

halten einzelner rauher diathermaner Schirme ableiten, bei welchen die Steigerung des Wärmedurchlasses während ihrer Annäherung an die Säule mit ihrer Rauheit oder allgemeiner ihrem Diffusionsvermögen einerseits, mit der Abnahme der Diffusion der Wärmestrahlen oder ihrem Uebergange zum Parallelismus andererseits zunimmt.

Es ist hierin ein Mittel gegeben, aus dem Grade der Steigerung beim Näherrücken diffundirender Schirme an die Thermosäule sowohl auf ihr eigenes Zerstreuungsvermögen als auf das Maafs der Zerstreuung der zu ihnen gelangenden Wärmestrahlen zu schliessen.

Ein rauher oder trüber diathermaner Körper besitzt demnach für die nämliche Art strahlender Wärme nicht ein constantes Durchstrahlungs- und Absorptionsvermögen. Von zwei mit einander verglichenen kann selbst für eine und dieselbe Wärmequelle bald der eine, bald der andere diathermaner seyn.

In allen diesen mannigfaltigen Beziehungen der Durchstrahlung unterscheiden dieselben sich von den klaren diathermanen Körpern mit glatter Oberfläche, so eigenthümlich deren auswählende Absorption den Wärmestrahlen gegenüber auch seyn möge.

II. *Beiträge zur Kenntnifs des Stickstoffeisens;* *von Dr. C. Stahlschmidt.*

Im Laufe der letzten Jahre ist von verschiedenen Chemikern dem Studium des Stahls und des Roheisens eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt worden, hauptsächlich wohl aus dem Grunde, weil von Fremy zuerst versucht wurde, die Entstehung und Constitution des Stahls auf eine Weise zu erklären, welche den bis jetzt herrschenden Ansichten ganz fremd und geradezu entgegengesetzt ist.

Fremy trat zuerst mit der kühnen Behauptung auf, der Stahl sey kein Kohlenstoffeisen sondern ein Stickstoffeisen und verdanke somit seine Eigenschaften nicht dem Kohlenstoff, sondern einem Gehalte an Stickstoff. Später ging Fremy von dieser Erklärungsweise ab, und behauptete, das Eisen ginge durch Aufnahme von Kohlenstoff und Stickstoff in Stahl über und letzterer sey ein Kohlenstickstoffeisen, in welchem die beiden stahlbildenden Elemente zu einem cyanähnlichen und die Rolle eines Radicals oder Metalloids spielenden Körpers enthalten sey. Dieser bisher noch niemals dargestellte zusammengesetzte Körper ist auch im Stahl nicht nachgewiesen worden und somit bis zur Stunde als hypothetischer Stoff zu betrachten, dessen Existenz überhaupt, wohl behauptet aber durchaus nicht bewiesen werden kann. Wie dem aber auch sey, Fremy nimmt ein solches Kohlenstickstoffradical an und erklärt die verschiedenen Eigenschaften der einzelnen Stahlsorten aus der verschiedenen Zusammensetzung dieser Kohlenstickstoffverbindung, welche außerdem noch durch verschiedene andere Stoffe theilweise vertreten werden kann, so unter anderem durch Arsenik, Phosphor, Schwefel etc., wodurch dann dem Stahl besondere Eigenschaften aufgeprägt werden.

Die ersten Angaben, daß das Roheisen und der Stahl öfter stickstoffhaltig seyen, sind zuerst von Schafheutel gemacht worden. Nach seinen Angaben sollen diese stickstoffhaltigen Eisensorten, wenn sie mit Kalilauge erhitzt werden, Ammoniak entwickeln, eine Beobachtung, die keinen Schlufs auf einen Stickstoffgehalt gestattet, wohl aber erlaubt anzunehmen, daß die untersuchten Eisensorten fertig gebildetes Ammoniak auf ihrer Oberfläche verdichtet enthielten. Von Rammelsberg (Monatsberichte der Berl. Acad. 1862, S. 692) ist die Entstehung dieses Ammoniaks genügend nachgewiesen, vorausgesetzt, daß das gepulverte Roheisen einige Zeit an der Luft liegt, indem es alsdann mit Kali Ammoniak entwickelt. Dasselbe Eisen direct auf Stickstoff untersucht, enthielt so geringe Mengen desselben, daß diese höchst wahrscheinlich bei der Analyse aus der

Luft als Ammoniak hineingekommen sind. Boussingault giebt ferner an, daß beim Lösen von absolut reinem Eisen in Säuren Ammoniak gebildet wird, was dadurch zu erklären wäre, daß das gebildete Wasserstoffgas in *Status nascendi* mit dem in der verdünnten Säure aufgelösten Stickstoff zu Ammoniak zusammentritt, eine Vermuthung, welche allerdings durch das Experiment der Bestätigung bedarf.

Was nun die von den verschiedenen Chemikern gefundene Stickstoffmenge in den einzelnen Stahl- und Eisensorten anbelangt, so ist dieselbe so ungemein gering und klein, daß man ihr unmöglich eine große Bedeutung beilegen kann, selbst wenn es auf das schlagendste nachgewiesen wäre, daß sie im Eisen existire. Fremy selbst giebt über den Procentgehalt des Stickstoffs im Stahl nichts an. Aus den Versuchen von Boussingault, welcher den Gufsstahl im Wasserdampf erhitze, und ebenso aus den von Bouis, welcher die untersuchten Stahl- und Eisensorten im Wasserstoff glühte und das freigewordene Ammoniak bestimmte, ergab sich die Stickstoffmenge der Eisensorten wie folgt.

