

Über eine eigenthümliche Reaction bei Eisen und Stahl

von

Dr. V. v. Cordier.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Jänner 1902.)

Anlässlich einer Übungsanalyse im Laboratorium für Anfänger bemerkte Herr Prof. Emich, als pulverförmiges Eisen, unser Analysenpräparat, käufliches Ferrum limatum in verdünnter Salzsäure gelöst und während die Wasserstoffentwicklung noch im Gange war, ohne vom Ungelösten zu filtrieren, mit Ammoniak gefällt wurde, das Auftreten eines intensiven Carbylamingeruches. Da diese merkwürdige Erscheinung bei der Wiederholung des Versuches jedesmal eintrat und wie es scheint, bisher nicht weiter verfolgt wurde, unterzog ich mich gerne der Aufgabe, sie zum Gegenstand einer näheren Untersuchung zu machen, über welche im nachstehenden berichtet werden soll. Es möge die Erscheinung von nun an kurzweg »Carbylaminreaction« genannt werden, weil ja die zu besprechenden Versuche thatsächlich auf Isonitril schließen lassen.

1. Versuche, ein Eisen synthetisch zu gewinnen, das die »Carbylaminreaction« gibt.

Zunächst war ich bestrebt, eine Eisensorte zu finden, die bei dem angedeuteten Vorgang diese Reaction nicht gibt. Da aber alle von mir daraufhin untersuchten technischen Eisenproben, ja selbst der verhältnismäßig reine Blumendraht, wenn sie in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure gelöst und

mit Ammoniak oder Kalilauge gefällt wurden, Carbylamingeruch lieferten, so wurde eine größere Menge Blumendraht in reiner verdünnter Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, das Eisenhydroxyd gewaschen, getrocknet und durch Glühen in Eisenoxyd übergeführt. Dieses, in einem Strom elektrolytisch¹ erzeugten Wasserstoffs im Porzellanschiffchen reducirt, ergab nun ein Eisen (Nr. 12, vergl. Tabelle), das im Gegensatz zu jedem anderen, mochte es in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst und dann mit Alkali oder Ammoniak übersättigt werden, nicht die Spur eines Carbylamingeruches bemerken ließ.

Die nächste Aufgabe war nun, dieses kohlenstofffreie Eisen, das die Reaction nicht gibt, wenn möglich in ein solches zu verwandeln, bei dem sie wieder auftritt, um zu sehen, wovon die Bildung des Körpers abhängt, der vorläufig als Isonitril angesprochen werden soll. Daher versuchte ich, dem Eisen Kohlenstoff dadurch zuzuführen, dass ich das reine Eisenoxyd im Kohlenoxydgasstrom reducirte, indem ich es anhaltend — 4 bis 5 Stunden lang — im Verbrennungsofen zur Rothglut erhitzte, während das Gas langsam darüber hinstrich, wie es schon Buff² ausgeführt hat. Zuerst experimentierte ich mit Kohlenoxyd, aus Kaliumferrocyanid und Schwefelsäure gewonnen. Das Reductionsproduct, ein theils grauweißes, theils sammtschwarzes Pulver gab die Isonitrilreaction nicht, erwies sich aber bei näherer Untersuchung als stark schwefelhaltig, obwohl der Kohlenoxydstrom zur Entfernung der schwefligen Säure mehrere Waschorrichtungen passiert hatte. Daher wurde nun das Kohlenoxydgas durch Leiten von Kohlensäure über Zuckerkohle gewonnen, welche sich in einem Porzellanrohr von ungefähr 1 *cm* lichter Weite als circa einen halben Meter lange Schichte befand und im Fletcherofen auf circa 1200° C. erhitzt wurde. Nachdem die nicht reducirte Kohlensäure in einem Absorptionsturm entfernt worden war, erhielt ich einen Gasstrom, der ein zur

¹ Der Wasserstoff wurde in dem in diesen Monatsheften, XXI (1900), S. 192 abgebildeten Apparate durch Elektrolyse von Natronlauge mit Nickel-electroden erzeugt.

² Ann. der Chem. und Pharm. (1852), 83, S. 375.

weiteren Untersuchung brauchbares Reductionsproduct lieferte. Dieses (Nr. 14, vergl. Tabelle), wie früher grauweiß und sammtschwarz, in den quantitativ vorherrschenden dunkler gefärbten Partien zum Theil stark aufgebläht, hier am kohlenstoffreichsten,¹ gab in allen Theilen, auch in den relativ weniger mit Kohlenstoff beladenen, grauen, die Isonitrilreaction nicht. Ebenso versagte die Reaction mit einem kohlenstofffreien stickstoff- und oxydhältigen Eisen, das durch Verglimmen von reinem Eisen im Stickoxydstrom erhalten worden war² (Nr. 13, vergl. Tabelle).

