experimenten, angestellt, um die absolute Festigkeit einiger Legirungen von Nickel und Eisen, welche dem Meteoreisen in der Zusammensetzung glichen, zu bestimmen [1]). Für die erste Reihe derselben war das angewandte Nickel aus einem Nickelerze auf einem trocknen Wege, der übrigens wegen mangelnder Ausführlichkeit unverständlich bleibt, dargestellt worden.

Roheisen Nr. 3 von Blaenavon, nicht Schmiedeeisen, wurde als zweites Material zur Herstellung der Legirungen gebraucht. Da über die Reinheit des Nickels nichts angegeben ist, so haben diese Experimente so gut wie gar keinen Werth.

Zu einer zweiten Reihe von Experimenten wurde, laut Angabe, vollständig reines Nickel und Roheisen derselben Art wie vorher angewendet. Die Festigkeit des Roheisens wurde durch Zusatz von $2^1/_2$ Proc. Nickel merklich vermindert. Wurde nämlich die Festigkeit jenes zu 100 gesetzt, so zeigte das Mittel von sechs Experimenten für die Legirung nur 83. Hiernach scheint also das Nickel die Fähigkeit des Roheisens, dem Zerreissen und dem Stoss zu widerstehen, wesentlich zu beeinträchtigen.

[Anm. d. Bearb. Nickel geht bei Verschmelzung nickelhaltiger Erze in das Roheisen und aus diesem in das Stabeisen in geringen Mengen über. Aeusserst geringe Mengen fand Streng im Roheisen von Königshütte am Harz. Rubach fand 1,53 Proc. Nickel, Mrazek 0,021 Proc. Nickel in verschiedenen Sorten Stabeisen [2]).

Neusilbersorten, welche im Wesentlichen aus Legirungen des Kupfers, Zinks und Nickels bestehen, enthalten häufig Eisen, dessen Gehalt indessen selten über 3,4 Proc. steigen dürfte [3]). Eine Neusilber ähnliche Legirung soll durch das Zusammenschmelzen von 2 Thln. Kupfer, $^1/_4$ Thl. Zink, 1 Thl. Nickel und 1 Thl. Eisen (also 23,5 Proc.) erzielt werden, doch bezweifelt dies Bischof [4]), da das viele Eisen die Legirung äusserst strengflüssig und spröde machen, sich auch wahrscheinlich überhaupt nicht mit dem Neusilber legiren werde.

Es dürfte hier der Ort sein, Einiges über das auf der Erde vorkommende gediegene Eisen zu sagen. Während gediegenes Eisen als natürliches Vorkommen tellurischen Ursprungs zum Theil überhaupt zweifelhaft, zum mindesten sehr selten ist, so findet es sich häufig in Gestalt von Meteoreisen, also kosmischer Herkunft, und führt dann fast ohne Ausnahme einen meist 3 bis 8 Proc. betragenden Nickelgehalt. Gediegenes Eisen tellurischen Ursprungs soll sich zu Gross-Kamsdorf in Thüringen auf der Grube Eiserner Johannes gefunden haben, doch wird dieser Körper von Einigen, z. B. Breithaupt und Seebach, für ein Kunstproduct angesehen; seine Zusammensetzung war: 92,5 Proc. Eisen, 6 Proc. Blei und 1,5 Proc. Kupfer. Neumann fand ein Vorkommen in der böhmischen Kreide bei

---

[1]) Proceedings of the Manchester Philosophical Society, March 9. 1858. — [2]) Kerl, Handb. III. 58. — [3]) Bischof. Das Kupfer und seine Legirungen. 1865. S. 273. — [4]) Loco cit.

Chotza, Bornemann ein solches in der Lettenkohle von Thüringen; ferner führt man es in stalaktitischer Form aus dem Gebirge von Quille bei Grenoble auf, wo es auf einem Gange von oxydischen Eisenerzen im Gneise mit zersetztem Schwefelkies brach. Vielleicht durch Steinkohlenbrände erzeugt ist das gediegene Eisen von Labouiche (Allier) und la Salle (Aveyron). Eisenschüppchen im Platinsand rühren wohl meist von den gebrauchten Gezähestücken her, so z. B. in den Platinsandablagerungen des Ural und der Cordillere von Choco, und ähnlich in den Goldsandablagerungen am Altai. Im Canaangebirge in Connecticut (Nordamerika) bei South-Meetinghouse soll ein einziges Mal ein Stück im Glimmerschiefer gefunden worden sein, welches aus 91,8 Proc. Eisen und 7 Proc. Kohlenstoff bestand. Auch Minas Geraes in Brasilien wird als Fundort angeführt. Endlich kommt es in mikroskopisch feinen Theilen im Basalt vor [1]). Am St. Johns River bei der Colonie Liberia in Westafrika soll auf gediegenes Eisen ein förmlicher Bergbau getrieben werden. Es soll daselbst mikroskopische Krystalle von Quarz und Magneteisenerz umschliessen. Ausser diesen Vorkommnissen scheint alles auf der Erde im gediegenen Zustande gefundene Eisen kosmischen Ursprungs zu sein.

Die ersten bestimmten Angaben über die Natur des meteorischen Eisens rühren von Howard aus dem Jahre 1802 her, der die Entdeckung machte, dass dies Eisen Nickel enthalte. Klaproth, Stromeyer und besonders Berzelius erweiterten unsere Kenntniss von den Eisenmeteoriten und bestätigten deren Nickelgehalt [2]).

Das Meteoreisen ist im Allgemeinen nicht als homogene Masse, sondern als Gemenge anzusehen. Das beweisen die von Widmannstätten in Wien 1808 zuerst entdeckten und nach ihrem Entdecker benannten Figuren, welche hervortreten, sobald eine geschliffene und polirte Fläche des Meteoreisens mit schwacher Säure geätzt wird. Diese Figuren werden durch schiefwinklig sich durchkreuzende Systeme schmaler, unter einander parallel gehender Streifen gebildet. Während die so gebildeten Felder matt erscheinen, werden sie von metallisch glänzenden Leisten eingefasst, welche, da sie wenig oder gar nicht von verdünnten Säuren angegriffen werden, erhaben bleiben, so dass ein derart angeätztes Stück Meteoreisen wie eine gestochene Stahlplatte direct zum Abdruck benutzt werden kann.

Fig. 3.

Es zeigen indessen nicht alle Eisenmeteorite diese Figuren, sondern manche nur gerade und unter einander parallele Linien, welche sich nach Neumann auf die Krystallform des Hexaëders zurückführen lassen [3]).

Als ein Beispiel der Figuren, welche sich beim

---

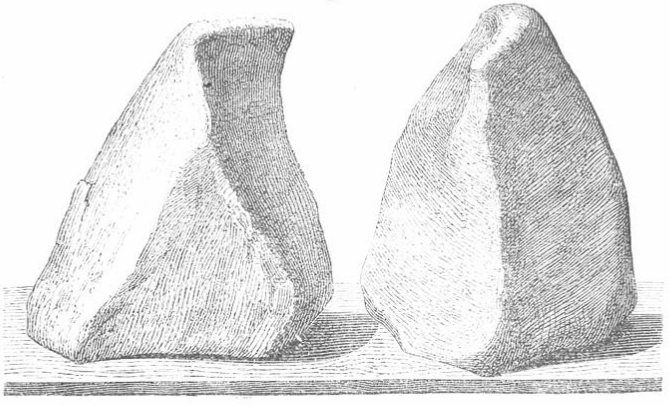
[1]) Quenstedt, Mineralogie, 1863, und Naumann, Elemente der Mineralogie, 1863. — [2]) G. Rose, Beschreibung und Eintheilung der Meteoriten; Berlin 1864. S. 30 u. ff. — [3]) Rose, loc. cit. 44.

Aetzen auf Meteoreisen zeigen, möge die beistehende, sehr getreue Abbildung dienen (Fig. 3).

Der längliche dunkel gehaltene Körper darin ist Schwefeleisen, die beiden nebeneinander liegenden schwarzen Punkte sind wahrscheinlich Chromeisenstein. In einer gewissen Richtung zeigt die Fläche im Sonnenscheine stark glänzende parallele Linien.

Dieses Stück ist von einem 82 Pfund schweren Meteore genommen, welcher in einem Sandsteinbruche bei Obernkirchen (Schaumburg) 15 Fuss unter der Oberfläche gefunden wurde und von Wicke und Wöhler beschrieben und analysirt worden ist [1]). Das Stück hatte die Gestalt der nachstehenden Figuren (Fig. 4), welche $^1/_6$ der natürlichen Grösse haben.

Fig 4.



Das specifische Gewicht ist 7,12; die Analyse ergab:

Eisen	90,95 Proc.
Nickel	8,01 „
Phosphor . . .	0,64 „
	99,60 Proc.

Reichenbach [2]) unterscheidet bei denjenigen Eisenmeteoriten, welche beim Aetzen die Widmanstättenschen Figuren geben, vier Arten von Gemengtheilen, nämlich: Balkeneisen oder Kamazit, Bandeisen oder Tänit, Fülleisen oder Plessit, Glanzeisen oder Lamprit. Das Balkeneisen bildet die durch Aetzung matt werdenden Felder. Das Bandeisen, welches sich nach dem Aetzen durch eine schwach röthlich-gelbe Färbung auszeichnet, fasst jene Flächen in Form von sehr dünnen Blättern ein. Das Fülleisen, welches stark angegriffen und daher sehr dunkelgrau wird, füllt die zwischen dem Balkeneisen bleibenden drei- oder vierseitigen

[1]) Nachrichten d. Gött. Universität etc. 1863. Nr. 20. — [2]) Poggend. Annal. 1861. Bd. 114. S. 99 u. ff.

Felder, während endlich das Glanzeisen in einzelnen länglichen Körnern und Streifen in der Mitte des Balkeneisens liegt, übrigens aber durch die Säuren gar nicht angegriffen wird und die lichte Farbe der polirten Fläche behält.

Obwohl die Meteorfälle selten sind und man nur den Zeitpunkt dreier kennt, so sind doch eine grosse Menge verschiedener Meteoreisenmassen bekannt, da dieselben, nachdem sich eine Oxydhydratschicht auf ihrer Oberfläche gebildet hat, vor fernerer Zerstörung ziemlich geschützt sind. G. Rose zählt in der citirten Arbeit unter dem eigentlichen Meteoreisen allein achtundfünfzig ihm bekannte Beispiele auf. Derselbe theilt dieselben in folgende Unterabtheilungen, welche eine vortreffliche Uebersicht über die Natur des Meteoreisens geben:

1. Massen, welche nur Stücke eines Individuums oder eines Krystalls ohne schalige Zusammensetzung sind.

2. Aggregate grobkörniger Individuen, ebenfalls ohne schalige Zusammensetzung.

3. Individuen mit schaligen Zusammensetzungsstücken parallel den Flächen des Oktaëders. Dies sind die Meteoreisen, welche durch Aetzung Widmannstättensche Figuren geben.

4. Aggregate mit grobkörnigen, schalig zusammengesetzten Individuen.

5. Aggregate mit feinkörnigen Zusammensetzungsstücken.

Unter den grösseren Meteoreisenmassen sind folgende hervorzuheben:

Agram	71	Pfd.
Bohumilitz	103	„
Ellbogen (der verwünschte Burggraf)	191	„
Seeläsgen	218	„
Sancta Rosa	1500	„
Krasnojarsk	1600	„
Cocke in Tennessee	2000	„
Red River in Louisiana	3000	„
Bahia in Brasilien	14000	„
Bendegôfluss in Brasilien	17000	„
Olumba in Peru	30000	„
Durango	40000	„ [1])

Was die Zusammensetzung verschiedener Meteoreisen betrifft, so kann hier nur ihr Gehalt an Eisen und Nickel und mit Rücksicht auf den folgenden Abschnitt der an Kobalt interessiren.

Berzelius wies in dem Meteoreisen von Bohumilitz (a.), Krasnojarsk (b.) und Ellbogen (c.), in dem durch verdünnte Salpetersäure löslichen Theile folgenden Gehalt nach:

[1]) Vergl. Quenstedt und Naumann, Mineral. 1855 und 1863.

	a.	b.	c.
Eisen . . .	93,775	88,042	88,231,
Nickel . . .	3,812	10,732	8,517,
Kobalt . . .	0,213	0,455	0,762,

während der unlösliche Bestandtheil aus einer schweren und einer leichteren kohlenähnlichen Substanz zusammengesetzt war, welche erstere wesentlich aus Phosphornickeleisen bestand. Diese merkwürdige Verbindung ist Schreibersit genannt worden. Sie wurde auch von Patera im Meteorstein von Arva nachgewiesen und soll nach demselben der Formel $Ni_2 Fe_4 P$ entsprechen. Nach Analysen von Reichenbach enthält das Bandeisen etwas mehr Nickel und weniger Eisen als die übrige Masse [1]).

Der Gehalt an Eisen, Nickel und Kobalt, welcher in verschiedenen Meteoreisen nachgewiesen worden ist, findet sich S. 234 tabellarisch zusammengestellt [2]).]

Eisen und Kobalt.

Nach Hassenfratz ist eine Legirung von Eisen und Kobalt sehr schmied- und schweissbar, nicht kaltbrüchig, indessen etwas zum Rothbruch geneigt [3]). Da jedoch erst in neuester Zeit reines Kobalt in nennenswerthen Mengen producirt worden ist, so bleibt es ungewiss, ob nicht in früheren Zeiten unreines Metall zu den hierhin zielenden Experimenten angewendet worden ist; besonders muss die Gegenwart von Arsen für sehr wahrscheinlich gehalten werden. Berthier schreibt den Legirungen des Eisens und Kobalts genau dieselben Charaktere zu, als den Legirungen des Eisens und Nickels; indessen muss man auch hier bezweifeln, dass seine Versuche ausreichend waren, um einen so allgemeinen Schluss zu rechtfertigen.

Folgende Experimente sind in des Verfassers Laboratorium von Smith angestellt worden. Fast reiner Rotheisenstein und Kobaltoxydul wurden angewendet. Die Mengen in Grains waren folgende:

	I.	II.
Rotheisenstein	200	360
Kobaltoxydul	200	40
Holzkohlenpulver	100	100.

[1]) G. Rose, loco cit. — [2]) Rammelsberg, Handwörterb. der Mineral. und Supplemente 1 bis 5 u. a. a. O. — [3]) Karsten, I. S. 532.