Nach Boussingault enthielt		
ein Gufsstahl	0,00045	Proc. Stickstoff
Derselbe ergab bei einem zweiten Versuche	0,005	„ „
Bouis fand im Gufsstahl von Krupp	0,01	„ „
Derselbe mit Aether gewaschen enthielt	0,0005	„ „
Stabeisen enthielt	0,0009	„ „
Weißes Gufseisen	0,001	„ „
Graues Roheisen war frei von Stickstoff		

Aus dem Versuche von Bouis mit Krupp'schem Gufsstahl ersieht man, daß der mit Aether gewaschene Stahl eine fast verschwindend kleine Menge Stickstoff enthielt, während der nicht mit Aether gereinigte 0,01 Proc. zeigte. Hieraus folgt aber auch ferner, daß der Stickstoffgehalt

des Stahls mehr auf der Oberfläche als im Innern desselben gesucht werden muß, daß mit anderen Worten in diesem betreffenden Falle das Ammoniak entweder auf der Oberfläche verdichtet war, oder daß die Oberfläche des Stahls durch einen Stoff verunreinigt war, der bei höherer Temperatur das Ammoniak durch Zersetzung lieferte. Wie weiter unten angeführt werden wird könnten nach Versuchen von Fremy noch andere Momente in Betracht gezogen werden, durch welche sich eine Ammoniakbildung erklären ließe. Vorerst will ich jedoch einige Versuche mittheilen, die ich über Stickstoffeisen zu dem Zwecke angesetzt habe, um über die Entstehung, die Zusammensetzung, sowie über das allgemeine Verhalten und die Eigenschaften desselben näheren Aufschluß zu erhalten.

Die bisjetzt gemachten Angaben über die Bildung und Eigenschaften des Stickstoffeisens differiren so beträchtlich untereinander, daß es bei der Wichtigkeit, welcher dieser Körper in dem allgemeinen Streite über die Stahlbildung erlangt hat, von Interesse seyn muß, eine genauere Kenntniss desselben zu erhalten.

Berthollet, Thenard und Savart ließen Ammoniak auf Eisendraht in der Glühhitze einwirken und fanden, daß das Gewicht des Eisens um fast nichts zunahm, das Eisen aber spröde wurde. Savart erwähnt, daß bei langem Ueberleiten des Ammoniaks, das Eisen weicher wird, als es ursprünglich war, während bei einer Einwirkung von nur zwei Stunden das Eisen sich stahlartig verhielt und sich härten liefs. Nach Despretz endlich soll das Eisen beim Glühen im Ammoniakstrom um 7 — 11,5 Proc. zunehmen und sich in eine weiße spröde zerreibliche Masse umändern. Buff fand unter diesen Umständen eine Gewichtszunahme von 6 und Regnault von 12 bis 13 Proc.

Fremy hat nun einen anderen Weg der Darstellung angegeben, nach welchem man das Stickstoffeisen leicht erhalten kann. Er benutzt wasserfreies Eisenchlorür und leitet über dasselbe in der Glühhitze einen Strom trocknen Ammoniakgases, wodurch unter Freiwerden, von be-

deutenden Mengen Salmiaks das Stickstoffeisen als eine graue, zuweilen metallisch glänzende weisse Masse zurückbleibt, welche sehr spröde, leicht zerreiblich, schwerer oxydirbar als reines Eisen ist und von Salpetersäure langsam, von Salzsäure aber rasch aufgelöst wird. In Wasserstoff geglüht verliert es nach Fremy 9,3 Proc. Stickstoff und es bleibt reines Eisen zurück. Aus dem Stickstoffverlust berechnet Fremy die Formel NFe_3 , welche 9,1 Proc. verlangt, während der von Despretz gefundene Gehalt von 11,5 Proc. mit der Formel NFe_4 nahezu übereinstimmt, welche 11,1 Proc. Stickstoff fordert.

Aus den verschiedenen Resultaten, hervorgegangen aus den vielfachen Untersuchungen, könnte gefolgert werden, daß das Eisen mit dem Stickstoff eine große Anzahl von Verbindungen eingehe, und demnach fähig sey, sich mit einem Stickstoffeisen von bestimmter Verbindung zu legiren. Dieses als richtig angenommen und erwiesen könnte es allerdings scheinen, daß der Stickstoff eine analoge Rolle zu spielen im Stande sey, wie der Kohlenstoff, welcher ja auch nach den genauesten Untersuchungen in den verschiedenartigsten Mengenverhältnissen mit dem Eisen verbunden angenommen werden muß. Aus den von mir angestellten Versuchen geht hervor, daß der Stickstoff sich in einem ganz bestimmten Verhältniß mit dem Eisen verbindet und daß alle die bisher angenommenen Stickstoffeisen, welche nur wenig Stickstoff enthalten, betrachtet werden müssen, als Gemenge dieses Stickstoffeisens von bestimmter Zusammensetzung mit reinem Eisen, wobei noch besonders hervorzuheben ist, daß dieses Stickstoffeisen sich nicht in der ganzen Masse gleichmäÙig vertheilt findet.

Das zu meinen Versuchen dienende Stickstoffeisen wurde aus sublimirtem Eisenchlorür und Ammoniak nach der von Regnault und Fremy vorgeschlagenen Methode bereitet. Beim Ueberleiten des trocknen Ammoniaks über das Eisenchlorür, wird ersteres von letzterem begierig und unter starker Erwärmung aufgenommen und Eisenchlorür-Ammoniak gebildet. Wird die Röhre, in welcher sich das-

selbe gebildet hat, alsdann erhitzt, so fängt die Masse an zu schmelzen und geht in eine dunkle Flüssigkeit über, aus welcher sich das aufgenommene Ammoniak rasch entwickelt. Eisenchlorür bleibt als schwach gelb gefärbte poröse Masse zurück, aus der sich bei stärkerem Erhitzen das Stickstoffeisen unter Salmiakbildung erzeugt. Gleichzeitig tritt bei dem Zersetzungsprocesse eine große Menge Wasserstoffgas auf.