Infolge dessen schien es von Wesenheit, dass Kohlenstoff und Stickstoff nebeneinander im Eisen enthalten sind, umso mehr als bei der Untersuchung verschiedener Eisen- und Stahlsorten auf Stickstoff, die alle die Carbylaminreaction gaben, wie später noch näher besprochen werden soll, dieser überall deutlich hat nachgewiesen werden können. Um diese Vermuthung experimentell zu prüfen, wurde zunächst durch Mengen von ungefähr gleichen Theilen des kohlenstoffhaltigen stickstofffreien (Nr. 14, vergl. Tabelle) und des kohlenstofffreien stickstoffhaltigen Eisenpulvers (Nr. 13, vergl. Tabelle) ein kohlenstoff-stickstoffhaltiges Gemisch (Nr. 15, vergl. Tabelle) hergestellt und dieses auf die gewöhnliche Weise untersucht. Aber auch jetzt blieb die Reaction aus. Wurde hingegen dasselbe Gemisch in einem Porzellanröhrchen im Vacuum 2 Stunden vor dem Gebläse geglüht, so resultierte schließlich ein dunkel gefärbtes Eisen (Nr. 16, vergl. Tabelle), das den Carbylamingeruch unzweideutig erkennen ließ.

Das im Kohlenoxydgasstrom gekohlte, sammtschwarze Eisenpulver, der Wirkung von Ammoniakgas, aus reinstem Chlorammonium von Merck, unter Rothglut 4 bis 5 Stunden ausgesetzt und dann im selben Gasstrom erkalten gelassen, lieferte ebenfalls ein Product (Nr. 17, vergl. Tabelle), das, lichtgrau gefärbt, sich im Gegensatz zu dem früheren dunkeln unter lebhafter Wasserstoffentwicklung in verdünnter Salzsäure

¹ Der Kohlenstoffgehalt wurde durch Lösen des Reductionsproductes in Kupferammoniumchlorid festgestellt.

² F. Emich, Monatshefte für Chemie, XV (1894), S. 383 ff.

löste und dann beim Fällen mit Kalilauge deutlich die Isonitrilreaction zeigte.

Mit ebenso günstigem Resultat verliefen die weiteren Versuche:

Reines Eisen (Nr. 12, vergl. Tabelle) wurde im Cyanstrom, aus Quecksilbercyanid dargestellt, 2 Stunden auf Rothglut erhitzt. Danach war es (Nr. 18, vergl. Tabelle) viel dunkler geworden, enthielt Kohlenstoff (Kupferammoniumchlorid-Probe) und Stickstoff (Lassaigne'sche Probe), entwickelte mit verdünnter Salzsäure lebhaft Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, aber kein Cyanwasserstoffsäuregas und gab die Carbylaminreaction.

Reines Eisenoxyd im Blausäurestrom, der aus Cyankali und Salzsäure entwickelt, durch Chlorcalcium, dem kleine Mengen von Kaliumcyanid beigemischt waren, gereinigt wurde, bei Rothglut reducirt, gab ein kohlenstoff-stickstoffhaltiges Eisen (Nr. 19, vergl. Tabelle) mit ausgesprochener Isonitrilreaction.

Leitet man längere Zeit (je 2 bis 3 Stunden) Stickstoff und Kohlenoxydgas — beide gehörig gereinigt, aber nicht trocken — über reines Eisen, gleichgiltig in welcher Reihenfolge, so wird es desgleichen mit Stickstoff und Kohlenstoff beladen (Nr. 20 und 21, vergl. Tabelle) und gibt, auf die gewöhnliche Weise behandelt, die fragliche Reaction. Hiebei wurde beobachtet, dass der Stickstoff von dem noch nicht gekohlten Eisen ungleich schwerer aufgenommen wird wie von demjenigen, das schon vorher im Kohlenoxydgasstrom geglüht worden ist; eine Thatsache, die mit den später zu erwähnenden Angaben von Buff und Ledebur völlig übereinstimmt.

Da das Mangan bekanntlich leicht Stickstoff bindet, war die Frage naheliegend, wie sich bei diesem Nitrirungs- und Kohlungsprocess eine Mischung von Eisen und Mangan verhalten würde. Um eine solche zu gewinnen, wurden äquivalente Lösungen von Mangan- und Eisenchlorür gemischt und nach O. Prelinger¹ mit Quecksilber als Kathode und einem

¹ Monatshefte für Chemie, XIV (1893), S. 355.

40% Rhodium enthaltenden Platin-Rhodiumblech als Anode elektrolysiert. Nachdem das auf diese Weise entstandene Eisen-Mangan-Amalgam breiig geworden war, wurde der Strom unterbrochen, dasselbe schnell ausgewaschen, abgepresst und sofort das überschüssige Quecksilber aus Schiffchen im Verbrennungsrohr im Wasserstoffstrom abdestilliert, wobei eine dem reinen Mangan ähnlich gefärbte, dunkelgraue, schwammige Masse zurückblieb (Nr. 22, vergl. Tabelle). Die Analyse des lufttrockenen Präparates ergab:

0·3017 g Substanz lieferten 0·2923 g Fe_2O_3 und 0·1341 g Mn_3O_4 .

