

wendung atmosphärischer Luft zur Erzeugung des Kohlenoxydes im Hochofen kann wegen der Anwesenheit des Stickstoffes die Summe der Partialdrucke von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd nicht über ein Drittel Atmosphäre, 250 mm, hinausgehen. Die Reduction des Eisenoxyduls erfolgt daher bei allen Temperaturen, bei denen der Gleichgewichtsdruck grösser als 250 mm ist, also bei allen Temperaturen, welche über 695° liegen.

Es kommt nun zuweilen vor, dass an den Stellen, an denen vorher Reductionstemperaturen geherrscht haben und metallisches Eisen gebildet ist, die Temperatur sinkt, z. B. durch veränderten Gang der Gebläsemaschinen oder ähnliche Umstände. Dann geht auch der Gleichgewichtsdruck an den betreffenden Stellen herunter, er wird kleiner als die Summe der Partialdrucke von Kohlenmonoxyd und Dioxyd, und es tritt Reoxydation des Eisens und Abscheidung von Kohlenstoff ein.

In Gegenwart von manganhaltigem Eisen liegt die Reducationsgrenze noch höher als bei 695°.

Ueber die weiteren Schlüsse, welche man aus den mitgetheilten Versuchen ziehen kann, soll an anderer Stelle berichtet werden. Es sei hier noch darauf aufmerksam gemacht, dass auch von Baur und Glaessner¹⁾ auf die Existenz einer Reducationsgrenze hingewiesen worden ist. Ihre Resultate sind auf anderem Wege gewonnen, stimmen aber mit dem unseren befriedigend überein.

372. Rudolf Schenck und W. Heller:

Ueber die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Kohlenstoffmodificationen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 25. April 1905; mitgeth. i. d. Sitz. v. Hrn. A. Stähler.)

Ueber die gegenwärtigen Beziehungen der verschiedenen Kohlenstoffmodificationen weiss man bisher sehr wenig. Es ist nur bekannt, dass bei hohen Temperaturen sowohl der amorphe Kohlenstoff als auch der Diamant in Graphit übergehen. Man hat also wohl den Graphit als die stabilste der Kohlenstoffformen aufzufassen.

Quantitative Messungen über die gegenseitigen Beziehungen hat man bis jetzt nicht anzustellen vermocht, da es nicht geling, den Kohlen-

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 43, 354 [1903].

stoff in den gasförmigen Zustand überzuführen, und da es kein Lösungsmittel giebt, welches ihn bei gut zugänglichen Temperaturen so aufnimmt, dass man Beobachtungen anstellen kann. Mit geschmolzenem Eisen oder Silber Löslichkeitsbestimmungen anzuführen, dürfte kaum angängig sein.

Es ist uns nun möglich gewesen, mit Hülfe chemischer Gleichgewichte die Frage nach der gegenseitigen Beziehung der verschiedenen Kohlenstoffformen zu beantworten. Es ist sicher, dass die verschiedenen Modificationen verschiedene freie Energie besitzen. Daraus folgt auch, dass die Constanten des Gleichgewichts zwischen Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd und den verschiedenen Formen des festen Kohlenstoffes bei gleicher Temperatur verschiedenen Werth besitzen müssen. Er wird am grössten sein für die labilste, am kleinsten für die stabilste Modification.

Es ist nun leicht, das Verhältniss der Constanten zu bestimmen. Man hat nur nöthig die Drucke des totalen Gleichgewichtes zwischen Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Eisen, Eisenoxydul und den verschiedenen festen Kohlenstoffformen zu ermitteln. Wenn wir wieder wie in der voranstehenden Abhandlung den Gesamtdruck der beiden Gase mit P , die Gleichgewichtskonstante des Kohlenstoffgleichgewichtes (C, CO, CO_2) mit ζ , die des Gleichgewichtes Fe, FeO, CO, CO_2 mit η bezeichnen, so ist

$$P = \zeta \cdot \frac{1 + \eta}{\eta^2}.$$

Da η durch die Variation der Kohlenstoffformen nicht berührt wird, so ergibt sich aus der Gleichung direct der Satz:

Die Werthe von ζ für die verschiedenen Kohlenstoffformen sind den Drucken des totalen Gleichgewichtes direct proportional (bei constanter Temperatur).

Will man die absoluten Werthe von ζ haben, so braucht man mit der Druckmessung nur eine leicht auszuführende gasanalytische Bestimmung des Verhältnisses von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd in dem Gleichgewichtsgemisch zu combiniren.