Die Temperatur, bei welcher sich das Stickstoffeisen bildet, kann eine sehr niedrige seyn und darf weit unter der dunklen Rothglühhitze liegen. Bei aufmerksamer Beobachtung sieht man, daß dasjenige Eisenchlorür, welches in der Röhre eine sehr dünne Lage bildet, fast momentan in Stickstoffeisen übergeht, während dasjenige, welches eine dicke Schicht bildet, längere Zeit zur Zersetzung bedarf. Im letzteren Falle muß eine weit höhere Temperatur angewendet werden, wenn alles Eisenchlorür in Stickstoffeisen umgewandelt werden soll, wobei dann gewöhnlich ein Theil des ersteren sublimirt. Das Stickstoffeisen, welches bei den verschiedenen Temperaturen dargestellt wird, hat eine verschiedene Zusammensetzung und im Allgemeinen einen um so niedrigeren Stickstoffgehalt, je höher die angewendete Temperatur war. Um ein Stickstoffeisen von gleicher Zusammensetzung zu erhalten, ist es nöthig, daß das Eisenchlorür in einer sehr dünnen Schicht und bei einer so niedrigen Temperatur dem Ammoniakstrom dargeboten wird, daß das gebildete Chlorammonium eben verflüchtigt wird. Nachdem die Bildung des Stickstoffeisens beendigt ist, welches man daran erkennt, daß keine Salmiakdämpfe mehr auftreten, leitet man noch einige Zeit Ammoniak über dasselbe und läßt dann im Ammoniakstrom erkalten. Das auf diese Weise in dünnen Blättchen und theilweise als graues Pulver erhaltene Stickstoffeisen hat genau die Zusammensetzung NFe_4 und ist somit ein Ammonium, in welchem aller Wasserstoff durch Eisen vertreten ist. Folgende Analysen, die jede mit einer anderen Probe Stickstoffeisen gemacht wurde, bestätigen dieses:

1,49 Grm. Stickstoffeisen verloren im Wasserstoffstrom geglüht	
0,17 Grm. Stickstoff als Ammoniak entsprechend	11,4 Proc. Stickstoff
0,5575 Grm. verloren 0,062 Grm. Stickstoff =	11,1 „
0,58 Grm. verloren 0,066 Grm. Stick- stoff =	11,38 „
0,735 Grm. verloren 0,080 Grm. Stickstoff =	10,88 „
0,807 Grm. wurden in einem Platintiegel bei Luftzutritt so lange geglüht, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfand. Es resultirten 1,025 Grm. Eisenoxyd, ent- sprechend 0,7175 Grm. Eisen. Der Stickstoffgehalt ist darnach = $0,807 - 0,7175 = 0,0895$ Grm. oder gleich 11,1 Proc. Die Formel NFe_4 verlangt 11,1 Proc.	

Bei der Zersetzung des Stickstoffeisens im Wasserstoffstrom erkennt man sofort ob man es mit reinem Stickstoffeisen zu thun hat, oder ob dasselbe noch Eisenchlorür enthält. Im letzteren Falle bildet sich nämlich aus dem Eisenchlorür Salzsäure, welche sich mit dem gleichzeitig auftretenden Ammoniak zu Salmiak vereinigt, und sich als solcher bemerkbar macht. Bei der Analyse der angeführten Proben trat entweder keine Spur Salmiak auf, oder die als durchsichtiger Hauch sich angesetzte Menge, war so gering, daß sie vermittelst der Waage nicht bestimmt werden konnte.

Stickstoffeisen, welches in compacten Stücken dargestellt wurde enthielt, wenn die Temperatur ziewlich niedrig gehalten wurde, gewöhnlich größere Mengen unzersetzten Eisenchlorürs. War jedoch die Temperatur eine so hohe, daß alles Eisenchlorür sich zersetzte, so enthielt das resultirende Stickstoffeisen eine viel geringere Menge Stickstoff und zwar war dieselbe um so kleiner, je höher die Temperatur gesteigert wurde. Folgende Analysen, welche von Stickstoffeisen gemacht wurden, die mittelst Eisenchlorür, unabhängig von einander bei immer höherer Tempe-

ratur dargestellt wurden, liefern hierfür die nöthigen Beweise.

0,948 Grm. Stickstoffeisen verloren im Wasserstoff			
	geglüht . . .	0,097 Grm. =	10,2 Proc. Stickstoff
0,989	„ do. do.	0,098	„ = 9,6 „ „
1,056	„ do. do.	0,095	„ = 9,0 „ „
1,083	„ do. do.	0,088	„ = 8,1 „ „
1,3344	„ do. do.	0,081	„ = 6,1 „ „
1,395	„ do. do.	0,076	„ = 5,4 „ „
0,979	„ do. do.	0,047	„ = 4,8 „ „
2,155	„ do. do.	0,103	„ = 4,2 „ „
0,843	„ do. do.	0,023	„ = 2,7 „ „

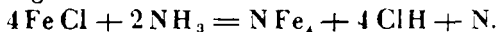
Ein weiterer Beleg für die durch vorstehende Analysen hinreichend bewiesene Richtigkeit der ausgesprochenen Ansicht, liefert folgender directer Versuch. Ein von Eisenchlorür freies Stickstoffeisen, welches 9,3 Proc. Stickstoff enthielt, wurde in einer Kugelhöhre in einem lebhaften Ammoniakstrom einer höheren Temperatur ausgesetzt und alsdann der Stickstoff in demselben bestimmt. 0,924 Grm. verloren 0,046 Grm. Stickstoff, entsprechend 4,99 Proc. Der Stickstoffgehalt hatte sich also um 4,31 Proc. oder fast um die Hälfte vermindert.

Aus den vorstehenden Versuchen geht deutlich hervor, daß sich das Stickstoffeisen nur bei sehr niedriger Temperatur bildet und selbst im Ammoniakstrom bei höherer Temperatur zersetzt wird. Die ungemein schwierige Darstellung des Stickstoffeisens und die von so vielen Seiten gefundene verschiedenartige Zusammensetzung desselben bei scheinbar gleicher Befolgung der Vorschrift, erklärt sich durch die merkwürdige Eigenschaft dieser Verbindung, daß ihr Entstehen an eine Temperatur geknüpft ist, welche fast an denjenigen Temperaturgrad gränzt, bei welcher sie zersetzt wird. Hierdurch ist es auch erklärt, warum Berthollet, Thenard und Savart beim starken Glühen von Eisen im Ammoniakstrom ein Stickstoffeisen erhielten, welches nur Spuren von Stickstoff enthielt.