Daraus berechnen sich:

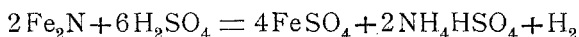
Fe.....	67·810%
Mn.....	32·010%
	99·820%

Dieses manganreiche Eisen wurde nun wie Nr. 20 und 21 (vergl. Tabelle) behandelt, d. h. im Stickstoff- und Kohlenoxydgasstrom in wechselnder Aufeinanderfolge der Gasarten geglüht. Das in beiden Fällen stickstoffhaltige Product war dunkel gefärbt und gab die Isonitrilreaction (Nr. 23 und 24, vergl. Tabelle). Was den Stickstoffgehalt dieser beiden Endproducte anbelangt, so war er beiderseits annähernd gleich, hingegen im Verhältnisse zu dem der Probe Nr. 20 (vergl. Tabelle) vielleicht sogar geringer, jedenfalls aber nicht größer, so dass das Mangan dem Eisen den Stickstoff nicht übertragen zu können scheint, umsomehr als beim Glühen einer Mischung von kohlenstoffhaltigem Eisen (Nr. 14, vergl. Tabelle) mit Manganstickstoff¹ Mn_3N_2 im Vacuum vor dem Gebläse ein Product, das die Carbylaminreaction lieferte, nicht erhalten werden konnte (Nr. 25, vergl. Tabelle).

Es genügt also nicht, wenn kohlenstoffhaltiges und stickstoffhaltiges Eisen der bekannten Behandlung ausgesetzt werden, es müssen vielmehr nothwendig die beiden Elemente, Kohlenstoff und Stickstoff zugleich im Eisen in einer Art von Verbindung vorhanden sein,

¹ O. Prelinger, Monatshefte für Chemie, XV (1894), S. 395.

damit Carbylamingeruch entsteht. Ob der Stickstoff mit dem Kohlenstoff im Eisen zu einem Radical verbunden enthalten, gewissermaßen das Cyan- oder Isocyanradical präformiert ist, wie von Frémy behauptet, von Rammelsberg aber bestritten wird, ob das Carbylamin primär oder erst secundär entsteht, darüber gibt diese Reaction allerdings keinen directen Aufschluss. Trotzdem möchte ich aber, wie Frémy, das Vorhandensein des Kohlenstoffs und Stickstoffs im Eisen als Radical für wahrscheinlich halten, vielleicht in versteckter Form, wie im Ferro- oder Ferricyanradical, da die eben erwähnten Versuche sehr dafür zu sprechen scheinen, die Reactionsweise des Eisennitrids, Fe_2N ¹ (oder nach Frémy² Fe_5N_2) hingegen mit verdünnten, nicht oxydierenden Säuren, die den Untersuchungen von Fowler³ zufolge nach der Gleichung:



verläuft, das Entstehen von Isonitril aber nicht erklären würde.

An dieser Stelle mögen in Kürze einige ältere Untersuchungen über das Beladen des Eisens mit Stickstoff, sowie über den Nachweis desselben in dem Metalle erwähnt werden, die in diesem Zusammenhang von Wichtigkeit zu sein scheinen.

2. Ältere Angaben über stickstoffhaltiges Eisen.

Berthollet⁴ und Thenard,⁵ sowie Savart⁶ und Despretz⁷ geben an, dass Eisen, im Ammoniakstrom erhitzt, Stickstoff aufnimmt und dass bei nachheriger Behandlung desselben mit Säure der entweichende Wasserstoff auch Stickstoff enthält. Dick wies wie Savart die Gewichtszunahme des

¹ Vergl. auch Stahlschmidt, Pogg. Ann., 125, 37.

² Frémy, der verschiedene Stahlorten untersucht und in allen Stickstoff entdeckt hat, glaubt, dass die Verbindung Fe_5N_2 besteht. Compts rend., 52, 321.

³ Proceedings Chem. Soc. (1900), 16, 209—211 (Chem. Centralblatt [1901], I, 164, 215).

⁴ Ann. der Phys. von Gilbert, 30, 378.

⁵ Traité de chimie (1834), 1, 434.

⁶ Ann. de Chim. et de Phys., 37, 326; Pogg. Ann., 13, 172.

⁷ Ann. de Chim. et de Phys. (1829), 42, 122.

Eisens in Ammoniak nach und fand, dass solches Eisen, in Salzsäure gelöst, unter Zusatz von überschüssiger Kalilauge Ammoniak entwickelt. Unverändertes Eisen derselben Art, auf gleiche Weise behandelt, liefert kein Ammoniak. Buff¹ theilt mit, dass auch beim Glühen von Eisenoxyd oder Eisenchlorid in Ammoniakgas stickstoffhältiges Eisen resultiert. Und zwar nimmt ersteres 0·079% Stickstoff auf, während das Product aus letzterem bloß 0·043% Stickstoff enthält. Gekohltes Eisen mit 1·8% Kohlenstoff, das er, wie schon erwähnt, aus Eisenoxyd im Kohlenoxydgasstrom bei Rothglut darstellte, verliert seine tiefschwarze Farbe, wird grauweiß und enthält 1·159% Stickstoff. Bouis² interessierte sich mehr für den in Schmiedeeisen, Stahl und Roheisen enthaltenen Stickstoff, den er überall als Ammoniak durch Glühen des Metalles im Wasserstoffstrom qualitativ und quantitativ nachweisen konnte. Er gibt an: »dass so oft Eisen oder Stahl (behufs quantitativer Bestimmung des Stickstoffs) in Wasserstoff erhitzt wurde, sich weißer Dampf zeigte, welcher die sauren Lösungen durchdrang, ohne sich zu condensieren; dieser Dampf hatte einen starken Geruch nach verbrannter organischer Substanz, indessen verschieden von dem nach brennendem Horn, und hielt nur wenige Augenblicke an«. Ledebur fand, dass Eisen, im reinen trockenen Stickstoff geglüht, nichts aufnimmt, und dass stickstoffhältiges Eisen keine nennenswerte Menge des Gases beim Glühen an der atmosphärischen Luft zurückbehält. Ein Eisen, das Stickstoff enthält, kann daher entweder Rothglut nicht erreicht oder den Stickstoff erst bei der Abkühlung unter Rothglut aufgenommen haben.