Nr.	Fundort.	Analytiker.	Eisen.	Nickel.	Kobalt.	Bemerkungen.
			Proc.	Proc.	Proc.	
1	Hommoney Creek in Nord-Carolina .	Clark	93,22	0,23		
2	Brahin in Polen . .	Laugier	91,5	1,5	—	
3	desgl.	desgl.	87,35	2,50	—	
4	Black-Montain in Nord-Carolina . .	Shepard	96,04	2,52	Spuren	
5	Ruffs-Mountain in Süd-Carolina . .	desgl.	96,00	3,12	Spuren	Alle Nickelbestimmungen
6	Durango in Mexiko	Klaproth	96,75	3,25	—	Klaproth's sind zu niedrig.
7	Bohumilitz in Böhmen	Berzelius	93,77	3,81	—	Im lösl. Theile.
8	Cosby's Creek in Tennessee	Shepard	93,80	4,66	—	Im unlösl.
9	Arva in Ungarn .	Patera	94,12	5,43	Spuren	Theile 87,20
10	Braunau	Duflos und Fischer	91,88	5,52	0,53	Fe, 4,24 Ni,
11	Lockport, New-York	Silliman und Hunt	92,58	5,71	—	7,26 P
12	Arva in Ungarn . .	Patera	93,13	5,94	Spuren	
13	Seeläsgen bei Schwiebus	Rammelsberg	92,33	6,23	0,67	
14	Wayne in Ohio . .	Smith	93,61	6,01	0,73	Phosphorgehalt = 0,13
15	Tocavita in Columbien	Boussingault	91,76	6,36	—	Im lösl. Theile
16	Durango in Mexiko	John	91,5	6,5	2,0	Vgl. ob. Analyse v. Klapr.
17	Rasgata, bei Santa Fe de Bogata . .	Wöhler	92,35	6,71	0,25	
18	Obernkirchen (Schaumburg) . .	Wicke u. Wöhler	90,95	8,01	—	
19	Lenarto	v. Holger	85,04	8,12	3,59	
20	Tocavita in Columbien	Boussingault	91,23	8,21	—	Im lösl. Theile
21	Ellbogen in Böhmen	Wehrle	89,90	8,43	0,61	
22	Texas	Silliman und Hunt	90,91	8,46	—	
23	Ellbogen in Böhmen	Berzelius	88,23	8,52	0,76	Im lösl. Theile
24	Tocavita in Columbien	Boussingault	91,41	8,59	—	Im lösl. Theile
25	Burlington in New-York	Clark	89,75	8,90	0,62	
26	Arva in Ungarn .	Patera	89,42	8,91	Spuren	
27	Red-River in Louisiana	Shepard	90,02	9,67	—	
28	Potosi	Morren	90,24	9,76	—	
29	Zacatecas in Mexiko	Bergemann	85,09	9,89	0,67	
30	Pallas'sche Meteor von Krasnojarsk in Sibirien	Berzelius	88,04	10,73	0,45	Im lösl. Theile. Im unlösl. Theile 48,67
31	Hraschina bei Agram in Croatien . . .	v. Holger	83,29	11,84	1,26	Fe, 18,33 Ni, 18,47 P
32	Vom Cap	Wehrle	85,61	12,27	0,89	
33	Grasse (Var) . . .	Duc de Luynes	87,63	12,37	—	
34	Greenville in Tennessee	Clark	80,59	17,10	2,04	
35	Clairborne in Alabama	Jackson	66,56	24,71	—	

Die gemischten Ingredienzien wurden in einen mit Holzkohle gefütterten Graphittiegel gethan, der übrigbleibende Raum mit einer Mischung von Porzellanerde und Kalk angefüllt, die Tiegel bedeckt und verschmiert, und das Ganze einer zweistündigen Weissgluth ausgesetzt.

Resultate des ersten Experimentes: Es erfolgte ein wohl geschmolzener König mit Kügelchen im Gewicht von 296 Grains; die Legirung war magnetisch, plattete sich unter dem Hammer etwas aus und brach dann; der Bruch war körnig, bläulich-grau mit schwachem Glanz. Die Schlacke bestand in einem durchscheinenden Glase von blass grünlichblauer Farbe.

Resultate des zweiten Experimentes: Es erfolgte ein wohlgeschmolzener König mit einigen wenigen Kügelchen, im Gewichte von 286 Grains. Auch diese Legirung zog der Magnet an; sie brach unter dem Hammer; der Bruch war im Inneren körnig, von grau-weisser Farbe, umgeben von einer sehr dünnen, feinkörnigen, matten, dunkelgrau gefärbten Lage. Die Schlacke war der ersten gleich.

Die Könige hatten folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.
Eisen	46,71	87,21
Kobalt.	53,29	12,79.

Das Kobalt wurde aus dem Verlust berechnet und enthält also die Menge des in der Legirung etwa vorhandenen Kohlenstoffs eingeschlossen.

Beide Legirungen wurden im fein gepulverten Zustande mit Leichtigkeit von Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von stinkendem Wasserstoffgase gelöst.

Angenommen, der Hämatit enthielte 70 Proc. Eisen, das Kobaltoxydul 78,5 Proc. Kobalt, und alles Metall schiede sich ab ohne Kohlenstoff aufzunehmen, so hätten die Könige beziehungsweise 297 und 283,4 Grains wiegen und 47,1 und 88,3 Proc. Eisen enthalten müssen, die entsprechenden Formeln wären annähernd Fe Co und Fe_8 Co.

Hinsichtlich des Kobaltgehalts im Meteoreisen verweisen wir auf den vorigen Abschnitt.

Eisen und Quecksilber.

Quecksilber wirkt nicht im geringsten, weder im kalten, noch heissen Zustand auf Eisen ein. Es sind verschiedene indirecte Wege beschrieben worden, um Eisen mit Quecksilber zu amalgamiren, aber bei vielen derselben ist es zweifelhaft, ob sich wirkliches Amalgam bildet. Durch die Vermittlung eines dritten Metalls wird die Tendenz des Quecksilbers zur Amalgambildung befördert. Wenn z. B. ein Stück Eisen mit vollständig

gereinigter Oberfläche in ein Kaliumamalgam getaucht wird, so wird seine Oberfläche von dem fest anhängenden Amalgam überzogen; aber das Quecksilber scheidet sich ab, sobald das Kalium durch Einwirkung der atmosphärischen Luft oxydirt wird, und lässt das Eisen so blank, wie vor der Operation zurück [1]).

Joulé beschrieb ein entschiedenes Amalgam, dessen Zusammensetzung der Formel Fe + Hg entsprechen soll. Er stellte es durch Elektrolyse einer Eisenlösung dar, wobei Quecksilber als negative Polplatte diente. Das überschüssige Quecksilber liess sich in einem besonders construirten Apparat unter einem Drucke von circa 1200 Ctr. auf den Quadratzoll [2]) austreiben.

[Anm. d. Bearb. Das durch Elektrolyse erhaltene Amalgam ist je nach seinem Eisengehalt, welcher von der Dauer und Intensität des Stroms abhängig ist, flüssig oder fest, krystallinisch und metallglänzend. Zehn dargestellte Amalgame zeigten auf 100 Theile Quecksilber 0,143, 1,39, 2,97, 11,8, 18,3, 47,5, 127,6, 14,74, 79 und 103,2 Theile Eisen, das erste und zweite war flüssig, das dritte halbflüssig, das vierte weich, das fünfte fest, von grau-weisser Farbe, das sechste fest und metallglänzend, das siebente zerreiblich, das achte bestand in Krystallen von vollkommenem Metallglanz, die bei dem Auspressen des halbflüssigen dritten Amalgams zurückblieben, das neunte und zehnte war sehr hart, schwarz und anscheinend fast völlig zersetzt und wurde aus dem dritten durch Anwendung eines sehr hohen Drucks erhalten. — Alle diese Amalgame sind magnetisch. Sie zersetzen sich nach einiger Zeit, besonders unter dem Einfluss starker Erschütterungen, wobei das Eisen sich in Pulverform auf dem Quecksilber abscheidet. Werden sie bis zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt, so verbrennt das Eisen unter Funkensprühen und hinterlässt eine harte Masse von Oxyd [3]).]

Schönbein stellte Eisenamalgam dar, indem er eine concentrirte Eisenchlorürlösung mit Quecksilber, welches 1 Proc. Natrium enthielt, zusammenrieb. Das hierdurch gebildete dickliche Eisenamalgam muss so lange mit Wasser ausgewaschen werden, bis es vollkommen rein ist [4]).

Nach Böttger lässt sich ein reines, stark magnetisches Eisenamalgam erhalten, wenn man in einem Porzellanmörser 2 Gewichtstheile krystallisirten Quecksilberchlorids und 1 Theil fein vertheilten Eisens innig zusammenreibt, unter Hinzufügung zweier Theile kalten Wassers unter stetigem Umrühren und ferner von einigen Tropfen Quecksilber im Augenblick, wenn sich starke Hitze entwickelt [5]).

Cailletet giebt an, dass Eisen sich oberflächlich amalgamiren lässt durch Einwirkung von Ammonium- oder Natriumamalgam, oder wenn

---

[1]) Berzelius, Tr. 2. p. 708. — [2]) Brit. Assoc. Rep. Edinburgh, 1850. Transactions of the Sections, p. 55. — [3]) Jahresbericht, Will. 1863. S. 280. — [4]) Jahresber., L. u. K. 1861. p. 95. — [5]) Jahresber. L. u. K. 1857. S. 224.

es, in angesäuertes Wasser eingetaucht, in Berührung mit Quecksilber steht, welches den negativen Pol einer galvanischen Batterie bildet [1]).

Crookes giebt Folgendes über diesen Gegenstand an: Wird krystallisirtes Natriumamalgam mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bedeckt, so tauscht das Eisen in Verlauf von ein bis zwei Stunden seinen Platz mit dem Natrium unter Bildung von Eisenamalgam um. Dies wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche alles etwa zurückgebliebene Natrium auszieht, gründlich ausgewaschen, so dass reines Eisenamalgam zurückbleibt in Gestalt einer weichen, sich schmierig anfühlenden Masse von der Consistenz der Butter, deren Farbe die Mitte zwischen der des Quecksilbers und der des Eisens hält. Es scheint dieser Stoff indessen eine Mischung von festem Amalgam und Quecksilber zu sein; denn drückt man denselben durch Sämischleder, so bleibt ein fester stahlgrauer, krystallinischer Klumpen zurück, welcher bei der Analyse einen Gehalt von 12,77 Proc. Eisen ergab, während der Formel Fe Hg_2 12,28 Proc. entsprechen würden. Wird dieses feste Eisenamalgam mit den Fingern in der flachen Hand geknetet, so wird es allmälig unangenehm heiss, und trennt sich darauf bald in Kügelchen metallischen Quecksilbers und schwarzes pulverförmiges Eisen. Dieselbe Zersetzung findet, wenn auch langsamer, statt, sobald das feste Eisenamalgam der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt bleibt; wobei das Quecksilber ab und zu in mehr als zolllangen Strahlen ausgeworfen wird. Die Hitze, welche sich entwickelt, kann nicht von der Oxydation des Eisens herrühren, da dieselbe Veränderung unter Ausscheidung desselben schwarzen Pulvers stattfindet, wenn das Amalgam hermetisch in eine mineralisches Naphta enthaltende Röhre verschlossen wird. Sowohl das feste und das flüssige Amalgam, als auch das aus ersterem ausgepresste Quecksilber, ist stark magnetisch. In allen diesen Producten oxydirt sich das Eisen an der atmosphärischen Luft allmälig und bekleidet sich mit einem Ueberzuge rothen Oxydes. Ist das Amalgam von buttriger oder noch weicherer Consistenz, so scheint es sich nicht freiwillig zu zersetzen.

Eisen und Silber.

Wie in den meisten Fällen, so sind auch bezüglich der Legirungen des Eisens und Silbers die Ansichten der älteren Metallurgen sehr auseinandergehend, da einige behaupten, beide Metalle vereinigten sich leicht und vollkommen durch Schmelzung, andere, Eisen und Silber nähmen nur sehr geringe Mengen von einander auf. Nach Coulomb kann Silber nur $^1/_{150}$ an Eisen zurückbehalten, nach Morveau Eisen nicht mehr als $^1/_{80}$ an

[1]) Jahresber. L. u. K. 1857. S. 249.

Silber [1]). Der erste dieser Beobachter fand, dass Silber mit nur $^1/_{320}$ an Eisen auf die Magnetnadel einwirkte, und dass Silber, welches aus Hornsilber (geschmolzenem Ag Cl) reducirt war, selbst dann noch die Magnetnadel beunruhigte, wenn es nur einen Theil Eisen auf etwa 133119 Theile Silber enthielt. Grosse schmiedeiserne Tiegel sind viele Jahre lang für Silberschmelzungen angewendet worden, und das beweist hinreichend, dass bei der Temperatur des geschmolzenen Silbers keine sehr ausgesprochene Verwandtschaft zwischen beiden Metallen bestehen könne.

Karsten stellte einen Frischversuch im Grossen in Oberschlesien an, bei welchem dem zu verfrischenden Roheisen anderthalb Procent feines 16-löthiges Silber zugesetzt wurden. Es ergab sich, dass das Eisen beträchtlich an Güte verlor. Aus den Anlaufkolben erhob sich, so wie sie aus dem Feuer genommen wurden, ein bläulich-grüner Dampf, der auch beim Schmieden, so lange sich das Eisen in weisswarmer Hitze befand, fortdauerte. Das Anlaufen ging gut von statten; der Deul war auch recht gar gefrischt, jedoch schmiedete sich das Eisen schlecht, und wurde sehr unganz und schiefrig. Die Stäbe bekamen stellenweise sehr viele und grosse Kantenbrüche und verhielten sich fast ganz wie rothbrüchiges Eisen, indem sie beim Probiren kalt sehr zähe waren. Durch die Analyse wurden 0,034 Proc. Silber im Eisen ermittelt. Das Silber zeigte hiernach dieselbe Wirkung auf das Eisen, wie der Schwefel, wenngleich in einem etwas weniger ausgezeichneten Grade.

Longmaid hat im Jahre 1861 ein Patent auf Legirungen von Eisen mit in der That homöopathischen Mengen Silber erhalten [2]). Die Silbermenge soll, nach dem Patentinhaber, niemals 10 Unzen auf die Ton Eisen, d. h. 0,0306 Proc. überschreiten; aber im Allgemeinen zieht er es vor, nicht mehr als 1 bis 2 Unzen, d. h. 0,0031 bis 0,0061 Proc. anzuwenden, und den Zusatz nur dann zu erhöhen, wenn das Eisen fester und geschmeidiger werden soll oder fähiger zur Umwandlung in Stahl. Das Silber soll während des Feinens oder Puddelns zugeschlagen werden. Longmaid will eine entschiedene Vervollkommnung in der Eisenerzeugung schon bei Anwendung von weniger als 1 Unze oder 0,0031 Proc. Silber entdeckt haben. Er gesteht, dass er zwar wisse, man habe schon vor ihm Silber mit Eisen zu legiren versucht, aber, sagt er, man habe stets zu grosse Mengen Silber angewendet und dadurch das Auftreten der verbesserten Eigenschaften des Eisens verhindert, denn das Silber habe in diesem Falle nicht in eine so enge chemische Verbindung mit dem Eisen eintreten können, wie solche erzielt werde bei Anwendung sehr geringer Silberquantitäten.