Statt Eisenchlorür zur Darstellung des Stickstoffeisens

anzuwenden, kann man sich auch des Eisenchlorids hierzu bedienen. Die äußere Erscheinung bei der Bildung des Stickstoffeisens sind denen beim Eisenchlorür ähnlich, indem das Eisenchlorid bei erhöhter Temperatur zuerst in Eisenchlorür übergeht. Das aus dem Chlorid gebildete Stickstoffeisen hat dieselbe Zusammensetzung, denn 1,108 Grm. verloren 0,125 Grm. Stickstoff = 11,28 Proc.

Die Bildung des Stickstoffeisens erfolgt auf die Weise, daß zuerst das Ammoniak zersetzt wird. Der Wasserstoff vereinigt sich mit dem Chlor des Eisenchlorürs und bildet Salzsäure, welche ihrerseits mit einer äquivalenten Menge Ammoniak zu Salmiak zusammentritt. Das entstandene poröse Eisen vereinigt sich mit einem andern Theil Stickstoff im *Status nascendi* zu Stickstoffeisen, während der Ueberschufs des Wasserstoffs frei wird. Man kann jedoch auch annehmen, daß der Stickstoff und das Eisen beide im Entstehungsmomente sich zu NFe_4 nach folgender Formel vereinigen:



Die erstere Bildungsweise, welche durch die Formeln $NH_3 = N + H_3$; $3 Fe Cl + 3 H = 3 Fe + 3 ClH$ und $4 Fe + NH_3 = N Fe_4 + 3 H$ veranschaulicht wird, scheint die wahrscheinlichere zu seyn, wobei noch besonders hervorzuheben ist, daß bei Gegenwart von Eisen das Ammoniak sehr leicht und bei sehr niedriger Temperatur zersetzt wird. Außerdem spricht hierfür auch die directe Darstellung des Stickstoffeisens aus metallischem Eisen und Ammoniak, während auf der anderen Seite die Bildung desselben aus Eisenoxyd und Ammoniak auf beide Weisen erklärt werden kann.

Die Entstehung des Stickstoffeisens aus metallischem Eisen und Ammoniak ist ferner dadurch interessant, als die Einflüsse der Temperaturdifferenzen bei der Bildung desselben genau beobachtet werden können, und dadurch besonders der Beweis geliefert wird, wie schwierig es ist größere Mengen reines Stickstoffeisen auf die eine oder andere Weise darzustellen.

Das bei diesem Versuche verwendete Eisen, wurde aus Eisenchlorür-freiem und durch längeres Erhitzen im Wasserstoffstrom vom Stickstoff vollständig befreitem Stickstoffeisen dargestellt. Dasselbe wurde in einer Kugelhöhre so weit erhitzt, daß übergeleitetes Ammoniak eben zersetzt wurde. Das überschüssige Ammoniak wurde in eine Chlorcalciumlösung geleitet und hiervon vollständig absorbiert, während an dem auftretenden Wasserstoff und Stickstoff der Gang der Operation beobachtet werden konnte. Als auf diese Weise 2,098 Grm. Eisen verwendet wurden, nahmen dieselben an Gewicht zu.

nach 1 Stunde	0,136	Grm.	entsprechend	6,08	Proc. N.
$\frac{3}{4}$ "	0,147	"	"	6,50	" "
$1\frac{1}{2}$ "	0,184	"	"	8,06	" "
a) 2 "	0,155	"	"	6,88	" "
2 "	0,225	"	"	9,68	" "
1 "	0,233	"	"	10,00	" "
1 "	0,239	"	"	10,20	" "
$1\frac{1}{2}$ "	0,244	"	"	10,4	" "
2 "	0,244	"	"	10,4	" "
5 "	0,256	"	"	10,8	" "

Die unter a) aufgeführte Zahl wurde erhalten, als während der angegebenen Zeit etwas stärker erhitzt wurde. Nach jedesmaligem Erhitzen wurde das Stickstoffeisen im Ammoniakstrom erkalten gelassen und hierauf das Ammoniak durch trockne Luft verdrängt. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß bei weiterem vorsichtigem Erhitzen das Stickstoffeisen die noch fehlenden 0,3 Proc. N aufgenommen haben würde, ich habe jedoch den Versuch nicht fortgesetzt, weil der gefundene Procentgehalt hinreichend den Beweis liefert, daß das aus Eisen dargestellte Stickstoffeisen ein Eisenammonium und mit dem aus Eisenchlorür erhaltenen identisch ist.

Bei der Darstellung des Stickstoffeisens aus Eisen und Ammoniak wird letzteres somit zersetzt und der Stickstoff im *Status nascendi* von dem Eisen aufgenommen, während der Wasserstoff entweicht. Leitet man ohne die Tempe-