Aus allen diesen Angaben ersieht man, dass das Eisen fähig ist, unter gewissen Bedingungen Stickstoff aufzunehmen, und zwar in erhöhtem Maaße, sobald es schon kohlenstoffhältig ist, und dass auch thatsächlich, wenn schon nicht alle,³ so doch die meisten Eisen- und Stahl-

¹ Ann. der Chem. und Pharm. (1852), 83, 375.

² Compts rend. (1861), 52, 1195 ff.

³ Rammelsberg fand z. B. im Spiegeleisen keinen Stickstoff.

sorten diesen in kleiner,¹ aber noch quantitativ gut nachweisbarer Menge enthalten.

3. Ursachen der Reaction.

In Anbetracht dieser Verhältnisse schien es unerlässlich, alle zu Gebote stehenden Eisen- und Stahlproben auf Stickstoff zu untersuchen, und zwar geschah dies nach der Lassaigne'schen Methode. Die meisten technischen Proben wurden dem Laboratorium nebst den dazugehörigen Analysendaten (vergl. Tabelle) von einer oberschlesischen Hütte zugesandt. Wie Marchand (1850) schloss ich den Stickstoff der Luft aus, experimentierte in einer Kohlensäureatmosphäre und bekam überall deutlich den Berlinerblau Niederschlag, ob die Probe von der Oberfläche oder aus dem Inneren des betreffenden Metallstückes herrühren mochte. Die Metallsorten kamen theils in Form von Drehspänen, die vorher durch Extraction mit Äther im Soxhlet-Apparate vom Schmieröl des Bohrers befreit, dann noch mit Alkohol gewaschen und getrocknet worden waren, theils als Pulver sowohl hier, als auch bei den später zu besprechenden Untersuchungen in Verwendung. Aus der Art, wie die beiden Reactionen, Berlinerblau Niederschlag und Isonitrilgeruch, jedesmal eintraten, glaube ich den Schluss ziehen zu können, dass die Intensität der Carbylaminreaction beim Eisen abhängt von dem Gehalt an Stickstoff, die Anwesenheit von Kohlenstoff vorausgesetzt.

Dass sowohl Halogenverbindungen, die einen isonitrilähnlichen Geruch zeigen, wie etwa Dijodacetylid,² als auch Phosphorwasserstoff hier nicht in Betracht kommen, beweist zur Genüge der Umstand, dass reines Eisen nach dem Beladen mit Kohlenstoff und Stickstoff die Reaction liefert.

¹ Von Schaffhäutl wurde der Maximal-Stickstoffgehalt in kleinlückigen Flossen mit 0·93% N gefunden.

² J. Nef, Ann. der Chem., 308, S. 264 und 326, 298, S. 361. — A. v. Baeyer, Ber. der Deutschen chem. Ges., 18, 2274. — M. Berend, Ann. der Chem. (1865), 135, S. 257 ff.

4. Versuche, das «Carbylamin» zu identificieren.

Nachdem es gelungen war, diese Verhältnisse festzustellen, war das Bestreben darauf gerichtet, womöglich das betreffende Isonitril zu identificieren. Da es sich nur um äußerst geringe Mengen desselben handeln konnte, so war von vorneherein an eine Isolierung und Reinigung des fraglichen Körpers, mithin auch an eine Elementaranalyse nicht zu denken. Es blieb daher nur der mikrochemische Weg offen.

Zu diesem Behufe stellte ich Vorversuche mit Äthylcarbylamin an, das nach der Hofmann'schen Methode entwickelt wurde. Da bekanntlich die Umwandlung des Carbylamins in Ameisensäure und Amin durch verdünnte Mineralsäuren sehr leicht und anscheinend quantitativ verläuft, so wäre die mikrochemische Identificierung des letzteren mittels des Platinchloriddoppelsalzes höchst einfach, wenn es gelänge, die mitgerissenen Amindämpfe vom Isonitril durch irgendein geeignetes Absorptionsmittel vollständig zu entfernen. Nachdem mehrere Versuche mit den verschiedensten Waschflüssigkeiten, wie alkoholische Silbernitrat-, neutrale Kupfervitriollösung oder Benzoylchlorid, die eben die Amindämpfe absorbieren, das Carbylamin aber passieren lassen sollten, fehlgeschlagen hatten, wurde schließlich das Reaktionsgemisch — alkoholische Natronlauge, Chloroform und ein paar Tropfen einer verdünnten Äthylaminlösung — längere Zeit stehen gelassen, so dass möglichst alles Amin verwandelt sein musste, dann die entweichenden Dämpfe, indem ich gelinde erwärmte, durch ein Rohr mit Porzellanschrott, über die vorher eine Mischung von alkoholischer Natronlauge und Chloroform gegossen worden war, getrieben und mittels eines Platinrohres in eine Platinschale mit kalter verdünnter Salzsäure geleitet. Diese wurde dann bis eben zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit 2 bis 3 Tropfen destillierten Wassers aufgenommen und ein kleiner Tropfen hievon mit Platinchlorid am Objectträger eindunsten gelassen. Auf diese Weise erhielt ich die für das Doppelsalz $(C_2H_5.NH_2.HCl)_2PtCl_4$ von Weltzien¹ und Topsøe²

¹ Ann. der Chem. (1854), 93, 272.