In der Praxis hat Longmaid's Patent natürlich nirgends Eingang gefunden. Wenn man annimmt, dass der Patentinhaber wirklich durch praktische Versuche zu seinen Schlüssen geführt worden ist, so beweist dies nur, wie schwierig es ist, aus dem Erfolge verschiedener Chargen im Puddelofen auf das Material zu schliessen. Ein wenig mehr Aufmerksamkeit, etwas

[1]) Karsten I. S. 491. — [2]) A. D. 1861, July 24th., Nr. 1863.

geschicktere Arbeit ändern oft vollständig trotz derselben Materialien die Resultate zweier aufeinander folgender in demselben Ofen von demselben Arbeiter ausgeführter Chargen, und da in den meisten Fällen bei derartigen Proben, wie die vorliegende, der Arbeiter unter Aufsicht arbeitet, so lässt sich im Allgemeinen ein besserer Erfolg erwarten. Zur Glaubwürdigkeit solcher Proben gehört aber vor Allem die Unparteilichkeit eines nur für die Wissenschaft oder den allgemeinen Nutzen arbeitenden Mannes, frei von dem Interesse, welches ein nur seinen eigenen Vortheil verfolgender Patentjäger zu haben pflegt.

Faraday und Stodart schmolzen Silber und Stahl zusammen und erhielten folgende Resultate [1]). Wenn eine Mischung dieser Metalle lange im geschmolzenen Zustande erhalten wird, so scheint sich eine vollständige Legirung zu bilden; aber beim Erstarren erscheinen Kügelchen reinen Silbers an der Oberfläche des Königs, welche aus dem Inneren ausgepresst werden.

Wenn ein geschmiedeter Stab dieses Metalls mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, so erscheint das Silber fadenartig durch die Masse verzweigt, und das Ganze hat das Aussehen von Bündeln aus Silber- und Stahlfasern, gleichsam als wären beide zusammengeschweisst. Die Fasern sind zuweilen $^1/_8$ Zoll lang. Nach lange andauernder, starker Erhitzung wurden nicht nur die Tiegelwände, sondern häufig auch der Deckel des Tiegels mit einem feinen Thau von ganz kleinen Silberkügelchen beschlagen. Silber und Stahl wurden in verschiedenen Verhältnissen, wie folgt, zusammengeschmolzen:

1. Ein Theil Silber und 160 Thle. Stahl. Die Metallkönige waren ganz gleichartig aus Bündeln von Stahl- und Silberfasern zusammengesetzt, auch schieden sich beim Erstarren Silberkügelchen aus, welche sich auf der Oberfläche des Königs ansammelten. Beim Ausschmieden des letzteren sonderten sich noch mehr Silberkügelchen ab. Die ausgeschmiedeten kleinen Barren oxydirten sich sehr schnell an feuchter Luft.

2. Ein Theil Silber und 200 Thle. Stahl. Silberbündel und ausgepresste Silberkügelchen zeigten sich reichlich.

3. Bei Anwendung von einem Theil Silber und 300 Thln. Stahl verminderten sich die Silberfäden etwas, aber waren noch

4. bei dem Product aus einem Theil Silber und 400 Thln. Stahl vorhanden.

5. Als endlich 1 Theil Silber mit 500 Thln. Stahl zusammengeschmolzen wurde, entstand ein Metallkönig, auf dessen Oberfläche keine Silberkügelchen mehr zum Vorschein kamen, noch zeigte sich Silberthau an den Wandungen oder dem Deckel des Tiegels. Nach dem Ausschmieden und Beizen mit Säuren fanden sich, auch bei der stärksten Vergrösserung, keine Silberfäden mehr in der Legirung. Das Metall, obschon sehr hart, liess sich ausgezeichnet gut schmieden und wurde als „entschieden besser

[1]) Quarterly Journal of Science, Literature, and the Arts 9. p. 325. 1820.

als der allerbeste Stahl" bezeichnet. Diese Güte wurde der chemischen Verbindung einer sehr geringen Menge Silber zugeschrieben, welche man allerdings in jedem Theile des Stabes fand. Es wurde nun ein Versuch in grösserem Maassstabe gemacht, indem man 8 Pfd. sehr guten indischen Stahls (*Indian steel*) mit $^1/_{500}$ Gewichtstheil reinen Silbers zusammenschmolz. Das Product zeigte an der Oberfläche sowohl als im Bruche ein vorzügliches Ansehen; es war härter als der beste Gussstahl, selbst härter als indischer Wootz, und zeigte durchaus keine Neigung, Risse zu erhalten, weder beim Hämmern, noch beim Härten [1]).

Ferner wurde versucht, Stahl und Silber durch Cementation zu legiren, aber ohne Erfolg. Ein kleines Stück Stahl in Blattsilber (nach dem Verhältniss von 160 : 1) gehüllt, wurde in einen Tiegel gethan, welcher dann mit gestossenem grünen Glas gefüllt und drei Stunden lang in Weissgluth erhalten wurde. Das Silber war zwar geschmolzen und haftete an dem Stahl; verbunden hatte sich aber gar nichts.

Stodart und Faraday empfehlen, überall wo es auf vorzügliche Güte des Stahls ankomme, sich einer solchen Legirung mit Silber zu bedienen; dieses mit anderen Erfahrungen so gänzlich im Widerspruch stehende Resultat schreibt Karsten, und sicherlich mit Recht, dem Umstande zu, dass jene Experimentatoren überhaupt keine Verbindung des Silbers mit Stahl, sondern nur eine Beimengung von etwas Silber zum Stahl zu Stande gebracht haben [2]).

Eisen und Gold.

Gold und Eisen lassen sich leicht legiren. Früher glaubte man, dass die Geschmeidigkeit und Schmiedbarkeit des Goldes durch Zusatz selbst einer sehr geringen Menge Eisen sehr vermindert, wenn nicht gar zerstört werde, bis Hatchett durch die folgenden Experimente bewies, dass diese Ansicht irrig sei [3]).

1. Feingold wurde mit 8,3 Proc. reinen Eisendraths geschmolzen und das Ganze, nachdem es gut vermischt war, in einer gefetteten Eisenform zu einem Barren ausgegossen. Die Legirung hatte eine blass-gelblichgraue Farbe, welche sich dem Matt-weissen näherte; sie war sehr dehnbar und konnte ohne Schwierigkeit aus der Dicke von einem Zoll auf die einer Guinee ausgewalzt werden; sie liess sich leicht zu Münzscheiben ausstanzen, welche mit grösster Leichtigkeit ohne vorheriges Glühen geprägt werden konnten.

---

[1]) Phil. Trans. 1822. p. 257. — [2]) Eisenhüttenkunde I. 495. — [3]) Phil. Trans. 1803. p. 37.

2. Feingold wurde mit 8,3 Proc. Gussstahl in Gestalt dünnen Bleches legirt, indem letzteres zu dem eingeschmolzenen Golde gesetzt ward. Die Legirung glich in allen Beziehungen der vorigen.

3. Feingold wurde mit 8,3 Proc. Gusseisen in Form von Nägeln geschmolzen; das Experiment wurde in derselben Weise ausgeführt; die erhaltene Legirung zeigte dieselbe Beschaffenheit wie die vorige.

Hieraus schloss Hatchett, dass Gold, mit Eisen, Stahl und Gusseisen im Verhältniss von 22 Theilen Gold auf 2 eines dieser Stoffe legirt, weder spröder noch härter werde, da es sich hämmern, walzen, stanzen liesse ohne vorheriges Ausglühen.

Nach Faraday und Stodart bildet Gold eine gute Legirung mit Stahl[1]). Uebrigens machten diese Experimentatoren keine Versuche im grossen Maassstabe und waren bezüglich des Werthes der Legirung unentschieden. Das specifische Gewicht einer gehämmerten Legirung von Stahl mit 1 Proc. Gold fanden sie zu 7,870.

Eisen und Platin.

Eisen und Platin scheinen sich gut zu legiren, wie jeder Chemiker weiss, der das Unglück hatte, dass sich beim Erhitzen einer eisenhaltigen Verbindung im Platintiegel Eisen durch irgend einen Zufall reducirte. Das Eisen verbindet sich so fest mit dem Platin, dass sich alle Versuche, es durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure oder Schmelzen mit doppeltschwefelsaurem Kali zu entfernen, meistens als vergeblich erweisen. Es lässt sich zwar durch solche Behandlung wieder eine vollkommen blanke Oberfläche erzielen; aber erhitzt man den Tiegel von Neuem zur Rothgluth, so giebt sich die Gegenwart des Eisens durch Schwärzung des betreffenden Theils im Inneren kund. Dass übrigens für Eisenhüttenleute die Kenntniss der Einwirkung des Eisens auf Platin nicht ganz unwichtig ist, beweist die Thatsache, dass vor nicht langer Zeit ein Stahlfabrikant in einem publicirten Aufsatze über Eisen die Möglichkeit darlegte, Platin statt des Eisens als Boden der Puddelöfen anzuwenden[2])!

Nach Faraday und Stodart's Beobachtungen legiren sich Stahl und Platin gut in allen Verhältnissen, und schmilzt Platin in Berührung mit Stahl bei einer Temperatur, bei welcher Stahl allein noch nicht in

---

[1]) Quarterly Journ. a. c. p. 329. — [2]) Extracts from Miscellaneous Observations on the Manufacture of Iron etc., d. h. Auszüge aus verschiedenen Beobachtungen über die Eisenerzeugung etc. Von Richard Solly, auf den Leadbrook-Eisenwerken in Staffordshire und zu Sheffield. Ein Aufsatz, gelesen vor der Geologischen und Polytechnischen Gesellschaft des West-Riding-Districts in Yorkshire, in welchem es heisst: Platin wird wahrscheinlich dem (oben genannten) Zweck entsprechen, falls es in hinreichenden Mengen vorkommen und billig genug werden sollte.

den flüssigen Aggregatzustand übergeht [1]): Diese Experimentatoren erhielten folgende Resultate:

1. 50 Theile Stahl und 50 Theile Platin. Die Legirung wird als prachtvoll beschrieben, von der schönsten Farbe, welche zur Anwendung für Spiegel gedacht werden kann; sie nimmt eine hohe Politur an, ist schmiedbar, läuft nicht an und hat ein specifisches Gewicht von 9,862.

2. 20 Thle. Stahl und 90 Thle. Platin. Die Legirung war vollkommen; sie liess sich schmieden, zeigte keine Tendenz zum Anlaufen und hatte ein specifisches Gewicht von 15,88.

3. 80 Thle. Stahl und 10 Thle. Platin. Ein vortreffliches Metallgemisch erfolgte. Es wurde geschliffen und fein polirt, zeigte sich aber wegen des feinen Damastes auf der Oberfläche für Spiegel nicht geeignet. Diese Legirung zeigte, nachdem sie viele Monate an der Luft gelegen hatte, nicht ein Fleckchen an ihrer Oberfläche, während eine aus denselben Gewichtsmengen Stahl und Nickel bestehende Legirung unter gleichen Bedingungen mit Rost bedeckt worden war. Das specifische Gewicht des mit 10 Proc. Platin legirten Stahls war = 8,100, das einer gehämmerten Legirung von Stahl mit 1,5 Proc. Platin = 7,732.

Es wurden ferner Drähte von Stahl und Platin von ziemlich gleichem Durchmesser zusammengepackt. Man fand, dass sie vollkommen und mit derselben Leichtigkeit wie Stahl und Eisen schweissten. Als man Säuren schwach auf die polirte Oberfläche eines so hergestellten und ausgeschmiedeten Stabes einwirken liess, zeigte sich eine prachtvolle Damascirung von dunklen und weissen Wolken. Einige der grössten Stahlwolken schienen von einer Legirung beider Metalle in Folge von Cementation herzurühren.

Experimente in grösserem Maassstabe wurden zu Sheffield unter Leitung von Faraday und Stodart angestellt.

Zehn Pfund guten indischen Stahls (*Indian steel*) wurden mit $^1/_{100}$ Platinschwamm geschmolzen. Die erzeugten Stäbe zeichneten sich durch Glätte der Oberfläche und schönen Bruch aus. Die Legirung war weniger hart, aber viel zäher als eine Legirung von 8 Pfd. Stahl mit $^1/_{500}$ Silber. Sie wird stark von verdünnter Schwefelsäure angegriffen [2]). Wenn ein Stück Stahl und ein Stück dieser Platinlegirung in eben dieselbe verdünnte Schwefelsäure gleiche Zeit eingetaucht werden, so entwickelt dieses einige hundert Mal mehr Gas als jenes. Diese Eigenschaft erhält der Stahl schon durch Legirung mit sehr geringen Mengen Platin. So vermehrt $^1/_{400}$ schon die Reaktion sehr; bei $^1/_{200}$ und $^1/_{100}$ ist sie ausnehmend stark; dagegen ist sie bei 10 Proc. durchaus nicht sehr heftig; bei 50 Proc. endlich nicht stärker als bei Stahl allein, und eine Legirung von 90 Thln. Platin und 20 Thln. Eisen wurde gar nicht von der Säure an-

[1]) Quarterly Journ. a. cit. — [2]) Phil. Trans. a. c. p. 257.

gegriffen. Werden zwei Stücke von Platinlegirungen, eine härtere und eine weichere, einige Stunden in derselben verdünnten Schwefelsäure gelassen, so überzieht sich das harte Stück mit metallisch schwarzem, kohligem Pulver und die Oberfläche erscheint im Allgemeinen sehnig, während das weiche Stück einen Ueberzug von grau-metallisch graphitartiger Materie erhält, welche sich weich anfühlt, sich leicht schneiden lässt und der Quantität nach das auf dem harten Stücke befindliche Pulver sieben bis acht Mal übertrifft. Das Pulver der weichen Legirung, falls es nicht lange in der Säure verblieben war, gleicht genau fein zertheiltem Graphit; in Folge seines Eisengehalts oxydirt es sich schnell an der Luft und verliert seine Farbe. Bleibt es dagegen lange Zeit in der Säure oder wird darin gekocht, so wird es in denselben Zustand übergeführt, welchen das Pulver auf der harten Stahllegirung hat. Unter Einwirkung von Salpetersäure bleibt ein schwarzer Rückstand, welcher nach sorgfältigem Waschen und Trocknen heftig explodirend ist. Er enthält viel Platin und sehr wenig Eisen. Erhitzt man ihn in Folie gewickelt, so explodirt er mit grosser Kraft, wirft die Folie auseinander und strahlt ein schwaches Licht aus. Lässt man ihn auf die Oberfläche erhitzten Quecksilbers fallen, so explodirt er leicht bei 204,4° C., aber nur mit Schwierigkeit bei 187,7° C. Wurde die Temperatur langsam erhöht, so explodirte die Masse nicht, sondern zersetzte sich ruhig. Bei der Detonation auf dem Boden einer heissen Glasröhre wurde viel Wasser und Rauch ausgestossen, während der Rückstand aus metallischem Platin mit sehr wenig Eisen und Kohlenstoff bestand.