ratur, bei welcher sich das Stickstoffeisen gebildet hat, zu verändern Wasserstoff über dasselbe, so entweicht aller Stickstoff wieder in Form von Ammoniak und es bleibt reines Eisen zurück. Für sich erhitzt wird die größte Menge Stickstoff des Stickstoffeisens frei, in diesem Momente besitzt derselbe eine große Verbindungsfähigkeit, vor allem eine große Verwandtschaft zum Wasserstoff und vereinigt sich dieserhalb mit demselben zu Ammoniak. Es geht hieraus also hervor, daß das Stickstoffeisen bei derselben Temperatur vom Wasserstoff zersetzt wird, bei welcher es sich aus dem Ammoniak bildet, und es erklärt sich dieses eigenthümliche Verhalten leicht, wenn man die Mengenverhältnisse der einwirkenden Körper, Ammoniak und Wasserstoff in Betracht zieht. Bei der Bildung wiegt das Ammoniak bedeutend vor, und schützt das gebildete Stickstoffeisen vor der Zersetzung durch das freigewordene Wasserstoffgas, während bei Anwendung von reinem Wasserstoffgase die Verwandtschaft desselben zum Stickstoff und das Bestreben des letzteren Gasform anzunehmen, überwiegen und die Zersetzung hervorrufen. Hieraus erklärt sich auch, warum bei höherer Temperatur ein Stickstoffeisen entsteht, welches nur einige Proc. Stickstoff enthält, indem bei dieser, erstens die Verwandtschaft zwischen dem Eisen und Stickstoff geringer ist, dann aber auch bedeutende Mengen Wasserstoffgas auftreten, welche dem Ammoniak oder dem auftretendem Stickstoff das Gleichgewicht halten und dadurch denselben hindern ans Eisen zu treten.

Die Leichtigkeit mit der im Ganzen das poröse Eisen den Stickstoff des Ammoniaks aufnimmt, giebt uns ein Mittel an die Hand das reine NFe_4 darzustellen. Man braucht nur das durch starkes Erhitzen erhaltene stickstoffarme Eisen bei niederer Temperatur, mehrere Stunden lang im Ammoniakstrom zu erhitzen, bis die Gewichtszunahme den richtigen Procentgehalt anzeigt.

Nach Fremy (*Compt. rend. T. 52 p. 321*) soll sich freier Stickstoff mit Eisen, jedoch nur schwierig verbinden, während diese Verbindung leichter erfolgt, wenn dasselbe

im Entstehungsmomente mit dem Stickstoff zusammentritt. Hiernach soll Stickstoffeisen gebildet werden, wenn Eisenoxyd mit Kohle im Stickstoffstrom erbitzt wird, oder wenn Stickstoff und Wasserstoff gleichzeitig über erhitztes Eisenoxyd geleitet wird. Was die erstere Bildungsweise anbelangt, so habe ich aus Stickstoffeisen dargestelltes poröses Eisen viele Stunden lang, bei einer Temperatur, bei welcher sich Stickstoffeisen bilden aber nicht zersetzen konnte, in reinem trockenem Stickgase erhitzt und dadurch die Ueberzeugung gewonnen, dafs nicht die geringste Spur Stickstoff von dem Eisen aufgenommen wird, letzteres vielmehr unverändert bleibt. Als Eisenoxyd in einem trockenem Stickstoff-Wasserstoffstrom mehrere Stunden lang erhitzt wurde, trat ebensowenig eine Bildung von Stickstoffeisen ein. Das bei diesem Procefs gebildete Wasser war zu allen Zeiten Ammoniakfrei und ebenso das zurückbleibende Eisen vollständig frei von Stickstoff. Hätte sich unter diesen Umständen Stickstoffeisen gebildet, so wäre es nicht unmöglich eine Ammoniakbildung beim Ueberleiten von Wasserstoffgas über glühenden Stahl zu erklären. Wäre nämlich der Stahl oberflächlich oxydirt, so könnte in diesem Falle das Oxyd mit dem Wasserstoff, wenn derselbe noch geringe Mengen Luft enthielte, zuerst Stickstoffeisen und somit nachher Ammoniak bilden. Aus den mitgetheilten Versuchen geht zur Evidenz hervor, dafs freier Stickstoff durchaus nicht im Stande ist sich mit Eisen zu verbinden, selbst wenn dieses im *Status nascendi* mit dem Gase in Berührung kommt, dafs vielmehr die Bildung des Stickstoffeisens abhängig ist von Stickstoff, welcher im Entstehungsmomente sich befindet und in diesem Zustande mit dem Eisen zusammentrifft. Den Versuch mit Eisenoxyd, Kohle und Wasserstoff habe ich nicht wiederholt, weil ich der festen Ueberzeugung bin, dafs er dieselben negativen Resultate geliefert haben würde.

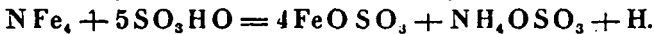
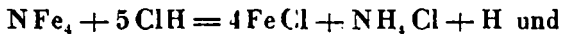
Das Stickstoffeisen wird je nach der Darstellungsweise als ein graues Pulver oder als mehr oder weniger compacte und dann gewöhnlich silberweifse Masse erhalten.

Stets ist es ungemein spröde und läßt sich zu dem feinsten Pulver zerreiben, welches in eine Gas- oder Spiritusflamme gestreut unter brilliantem Funkensprühen verbrennt. In einem schwerschmelzbaren Glasröhrchen erhitzt, zerfällt es schon bei niederer Temperatur und läßt Stickstoff entweichen. Die letzten Reste Stickstoff, werden jedoch erst bei einer Temperatur frei, die der Rothglühhitze naheliegen. Als dasselbe in der gewöhnlichen Gaslampe in einem Glasröhrchen so lange erhitzt wurde bis kein Stickstoff mehr entwich, enthielt das zurückbleibende Eisen noch 0,9 Proc. Stickstoff. Als das Stickstoffeisen im Ammoniakstrom im Platintiegel über die Gebläselampe etwa $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt wurde, war es vollständig frei von Stickstoff. Das Eisen mit noch 0,9 Proc. Stickstoff war weich und besaß die Eigenschaften des stickstofffreien Eisens, ein Beweis dafür, daß sich ein geringer Stickstoffgehalt nicht auf die ganze Masse vertheilt, oder daß eine so geringe Menge Stickstoff das Eisen nicht spröde macht.

Erstere Vermuthung scheint, wie schon zu Anfang erwähnt, insofern die wahrscheinlichere zu seyn, als bei der gewöhnlichen Darstellung des Stickstoffeisens bei erhöhter Temperatur es nicht schwer wird, aus der Stickstoffeisenmasse einzelne Parthien, besonders dünne Blätter, herauszusuchen, die sich biegen lassen und nicht im Mindesten mehr spröde sind.