² Jahresberichte der Chemie (1883), 619.

beschriebenen hexagonal-rhomboedrischen Krystalle. Zum Ver- gleiche wurde aus käuflichem Äthylaminchlorhydrat das Chloroplatinat¹ hergestellt, das unter dem Mikroskope voll- kommene Übereinstimmung in der Krystallform mit dem früher erwähnten Körper aufwies. Zum mikrochemischen Nachweise des Äthylcarbylamins eignet sich, nach meinen Erfahrungen, sowohl das Aurochlorat, als auch das Pikrat und Oxalat des Äthylamins weniger, da sie alle minder charakteristische Kry- stallformen zeigen. Auf ähnliche Weise ließen sich, wie ich glaube, auch alle anderen Isonitrile leicht mikrochemisch nach- weisen.

Um das Carbylamin bei der Reaction mit den verschiedenen Eisensorten zu identificieren, verfuhr ich nun wie folgt: Un- gefähr 20 g der betreffenden Probe wurden in einem Kolben mit verdünnter Salzsäure übergossen, einige Zeit die Wasser- stoffentwicklung im Gange gelassen, hierauf mit Kalilauge gerade übersättigt und rasch ein Gaseinleitungsrohr, das an seinem aufsteigenden Ast einen kleinen Liebig'schen Rückfluss- kühler trug, luftdicht aufgesetzt. Die durch nicht allzustarkes Erwärmen übergetriebenen Dämpfe gelangten dann durch eine Waschflasche mit Wasser, zur Absorption des eventuell ge- bildeten Ammoniaks, in eine Platinschale mit verdünnter Salz- säure. Es sei bemerkt, dass das verhältnismäßig große Quantum Waschwasser die Spuren von Ammoniak jedenfalls absorbiert haben musste, während die in die Salzsäure gelangenden Dämpfe den Geruch nach Carbylamin noch deutlich zeigten. Die Salz- säure wurde wie früher eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und unter dem Mikroskope mit Platin- chlorid versetzt. Um das Alkali des Glases auszuschließen, wurden auf die Objectträger Deckgläschen aus Bergkrystall geklebt. Mit ebensolchen Deckgläschen führte ich die Reaction mit der von Herrn Prof. Emich¹ in diesen Monatsheften jüngst

¹ In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt	38·98	38·75

² Monatshefte für Chemie, XXII (1901), 670 bis 678.

beschriebenen »Lackmusseide« nach seiner Methode aus, um zu sehen, ob in dem wässerigen Auszug überhaupt eine flüchtige Base vorhanden ist. In der Höhlung des Objectträgers wurde ein Tropfen der Lösung mit Kalilauge übersättigt und ein Deckgläschen darübergedeckt, das unten und oben zum Vergleich je einen Faden der rothen »Lackmusseide« trug, wodurch jede geringste Farbenänderung gegen blau des unteren Seidenfadens leicht erkennbar war. Auf diese Weise konnte ich bei allen jenen Eisensorten, die den Carbylamin-geruch zeigten, d. i. also bei den acht Proben von dem oberschlesischen Hüttenwerk (Nr. 1 bis 3 und 7 bis 11, vergl. Tabelle), bei den Schmiedeeisendrehspänen, beim Eisenpulver (Nr. 5 und 6, vergl. Tabelle) und bei meinem gekohlten und nachher mit Stickstoff beladenen Eisen (Nr. 14, vergl. Tabelle), sowohl das Vorhandensein einer flüchtigen Base im wässerigen Auszuge, als auch die größte Ähnlichkeit zwischen meinen und den hexagonal-rhomboedrischen Krystallen des Äthylaminchloroplatinats wahrnehmen. Auch Herr J. Rumpf, Professor für Mineralogie und Geologie an der hiesigen technischen Hochschule, verglich gütigst die beiden Präparate und äußerte sich ebenfalls dahin, dass dieselben miteinander übereinzustimmen scheinen. Für seine Mühe bin ich ihm zu bestem Danke verpflichtet. Bei Nr. 12 und 14 (vergl. Tabelle) traten weder die Krystalle, noch die Blaufärbung des unteren »Lackmusseidenfadens« auf.

Ebenso wie das Amin wurde nun auch das zweite Zerfallsproduct des Carbylamins, die Ameisensäure, nachzuweisen versucht. Nach erfolglosen Bemühungen, die charakteristischen Cer- oder Lanthanformiatkrystalle zu erhalten, gelang es, indem der Umstand zu Hilfe genommen wurde, dass Ameisensäure und Formiate mit concentrirter Schwefelsäure oder sirupöser Phosphorsäure reines Kohlenoxydgas entwickeln, dessen Anwesenheit leicht durch eine nicht zu concentrirte Palladiumchlorürlösung constatirt werden kann.

