

Unsere moderne Atom-Physik hat überall auf den Errungenschaften der Chemie aufgebaut. Daß auch die Chemiker sich für die neuesten Errungenschaften der Physik interessieren, davon legt Ihre freundliche Einladung zu diesem Vortrage beredtes Zeugnis ab.

Einige Literatur-Angaben.

E. Fermi, Ztschr. Physik **36**, 902 [1926]. — G. P. Thomson, Proceed. Roy. Soc. **117**, 600 [1928]. — C. Davison und L. H. Germer, Nature **119**, 538 [1927]; Physical Rev. **30**, 705 [1927]. — W. Pauli jr., Ztschr. Physik **41**, 81 [1927]. — A. Einstein, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. XXII, 261 [1924]; I, 3, III, 18 [1925]. — A. Sommerfeld, Naturwiss. **15**, 825 [1927]; Ztschr. Physik **47**, 1 [1928], **47**, 43 [1928]. — R. A. Millikan und C. Eyring, Physical Rev. **27**, 51 [1926]. — R. A. Millikan und Lauritsen, Proceed. National Acad. Science **14**, 45 [1928]. — W. V. Houston, Ztschr. Physik **47**, 33 [1928]. — R. H. Fowler, Proceed. Roy. Soc. **117**, 549 [1928]. — R. H. Fowler und L. Nordheim, Proceed. Roy. Soc. **119**, 173 [1928]. — W. V. Houston, Ztschr. Physik **48**, 449 [1928]. — P. Debye, Verhandl. Dtsch. physikal. Ges. **15**, 678 [1913]; Ann. Phys. **43**, 49 [1914]. — J. Frenkel, Ztschr. Physik **47**, 819 [1928]. — K. Eckart, Ztschr. Physik. **47**, 38 [1928]. — M. Corbino, Philos. Magazine [7], **4**, 436 [1927]. — K. F. Herzfeld, Physical Rev. **29**, 701 [1927].

180. Ulrich Hofmann: Die Kohlenstoff-Abscheidung aus Kohlenoxyd und Benzin an Eisen.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 25. April 1928.)

Bei der letztthin veröffentlichten Untersuchung über Glanzkohlenstoff¹⁾ konnte in vergleichsweiser Untersuchung von Glanzkohlenstoff, Retorten-Graphit und Graphit nachgewiesen werden, daß in diesen drei Modifikationen reiner, krystalliner, graphitischer Kohlenstoff vorliegt, und daß die sehr verschiedenen Eigenschaften, wie Aussehen, Härte, chemische Beständigkeit, lediglich bedingt sind durch die Lagerung der Einzelkrystallite und ihre mit steigender Darstellungs-Temperatur regelmäßig zunehmende Größe. Diese „Reihe des schwarzen krystallinen Kohlenstoffs“ ist seitdem von Else Koch-Holm²⁾ mit allen Zwischengliedern von 1200—2700⁰ Darstellungs-Temperatur vollständig dargestellt worden, und die Untersuchung über die Veränderung ihrer Eigenschaften mit der Temperatur ergab eine volle Bestätigung meiner seinerzeit geäußerten Annahme. Die Darstellungs-Methode — thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen — erlaubt es nicht, unter die Darstellungs-Temperatur von Glanzkohlenstoff — 700⁰ — zu kommen, so daß es auf diesem Wege nicht möglich war, Kohlenstoffe mit noch kleineren Krystalliten herzustellen und so die Reihe weiter zu verfolgen

¹⁾ K. A. Hofmann und U. Hofmann, B. **59**, 2433 [1926].

²⁾ Mitt. Siemens-Konzern **6**, 188 [1927].

bis in das besonders interessante Gebiet, in dem aktivierbarer „amorpher“ Kohlenstoff entstehen könnte.