Das beim Erhitzen des Stickstoffeisens entwickelte farblose Stickstoffgas, ist nicht geruchlos, wie man vermuthen sollte, sondern besitzt einen eigenthümlichen schwachen Geruch, welcher entfernt an den des durch hohe Temperatur zersetzten Hornes erinnert. Mit Wasser in einem Probircylinder gekocht, wird das Stickstoffeisen unter Freiwerden von Ammoniak erst nach langer Zeit und nur unerblicklich zersetzt, jedoch im Wasserdampf geglüht unter Bildung von Eisenoxyduloxyd und Ammoniak leicht gespalten. Beim Erhitzen im Stickstoff verliert es seinen Stickstoff gerade so, als wenn er für sich geglüht wird, ein Versuch

der angestellt wurde um Gewifsheit zu erlangen, ob vielleicht das Stickstoffeisen unter Aufnahme von Stickstoff in ein Eisenammoniak NFe_3 überzugehen im Stande sey. In Salpetersäure, Salz- und Schwefelsäure löst sich das NFe_4 leicht auf, in ersterer unter Entwicklung von Stickoxyd, in letzteren beiden Säuren unter Freiwerden von Wasserstoff und Bildung von Ammoniaksalzen. Die Menge des freiwerdenden Wasserstoffs entspricht dem vierten Atom Eisen



Letztere Formel widerspricht der Ansicht Despretz (*Annal. de Chim. et de Phys. T. 42, p. 122*), nach welcher sich beim Auflösen des Stickstoffeisens in verdünnter Schwefelsäure aufser Wasserstoff auch noch Stickstoff entwickelt, dessen Menge ungefähr 6 Proc. der Wasserstoffmenge ausmacht. Versuche die ich mit NFe_4 und verdünnter Salzsäure angestellt habe, beweisen jedoch, dafs dasselbe nach der aufgestellten Formel zerlegt wird, und dafs dem entsprechend, auch ohne directen Versuch, bei der Gleichwerthigkeit der verdünnten Schwefelsäure angenommen werden mufs, dafs bei Anwendung dieser, aller Stickstoff in Ammoniak übergeführt wird.

Bei der Anwendung von Salzsäure habe ich mich auf folgende Weise hiervon überzeugt. Ein Stickstoffeisen, welches 9,2 Proc. Stickstoff enthielt, wurde in Salzsäure gelöst, zur Lösung ein Ueberschufs von Kalihydrat gesetzt und hierauf das freigewordene Ammoniak durch Destillation abgetrieben und in Salzsäure aufgefangen. In dieser Lösung wurde das Ammoniak auf gewöhnliche Weise mittelst Platinchlorid bestimmt und der Stickstoffgehalt zu 9,1 Proc. aus dem Platinsalmiak berechnet. Das Stickstoffeisen mufs nach den mitgetheilten Ergebnissen und wie schon hervorgehoben wurde, als ein Eisenammonium betrachtet werden. Fremy hat für dasselbe die Formel NFe_3 aufgestellt, eine Annahme, die jedoch um so weniger gerechtfertigt ist, als das Eisen in dieser Verbindung die Stelle

des Wasserstoffs spielt, dann aber auch andere Metallverbindungen von ähnlicher Zusammensetzung bekannt sind, so unter andern des von Dr. Weil dargestellte Tetramercurammoniumoxyd und das Chlorid des Tetramercurammoniums. Das Eisenchlorür-Ammoniak kann hierhin gerechnet und betrachtet werden, als ein Chlorammonium, worin das vierte Atom Wasserstoff durch Eisen vertreten ist.

Aehnlich den Quecksilberverbindungen sollte man vermuthen, daß auch das Tetramercurammonium fähig sey sich mit elektronegativen Körpern zu verbinden, allein directe Versuche haben dieses nicht bestätigt. Von verdünnten Säuren wissen wir, daß sie sich mit dem Stickstoffeisen gerade so verbinden, als wenn das Eisen im reinen Zustande vorhanden sey. Interessant war es hiernach zu untersuchen, welches Verhalten Chlor, Brom und Iod dem Stickstoffeisen gegenüber zeigen, zu welchem Zwecke dasselbe theils im fein gepulverten Zustande, theils in festen Stücken der Einwirkung dieser Körper ausgesetzt wurde. Als Stickstoffeisen und Iod, beide im feinvertheilten Zustande, mit Wasser 24 Stunden in Berührung gelassen wurde, war ersteres unverändert geblieben und zeigte, nachdem das Iod durch Auflösen in Alkohol entfernt worden war, alle seine charakteristischen Eigenschaften. Mit Brom und Wasser zusammengebracht bildet es ebenfalls keine Verbindung mit diesem, ebensowehig enthält die wässerige Bromlösung Eisen im gelösten Zustande. Das zurückbleibende Stickstoffeisen verändert jedoch hierbei seine Farbe und sieht stahlgrau aus. Gewaschen, verhält es sich wie gewöhnliches Stickstoffeisen und ist frei von Brom. Im getrockneten Zustande auf dem Platinbleche erhitzt, entzündet es sich und verglimmt wie Zunder. Erhitzt man das Stickstoffeisen mit Brom und Wasser, so verbindet sich das Brom mit dem Eisen unter Entwicklung von Wasserstoff. Kocht man nachher die Lösung so lange bis aller Brom verjagt ist und übersättigt mit Kalilauge, so entwickelt sich unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat, Ammoniak, ein Beweis, daß auch bei dieser Zersetzung der Stickstoff als Ammo-

niak ausgeschieden wird. Gegen frisch bereitetes Chlorwasser, verhält sich das Stickstoffeisen wie gegen Brom. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es nicht angegriffen, bei höherer aber energisch unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Ammoniak gelöst. Ob aller Stickstoff als Ammoniak ausgeschieden wird, habe ich nicht untersucht, es ist aber nicht wahrscheinlich, da sicher, wenn es der Fall wäre, das überschüssige Brom und Chlor zersetzend einwirken würden. Es können demnach, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, auf die beschriebene Weise kein Iod, Brom und Chlorverbindungen des NFe_4 erzeugt werden, auch entsteht, wie ich anderweit vermuthete bei der Zersetzung, unter Bildung von Iod, Brom oder Chloreisen kein Iod, Brom oder Chlorstickstoff, was bei der Verbindungsfähigkeit des Stickstoffs im *Status nascendi* nicht unwahrscheinlich erschien.