Der Vorgang hiebei, der im Laufe der Untersuchung mehrfache Abänderungen erfuhr und dessen Zuverlässigkeit zunächst bei Natriumformiat geprüft wurde, gestaltete sich beim Isonitrit, nach A. W. Hofmann dargestellt, und bei der Reaction mit

dem Eisen am zweckmäßigsten folgendermaßen: Die Carbylamindämpfe wurden, wie schon beschrieben, in verdünnter Mineralsäure, hier Schwefelsäure, aufgefangen, dadurch zerlegt, hierauf die überschüssige Säure genau neutralisiert und die Lösung bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand, ohne Verlust in ein kleines Kölbchen gebracht, wurde mit nicht zu viel sirupöser Phosphorsäure, der das gleiche Volumen Wasser zugesetzt worden war, destilliert, das schwach saure Destillat wieder neutralisiert und nun auf 2 bis 3 Tropfen concentrirt. Ein Theil hievon wurde mit einem geringen Überschuss von sirupöser Phosphorsäure in einer Capillare eingeschmolzen und im Trockenschrank ungefähr eine halbe Stunde lang auf 120 bis 130° C. erhitzt. Die Zersetzung des Natriumformiates mit concentrirter Schwefelsäure zu bewerkstelligen, ist deshalb nicht thunlich, weil diese für sich allein schon das Palladiumchlorür schwärzt, möglicherweise infolge eines Gehaltes an organischer Substanz, die auch Kohlenoxyd entwickelt, was bei der Phosphorsäure nicht eintritt. War die Zersetzung geschehen, so gelangte die Capillare in ein feucht gehaltenes Röhrchen, das nahe dem zugeschmolzenen Ende einen kurzen, aufwärts gerichteten Röhrenansatz, am anderen, offenen einen Kautschukschlauch trug, der es gestattete, einen Glasstab in demselben luftdicht zu verschieben. Außerdem war noch in der Mitte ein zweites Rohr T-förmig nach abwärts angesetzt, das mit Wasser abgesperrt war und nur dazu diente, den durch Verschieben des Glasstabes hervorgerufenen Gasdruck im Inneren des Röhrchens wieder auszugleichen, wenn einmal das Deckgläschen mit dem dem Lumen des Röhrchens zugekehrten kleinen Tröpfchen der Palladiumchlorürlösung auf den Ansatz luftdicht aufgelegt war. Nun konnte durch Hineinschieben des Glasstabes die Capillare zertrümmert und der Apparat einige Zeit sich selbst überlassen werden, während welcher das gebildete Kohlenoxyd auf das Palladiumchlorür wirkte. Nach kürzerer oder längerer Einwirkungsdauer zeigte sich dann an Stellè des Tropfens, makroskopisch beinahe besser als mikroskopisch, ein schwarzer Fleck oder auch nur ein grauer Schleier, herrührend von ausgeschiedenem metallischen Palladium. Eine solche Schwärzung tritt auch ein, wenn

Palladiumchlorür für sich erwärmt wird, weshalb eine Temperaturerhöhung desselben bei diesem Vorgange vermieden werden muss. Auf diese Weise konnten ungefähr 0·00001 g Kohlenoxyd noch sicher und deutlich bemerkt werden und war der Nachweis der Ameisensäure — indirect auch der des Carbylamins — als auch aller jener organischen Verbindungen, die bei der Zersetzung Kohlenoxyd liefern, ermöglicht.

Bei der Identificierung des »Carbylamins« beim Eisen wurde mit Probe Nr. 5 (vergl. Tabelle) auch genau in der beschriebenen Weise verfahren, nur mit dem Unterschied, dass die aus dem Reaktionsgemische nach dem Füllen mit Ammoniak¹ entweichenden Dämpfe eine Waschflasche mit Wasser passieren mussten, bevor sie in die verdünnte Schwefelsäure gelangten. Auch hier konnte die Schwärzung von Palladiumchlorür unzweifelhaft festgestellt und somit die Anwesenheit von Ameisensäure, respective Isonitril constatirt werden. Dass nebenbei eine genügende Anzahl von blinden Controlversuchen angestellt wurde, die alle ein negatives Resultat lieferten, braucht kaum erwähnt zu werden.

Außer dieser Methode des Nachweises kleiner Mengen von Kohlenoxyd wurde noch eine zweite, eine spectralanalytische auszuarbeiten versucht. In einem seitlichen Ast einer Geißler'schen Röhre wurde, nachdem das ganze System bis zum Auftreten des Kathodenlichtes ausgepumpt worden war, zunächst bei 120° C. getrocknetes Natriumformiat mit sirupöser Phosphorsäure, die sich in einer kurzen, einseitig zugeschmolzenen Capillare befanden, durch gelindes Erwärmen zersetzt, der Gasstrom durch Glaswolle filtrirt und dann der Inductionsfunke durch die Röhre hindurchschlagen gelassen. Das auftretende Spectrum war von dem des Stickstoffs, das zum Vergleich im Spectroskop auch entworfen worden war, durch eine Linie im Roth, und je eine Bande im Gelbgrün, Grün, Blau

¹ Zur Neutralisation wurde hier Ammoniak benützt, da es in diesem Falle nicht störend einwirkt, die »Carbylaminbildung« aber, aus dem intensiven Geruche zu schließen, in erhöhterem Maße eintritt, wie bei der Fällung mit Alkali.