William Longmaid wurde neuerdings ein Patent auf „Verbesserungen in der Eisen- und Stahlerzeugung“ ertheilt[1]). Diese Verbesserungen sollen wesentlich darin bestehen, sehr kleine Mengen Gold oder Platin, oder beide zusammen mit Eisen oder Stahl zu legiren. Der Patentinhaber giebt an, dass die Benutzung von $^3/_{16}$ bis $^5/_{16}$ einer Unze Gold oder Platin oder beider zusammen, also von 0,0117 bis 0,0194 Pfd. preuss. die Dichtigkeit, Geschmeidigkeit und Festigkeit des Eisens oder Stahls wesentlich vermehrt. So soll auch ein sehr schön klingendes Glockenmetall erzeugt werden durch Zusatz von 3 Unzen = 0,187 Pfd. preuss. Gold auf 20 Centner einer Eisenlegirung; indessen mit Ausnahme dieses letzteren Falles genüge es stets nur $^1/_2$ Unze Gold oder Platin, d. h. 0,0311 Pfd. zu 20 Centnern Eisen oder Stahl zu fügen. $^1/_4$ Unze der genannten Metalle soll zu 20 Centnern gewöhnlichen Gusseisens, zu der gleichen Menge Hartguss dagegen $^1/_2$ Unze oder mehr gesetzt werden, $^1/_4$ Unze zu je 20 Centner Roheisen beim Puddeln u. s. w., u. s. w. Longmaid, der in der That als homöopathischer Metallurg bezeichnet zu werden verdient, da er sich eben nur von ganz kleinen Mengen seiner Mittelchen Erfolg verspricht, hat ähnliche Patente, wie für Gold und Platin, auch für Aluminium und

[1]) A. D. 1861. Jan. 24. Nr. 196.

Magnesium herausgenommen [1]), aber freilich hat er weniger Anhänger unter den Metallurgen gefunden als Hahnemann unter den Aerzten.

Nach Gueymard sind manche Roheisenarten Savoyens platinhaltig [2]).

[Anm. d. Bearb. Eine Verbindung von Eisen und Platin kommt auch als Mineral hexaëdrischer Krystallform in kleinen Körnern von dunkelstahlgrauer Farbe mit Platin zusammen vor. Das specifische Gewicht ist = 14,6 bis 15,8 [3]).]

Eisen und Rhodium.

Faraday und Stodart legirten Rohstahl mit Rhodium, welches für diesen Zweck von Wollaston hergestellt worden war [4]). Der so legirte Stahl zeichnete sich durch ausserordentliche Härte aus bei einer hinreichenden Festigkeit, um Rissigwerden beim Schmieden und Härten zu verhüten. Wenn man aus dieser Legirung dargestellte Schneidwerkzeuge anlassen wollte, so war hierzu eine um 16,6 °C. höhere Temperatur als für den besten Wootzstahl nöthig, während schon Wootz eine 22,2 °C. höhere Temperatur erforderte, als der beste englische Gussstahl. Das specifische Gewicht des gehämmerten 1,5 Proc. Rhodium enthaltenden Stahls war = 7,795. Stahl, mit dem gleichen Gewichte Rhodium geschmolzen, gab einen König, welcher polirt eine Oberfläche von ausgezeichneter Schönheit darbot. Die Farbe dieser Legirung wird als vortrefflich für Metallspiegel beschrieben. Die Legirung läuft nicht an, wenn sie auch lange Zeit dem Einfluss der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird. Das specifische Gewicht war = 9,176 [5]).

Die Legirungen des Stahls mit Rhodium wurden von Faraday und Stodart unter die werthvollsten von allen gezählt.

Eisen und Palladium.

Faraday und Stodart schmolzen vier Pfund Stahl mit $^1/_{100}$ Palladium. Das Product wird als ein sehr werthvolles beschrieben, besonders zur Anfertigung von Instrumenten, welche vollkommen glatte Kanten erfordern [6]).

Es scheinen indessen keine ferneren Experimente mit dieser Legirung gemacht worden zu sein. Vor einigen Jahren kam aus Südamerika ziemlich viel Palladium, und der Verkaufspreis desselben stand zwischen 3 Thlr. 17 Sgr. und 5 Thlr. 10 Sgr. pro Loth; jetzt ist es aber sehr selten

---

[1]) A. D. 1861. Nr. 1863. — [2]) Ann. de la Chambre Royale d'Agriculture et de Commerce de Savoie. Chambéry, 1858. p. 449. Aus dem Bericht über die 24ste Session des Congrès scientifique de France. — [3]) Naumann, Mineral. 55. S. 416. — [4]) Quarterly Journ. a. cit. p. 329. — [5]) Phil. Trans. ante cit. p. 256. — [6]) Phil. Trans. ante cit. p. 254.

und noch einmal so theuer, als Feingold. Für denjenigen, der etwa weitere Versuche hinsichtlich der Stahl-Palladium-Legirungen anstellen will, wird die Kenntniss folgender Thatsachen nützlich sein. Das Palladium kann nicht im gewöhnlichen Gebläseofen, wohl aber vor dem Sauerstoffgebläse geschmolzen werden. Nach Cock, welcher viel Erfahrungen hinsichtlich der Darstellung desselben im grossen Maassstabe hat, oxydirt es sich nicht an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber beim Erhitzen zu dunkler Rothgluth, während bei noch höherer Temperatur das Oxyd wieder reducirt wird und die Oberfläche blank erscheint. Bei dunkler Rothgluth läuft seine Oberfläche gerade so an wie Eisen oder Stahl, und wenn man es längere Zeit vorsichtig erhitzt, so erhält es einen spröden Ueberzug von braunem Oxyd, welches sich indessen stets wieder reducirt, wenn man die Temperatur etwas über den Grad steigert, der zur Bildung desselben erforderlich war [1]).

Eisen und Osmium-Iridium.

Faraday und Stodart schmolzen reines Eisen mit 3 Proc. Osmium-Iridium und erhielten einen König, welcher, nachdem er geschmiedet und polirt war, mit vielen anderen Stücken von Eisen, Stahl und Legirungen einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt wurde. Es zeigte sich hierbei, dass die Legirung zuletzt von allen rostete. Ihre Farbe war entschieden blau; sie liess sich härten durch Eintauchen in Wasser bei Rothgluth, und doch konnte kein Kohlenstoff darin entdeckt werden [2]).

Eisen und Aluminium.

Nach Deville vereinigen sich Eisen und Aluminium in allen Verhältnissen. Derselbe beschreibt die Legirungen, welche 7 bis 8 Proc. Eisen enthalten, als hart, spröde und in langen Nadeln krystallisirt. Die Legirung mit 10 Proc. Eisen gleicht sehr dem Antimonsulfid ($Sb S_3$); durch Schmelzung lässt sich die Legirung in einen nur wenig flüssigen Rückstand und ein weniger eisenhaltiges Aluminium zerlegen [3]). Eiserne Geräthe, welche dazu benutzt werden, geschmolzenes Aluminium umzurühren, überziehen sich mit einer blanken, anhaftenden Lage dieses Metalls. Eine Legirung, gewonnen durch Erhitzung von 10 Gewichtstheilen Aluminium mit 5 Gewichtstheilen Eisenchlorür unter einer Decke von 20 Gewichtstheilen Chlorkalium und Chlornatrium, zeigte sich krystallinisch und lieferte unter Einwirkung sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure etwas zerfressene sechsseitige Säulen von der Farbe des Eisens. Kocht man die Legirung dagegen mit einer Lösung kaustischen Natrons, so löst sich die ganze

---

[1]) Phil. Mag. 23. p. 18. 1843. — [2]) Phil. Trans. ante cit. p. 268. — [3]) De l'Aluminium, ses Propriétés, sa Fabrication, et ses Applications. Par M. H. Sainte-Claire. Deville, Paris 1859. p. 40.

Menge des Aluminiums und das Eisen bleibt zurück. Wasser wird davon nicht zersetzt bei 100° C., aber die Legirung rostet an feuchter Luft. Die Analyse derselben ergab 52,14 Proc. Eisen und 45,37 Proc. Aluminium, so dass sie sich in ihrer Zusammensetzung der Formel $Fe\,Al_2$ näherte, welcher 50,51 Proc. Eisen und 49,49 Proc. Aluminium entsprechen würden [1]).

[Anm. des Bearb. Das Aluminiummetall des Handels ist nie frei von Eisen. Während indessen noch vor kurzer Zeit 4,9 Proc. Eisengehalt nichts Ungewöhnliches waren, haben die meisten jetzt im Handel vorkommenden brauchbaren Sorten des Metalls nur noch 1 bis $2^1/_2$ Proc. Eisen [2]).]

Calvert und Johnson in Manchester haben die Resultate einiger Experimente über die Legirungen des Eisens und Aluminiums veröffentlicht [3]). Eine Legirung von Aluminium und Eisen wurde erhalten durch zweistündige Erhitzung der folgenden Mischung zu Weissgluth:

8 Aequivalente	Chloraluminium . . .	1076
40 „	feine Eisenfeilspähne . .	1120
8 „	Kalk	224

Der Kalk wurde in der Absicht der Mischung zugefügt, um das Chlor vom Aluminium zu trennen und letzteres metallisch zu erhalten; es sollte schmelzbares Chlorcalcium gebildet werden, und die Legirung hätte demnach aus

1 Aequivalent	Aluminium	14 =	9,09 Proc.
5 „	Eisen . .	140 =	90,91 „
		154 =	100,00 Proc.

bestehen müssen, während sie in der That aus

Aluminium	12,00 Proc.
Eisen	88,00 „
	100,00 Proc.

bestand, welches auf die Formel $Al\,Fe_4$ leitet, d. h.

1 Aequivalent	Aluminium . . .	11,11 Proc.
4 „	Eisen	88,89 „
		100,00 Proc.

Die Legirung soll ausserordentlich hart gewesen sein und rostete an feuchter Atmosphäre, konnte übrigens geschmiedet und geschweisst werden.

Wie nun der Kalk, d. h. Calciumoxyd dem Chloraluminium das Chlor entziehen konnte, ohne zugleich das Aluminium zu oxydiren, darüber wird uns keine Auskunft gegeben.

---

[1]) Ueber krystallisirte Verbindungen des Aluminiums mit Metallen. Inaugural. Dissertation. Ferd. Reinh. Michel. Göttingen 1860. p. 33. — [2]) Verhandlungen des Vereins für Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen. 1864. S. 119. — [3]) Phil. Mag. Oct. 1855.

Als Calvert und Johnson das vorhergehende Experiment unter Zuschlag von etwas sehr feinem Holzkohlenpulver wiederholten, erhielten sie eine Legirung, welche aus 87,91 Proc. Aluminium und 12,09 Proc. Eisen bestand. In der rückständigen Masse von Chlorcalcium und Holzkohle fanden sich zahlreiche Kügelchen, deren Grösse zwischen der einer Erbse und der eines Stecknadelkopfes schwankte; sie waren ausserordentlich hart, so weiss wie Silber und rosteten nicht in feuchter Luft, selbst dann nicht, wenn sie untersalpetersauren Dämpfen (*hyponitric fumes*) (?) ausgesetzt wurden. Ihre Zusammensetzung ergab sich zu 24,55 Proc. Aluminium und 75,45 Proc. Eisen, was der Formel $Al_2 Fe_3$ entspräche. Die Autoren meinen, dass hiernach die Legirung die Zusammensetzung der Thonerde habe, indem das Eisen die Stelle des Sauerstoffs jener vertrete. (!?) Unter Einwirkung schwacher Schwefelsäure wurde das Eisen gelöst, während das Aluminium in Kügelchen zurückblieb, die genau die Form der ursprünglichen Legirung hatten. Es wurde die Veröffentlichung fernerer Resultate versprochen, das Versprechen aber, wie es scheint, nicht gehalten.

Faraday und Stodart nahmen an, dass es ihnen gelungen sei, eine Legirung von Eisen und Aluminium durch directe Reduction der Thonerde zu erzeugen. Da dieser Punkt von hoher praktischer Wichtigkeit ist, so folgt eine ausführlichere Beschreibung ihrer Experimente:

Reiner Stahl in kleinen Stücken und in einigen Fällen gutes Eisen wurden mit Holzkohlenpulver gemischt lange Zeit stark erhitzt. Es wurde auf diese Weise Kohlenstoffmetall gebildet, welches eine dunkele, metallisch-graue Farbe, etwa von dem Ansehen des Blättererzes (Blättertellurs) besass und sehr krystallinisch war. Die Flächen, welche kleine Könige von nicht über 500 Grains auf dem Bruche zeigten, waren oft ein achtel Zoll breit. Die Analysen verschiedener Proben gaben sehr übereinstimmende Resultate, nämlich 94,36 Proc. Eisen und 5,64 Proc. Kohlenstoff.

Dies Product wurde zerbrochen und im Mörser zu Pulver zerrieben, dann mit reiner Thonerde gemischt und damit in einem geschlossenen Tiegel eine beträchtliche Zeit hindurch stark erhitzt. Als man den Tiegel aus dem Ofen nahm und öffnete, fand sich darin eine Legirung von weisser Farbe, dichter körniger Textur und grosser Sprödigkeit, deren Analyse 6,4 Proc. Thonerde (entsprechend 3,41 Proc. Aluminium) und einen Theil nicht genau bestimmten Kohlenstoffs ergab. Es wurden nun 700 Thle. guten Stahls mit 40 dieses aluminiumhaltigen Products geschmolzen. Sie bildeten einen sehr guten König, der sich vollkommen schmieden liess. Er wurde in Form eines kleinen Stabes gebracht und seine Oberfläche polirt. Die letztere zeigte bei Anätzung mit verdünnter Schwefelsäure einen prachtvollen Damast, wie er sonst nur dem Wootz eigen ist. Ein zweites Experiment, angestellt durch Zusammenschmelzen von 500 Grains desselben Stahls mit 67 der aluminiumhaltigen Legirung, ergab gleichfalls noch ein günstiges Product, welches sich gut schmieden liess und die Damas-

cirung zeigte; ja diese Probe besass alle die werthvollen Charaktere des besten Bombay-Wootz-Stahles [1]).

Schon früher ist Wootz-Stahl von Faraday [2]) analysirt worden. Er fand darin 0,0128 bis 0,0695 Proc. Aluminium, und diesem Gehalt glaubt er den schönen Damast dieser wohlbekannten Varietät indischen Stahls zuschreiben zu müssen.