Für unsere Zwecke genügte es aber vollkommen, die Gleichgewichtsdrucke, die Reductionsdrucke, welche die verschiedenen Modificationen beim Erhitzen mit Eisenoxydul liefern, zu kennen. Sie wurden mit Hülfe des in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Apparates innerhalb des Temperaturintervalles 400–800° bestimmt.

Zur Verwendung kamen Ceylongraphit, der durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat und oftmaliges Auskochen mit Säuren und Wasser gereinigt war, ferner gut ausgekochte Zuckerkohle als Beispiel für amorphen Kohlenstoff und des weiteren Diamantpulver,

welches durch Pulvern kleiner, reiner Diamantsplitter im Diamantmörser erhalten worden war.

Das Eisenoxydul wurde durch Erhitzen von sorgfältigst getrocknetem Ferroxalat auf eine Temperatur von 300° im Vacuum erhalten. Da bei diesen Temperaturen eine Einwirkung des Kohlenstoffs auf Ferroxalat und Eisenoxydul nicht stattfindet, so haben wir das Quarzrohr mit der Mischung von Oxalat und Kohlenstoffpulver beschickt und bei angeschlossenem Manometer im elektrischen Ofen auf 300° erhitzt. Der Apparat stand in steter Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe, und die Erhitzung wurde bis zur vollständigen Zersetzung des Oxalates, bis zum Aufhören jeder Gasentwicklung, die ja mit Hülfe des Manometers sehr leicht zu constatiren war, fortgesetzt. Erst dann wurde die Temperatur soweit gesteigert, dass Reduction des Oxyduls durch den anwesenden Kohlenstoff eintrat, und erst nach einer vollständigen Entfernung aller noch vorhandenen Gasreste mit Hülfe der Quecksilberluftpumpe wurde mit der Beobachtung der Reduktionsdrucke begonnen.

Wir mussten dieses Verfahren einschlagen, weil das aus Oxalat gewonnene Oxydul wegen seiner grossen Oxydirbarkeit nicht mit der atmosphärischen Luft in Berührung gebracht werden durfte.

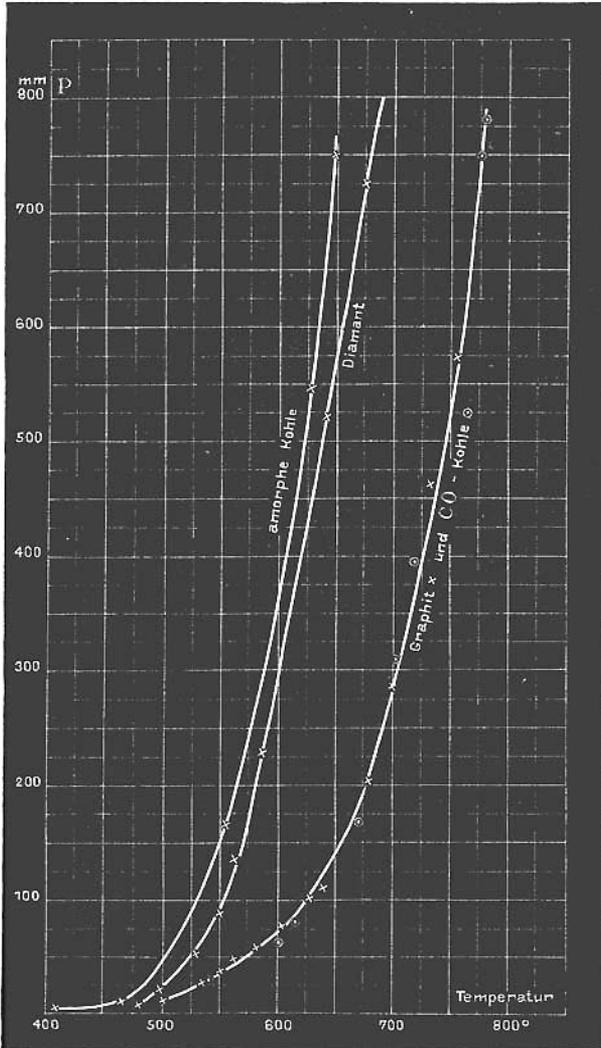
Die Reduktionsdrucke wurden ganz in derselben Weise gemessen, wie es in der vorangehenden Abhandlung (Methode II) beschrieben ist.