Eigenthümlich erscheint die Zersetzung des Stickstoffeisens durch wässriges Chlor und Brom bei höherer Temperatur unter Bildung von großen Mengen Wasserstoffs. Auf den ersten Blick sollte man glauben, es würde sich Chloreisen unter Freiwerden von Stickstoff bilden $NFe_4 + 6Cl = 2Fe_2Cl_3 + N$. Die Erscheinung erklärt sich aber durch die Annahme, dafs in einer wässrigen Chlor- oder Bromlösung bei höherer Temperatur und vielleicht bei Gegenwart von Eisen oder ähnlichen Körpern das Chlor und Brom aufgefaßt werden muß, als mit dem Wasserstoff des Wassers, zu Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure und mit dem Sauerstoff desselben zu unterchloriger Säure oder einer höheren Sauerstoffstufe des Chlors und Broms verbunden. Das Zersetzende des Chlorwasser, z. B. ist dann die Salzsäure, wodurch dann gleichzeitig die Ammoniakbildung erklärt wird. Für diese Annahme spricht die Beobachtung, dafs sich das Stickstoffeisen und ebenso das reine Eisen in Chlorwasser stets als Eisenchlorür löst und später in Eisenchlorid übergeht, während beim Erhitzen des Eisens im Chlorstrom gleich Eisenchlorid gebildet wird.

Das beim Erhitzen des Stickstoffeisens im Wasserstoff-

gas zurückbleibende Eisen hat eine silberweiße Farbe, ist glänzend, ungemein dehnbar und so weich, daß es sich in dicken Stücken mit einem gewöhnlichen Messer ohne große Mühe schneiden läßt. In Säuren ist es, ohne Rückstand zu lassen, löslich und ist überhaupt das reinste, bisjetzt dargestellte Eisen. Das spezifische Gewicht wurde zu 6,03 bestimmt. An der Luft oxydirt es sich leichter als gewöhnliches Eisen, das selbe geschieht auch, nur viel rascher, wenn es im feuchten Zustande auf 100 bis 120° erhitzt wird. Es besitzt ferner die Eigenschaft, Wasser in nicht unerheblicher Menge auf seiner Oberfläche zu condensiren, wenn es in gewöhnlicher Luft liegt; ein gleiches Verhalten zeigt auch das Stickstoffeisen. Alle übrigen Eigenschaften stimmen mit denjenigen des gewöhnlichen Eisens überein.

Indem ich das Stickstoffeisen speciell verlasse, wende ich mich jetzt wieder zur Stahlbildung und deren Theorie und will die von Fremy aufgestellten Ansichten über Stahlbildung einer kurzen Betrachtung unterziehen unter gleichzeitiger Berücksichtigung der dem Stickstoffeisen zukommenden Eigenschaften.

Nach Fremy geht das Stickstoffeisen mit Kohle geglüht in eine metallische Masse über, welche sich durch Ablöschen härten läßt und frei von Stickstoff ist. Diese Angabe ist vollkommen richtig und harmonirt mit der Eigenschaft des Stickstoffeisens, daß es bei höherer Temperatur seinen Stickstoff vollständig verliert und im gelockerten Zustande dem Kohlenstoff den Eintritt gestattet. Anders verhält es sich mit der Behauptung, daß Eisen im Leuchtgas erhitzt keinen Stahl bilde, daß aber derselbe durch diesen Proceß aus Stickstoffeisen leicht entstehe und ebenso aus reinem Eisen, wenn dasselbe in Leuchtgas und Ammoniak gleichzeitig geglüht wird. Das Stickstoffeisen zersetzt sich bei der Rothglühhitze vollständig, selbst wenn es im Ammoniakstrom erhitzt wird. Die Zersetzungstemperatur liegt daher unter derjenigen, bei welcher sich der Kohlenstoff und der Stickstoff unter gewissen Bedingungen mit einander verbinden und es ist daher nicht anzunehmen, daß der Stickstoff des

Stickstoffeisen mit dem Kohlenstoff des Leuchtgases eine Verbindung eingehe und das Eisen in Stahl verwandele. Bei der Behandlung des reinen Eisens in der Glühhitze mit Ammoniak und Leuchtgas, kann allerdings, wie Fremy behauptet, eine Masse zurückbleiben die stahlartige Eigenschaften besitzt und im Wasserstoffstrom erhitzt Ammoniak liefert, aber diese Masse ist kein Stahl, sondern es ist ein kohlehaltiges Eisen, welches eine gewisse Menge Stickstoff als Stickstoffeisen enthält. Das kohlehaltige Eisen absorbiert, im Ammoniakstrom erhitzt, auch eine bestimmte Menge Stickstoff, proportional der Temperatur und was die Absorptionszeit anbelangt proportional der Dichte des Eisens. In diesem Eisen ist dann der Stickstoff nicht mit dem Kohlenstoff verbunden zu betrachten und er tritt durchaus nicht stahlbildend auf. Bei der gleichzeitigen Anwendung von Ammoniak und Leuchtgas in hoher Temperatur, kann es nicht befremden, daß das Eisen in Stahl übergeht, indem sich bei diesem Proceß Cyanammonium bildet, welches vornehmlich die Eigenschaft besitzt stahlbildend zu wirken, wie dieses zuerst von Gay-Lussac von dem Cyangas speciell nachgewiesen wurde; welches über glühendes Eisen geleitet in Kohlenstoff und Stickstoff zerfiel, von welchem ersterer das Eisen spröde macht. Nach ihm, wurde von Stein (Polyt. Centralblatt 1851, S. 897) besonders hervorgehoben, daß das Eisen in Cyangas oder in Cyankalium geglüht in Stahl übergehe, und später von Caron der directe Beweis geliefert, daß das Eisen dann stets leicht in Stahl übergeführt wird, wenn ihm im glühenden Zustande flüchtige Cyanverbindungen geboten werden, sey es in fertiger Form oder im Momente der Entstehung (*Ann. de Chim. et de Phys. T. 60 p. 210*). Er fand, daß sich ein Gemenge von Kohle und kohlensäurer Baryt vorzüglich zur Cementation eignet, wenn dasselbe unter Luftzutritt mit Eisen geglüht wird. In diesem Falle tritt Cyanbaryum stahlbildend auf. Da nach Caron's und Rammeisberg's Untersuchungen, der Stahl sowohl, als das besonders zur Stahldarstellung verwendete Roheisen frei von