Karsten analysirte gleichfalls ächten Wootz, konnte aber darin keine nennenswerthen Spuren von Aluminium entdecken. Er beschreibt die von ihm befolgte Methode der Analyse, welche vollständig richtig erscheint. Er drückt dagegen mit Recht sein Erstaunen über Faraday's Analyse aus, da nach dieser die Gesammtmenge der Thonerde in dem in Königswasser unlöslichen Theile des Eisens gefunden war, während nach seinen eigenen Versuchen unter Einwirkung von Königswasser auf Wootz nur Spuren Kieselsäure ungelöst zurückblieben [3]). Auch Henry, einer der genauesten und zuverlässigsten Analytiker, konnte in Wootz nicht die geringste Spur Aluminium entdecken und äusserte die Meinung, dass das von Faraday gefundene Aluminium von mechanisch eingemengter Schlacke hergerührt haben möchte; denn, sagte er, in den kleinen runden Kuchen, in welchen der Wootz gewöhnlich in den Handel kommt und welche auch Faraday zu seinen Analysen benutzte, sind oft kleine Partikelchen Schlacke so innig mit dem Metall gemischt, dass sie allen Versuchen der Trennung spotten. Henry zog es daher vor, einen Theil eines aus Wootz angefertigten Stabes zu analysiren, aus dem durch das Schmieden voraussichtlich die Schlacke mehr oder weniger vollständig ausgetrieben sein musste [4]). Und doch kann diese Annahme nicht zutreffen, denn Faraday fand in einem Stücke Wootz Thonerde ohne Kieselsäure.

Da nun, wie Karsten bemerkt, kein Zweifel darüber sein kann, dass Faraday bei seiner Analyse von Wootz eine Substanz erhielt, welche die charakteristischen Eigenschaften der Thonerde hatte, obschon es schwierig ist, eine Erklärung über die Gegenwart der Gesammtmenge dieses Stoffs in dem unlöslichen Rückstand zu geben; da ferner kein Zweifel darüber obwalten kann, dass Karsten und Henry ächten Wootz frei von Aluminium fanden, so ergiebt sich der Schluss: dass die Qualität des Stahls nicht, wie Faraday und Stodart glaubten, von der Gegenwart des Aluminiums abhängt. Was aber soll man zu der Aluminiumlegirung sagen, in welcher doch das Verhältniss des Aluminiums durch Analyse festgestellt wurde, und zu der Thatsache, dass der Zusatz dieser Legirung zu Stahl ein in allen Beziehungen dem Wootz ähnliches Metall hervorbrachte? Dieser letztere synthetische Beweis, der noch dazu von einem so genauen und gewissenhaften Chemiker aufgestellt wird, spricht wenigstens dafür; dass Aluminium dasselbe im Stahl bewirkt, was auch andere Stoffe im Wootz hervorrufen mögen.

---

[1]) Quarterly Journ. ante cit. p. 320. — [2]) Quart. Journ. 7. p. 288. 1819. — [3]) Eisenhüttenkunde I. S. 484. — [4]) Phil. Mag. 4. p. 42. 1852.

Eine kurze Beschreibung des von Faraday eingeschlagenen Verfahrens, auf welches sich die obigen Resultate gründen, wird nicht ohne Interesse sein. Der Wootz war von Sir Joseph Banks erhalten und das zu den Untersuchungen verwendete Stück wog 164,3 Grains. Es wurde aus der Mitte eines Stahlkuchens ausgeschlagen, welcher zu Kirschrothgluth erhitzt war, und sich demnach in demselben Zustande befand, wie er aus dem Tiegel des indischen Stahlhüttenmannes kam. Das Stück wurde mit Königswasser erhitzt und allmälig gelöst, wobei sich dunkelfarbige Blättchen ausschieden, welche selbst in kochender Säure unverändert blieben. Als jede Einwirkung vorüber war, wurde die Lösung von dem Rückstande abgegossen und letzterer wiederholt mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Während des Waschens theilte er sich in ein schwarzes Pulver, welches zu Boden sank, und in röthlich-braune Flocken, welche suspendirt blieben und sich als kohlige, in kaustischem Kali lösliche Materie herausstellten. Beide Theile wurden getrennt der Analyse unterworfen. Das schwarze Pulver wurde mit Kali in einer Silberschale geschmolzen und die Schmelze mit Wasser behandelt, wonach eine klare alkalische Lösung und ein braunes Pulver erhalten wurden, welches letztere wesentlich aus Silber von dem Gefässe bestand. Die Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde wieder in Wasser gelöst unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure, wobei eine sehr kleine Menge weisser Flocken unangegriffen zurückblieb, welche in Säuren unlöslich waren und die Charaktere der Kieselsäure hatten. Die Lösung gab bei Zusatz von kohlensaurem Kali einen reichlichen Niederschlag. Dieser wurde ausgewaschen und löste sich bei der Erhitzung mit etwas Kalilösung wie Thonerde. Darauf wurde Schwefelsäure zugesetzt und eine Lösung von Alaun erhalten, während sich noch ein wenig Kieselsäure niederschlug.

Bei einem zweiten Experiment operirte Faraday mit 625 Grains indischen Stahls, wie derselbe eingeführt wird. Sein Aeusseres zeigte sich während der Einwirkung der Säure sehr verschieden von dem des Wootzstahles unter gleicher Behandlung. Er gab 0,024 Proc. Thonerde und keine Kieselsäure.

Endlich nahm Faraday 420 Grains des besten englischen Stahls vor und konnte darin gar keine Erden entdecken. Eine geringe Trübung, welche sich zuletzt in einer Lösung zeigte, erwies sich als Thonerde, welche indessen von den angewendeten Gefässen herrührte.

„Es wurden," sagt Faraday, „vielfache vergleichende Experimente mit den drei Stahlsorten angestellt, welche ergaben, dass die indischen sich stets vollkommen von einander unterschieden in der Art und Menge der aus ihnen erhaltenen Erden, während der englische Stahl unveränderlich sich ohne Erdengehalt bewies. Uebrigens war auch nicht der geringste Grund vorhanden zur Bestätigung des anfangs gehegten Verdachtes, dass nämlich die Erden aus den bei der Analyse gebrauchten Gefässen herrührten."

Karsten entdeckte bei seinen vielen Analysen von verschiedenen Arten Schmiedeeisen, Stahl und Roheisen nur selten Aluminium, und dann nur in unwägbaren Mengen.

Die von ihm befolgte Methode der Analyse ist die gewöhnlich beschriebene, nämlich Lösung in Königswasser, Verdampfen zur Trockniss, Anfeuchtung des Rückstandes mit Salzsäure, Lösung in Wasser, Filtriren, Fällung durch Ammoniak, Auflösung des Niederschlags in einer möglichst geringen Menge Chlorwasserstoffsäure, Kochen mit überschüssigem Kali, Verdünnen mit viel Wasser, Filtriren, Ansäuren des Filtrats mit Chlorwasserstoffsäure und schliesslich Zusatz von kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss.

Karsten stellte auch drei verschiedene Versuche im Grossen an. Der Zusatz von Thon zum Roheisen bei dem Verfrischen auf Stabeisen führte zwar eine Verzögerung der Frischarbeit wegen des in grosser Menge sich bildenden Eisenoxydul-Silicates als Folge dieses Zusatzes herbei; allein auf die Festigkeit des Eisens schien dieser Zusatz ohne einen auffallend nachtheiligen Einfluss gewesen zu sein, auch haben sich bei der Analyse des Stabeisens kaum Spuren von Thonerde auffinden lassen. Er bezweifelt, dass sich Thonerde bei dem gewöhnlichen Schmelzprocess im Hohofen überhaupt reducire und als Metall mit dem Eisen in Verbindung trete, glaubt aber, dass, falls Aluminium in das Eisen übergehe, dasselbe die Festigkeit des letzteren in hohem Grade vermindern müsse, da sich gerade die stärksten Spuren von Thonerde bei dem faulbrüchigen Stabeisen zeigten [1]).

[Anm. des Bearb. In Folge der Versuche von Faraday hat man vielfach absichtlich aluminiumhaltigen Stahl hervorzubringen gesucht und solchen in den Handel als eine besonders gute Qualität gebracht. Die Analysen der Chemiker haben aber meist keinen Aluminiumgehalt ergeben; so fand Rammelsberg kein Aluminium in deutschem angeblichem Aluminiumstahl [2]). In das Roheisen scheint Aluminium stets nur in sehr geringen Mengen überzugehen und 1,01 Proc. dürfte wohl das Maximum sein [3]). In englischem Roheisen hat man 0,5 bis 1 Proc., in schwedischem 0,75 Proc., in Siegerländer 0,077 Proc. gefunden [4]).]

Es ist erwähnt worden, dass nach Faraday das Aluminium dem Stahl Damast verleiht, und es dürfte daher hier der Ort sein, über diesen Ausdruck etwas Näheres zu sagen: Man nennt Damast oder Damascirung die eigenthümliche Zeichnung der Oberfläche des Stahls, welche hervortritt, wenn man den polirten Stahl mit schwacher Säure anätzt. Die Zeichnungen sind sehr verschiedener Art, bald in Form verworrener Adern, bald in Gestalt paralleler Streifen oder schraubenförmig gewundener Linien.

---

[1]) Eisenhüttenkunde I. 483. — [2]) Chem. Metall. 1865. S. 187. — [3]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 67. S. 257. — [4]) Kerl, Handb. III. S. 59.

Der Ausdruck wird von Johnson folgendermaassen abgeleitet: Die Art des Webens leinener oder seidener Stoffe, durch welche in Folge der verschiedenen Richtungen der Fäden Blumen oder andere Formen mit verschiedenem Glanze hervortreten, ist in Damaskus erfunden und daher rührt der Name. Hiernach kann man in Zweifel sein, ob die Bezeichnung des Stahls von dem Ort seiner Erzeugung selbst oder von der Aehnlichkeit seiner Oberfläche mit den genannten Webereien hergenommen ist. Wahrscheinlicher dürfte indessen doch die directe Ableitung von dem Erzeugungsorte sein.

Eisen und Chrom.

Ueber die Verbindungen des Eisens und Chroms hat uns Berthier besonders Aufklärung gegeben [1]). Er giebt an, dass sich Eisen und Chrom in jedem Verhältnisse legiren lassen; dass diese Legirungen sehr hart, spröde und von krystallinischer Structur sind, dass sie ferner grauer und glänzender weiss, weniger schmelzbar, viel weniger magnetisch und viel leichter angreifbar durch Säuren sind, als Eisen. Der Grad, in welchem sich diese Eigenschaften äussern, steht im Verhältniss zu der Menge des Chroms in der Legirung. Die Legirung, welche 17 Proc. Chrom enthält, also etwa der Formel Fe_5Cr entspricht, wird von Berthier beschrieben als beinahe silberweiss, sehnig von Structur, schwierig von Säuren angreifbar und sehr spröde. Die Legirung, welche 60 Proc. Chrom enthielt, schmolz zu einem wohlgerundeten Könige, voll von weiten Blasenräumen, die mit verlängerten sich schneidenden Krystallen besetzt waren; sie ist weisser als Platin und so spröde, dass sie sich in einem Achat-Mörser zu Pulver zerreiben lässt; ihre Härte ist so gross, dass sie Glas beinahe so tief wie Diamant ritzt; sie wird nur mit grosser Schwierigkeit von den stärksten Säuren, selbst Königswasser, angegriffen. Berthier bemerkt, dass diese Legirungen sich leicht herstellen lassen durch starkes Erhitzen von Mischungen der Oxyde des Eisens und Chroms in kohlengefütterten Tiegeln; falls das Chromoxyd vorwiegt, ist der Zusatz von etwas Holzkohlenpulver wünschenswerth, um die Reduction zu befördern. Ist die Menge der Stoffe, mit welchen operirt werden soll, beträchtlich, so muss stets eine hinreichende Menge Holzkohlenpulver zur Reduction zugesetzt werden. Uebrigens lassen sich die Legirungen auch aus Chromeisenerzen herstellen, aber in diesem Falle muss man Flussmittel zusetzen, um die in den Erzen vorhandene Kieselsäure und Thonerde zu binden. Ein guter Fluss zu diesem Zwecke ist eine Mischung von 100 Thln. bleifreien Glases und 40 Thln. Boraxglas auf 100 Thle. Erz.

Nach Frémy lässt sich eine Legirung von Eisen und Chrom herstellen durch Erhitzung von Chromoxyd und metallischem Eisen in einem

[1]) Tr. 2. p. 214.

Gebläseofen; sie krystallisirt häufig in langen Nadeln, gleicht dem Gusseisen und ritzt die härtesten Körper, selbst gehärteten Stahl [1]).

Gleich wie Chrom, so widerstehen auch die Legirungen dieses Metalles mit Eisen der Einwirkung concentrirter Säuren.

Folgende Experimente sind in des Verfassers Laboratorium von Smith angestellt worden: Es wurde beinahe reiner Rotheisenstein und Chromoxyd, welches durch Erhitzen von Chlorammonium mit doppelt chromsaurem Kali, Auswaschen mit heissem Wasser und Glühen hergestellt war, angewendet. Die abgewogenen Mengen wurden innig gemischt und in einen mit Kohle gefütterten französischen Tiegel gethan; der leere Raum wurde mit Holzkohlenpulver ausgefüllt, das Ganze zugeschmiert und zwei Stunden lang einer Weissgluth ausgesetzt.

Die Verhältnisse wurden wie folgt gewählt:

	I. Grains	II. Grains	III. Grains	IV. Grains
Rotheisenstein	190	150	150	50
Chromoxyd	10	50	150	150
Kohlenstoff	50*	50*	75†	50†
Gewicht des erhaltenen Metalls . .	152	145	229	147

* Holzkohlenpulver † Anthracitpulver.

Procentgehalt der erhaltenen Legirung.

Eisen	95,76*	72,93	45,37	23,42
Chrom	4,24	27,07*	54,63*	76,58*

* Kohlenstoff vorhanden, dessen Menge aber nicht bestimmt wurde.

Angenommen, dass der Eisengehalt des Rotheisensteins 70 Proc., der Chromgehalt des Chromoxydes 69 Proc. betrüge, und dass die Gesammtmenge der Metalle sich ohne Kohlenstoffaufnahme ausgeschieden hätte, so würden die Metallkönige beziehungsweise 137,9, 139,5, 208,5, 138,5 Grains haben wiegen und 95, 75,2, 50,3, 25,3 Proc. Eisen enthalten, d. h. ungefähr den Formeln $Fe_{19}Cr$, Fe_3Cr, $FeCr$ und $FeCr_3$ entsprechen müssen.