Die Resultate unserer Messungen finden sich in der folgenden Tabelle, sie sind ausserdem in der Figur auf S. 2142 graphisch dargestellt:

Zuckerkohle (amorph)		Diamant		Graphit		CO-Kohle	
Temp.	Druck mm	Temp.	Druck mm	Temp.	Druck mm	Temp.	Druck mm
408°	5.6	—	—	—	—	—	—
465°	10.4	480°	8.2	—	—	468°	10.3
—	—	500°	22.0	500°	12.3	—	—
—	—	530°	54.1	536°	27.3	540°	30.0
—	—	550°	88.8	550°	36.8	—	—
560°	161.7	563°	134.7	567°	49.2	—	—
590°	314.5	586°	228.5	582°	59.3	—	—
—	—	—	—	609°	77.5	600°	65.0
627°	546.8	—	—	629°	101.8	620°	81.5
649°	750.1	641°	521.3	640°	111.0	—	—
—	—	675°	725.1	680°	204.4	669°	169.2
—	—	—	—	700°	287.3	703°	308.0
—	—	—	—	732°	462.5	719°	395.8
—	—	—	—	755°	574.2	728°	438.4
—	—	—	—	—	—	778°	750.0
—	—	—	—	—	—	780°	780.0

Zum Vergleich haben wir auch die Werthe, welche mit der durch Zersetzung von Kohlenoxyd gewonnenen Form erhalten worden sind, in die Tabelle aufgenommen.

Die graphische Darstellung zeigt uns, dass die Temperatur-Druckcurven recht erheblich von einander abweichen. Die amorphe Zucker-



kohle ergibt die höchsten Druckwerthe, sie ist die labilste. Die stabilste Form ist, wie zu erwarten war, der Graphit mit den niedrigsten Druckwerthen.

Wenn wir die durch Spaltung von Kohlenoxyd erhaltene Kohle mit dem Graphit vergleichen, so bemerken wir, dass die Druckwerthe beider in denselben Curvenzug fallen. Daraus müssen wir schliessen, dass die Kohlenoxydkohle nichts anderes ist als sehr fein vertheilter Graphit.

Das grösste Interesse bietet naturgemäss die Frage nach der Stellung des Diamanten in der Reihe der Modificationen.

Seine Druckcurve liegt zwischen denen für amorphe Kohle und Graphit, ziemlich nahe an der für amorphe Kohle. Daraus geht in Uebereinstimmung mit früheren Beobachtungen hervor, dass eine Umwandlung stets so erfolgen muss, dass Graphit entsteht. Der Diamant ist eine metastabile Form des Kohlenstoffs.

Innerhalb unseres Temperaturintervalls tritt nirgends ein Schneiden der Curven ein, die gegenseitigen Beziehungen bleiben also innerhalb des Beobachtungsgebietes immer dieselben. Ob diese Verhältnisse auch bei höheren Temperaturen dieselben bleiben, oder ob der Diamant einmal die stabile Form wird, lässt sich auf Grund unserer Messungen nicht entscheiden, und eine Extrapolation auf die beiden höheren Temperaturen ist nicht zulässig.

Amorphe Kohle und Diamant sind energischere Reductionsmittel als graphitische Kohle. Daraus lassen sich wieder Schlüsse ziehen, welche für die Praxis von Bedeutung sind. Es lässt sich z. B. ableiten, dass in einem mit Holzkohlen betriebenen Hochofen in gleichen Temperaturzonen die Gase eine andere Zusammensetzung besitzen werden als in einem mit Coaks, welches dem Graphit näher steht, beschickten. Es wird das Holzkohlengas an Kohlenoxyd reicher sein als das Coaksgas.

373. A. Hantzsch: Ueber Oxonium- und Ammonium-Salze.

(Eingegangen am 22. Mai 1905.)

Seit Entdeckung der Säure-Additionsproducte des Dimethylpyrons und deren Auffassung als Oxoniumsalze sind die verschiedenartigsten Additionsproducte, namentlich auch von stickstoffhaltigen Verbindungen, als Salze des sogenannten vierwerthigen Sauerstoffs aufgefasst worden. Das Gebiet der Oxoniumsalze ist auf Kosten der Ammoniumsalze so weit ausgedehnt worden, dass bekanntlich sogar die bis dahin allgemein üblichen chinoide n Ammoniumsalz Formeln von Farbstoffen der Oxazin- und Thiazin-Reihe in Oxonium- und Thionium-