

Eggertz durch Einwirkung von Salpetersäure auf Eisen erhaltenen Substanz, welche eigenthümlich braun gefärbte Lösungen liefert, identisch ist.

Aehnliche Resultate erhielt Zabudsky bei der Behandlung eines nur amorphen Kohlenstoff enthaltenden Eisens mit Natriumkupferchlorid. Es hinterblieb ein dunkelbrauner Rückstand, dessen Zusammensetzung zu $C_{12}H_6O_3$ ermittelt wurde.

Donath behandelte nach dem Verfahren von Schützenberger und Bourgeois Spiegeleisen mit Natriumkupferchlorid bei gewöhnlicher Temperatur, dann mit einer mit etwas Salzsäure angesäuerten Eisenchloridlösung und zuletzt mit sehr verdünnter Salzsäure in der Wärme. Der Rückstand hatte eine schwarzbraune Farbe und wurde nach dem Auswaschen bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Er gab bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

C 58,13 Proc.	H 2,52 Proc.
58,39 "	2,90 "
57,86 "	2,86 "

C im Durchschnitt 58,12 Proc. H im Durchschnitt 2,76 Proc.

Derselbe wies einen Chlorgehalt von 0,03 Proc. auf und gab beim Verbrennen einen festen Rückstand von 1,28 Proc., der fast nur aus Kieselsäure bestand. Beim Nitriren der schwarzbraunen Substanz erhielt Donath eine solche von 51,77 Proc. C, 2,91 Proc. H und 2,56 Proc. N, deren Eigenschaften mit der von Schützenberger und Bourgeois dargestellten Verbindung übereinstimmen. Sehr bemerkenswerth ist das grosse Tingirungsvermögen derselben, namentlich wenn sie mit Ammoniak neutralisirt wird. Donath hält diese Säure zweifellos für diejenige Substanz, welche bei der Eggertz-Probe die charakteristische Färbung der mit Salpetersäure erzielten Stahllösung verursacht. Nach seinem Dafürhalten eignet sich dieselbe besser zur Herstellung von Normallösungen für diese Probe als die bisher in Vorschlag gebrachten, wie Kaffee, gebrannter Zucker, Gemische von Chloriden des Eisens, Kobalts und Kupfers.

Diese Versuche liefern den sicheren Beweis, dass ein Theil des chemisch gebundenen Kohlenstoffs beim Auflösen in Säuren thatsächlich auch in die Form einer organischen, wasserlöslichen und deshalb in der Lösung verbleibenden Substanz übergegangen ist, welche den Charakter einer Säure besitzt. Donath nimmt auf Grund dieser Resultate an, dass wir es in dem weissen Roheisen nicht mit Legirungen von Kohlenstoff und Eisen nach unbestimmten Verhältnissen allein, auch nicht bloss mit isomorphen Mischungen derselben zu thun haben, sondern dass in demselben thatsächlich bestimmte chemische Verbindungen der genannten Elemente, also ausgesprochene Carbide, enthalten sind. Es erscheint jedoch zugleich sehr wahrscheinlich, dass in dem weissen Roheisen nicht nur ein einziges, sondern mehrere Carbide vorhanden sind. Die Zusammensetzung derselben entspricht wohl kaum einem sehr einfachen Atomverhältniss wie Fe_3C , Fe_4C , sondern einem Multiplum derselben. Wir haben es vielleicht in den Eisencarbiden mit in gewissem Sinne den ringförmig geschlossenen organischen Kohlenstoffverbindungen ähnlichen Substanzen zu thun, die sich von den bisher bekannten Verbindungen zumeist an die sogen. pyrogenen Kohlenwasserstoffe, die also auch bei höheren Temperaturen entstehen und sehr beständig sind, anschliessen, in welchen die Wasserstoffatome durch Eisenatome ersetzt sind.