Resultate des ersten Versuches: Es erfolgte ein gut geschmolzener König mit Kügelchen, welche vom Magneten angezogen wurden, mit Spuren verwobener Krystalle auf der Aussenfläche; die Legirung war hart, zersplitterte unter dem Hammer und ritzte Glas. Der Bruch war weiss und glänzend, mit krystallinischen Flächen, welche sich quer gegen die Bruchfläche erstreckten. Beim Digeriren mit verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure entwickelte sich stinkendes Wasserstoffgas und es blieben Spuren eines schwarzen Rückstandes. Nur das Chrom wurde bestimmt.

Resultate des zweiten Versuches: Ein gut geschmolzener König mit Kügelchen erfolgte. Die Legirung wurde vom Magnete ange-

[1]) Compt. rend. 44. p. 632. 1857.

zogen, war hart, spröde, leicht zu pulvern und ritzte Glas, der Bruch zeigte sich zinnweiss, sehr glänzend, feinkörnig, krystallinisch. Das fein gepulverte Metall wurde mit Leichtigkeit von kochender Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure angegriffen. Unter Entwicklung stinkenden Wasserstoffgases bildete sich an der Oberfläche der Lösung ein Schaum, während ein Rückstand ungelöst blieb, welcher auch der verlängerten Einwirkung der Säure widerstand. Dieser Rückstand wurde durch wiederholte Schmelzungen mit einer Mischung von Kalk und Salpeter zersetzt. Von dem gesammten vorhandenen Eisen enthielt das rückständige Metall 1,71 Proc. und bei einer zweiten Bestimmung 6,34 Proc. Nur das Eisen wurde in der Legirung bestimmt.

Resultate des dritten Versuches: Es erfolgte ein etwas schwammiger König mit metallischen Kügelchen; der Magnet zog die Legirung nicht an; sie war hart, ritzte Glas, liess sich leicht pulvern und hatte einen feinkörnigen, glänzenden, grau-weissen Bruch. Die Wirkung der Säuren war ähnlich wie bei No. 2. Der Rückstand enthielt von der Gesammtmenge des vorhandenen Eisens 5,37 Proc., nach einer zweiten Untersuchung 7,69 Proc. Nur das Eisen wurde bestimmt.

Resultate des vierten Versuches: Es erfolgte eine unvollkommen geschmolzene, schwammige Masse von geringerem Zusammenhang als Nr. 3. Die Legirung wurde nicht vom Magnete angezogen, war sehr hart, ritzte Glas, konnte gestossen und gepulvert werden, hatte eine gelblichgrau weisse Farbe und etwas matten Glanz. Der innere Theil des Königs war mit sehr kleinen nadelförmigen Krystallen gefüllt, welche eine glänzende, reflectirende Oberfläche hatten. Die Wirkung der Säuren war ähnlich wie bei Nr. 2. Von der Gesammtmenge des vorhandenen Eisens enthielt der Rückstand 6,95 Proc., nach einer anderen Probe 0,61 Proc. Nur Eisen wurde bestimmt.

Mit Bezug auf Stahl fand Berthier, dass ein Zuschlag von 1 oder 2 Proc. Chrom zu dem geschmolzenen Metall Härte und die Eigenschaft, einen ausgezeichneten Damast anzunehmen, mittheilt, ohne die Schmiedbarkeit zu verringen. Faraday und Stodart untersuchten die Wirkung des Chroms auf Stahl und erhielten folgende Resultate [1]).

1. Eine Mischung von 1600 Grains Stahl und 16 Grains reinen Chroms wurde geschmolzen und einige Zeit lang flüssig gehalten. Der erhaltene König war gut und liess sich trotz seiner Härte leicht schmieden, ohne eine Neigung zu Rissen zu zeigen. Die Legirung hätte 0,99 Proc. Chrom enthalten müssen. Die Oberfläche erschien, nachdem sie blank gemacht und mit verdünnter Schwefelsäure etwas angeätzt war, krystallinisch, während das ausgeschmiedete Metall bei ähnlicher Behandlung einen wundervollen Damast zeigte, welcher der Verlängerung der Krystalle durch den Schmiedeprocess zugeschrieben wurde.

[1]) Phil. Trans. ante cit. p. 267.

2. Eine Mischung von 1600 Grains Stahl und 48 Grains reines Chrom wurde wie vorher geschmolzen. Der König hätte hiernach 2,91 Proc. Chrom enthalten müssen. Er war beträchtlich härter als der vorige, ebenso schmiedbar wie reines Eisen und gab auch einen sehr schönen Damast. Der Damast wurde durch Poliren entfernt und liess sich durch Erhitzung ohne Anwendung einer Säure wieder herstellen. Die damascirte Oberfläche, jetzt durch Oxydation angelaufen, hatte ein ganz ungewöhnliches Ansehen, dessen Schönheit noch erhöht wurde durch fernere Erhitzung des Metalls, welche alle Anlauffarben vom Blassstrohgelben bis zum Blau hervorrief (239 bis 315° C.).

Mushet erhielt 1861 ein Patent auf den Zuschlag von gepulvertem Chromeisenerz oder Chromoxyd zu Gussstahl oder Gussstahl erzeugenden Materialien, zugleich mit oder ohne Zusatz von pulverisirtem Wolframerz oder Wolframsäure [1]).

Es scheinen keine vertrauenswerthen Beobachtungen oder Versuche über den Einfluss des Chroms auf Gusseisen vorzuliegen.

Karsten prüfte Schmiedeeisen, welches aus einem eine geringe Menge Chrom enthaltenden Roheisen dargestellt worden war, konnte aber keine Spur dieses Metalls darin entdecken, wonach es scheint, als wenn bei dem Frischprocess die ganze Menge des Chroms abgeschieden wird.

Eisen und Wolfram.

Wolfram im metallischen Zustande wurde zuerst von den Gebrüdern D'Elhuyar im Jahre 1783 dargestellt. Sie theilten ihre Untersuchungen der Akademie der Wissenschaften zu Toulouse am 24. März 1784 in einem bewundernswürdigen Memoir mit, welches bis auf den heutigen Tag des Studiums werth ist [2]). Sie versuchten Legirungen des Wolframs herzustellen, indem sie Wolframsäure (WO_3) mit den betreffenden Metallen in kohlengefütterten Tiegeln zusammen erhitzten. Sie beschreiben die Legirungen mit Gold, Platin, Kupfer, Blei, Zinn, Antimon, Wismuth, Zink, Mangan und weissem Roheisen, aber nicht mit Schmiedeeisen und Stahl. Alles was sie in Bezug auf Eisen mittheilen, ist, dass mit dem Eisen des weissen Roheisens ein vollkommener König gebildet wurde, dessen Bruch dicht und von grau-weisser Farbe war. Es war hart, spröde (*aigre*) und wog 137 Gramm.

Riche ist der Einzige, dem es gelang Wolfram zu schmelzen, indem er dazu den Strom einer Batterie von 200 gewöhnlichen Bunsen'schen Elementen (welche der Facultät der Wissenschaften zu Paris gehörte) anwandte. Schon hierbei oxydirt sich eine beträchtliche Menge des Metalls

[1]) A. D. 1861. July 19. Nr. 1817. Verbesserungen in der Darstellung des Gussstahls. — [2]) Mémoire sur la nature du Volfram et celle d'un nouveau métal qui entre dans sa composition. Par MM. D'Elhuyar frères, correspondants. Lu le 24 Mars, 1784. Histoire et Mémoires de l'Académie Royale des Sciences, Inscriptions, et Belles Lettres de Toulouse. 1784. 2. p. 141.

mit grünlich-blauer Flamme. Riche giebt an, dass das Wolfram auch, und zwar sehr schnell, vor dem Knallgasgebläse schmilzt, aber in diesem Falle oxydirt sich der grössere Theil des Metalls und wird in Wolken von Wolframsäure fortgeführt. Nach diesem Beobachter reducirt sich Wolfram aus Wolframsäure durch Wasserstoffgas zu deutlichen, glänzenden krystallinischen Körnern, welche eine feine Politur durch Reibung annehmen und Glas mit Leichtigkeit ritzen [1]).

Der Verfasser hat hier anzuführen, dass er vor vielen Jahren beträchtliche Zeit einer experimentalen Untersuchung verschiedener Verbindungen und Legirungen des Wolframs widmete. Es gelang ihm nicht, das Metall bei den höchsten Temperaturen des Zugofens oder des Sefström'schen Gebläseofens zu schmelzen. Bei der Reduction des krystallisirten wolframsauren Ammoniaks in einem Wasserstoffgasstrom bei Rothgluth wurde das Metall in Krystallen von hellem Metallglanz und zinnweisser Farbe erhalten. Ob hierbei Stickstoff eine Rolle spielte, liess sich nicht entscheiden.

Aikin und Allen haben schon vor langer Zeit die Thatsache mitgetheilt, dass sie bei Reduction der nadelförmigen Krystalle des wolframsauren Ammoniaks das Metall in rundlichen Körnern erhielten, etwa von der Grösse eines Nadelkopfs, mit sehr starkem Metallglanz [2]).

Die Legirung, welche aus 63 Proc. Eisen und 37 Proc. Wolfram zusammengesetzt ist, daher der Formel $Fe_6 W$ entspricht, wird von Berthier beschrieben als von weisserer Farbe und spröderer Beschaffenheit als gewöhnliches Gusseisen, als glänzend, hart und blättriger Structur. Sie zeigte sich etwas blasig [3]).

Nachstehende Beobachtungen über die dreifache Legirung von Eisen, Mangan und Wolfram sind gleichfalls von Berthier gemacht worden. Das natürliche Wolfram-Mineral gab nach sehr starker Erhitzung in einem kohlengefütterten Tiegel eine Legirung, welche aus 16,4 Proc. Eisen, 5,8 Proc. Mangan und 77,8 Proc. Wolfram bestand, d. h. beinahe der Formel $Fe_3 Mn W_4$ entsprach. Dieselbe erfordert die höchste Ofentemperatur zur Schmelzung, ist hart, spröde, blättrig und gleicht weissem Roheisen. Mit 14 Gewichtstheilen Wolfram und 9,5 Theilen Eisenglühspahn erhielt Berthier eine Legirung, welche aus 43,4 Proc. Eisen, 3,5 Proc. Mangan und 53,1 Proc. Wolfram bestand, d. h. ungefähr der Formel $Fe_{13} Mn W_4$ entsprach. Sie war hart, spröde, blättrig, von platingrauer Farbe und vollständig schmelzbar.

1844 veröffentlichte Duc de Luynes einen Aufsatz über die Darstellung des Gussstahls und damascirten Stahls [4]). In acht der neun Ana-

---

[1]) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris. Par M. Alfred Riche. 1857. p. 13. — [2]) A Dictionary of Chemistry and Mineralogy. By A. and C. R. Aikin. 1807. 2. p. 445. — [3]) Tr. 2. p. 215. — [4]) Mémoire sur la fabrication de l'acier fondu et damassé. Par H. de Luynes, Paris 1844. Aus Dingler's polytechn. Journ. 96. S. 106. 1845.

lysen, welche er von verschiedenen Arten orientalischen Damaststahles giebt, erscheint Wolfram; in sechsen davon werden nur Spuren dieses Metalls angegeben, während von den übrigen beiden die eine 0,518 Proc., die andere grade 1 Proc. Wolfram enthielt. In allen diesen Analysen erscheint auch Nickel als Bestandtheil, aufsteigend von Spuren bis zu 3,9355 Proc., während die Menge des Kohlenstoffs nach diesen Analysen so sehr diejenige übersteigt, die jemals selbst in dem am höchsten gekohlten Roheisen von zuverlässigen Analytikern gefunden ist — die geringste Menge beträgt 7,758 Proc., die grösste 13 Proc. —, dass es erlaubt sein muss, die Zuverlässigkeit des Herrn Herzogs als Analytiker zu bezweifeln. Immerhin aber bleiben die synthetischen Experimente desselben interessant genug, um berichtet zu werden.

1. Eine Mischung von 2000 Gewichtstheilen weichen Nageleisens, 100 Wolfram und 175 eichener Sägespähne wurde in einem kohlengefütterten Tiegel zu heller Rothgluth erhitzt; das Product, welches gut geschmolzen war, wurde mit einem gleichen Gewicht Nageleisens umgeschmolzen, wobei ein sehr schmiedbarer Stahl mit ausgezeichnetem Damast erzielt wurde.

2. Eine Mischung von 3000 Theilen Nageleisen, 144 kohlensauren Manganoxyduls, 150 Wolfram und 270 Sägespähne gab bei genau derselben Behandlung ein gleiches Resultat.

3. Eine Mischung von 1000 Theilen Nageleisen, 48 kohlensauren Manganoxyduls, 10 Wolframsäure, 10 Nickeloxyd und 113 Sägespähne gab ein sehr schönes Resultat; aber der Stahl liess sich schwerer bearbeiten, als ein mit Wolfram hergestellter, nahm jedoch Damast an. Liess man Nickel und Mangan fort, so zeigte sich keine Verbesserung.

4. Eine Mischung von 2000 Theilen Nageleisen, 100 Mangansuperoxyd und 275 Sägespähne gab einen sehr schönen Stahl mit gutem Damast.

5. Eine Mischung von 1000 Nageleisen, 96 kohlensauren Manganoxyduls, 20 Wolframsäure und 128 Sägespähne gab eine ziemlich undichte, poröse Stahlmasse, welche sich indessen sehr gut bearbeiten liess und einen schönen Damast annahm.

Andere Versuche, neben diesen angeführten, leiteten den Experimentator zu dem Schlusse, dass der Damast allein von der Gegenwart des Mangans abhinge, da der diesen Stoff enthaltende Stahl stets die schönste Damascirung zeigte, eine Ansicht, mit welcher wohl nur Wenige übereinstimmen dürften.

Die Legirungen des Eisens und Wolframs sind ferner von Bernoulli[1]) untersucht und die hierher gehörigen Versuche auf der Königl. Eisengiesserei zu Berlin angestellt worden. Es glückte Bernoulli nicht, Wolfram zu schmelzen, selbst nicht bei den höchsten Temperaturen, über

[1]) Ueber Wolfram und einige seiner Verbindungen; von Dr. F. A. Bernoulli, Ann. der Phys. u. Chem., Poggendorff 21. S. 573. 1860.

die er verfügen konnte und welche hinreichten, um hessische Tiegel zu schmelzen; derselbe erhielt nur eine gesinterte Masse mit hellem Metallglanz. In einem Falle wurde das Metall in einem Porcellanbrennofen achtzehn Stunden lang erhitzt, ohne dass sich eine Spur von Veränderung in der Structur bemerken liess.