Stickstoff ist, so muß das Cyan als eine Substanz angesehen werden, welche in besonders hohem Grade befähigt ist, seinen Kohlenstoff an das Eisen abzugeben, hingegen nicht befähigt seinen Stickstoff dem Eisen einzuverleiben, weil die Zersetzung des Cyans bei einer Temperatur erfolgt, bei welcher die Affinität des Eisens zum Stickstoff vollständig aufgehört hat.

Nach Fremy zersetzt sich der Stahl im glühenden Zustande im Wasserstoffstrom auf bekannte Weise und es ist dieser der vorgeschriebene Weg den Stickstoff nachzuweisen. Hiernach müßte sich also die hypothetische Kohlenstickstoffverbindung, die cyanartige Eigenschaften haben soll, mit Wasserstoff zerlegen, eine Annahme, die jedoch nicht bewiesen ist und nicht bewiesen werden kann. Das Cyan zersetzt sich selbst bei Gegenwart des Wasserstoffs, erst bei sehr hoher Temperatur und es ist mit Bestimmtheit anzunehmen, daß eine mehr Kohlenstoff haltende Substanz, als welche die von Fremy behauptete ohne Zweifel angenommen werden muß, eine noch höhere Temperatur bedarf, um in ihre Bestandtheile zu zerfallen, wie dieses bei stickstoffhaltigen organischen Materien begründet ist, die selbst in der höchsten Temperatur eine stickstoffhaltige Kohle zurücklassen. Das Stickstoffeisen zerfällt aber bei einer Temperatur, die kaum die Schmelzhitze des Bleies übersteigt, wenn es mit Wasserstoff in Berührung kommt, und das Gleiche ist auch beim Stahl und Roheisen nach Fremy der Fall. Hiernach müßten also, wenn der Stickstoff ein wesentlicher Bestandtheil des Stahles ist, durch Wasserstoff die Eigenschaften desselben bei der Glühhitze aufgehoben werden, wie dieses zuerst von Caron hervor gehoben wurde. Derselbe fand jedoch, daß der Stahl in trockenem Wasserstoff geglüht sich nicht im Mindesten verändert, sondern alle seine Eigenschaften behält.

Chevreul, welcher Fremy's Ansicht theilt, erklärt die Stahlbildung durch Cämentation dahin, daß sich aus dem Eisen und Ammoniak zuerst Stickstoffeisen bilde, welches letztere durch die nachher auftretenden Kohlenwasser-

stoffe zersetzt werden, indem der größte Theil des Stickstoffs sich mit dem Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe zu Ammoniak oder Cyanammonium verbinde und das zurückbleibende wenig Stickstoff haltende Stickstoffeisen mit Kohle zu Stahl zusammentrete. Ohne auf diese schön zurecht gelegten Ideen näher einzugehen, mag hier nochmals als Gegenbeweis desselben hervorgehoben werden, daß sich ein geringer Stickstoffgehalt in einem Eisen nicht auf die ganze Eisenmasse gleichmäßig vertheilt, sondern stets als NFe , ungleichmäßig vertheilt vorhanden ist. Bei der Darstellung des Puddel- und Schmiedestahls, welche beide aus einem kohlereichen Eisen durch vollständige Schmelzung und gleichzeitiger Oxydation eines Theiles Kohlenstoff gewonnen werden, mit Chevreul anzunehmen, daß der Stickstoff direct aus der Luft aufgenommen werde, widerspricht ebenfalls dem Verhalten des Eisens, welches weder bei hoher noch niedriger Temperatur Stickstoff aufzunehmen im Stande ist, ebenso aber auch dem von Fremy selbst angestellten Versuche mit Stickstoffeisen, welches in einem Kohlentiegel geschmolzen, seines ganzen Stickstoffgehaltes beraubt wird.

Faßt man sämmtliche Resultate der vielfältigen Untersuchungen, welche sich auf den Stickstoffgehalt des Stahles oder des Eisens beziehen, zusammen, so geht daraus hervor, daß es an Beweisen für das Vorhandenseyn des Stickstoffs fehlt, noch mehr aber an Beweisen für die Nothwendigkeit des Stickstoffs als stahlbildender Körper, wie dieses auch durch viele neuere Untersuchungen, so von Morveau, Margueritte, Caron und Anderen bewiesen ist, aus welchen unzweideutig hervorgeht, daß das Eisen in Stahl überzugehen im Stande ist, wenn es mit völlig stickstofffreien Substanzen in der Glühhitze zusammengebracht wird, daß aber auf der anderen Seite die flüchtigen Cyanverbindungen als für die Stahlbildung besonders geeignete Körper zu betrachten sind.

Berlin, Laboratorium des Königl. Gewerbe-Institutes.