Auch über die Natur des nicht gebundenen Kohlenstoffs im Eisen liegen neue wichtige Forschungen vor. Nach den Untersuchungen von Luzi (*Berg- und Hüttenmännische Zeitung*, 1893 S. 11) ist es zunächst feststehend, dass wir neben Diamant und Graphit noch eine weitere Zwischenstufe, den Graphitit, unterscheiden müssen, welcher in zwei Modificationen als krystallisirter (sibirischer Graphitit) und als amorpher Graphitit (von Wunsiedel im Fichtelgebirge) auftritt. Auch vom gewöhnlichen amorphen, vom Russ sich ableitenden Kohlenstoff hat Luzi zwei verschiedene Modificationen nachgewiesen. Aus weiteren Untersuchungen Luzi's und Moissan's geht ferner hervor, dass gewöhnlicher amorpher Kohlenstoff innerhalb eines geschmolzenen Silicatgemisches, das sich sonst chemisch indifferent verhält, in die Graphitform überzugehen vermag. Nach Moissan sind im Eisen, welches bei 1100 bis 1200° auf Kohlenstoff einwirkt, Graphit und amorpher Kohlenstoff enthalten, bei 3000° jedoch nur noch krystallisirter Graphit, und unter besonderen Versuchsverhältnissen kann hierbei eine Modification gewonnen werden, welche 3,5 spec. Gew. hat, den Rubin ritzt und grosse Aehnlichkeit mit dem schwarzen Diamanten besitzt.

Man darf aus diesen Beobachtungen folgern, dass, wenn amorpher Kohlenstoff (Russ) in geschmolzenen Silicaten und in geschmolzenem Eisen bei 1100 bis 1200° schliesslich in die Graphitform übergeht, in dem anhaltend weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt gewesenen Eisen aller Kohlenstoff, der nicht als Carbid vorhanden ist, nicht mehr die ursprüngliche Constitution seines Moleküls besitzt, sondern in eine Form übergegangen ist, die zwischen der des Graphits und des amorphen Kohlenstoffs liegt, also sich dem Graphitit nähert oder selbst eine Graphititart ist. (*Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen*, 1895 S. 151 bis 152.)

Interessante Beobachtungen liegen über das Verhalten von Kohlenoxydgas (CO) zum Eisen vor. Nach der Entdeckung einer gasförmigen Verbindung zwischen Nickel und Kohlenoxyd, des Nickelcarbonyls, von der Formel $Ni(CO)_4$ durch L. Mond, wurden ähnliche Versuche zur Darstellung einer analogen gasförmigen Verbindung des Eisens unternommen. Nach anfänglichem Misserfolg gelang dies Mond und Quincke³, indem sie über fein vertheiltes Eisen, welches durch Reduction von Eisenoxalat im Wasserstoffstrom bei 400° erhalten worden war, nach Erkalten desselben auf 80° Kohlenoxydgas leiteten. Indessen missglückte es, die gasförmige Verbindung ähnlich wie beim Nickel in flüssiger Form zu gewinnen.

Auch Berthélot⁴ hat durch Einwirkung von Kohlenoxyd (am besten bei 45°) auf Eisen Eisencarbonyl erhalten, welches ein helleres Brennen des Kohlenoxydgases veranlasste. Auf in die Flamme gehaltenes Porzellan setzten sich Flocken von Eisenoxyd ab. Nach seiner Meinung spielt dieses Eisencarbonyl zweifellos bei verschiedenen metallurgischen Processen eine Rolle.

H. E. Roscoe und Fr. Scudder⁵ constatirten das Vorhandensein von Eisencarbonyl auch im Wassergas. Es gelang ihnen sogar, mittels Kältemischungen eine kleine Quantität desselben zu verflüssigen; dasselbe ergab mit

³ *Wagner's Jahresberichte*, 1891 S. 200.

⁴ *Compt. rend.*, Bd. 112 S. 1343.

⁵ *Berliner Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1891 S. 3843.