Das specifische Gewicht des aus Wolframsäure durch Kohle reducirten Wolframs schwankte zwischen 17,1 und 17,3, des durch Wasserstoff reducirten zwischen 17,9 und 18,2. Innige Mischungen von grauem garem Roheisen in Form von Drehspähnen mit 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40 und 50 Procent Wolframsäure wurden in amerikanischen Graphitschmelztiegeln einer heftigen Weissglühhitze ausgesetzt. Nur bei den Mischungen mit mehr als 20 Proc. Wolframsäure wurde auf den Boden des Tiegels und über das Gemenge eine dünne Schicht Kohlenstaub gestreut, weil dann der Kohlengehalt des Eisens nicht mehr zur Reduction der Wolframsäure genügt haben würde. Bei 1 bis 3 Proc. Zusatz von Wolframsäure war wenig Veränderung des Eisens wahrzunehmen, etwas mehr bei 4 und 5 Proc.; bei 10 Proc. erhält das Eisen stahlartige Eigenschaften, klingt sehr hell, ist hellgrau und von sehr feinkörnigem Bruche, ein wenig schmiedbar; bei 15 Proc. Zusatz kann es beinahe als reiner Stahl bezeichnet werden, der indessen noch nicht die vollkommene Geschmeidigkeit hat, um als solcher verwendet werden zu können, während er einen hohen Härtegrad besitzt. In eiserne Formen gegossene Stäbe dieser Legirung liessen sich im Schmiedefeuer leicht zu Hartmeisseln ausstrecken, mit welchen, nachdem sie angeschliffen und wie gewöhnlicher Stahl gehärtet waren, ohne dass sie stumpf wurden, Guss- und Schmiedeeisen leicht bearbeitet werden konnte. Bei den Proben mit 20 Proc. Zusatz von Wolframsäure zeigten sich dieselben Eigenschaften, die Härte war grösser, die Geschmeidigkeit geringer; die letztere Eigenschaft steigerte sich bei den weiteren Proben bis zu 50 Proc. Zusatz, wo ein Ausschmieden nicht mehr möglich war. Wurde das Gusseisen in grösseren compacten Stücken mit der Wolframsäure zusammengeschmolzen, so erfolgte stets, auch bei Zusatz von 30 Proc. Wolframsäure, ein weisses, dem Rohstahleisen ähnliches Product, welches, obgleich sehr hart und spröde, sich ausgeglüht doch ein wenig schmieden liess.

Das graue, bei Holzkohlen erblasene Roheisen zeigte im Allgemeinen dasselbe Verhalten, wie das bei Koks erblasene, nur lieferte es wegen seiner grösseren Reinheit auch ein besseres Product. Ganz anders verhielt sich weisses Roheisen, sowohl kohlenstoffreicheres Spiegeleisen, als kohlenstoffärmeres gewöhnliches weisses Roheisen. Feine Drehspähne von Hartwalzen wurden mit 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40 und 50 Proc. Wolframsäure eingeschmolzen, wobei sich herausstellte, dass nur dann eine Legirung mit Wolfram entstand, wenn Kohlenstaub zugesetzt wurde, dass ohne diesen Zusatz die Wolframsäure fast ganz verschlackte und nur ein kleiner Theil Wolfram mit in das Eisen überging. Die mit Kohlenstaubzusatz erhaltenen Legirungen waren eben so homogen wie die des

grauen Eisens, aber ohne stahlartiges Ansehen, weiss im Bruche, von derselben Structur wie das angewandte Eisen, und nur unmerklich schmiedbar. Ganz dasselbe Resultat erfolgte bei Anwendung von Spiegeleisen und gewöhnlichem bei Koks erblasenen weissen Roheisen. Es wurde, um den Grenzpunkt der Schmelzbarkeit der Wolfram-Eisen-Legirungen kennen zu lernen, ein Zusammenschmelzen des Eisens bis zu 80 Proc. Zusatz versucht. Bei 75 Proc. Wolframsäure war eine $1^1/_2$ stündige intensive Weissglühhitze nöthig, um einen geflossenen König zu erhalten. Bei einem Zusatz von 80 Proc. erfolgte selbst nach dreistündigem heftigem Glühen nur eine sich unregelmässig an die Wände legende blasige Masse, die einen muschligen Bruch von schön silberweisser Farbe und so grosse Härte zeigte, dass mit nicht einmal sehr scharfen Ecken derselben Glas und Quarz mit Leichtigkeit geritzt werden konnte.

Es wurden auch Versuche mit gepulvertem Wolframerz, mit Scheelit (CaO, WO_3) und mit metallischem Wolfram angestellt, welche im Wesentlichen dieselben Resultate gaben, nur dass das im Wolframerz enthaltene Mangan einen nicht unbedeutenden Einfluss auf die Legirungen ausübte, während die Kalkerde des Scheelits durch Verschlackung der vorhandenen Kieselsäure eine reinere Legirung lieferte.

Bernoulli kam nach diesen Versuchen zu dem Schlusse, dass der im Eisen chemisch gebundene Kohlenstoff nicht zur Reduction der Wolframsäure zu Metall hergegeben werde, sondern nur der mechanisch ausgeschiedene, und dass daher durch Zusammenschmelzen von grauen gusseisernen Drehspähnen mit einer passenden Menge Wolframsäure direct ein Gussstahl von besonderer Härte erzeugt werden könne; dass ferner bei Anwendung weissen Eisens nur unter Zusatz von Kohle eine Legirung entstehe. Der Grund, dass bei Anwendung von grauem Gusseisen in Stücken kein Stahl erhalten werde, sei der, dass die Wolframsäure in diesem Falle nicht in innige Berührung mit dem mechanisch ausgeschiedenen Graphit treten könne, und bei dem Flüssigwerden des Eisens der vorher mechanisch beigemengte Kohlenstoff wieder chemisch aufgenommen, dadurch also der oxydirenden Einwirkung der Wolframsäure entzogen werde. Dies wurde auch durch die Analyse bestätigt, da sich beim Auflösen verschiedener Stücke der dargestellten Legirungen in Salzsäure ein intensiver Geruch nach Kohlenwasserstoff entwickelte, selbst wenn keine Kohle und mehr Wolframsäure zugesetzt worden war, als reducirt werden konnte: ein Beweis, dass ein Theil des Kohlenstoffs vom Eisen festgehalten wurde, trotzdem sich Wolframsäure als nicht reducirt verschlackt hatte.

Bernoulli hat die Resultate seiner Analysen in folgender Tabelle zusammengestellt:

Angewandtes Eisen.	Wolframsäurezusatz.	Im Eisen enthaltener Kohlenstoff: mechanisch beigemengt.	chemisch gebunden.	Summe.	In der Legirung enthaltener Kohlenstoff.	Physikalische Eigenschaften der Legirungen.
Graues Roheisen	0	3,19	0,92	4,11	—	
	5	—	—	—	1,02	Grau im Bruch, nicht schmiedbar.
	15	—	—	—	0,93	Stahl.
	25	—	—	—	0,91	
	60	—	—	—	0,94	Grau, sehr hart und fest, nicht schmiedbar.
Spiegeleisen	0	—	5,19	5,19	—	
	5	—	—	—	5,18	Weiss, sehr hart und spröde.
	15	—	—	—	5,09	
	25	—	—	—	4,92	
	60	—	—	—	4,93	
Gewöhnl. weisses Roheisen	0	—	3,91	3,91	—	
	5	—	—	—	3,70	
	15	—	—	—	3,81	Weiss, sehr hart und spröde.
	60	—	—	—	3,75	

[Anm. d. Bearb. Im Jahre 1855 stellte Jakob zuerst im Grossen versuchsweise wolframhaltigen Gussstahl dar, welcher bei einem äusserst feinen, muschligen, seidenartigen Bruch grosse Dichte, Feinheit und Härte mit grosser Zähigkeit verband [1]).]

Im Jahre 1857 erhielt Robert Oxland zu Plymouth ein Patent für Verbesserungen in der Darstellung von Legirungen oder Verbindungen, welche Wolframmetall enthalten, und das Folgende ist ein Auszug aus der zugehörigen Beschreibung [2]). Das aus Wolframmineral durch Kohle reducirte Wolframmetall wird mit Eisen im Hohofen gemischt, oder mit Roheisen im Kupoloofen niedergeschmolzen. Es werden etwa 30 Proc. Wolframmetall zugesetzt. Die Legirung des Roheisens mit Wolfram lässt sich für metallurgische und andere Zwecke anwenden. Guten Gussstahl erhält man durch Schmelzung von $^1/_2$ bis 25 Proc. Wolframmetall mit Stahl. Auch lassen sich Legirungen von Eisen und Wolframmetall feinen und durch Cementation auf gewöhnliche Weise in Gussstahl überführen. Gefeintes Wolfram-Gusseisen verliert seine krystallinische Textur durch Hämmern im kalten Zustande.

Die Anwendung des Wolframs bei der Gussstahlfabrikation erregte

[1]) Kerl, Handb. III. 590. — [2]) A. D. 1857. Dec. 18. Nr. 3114.

bald Aufmerksamkeit, namentlich in Oesterreich, wo Mayer zu Leoben als derjenige genannt wird, welcher die Erfindung zuerst im grossen Maassstabe verwerthete [1]). Wolframstahl wurde als eine wichtige Erfindung angesehen, man fand ihn Alles übertreffend an Feinkörnigkeit, gleichmässiger Structur, Härte, Zähigkeit, Festigkeit und Dauerhaftigkeit. Er wurde insbesondere für verschiedene Arten Werkzeuge verwendet, wie für Meissel, Schneide- und Bohr-Instrumente, und man glaubte, dass derselbe, obschon etwas kostspieliger als der früher zu gleichem Zwecke verwendete Stahl, doch viermal so lange hielte. Auf der Versammlung von Berg- und Hüttenleuten zu Wien im Jahre 1858 wurde Wolframstahl in den verschiedensten Formen vorgelegt. Man hatte Schwerter daraus, welche als Vollkommenheiten hinsichtlich der Qualität des Metalls angesehen wurden; denn sie waren scharf, hart, zähe und elastisch. Professor Smyth brachte von dort einige Proben dieses Stahls nach England, deren Bruch in der That ausserordentlich fein, gleichmässig, dicht und muschlig war. Der Stahlfabrikant Sanderson in Sheffield machte mehrere Proben damit, die indessen nicht allzu günstig ausfielen. Auf der Ausstellung in London 1862 waren zwar in der österreichischen und preussischen Abtheilung Wolframstahlproben vertreten, aber nicht in der Art, dass man daraus auf eine wirkliche Ausdehnung dieses Industriezweiges hätte schliessen können, und jetzt hört man kaum noch etwas von einer Anwendung im Grossen.

Es lässt sich gar nicht leugnen, dass Proben, welche von Praktikern (z. B. den Maschinenfabrikanten Egells, Schwarzkopff, Wedding und Freund zu Berlin, den Bochumer Gussstahlfabrikanten und Anderen) angestellt worden sind, äusserst günstige Resultate bezüglich der Härte dieses Stahls lieferten, da sich mit Sticheln daraus gehärteter Stahl drehen liess; aber trotzdem konnte er sich keine allgemeine Verbreitung verschaffen. Viel mochte zu der letzteren Thatsache der Umstand beitragen, dass mancherlei Betrug und Täuschung mit Stahl getrieben wurde, welcher, für Wolframstahl ausgegeben, doch keine Spur Wolfram enthielt. [2]). Der Grund hierfür liegt wohl in der verhältnissmässigen Seltenheit des Wolframminerals, welche dasselbe immer nur wenigen Fabrikanten zugänglich machte.

Die absolute Festigkeit des Wolframstahls scheint sehr bedeutend zu sein. Folgende Resultate in dieser Hinsicht wurden in dem polytechnischen Institute zu Wien erhalten [3]):

---

[1]) Berg- und Hüttenm. Zeitung. 18. S. 275. 1859. — [2]) Vergl. Wagner, Jahresber. 1860. S. 85. — [3]) Revue universelle des Mines etc. 1860. p. 88.

Qualität des Stahls.	Kleinster Querschnitt in Quadratmillimetern.	Gewicht zur Zerreissung.	Absolute Festigkeit.	
Wolframstahl	41,64	4256	102,2	
desgl.	40,25	4340	107,8	
desgl.	43,03	5040	117,1	Das Zerreissen trat nicht beim kleinsten Querschnitt ein.
Englischer Stahl, Huntsman .	38,17	3220	84,4	
	43,03	3727	86,6	
Reichraming-Stahl	43,03	4838	112,4	
	44,41	4676	105,3	
	45,58	4200	92,1	

Siewert hat folgende Analysen von Wolframstahl, welcher theils zu Wien, theils auf den Bochumer Gussstahlwerken hergestellt wurde, veröffentlicht [1]):

Nr. 1 war aus Wien, Nr. 2 bis 6 von Bochum. In keinem wurde mit Sicherheit Silicium entdeckt.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Eisen . . .	—	—	95,85	—	96,37	—
Wolfram . .	1,05	2,84	3,05	—	2,71	—
Mangan . .	—	—	Spuren	—	Spuren	—
Kohlenstoff .	—	—	—	1,04	—	1,03.

[Anm. d. Bearb. Sauerwein untersuchte Wolframstahl aus Döhlen bei Dresden [2]). Nr. 7 war die härteste Sorte von einem sehr schönen, feinkörnigen, hellgrauen Bruch; Nr. 8, als gewöhnlicher Wolframstahl bezeichnet, hatte einen Bruch von etwas gröberem Korn, war bedeutend weicher, so dass er sich leicht mit einer Feile bearbeiten liess, und so zähe, dass er sehr weit angefeilt werden musste, um ein Stück für die Analyse abschlagen zu können.

	7.			8.
	erste Bestimmung.	zweite	Mittel.	
Wolfram (Proc.)	4,5.	5.	4,75.	0,9.

Rammelsberg fand in einem Wolframstahl von Bochum

Wolfram . . . . . 0,65 Proc.
Kohlenstoff . . . . . 7,43 „ [3]).]

Es sind folgende Vorschriften zur Darstellung und für den Gebrauch des Wolframs gegeben worden. Das Wolframerz wird schwach geröstet,

[1]) Jahresber. (Liebig und Kopp) 1860. S. 690. — [2]) Polyt. Centralblatt. 1864. 487. — [3]) Chem. Metall. S. 187.

dann mit verdünnten Säuren behandelt und hierauf mit Wasser ausgewaschen. Auf diese Weise werden Schwefel und Arsenik entfernt. Der trockene Rückstand wird 24 Stunden lang in kohlengefütterten Tiegeln stark erhitzt, wobei sich, wie man annimmt, Kohlenstoffverbindungen des Eisens und Mangans bilden, während die Wolframsäure zu Metall reducirt wird. Man erhält eine schwach gesinterte Masse von dunkler Farbe und einem hohen specifischen Gewicht. Hiervon werden $^1/_2$ bis 25 Proc. zum Stahl vor dem Schmelzen gefügt [1]).