und Violett gänzlich verschieden, hingegen sehr ähnlich dem von verschiedenen Autoren¹ beschriebenen Kohlenoxydspectrum. Wurde hierauf in dem Aste der Spectralröhre die aus dem Schmiedeeisen (Nr. 5, vergl. Tabelle) stammende Probe ebenso behandelt, so lieferte sie auch ein Bandenspectrum, das mit dem vorigen durch das Zusammenfallen der erwähnten Linie und Banden bestimmt eine gewisse Übereinstimmung aufwies, während die zur Neutralisation verwendete Lauge, mit sirupöser Phosphorsäure allein in der Capillare erwärmt, unter sonst gleichen Verhältnissen, bei der spectroscopischen Untersuchung ein von dem eben besprochenen abweichendes Bild zeigte. Da aber bei den herrschenden Versuchsbedingungen des Vorhandensein von Kohlensäure in dem zu prüfenden Gase möglich und mit absoluter Gewissheit nicht auszuschließen war, so kann leider dieser Methode nicht der Grad von Sicherheit beigemessen werden, der sie zu einer vollkommen einwandfreien stempeln würde. Immerhin kann aber mit einem gewissen Maße von Wahrscheinlichkeit auch dieser spectroscopische Nachweis des Kohlenoxyds, beziehungsweise der Ameisensäure und des »Carbylamins«, als giltig angesehen werden.

Da noch der Einwurf möglich wäre, dass der mit der atmosphärischen Luft in der Salzsäure absorbiert enthaltene Stickstoff bei der »Carbylaminreaction« mit eine Rolle spielt, wurde die in Verwendung stehende Salzsäure vorher im schwachen Kohlensäurestrom ausgekocht, erkalten gelassen und die Eisenprobe Nr. 5 (vergl. Tabelle) eingetragen. Aber auch jetzt war die »Lackmuseidenreaction« und die Krystallbildung, die auf Äthylcarbylamin hindeuten, aufgetreten.

Auch die Möglichkeit, dass Verunreinigungen der Säure selbst auf die so empfindliche Reaction mit der »Lackmuseide« störend wirken könnten, wurde in Betracht gezogen, und daher vor allen übrigen Versuchen die Salzsäure für sich in der Platinschale eingedampft und die Reaction der Lösung ihres

¹ Vergl. G. Ciamician, Monatshefte für Chemie (1880), I, 636 bis 638. — K. Wesendonck, Ann. der Phys. und Chem. (1882), 253, S. 436 ff. — A. Wüllner, Pogg. Ann. (1871), 144, 500 ff.

Rückstandes unter dem Mikroskop wiederholt geprüft. In den Farben der beiden »Lackmuskäden« war aber niemals ein Unterschied zu bemerken.

Der leichteren Übersicht halber stellte ich die Ergebnisse meiner Beobachtungen im folgenden tabellarisch zusammen.

5. Zusammenfassung.

Die Resultate der im Vorstehenden beschriebenen Untersuchung sind demnach:

1. Wird kohlenstoff- und stickstoffhaltiges Eisen in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure gelöst, während der Wasserstoffentwicklung, oder auch später mit Alkali oder Ammoniak übersättigt, so tritt deutlich der Geruch nach Isonitril auf.

2. Chemisch reines Eisen zeigt die Reaction nicht. Kohlenstoff- oder Stickstoffgehalt des Eisens allein genügt nicht zum Standekommen dieser Reaction. Es müssen nothwendig beide in derselben Eisenprobe vorhanden sein, da z. B. eine Mischung von kohlenstofffreiem stickstoffhaltigen und stickstofffreiem kohlenstoffhaltigen Eisenpulver den Carbylamin-geruch nicht gibt. Möglicher Weise sind die beiden Elemente in Form eines Radicales im Eisen zu denken, weil die fragliche Reaction ganz deutlich auftritt, sobald obiges Gemisch anhaltend stark geglüht wird.

3. Die Intensität der Reaction hängt vom Stickstoffgehalt ab, das Vorhandensein von Kohlenstoff vorausgesetzt.

4. Der bei der Reaction mit dem Eisen auftretende intensive Geruch rührt von einer leicht flüchtigen Verbindung her, die von Wasser nicht, wohl aber von verdünnten Mineralsäuren zurückgehalten wird, was durch die Reaction mit der »Lackmus-seide« festgestellt werden konnte.

5. Die flüchtige Verbindung ist mit größter Wahrscheinlichkeit das Äthylcarbylamin. Um dieses zu identificieren wurden die Dämpfe in verdünnter Mineralsäure zerlegt, und darauf einerseits das Vorhandensein von Äthylamin durch die charakteristische Krystallform seines Platinchloriddoppelsalzes, anderseits das der Ameisensäure durch die näher beschriebene

Tabelle.