Robert Mushet hat ein Patent auf den Gebrauch des Wolframs in verschiedenen Formen zur Darstellung von Gussstahl genommen [2]).

Wolfram, Wolframsäure, Oxyde oder Erze des Wolframs sind alle von demselben in seinem Privilegium einbegriffen; Wolfram wird aber vorgezogen wegen der geringeren Kosten und des die Schmelzung erleichternden Mangangehalts. Das letztere soll erst fein pulverisirt, dann, wenn es 70 oder 75 Proc. Wolframsäure oder 60 Proc. Wolframmetall enthält, mit einem gleichen Gewicht geschmolzenen Peches gemischt und auf eine vorher angefeuchtete Steinplatte ausgegossen werden. Es wird empfohlen, die Materialien nach folgenden Gewichtsverhältnissen in gewöhnlichen Tiegeln zu schmelzen und in Formen auszugiessen:

Cementstahl 46 Pfund, Wolfram und Pech 1 Pfund; oder: schwedisches Stabeisen 44 Pfd., Holzkohlenstückchen $^1/_2$ Pfd., Wolfram und Pech 1 bis 4 Pfd.; oder: Puddelstahl 48 Pfd., Holzkohlenstückchen $^5/_{32}$ Pfd., Wolfram und Pech 1 Pfd. Das Eisen oder der Stahl muss in kleinen Stücken angewendet werden. Man kann die Härte der Legirung vermehren durch Anwendung von mehr kohlenhaltiger Substanz oder weniger Wolfram.

Ob der ausschliessliche Anspruch des Herrn Mushet auf die Herstellung von Wolframeisen oder Stahl ein gerechter ist, muss wohl Jedem nach den vorausgeschickten historischen Notizen mehr als zweifelhaft erscheinen. Indessen hat derselbe durch sein Patent für England einmal dies Recht erworben!

[Anm. d. Bearb. Caron [3]) hat über die Eigenschaften, welche kleine Zusätze von Wolfram dem Eisen ertheilen, Folgendes veröffentlicht: Stahl erhält durch Einschmelzen mit reducirtem Wolfram grössere Härte und besonders grössere Zähigkeit, Eigenschaften, die sich schon bei einem Zusatz von 1 bis 2 Proc. herausstellten. Guter Cementstahl gab beim Einschmelzen mit 5 Proc. Wolfram ein Metall von ungewöhnlicher Härte, welche durch Abschrecken so erhöht wurde, dass sie der des härtesten weissen Roheisens gleichkam. Durch Zusammenschmelzen von 200 Thln. Cementstahl, 800 Thln. Stabeisen und 20 Thln. reducirtem Wolfram in

---

[1]) Berg- und Hüttenm. Zeitung. 19. S. 27. 1860. — [2]) Siehe Abridgments of Specifications relating to Metals and Alloys, 1861, p. 407. Der Titel des Patentes ist: „An improvement or improvements in the manufacture of cast-steel." A. D. 1859: Januar 12, Nr. 101; Febr. 24, Nr. 500 und Nr. 501; März 18, Nr. 690 und Nr. 691. A. D. 1861: Juli 19. Nr. 1817. — [3]) Jahresber. Will, 1863. S. 734. Dingl. Polyt. Journ. 172. S. 43.

einem Thontiegel bei einer sehr hohen Temperatur erhielt Caron weichen (beim Härten nur zäher werdenden) Gussstahl, der sich in der Kälte zu Röhren von beliebiger Wandstärke ausziehen liess. Zaine, welche durch Guss der Legirung in angewärmte gusseiserne Formen erhalten wurden, liessen sich ohne Schwierigkeit schmieden und, selbst bis zur gehörigen Weissgluth angewärmt, schweissen. Der Bruch des getemperten Metalls war von feinem glänzendem Korn, zeigte aber keine Sehnen; nach dem Härten war das Korn seidenartig und moirirt geworden. Der grössere Theil des Wolframs scheint in die Schlacke zu gehen, da Caron in dem von ihm dargestellten harten Stahl nur 0,28 Proc., in einem vorzüglichen weichen 0,23 Proc. Wolfram fand.

Auch Roheisen erhält nach Versuchen von Tresca durch einen Wolframgehalt von 0,125 bis 1 Proc. grössere Härte und Zähigkeit; es zeigte sich von gleichmässigem, feinem Korn mit graulicher Farbe. Ebenso fand Le Guen[1]), dass graues Roheisen durch Einschmelzen mit kleinen Mengen gepulverten Wolframerzes grössere Zähigkeit und Härte annahm, deren Maximum bei einem Zusatz von 2,5 Proc. erreicht wurde, während bei höherem Zusatz zwar die Härte wuchs, aber die Zähigkeit abnahm.]

Eisen und Molybdän.

Nach Berthier sind die Legirungen des Molybdäns und Eisens denen des Wolframs und Eisens ganz analog. Er beschreibt eine Legirung des Eisens mit 2 Proc. Molybdän als schmelzbar, weisser als Eisen, ausserordentlich hart, spröde, aber fest, uneben und körnig im Bruch[2]).

Berzelius giebt an, dass eine Legirung von gleichen Gewichtstheilen Eisen und Molybdän hart, spröde, von bläulich grauer Farbe, schmelzbar vor dem Löthrohr und körnig im Bruch ist; ferner, dass eine Legirung von 1 Gewichtstheil Eisen und 2 Theilen Molybdän spröde, hellgrau, unschmelzbar vor dem Löthrohr, feinkörnig im Bruche ist und vom Magneten angezogen wird[3]).

Im ersten Theile unserer Metallurgie sind beim Kupfer einige merkwürdige eisenhaltige Ofensauen beschrieben worden, welche einen grossen Molybdängehalt haben.

Eisen und Vanadium.

Vanadium wurde von Sefström bei der Analyse des wohlbekannten Taberger Eisens entdeckt, welches nach Berzelius die weichste aller schwedischen Eisensorten ist[4]).

Aus der Lösung mehrerer Pfunde dieses Eisens wurden kaum $1^1/_2$ Grains Vanadium erhalten, wogegen in den Schlacken des Holzkohlenfeuers,

---

[1]) Compt. rend. LVI. 593. — [2]) Tr. des Ess. 2. p. 215. — [3]) Tr. 2. p. 706. — [4]) Berzelius, Jahresb. 11. S. 97. 1832.

in welchem es dargestellt worden war, eine weit grössere Menge nachgewiesen wurde. Es scheint weiter keine Untersuchung über den Einfluss dieses Metalls auf Eisen, Stahl und Roheisen angestellt worden zu sein.

Eisen und Tantal.

Nach Berzelius vereinigt sich Eisen leicht mit Tantal, wenn Tantalsäure mit Eisenfeilspähnen im kohlengefütterten Tiegel erhitzt wird. Die Legirung ist hart genug, um Glas zu ritzen. Sie besitzt nicht die geringste Dehnbarkeit, und ist doch schwierig zu zerbrechen; die Farbe des Pulvers ist dunkelbraun. Säuren lösen sie theilweise auf und lassen metallisches Tantal in Pulverform zurück [1]).

Eisen und Kalium.

Gay-Lussac und Thénard entdeckten eine Legirung von Eisen und Kalium bei der Darstellung von Kalium in einem Eisenrohr nach ihrem wohlbekannten Process. Dieselbe hatte sich dadurch gebildet, dass Eisendrehspähne lange Zeit dem Dampf des Kaliums bei hoher Temperatur ausgesetzt gewesen waren. Das so legirte Eisen wurde als sehr biegsam beschrieben und als zuweilen so weich, dass es sich leicht mit der Scheere schneiden und mit dem Fingernagel ritzen liess; es oxydirte sich schnell an der Luft und zersetzte Wasser mit lebhaftem Aufbrausen [2]).

Calvert und Johnson geben an, Kalium mit Eisen legirt zu haben, indem sie eine Mischung von feinen Eisenfeilspähnen und Weinstein (doppeltweinsteinsaurem Kali) einer sehr hohen Temperatur aussetzten. Eine Mischung von 336 Grains Eisen, 1504 Weinstein, also im Verhältniss von 3 Aeq. Eisen auf 2 Aeq. Kalium, gab einen grossen König, welcher 74,60 Proc. Eisen und 25,40 Proc. Kalium enthielt, d. h. der Formel Fe_4K entsprach. Die Legirung glich äusserlich vollständig dem Schmiedeeisen und liess sich schmieden und schweissen, war dagegen merkwürdiger Weise bei gewöhnlicher Temperatur so hart, dass sie von einem schweren Schmiedehammer kaum Eindrücke annahm und bloss von der Feile angegriffen wurde! Das Eisen der Legirung, obschon es mit einer so grossen Menge Kalium legirt war, oxydirte schnell unter Wasser und an der Luft. — Bei einem zweiten Experiment mit denselben Verhältnissen von Eisen und Weinstein, bei welchem aber fein gepulverte Holzkohle zugeschlagen wurde, erfolgte eine Legirung, welche aus 81,42 Proc. Eisen und 18,58 Proc. Kalium bestand, d. h. der Formel Fe_6K entsprach. Auf der Oberfläche des Königs befand sich eine dünne Lage Gusseisen, in allen übrigen Beziehungen war die Legirung dagegen der vorigen ähnlich. — Wurde kohlensaures Kali an Stelle des doppeltweinsteinsauren angewendet, so erhielt man keine Resultate. Diese Legirungen scheinen

[1]) Tr. 2. p. 707. — [2]) Recherches Physo-Chimiques I, p. 238. 1811.

überraschend bestimmt in ihrer chemischen Constitution gewesen zu sein [1]).

Eisen und Natrium und Eisen und Lithium.

[Anm. d. Bearb. In einem Spiegeleisen von Müsen fand Fresenius eine Spur Natrium sowohl als Lithium.]

Eisen und Beryllium (Glucinium).

Nach Stromeyer lässt sich eine Legirung dieser Metalle leicht erhalten durch starke Erhitzung einer Mischung von Beryllerde, Eisenfeilspähnen und Lampenruss. Sie wird als weisser und weniger geschmeidig als Eisen beschrieben [2]).

Davy erhielt die Legirung durch Erhitzung von Beryllerde mit Eisen und Kalium, aber auch durch Zersetzung schwach angefeuchteter Beryllerde in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas vermittelst eines starken voltaischen Stromes, bei welchem als negativer Pol ein Eisendraht gebraucht wurde, welcher schmolz und sich mit Beryllium legirte [3]).

Eisen und Barium.

Gay-Lussac und Thénard versuchten Baryterde zu reduciren, indem sie dieselbe gemischt mit Eisen einer sehr hohen Temperatur im Gebläseofen aussetzten, theils mit, theils ohne Zusatz von Holzkohle; es zeigte sich aber durchaus keine Reduction [4]).

Eisen und Strontium.

Gay-Lussac und Thénard versuchten Strontian in derselben Weise wie Baryt zu reduciren, indessen gelang auch dieser Versuch nicht.

Eisen und Calcium.

Gay-Lussac und Thénard konnten keine Ausscheidung von Calcium wahrnehmen, als sie eine Mischung von Kalk und Eisen in einem sehr guten Tiegel der höchsten Temperatur des Gebläseofens aussetzten, gleichgültig ob mit oder ohne Zuschlag von Kohle [5]).

Auch Berzelius gelang es nicht, eine entschiedene Legirung des Eisens und Calciums durch starke Erhitzung einer Mischung von Eisenfeilspähnen, Kalk und Holzkohlenpulver zu erzeugen [6]).

---

[1]) Phil. Mag. Oct. 1855. — [2]) Berzelius, Tr. 2. p. 704. Gmelin, Handb. 5. S. 275. — [3]) Gmelin, Handb. 5. S. 274. — [4]) Recherches Physico-Chimiques, 1. p. 106. — [5]) Recherches Physico-Chimiques, 1. p. 107. — [6]) Tr. 2. p. 704.

Karsten fand 0,1774 Proc. Calcium in einem Eisen, welches gewöhnlich als hadrig bezeichnet zu werden pflegt, d. h. einem Eisen, welches weder roth- noch kaltbrüchig ist, bei dem aber der Zusammenhang der Theile durch den Mangel an Schweissbarkeit theilweise aufgehoben ist. Das Aufspalten der Stäbe unter dem Hammer ist das auffallendste Kennzeichen dieser Eigenschaft. Das Eisen erfolgte von Frischprocessen, bei welchen kohlensaurer Kalk in grosser Menge zugesetzt worden war [1]).

Eine viel verbreitete Ansicht der Techniker ist, dass wenn Kalkstein zum Ausfüttern der Puddelöfen benutzt werde, man rothbrüchiges Eisen erhalte; doch lässt sich bei dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse nicht entscheiden, ob dies von einer Aufnahme von Calcium in das Eisen herrührt.

In vielen Roheisenanalysen wird Calcium angegeben, sehr häufig ist es indessen zweifelhaft, ob der gefundene Kalkgehalt nicht von mechanisch eingeschlossenen Schlackenpartikelchen herrührt.

[Anm. d. Bearb. In schwedischem Roheisen hat man bis 1,5 Proc., in Königshütter Roheisen 0,258 Proc., in Müsener Spiegeleisen 0,091 Proc. Calcium gefunden [2]).]

Eisen und Magnesium.

Berzelius erhielt bei der Erhitzung eines Gemisches von Magnesia, Eisenfeilspähnen und Holzkohlenpulver Anzeichen einer entstehenden Legirung von Eisen und Magnesium [3]). Karsten [4]) entdeckte niemals eine Spur von Magnesium in irgend einer von ihm analysirten Schmiedeeisensorte. Es scheint, dass überhaupt keine zuverlässige Nachricht darüber vorliegt, ob und welchen Einfluss Magnesium auf Schmiedeeisen hat.

[Anm. d. Bearb. In Roheisenanalysen findet sich Magnesium zuweilen als Bestandtheil angeführt, stets aber nur in geringen Mengen, und man muss hier um so mehr geneigt sein, zu glauben, dass dasselbe aus eingemengten Schlackentheilchen herrührt, als sich bei der Darstellung des Magnesiums für technische Zwecke die äusserst geringe Verwandtschaft desselben zum Eisen durch den Umstand beweist, dass sich das rohe Magnesium sehr gut aus eisernen Tiegeln in eiserne Gefässe destilliren lässt, ohne Eisen aufzunehmen [5]).

In Müsener Spiegeleisen fand Fresenius [6]) 0,045 Proc. Magnesium, indessen ergiebt sich aus dem Sauerstoffnachweis derselben Analyse, dass auch hier Schlacke eingemengt war.]

---

[1]) Eisenhüttenk. I. S. 487. — [2]) Kerl, Handb. III. 59. — [3]) Tr. 2. p. 705. [4]) loco cit. — [5]) The Mechanic's Magazine, 1864. Nr. 292 und 294. — [6]) Kerl, Handbuch. III. S. 10.