Nummer	Eisensorte	Kohlenstoff chem. gebund.	Graphit	Silicium	Mangan	Phosphor	Lassaigne'sche N.-Probe in CO ₂ -Atmosphäre	Isonitritgeruch beim Fällen der salzsauren Lösungen mit NH ₃ und KOH	Kristalle von (C ₂ H ₅ NH ₂ HCl) ₂ PtCl ₄ und »Lackmus«-seidenreaction«	Anmerkung
1	Bessemerroheisen	0.58	3.30	2.90	1.80	0.093	stark	deutlich	wahrnehmbar	—
2	Puddelroheisen	0.78	2.90	1.50	2.70	0.294	stark	deutlich	wahrnehmbar	—
3	Thomasroheisen	3.20	Spur	0.95	2.45	3.23	schwach	schwach	wahrnehmbar	—
4	Blumendraht	—	—	—	—	—	deutlich	deutlich	—	—
5	Schmiedeeisendrehspäne	—	—	—	—	—	stark	sehr deutlich	wahrnehmbar	Nachweis des Carbylamins als CO mit Palladiumchlorür und spektroskopisch.
6	Eisenpulver	—	—	—	—	—	deutlich	deutlich	wahrnehmbar	Käufliches Ferrum limatum.
7	Harter Stahl	0.60	—	0.094	1.15	0.016	deutlich	deutlich	wahrnehmbar	Basisches Martinmaterial.
8	Zerreißprobe von Blech	0.22	—	—	0.80	0.042	deutlich	deutlich	wahrnehmbar	Stahl, basisches Martinmaterial.

9	Stärkeres Blech	0·13	—	—	—	0·60	0·070	deutlich	deutlich	wahrnehmbar	Stahl, basisches Martinmaterial.
10	Bandagenstahl	0·34	—	0·094	1·15	0·24	0·024	deutlich	deutlich	wahrnehmbar	Basisches Martinmaterial.
11	Winkelisen	0·05	—	—	—	0·60	0·070	deutlich	deutlich	wahrnehmbar	Stahl, Thomasmaterial.
12	Reines Eisen	—	—	—	—	—	—	versagt	keiner	nicht zu sehen	Fe ₂ O ₃ mit elektrolytischem H reducirt.
13	N-hältiges C-freies Eisen	—	—	—	—	—	—	stark	keiner	—	Reines Fe im NO-Strom geglüht. Oxydhältig.
14	Gekohltes N-freies Eisen	—	—	—	—	—	—	versagt	keiner	nicht zu sehen	Fe ₂ O ₃ im CO-Strom reducirt.
15	Gekohltes N-freies + N-hältiges, C-freies Eisen	—	—	—	—	—	—	stark	keiner	—	Mischung zu gleichen Theilen.
16	Dieselbe Mischung wie in Nr. 15	—	—	—	—	—	—	stark	sehr deutlich	—	Am Gebläse im Vacuum anhaltend geglüht.
17	Gekohltes N-hältiges Eisen	—	—	—	—	—	—	stark	sehr deutlich	wahrnehmbar	Nr. 14 im NH ₃ -Strom geglüht.
18	C-N-hältiges Eisen	—	—	—	—	—	—	stark	sehr deutlich	—	Nr. 12 im CN-Strom geglüht.
19	C-N-hältiges Eisen	—	—	—	—	—	—	stark	sehr deutlich	—	Fe ₂ O ₃ im HCN-Strom geglüht.
20	C-N-hältiges Eisen	—	—	—	—	—	—	stark	sehr deutlich	—	Nr. 12 zuerst im CO ₂ , dann im N-Strom geglüht.
21	C-N-hältiges Eisen	—	—	—	—	—	—	ziemlich deutlich	ziemlich deutlich	—	Nr. 12 zuerst im N ₂ , dann im CO-Strom geglüht.

Der C-Gehalt wurde mit Kupferammoniumchlorid festgestellt

Nummer	Eisensorte	Kohlenstoff chem. gebund.	Graphit	Silicium	Mangan	Phosphor	Lassaigne'sche N-Probe in CO ₂ -Atmosphäre	Isonitrilgeruch beim Fällen der salzsauren Lösungen mit NH ₃ oder KOH	Krystalle von (C ₂ H ₃ NH ₃ HCl) ₂ PtCl ₄ und »Lackmusseidenreaction«	Anmerkung
22	Mn-reiches Eisen	—	—	—	32.01	—	versagt	keiner	—	Durch Elektrolyse der Mischung von MnCl ₂ und FeCl ₂ -Lösungen mit Hg als Kathode, als Mn-Fe-Amalgam erhalten.
23	C-N-hältiges Mn-reiches Eisen	—	—	—	—	—	deutlich	deutlich	—	Nr. 22 zuerst im CO ₂ , dann im N-Strom geglüht.
24	C-N-hältiges Mn-reiches Eisen	—	—	—	—	—	deutlich	deutlich	—	Nr. 22 zuerst im N, dann CO-Strom geglüht.
25	C-N-hältiges Mn-reiches Eisen	—	—	—	—	—	stark	keiner	—	Nr. 14 mit Mn ₃ N ₂ innig gemischt und vor dem Gebläse im Vacuum geglüht.

Überführung in Kohlenoxyd, das bekanntlich verdünnte Palladiumchlorürlösung unter Ausscheidung von metallischem Palladium zerlegt, mikrochemisch nachgewiesen. Bei Anwesenheit von 0·00001 g Kohlenoxyd war die Schwärzung von Palladiumchlorür noch deutlich zu bemerken. Außerdem wurde das Spectrum, mit dem des Kohlenoxyds aus Natriumformiat verglichen, und große Ähnlichkeit zwischen beiden gefunden. Aus früher erörterten Gründen ist aber dieser Nachweis des Kohlenoxyds respective der Ameisensäure und des Carbylamins nicht ganz einwandfrei.