Eine Möglichkeit, Kohlenstoff bei Temperaturen unter 700° in übersichtlicher Reaktion abzuscheiden, besteht aber, wenn man Kohlenoxyd über Katalysatoren, wie Eisen, leitet. Das Kohlenoxyd zerfällt nach der Reaktion $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ von 400° aufwärts. Diese Reaktion und das ihr zugrunde liegende „Generatorgas-Gleichgewicht“ ist wegen seiner außerordentlichen Bedeutung für die Metallurgie schon oft und in den letzten Jahren besonders eingehend von R. Schenk³⁾ untersucht worden. Durch Untersuchung der am Katalysator-Eisen entstehenden festen Reaktionsprodukte, des sog. Bodenkörpers, mit Röntgen-Strahlen hoffte ich, weiter zur Aufklärung der Reaktion beitragen zu können. Auch der als Endprodukt entstehende Kohlenstoff ist öfters untersucht worden. Die erste Beschreibung stammt von V. Kohlschütter⁴⁾; O. Ruff⁵⁾ bestimmte gelegentlich seiner Arbeiten über aktive Kohle sein Adsorptionsvermögen, und erst in letzter Zeit, gleichzeitig mit der hier vorliegenden Arbeit, hat ihn Franz Fischer⁶⁾ besonders auf seine technische Verwertbarkeit untersucht. Mir lag in erster Linie daran, die Eigenschaften dieses Kohlenstoffs in Abhängigkeit von der Darstellungs-Temperatur zu verfolgen. Die röntgenographische Untersuchung erwies sich hier wieder als ein ausgezeichnetes Mittel, um auch kleinste Substanzmengen zu charakterisieren und in Gemischen einwandfrei zu bestimmen, wo die üblichen analytischen Methoden versagen.

Es ergab sich zunächst, daß Kohlenoxyd an fein verteiltem Eisen nur von 400° bis etwa 700° reichlich Kohlenstoff abscheidet. Unterhalb 400° ist die Reaktionsfähigkeit zu gering, und oberhalb 700° liegt das Gleichgewicht zu ungünstig auf seiten des Kohlenoxyds, so daß die Kohlenstoff-Abscheidung rasch auf Null absinkt. Um bei der Untersuchung der festen Reaktionsprodukte, besonders des entstehenden Kohlenstoffs, ein möglichst großes Temperatur-Gebiet überschauen zu können, wurde weiter bei $700-900^{\circ}$ Kohlenstoff aus Benzin an Eisen abgeschieden.

Die Art und Form des Katalysators, ob z. B. das Eisen als Eisen reduziert, Eisen gepulvert oder als Elektrolyt-Eisen vorliegt, hat auf die Eigenschaften des entstehenden Kohlenstoffs keinen Einfluß. Die Reaktion beginnt an einer bevorzugten Stelle, wahrscheinlich da, wo das Eisen besonders fein verteilt vorliegt. Der Katalysator wird von dort aus im Lauf der Reaktion immer feiner aufgeteilt; damit steigt die Geschwindigkeit der Abscheidung bis zu einem Maximum an und fällt dann ab, bis schließlich der Katalysator unwirksam wird. Er hat sich dann im abgeschiedenen Kohlenstoff so fein zerteilt, gleichsam aufgelöst, daß er unsichtbar geworden ist.

Dieser als Endprodukt erhaltene Kohlenstoff enthält gegen 4–5% Eisen, das sich sehr schwer, nur durch wiederholtes Kochen mit 10-proz. Salpetersäure vollständig aus dem Kohlenstoff entfernen läßt. Der hier-nach hinterbleibende, reine, schwarze Kohlenstoff ist nach dem

³⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **164**, 155 [1927].

⁴⁾ Helv. chim. Acta **4**, 45 [1921]; s. a. V. Falke, Ztschr. Elektrochem. **32**, 194 [1926].

⁵⁾ Kolloid-Ztschr. **38**, 59 [1926]; Ztschr. anorgan. Chem. **148**, 313 [1925].

⁶⁾ Brennstoff-Chemie **8**, 388 [1927], **9**, 24 [1928]; s. a. v. Wangenheim, Brennstoff-Chemie **8**, 385 [1927].

Röntgen-Bild ausgesprochen krystallin (s. Tafel S. 1186/87). Und zwar nimmt die Größe der Krystallite parallel mit der Abscheidungs-Temperatur von $400-900^{\circ}$ zu ohne Unterschied, ob Kohlenoxyd oder Benzin als Ausgangsgas dienten. Auch das chemische Verhalten, das spezifische Gewicht und alle untersuchten Eigenschaften zeigen keinen Sprung beim Übergang von Kohlenoxyd zu Benzin. Nach Schärfe und Zahl der im Röntgen-Bild auftretenden Interferenzen besteht der bei 400° erhaltene Kohlenstoff bereits aus größeren Krystalliten als Retorten-Graphit, und der bei 900° erhaltene kommt hierin dem natürlichen Graphit schon sehr nahe, übertrifft also bei weitem den bei sonst gleichen Versuchsbedingungen in rein thermischer Zersetzung erhaltenen Glanzkohlenstoff. Die Größe seiner Krystallite beträgt etwa 10^{-4} cm. Die Kohlenstoffe entsprechen demnach etwa den von Else Koch-Holm bei $1200-2400^{\circ}$ dargestellten Gliedern der Reihe des schwarzen krystallinen Kohlenstoffs.

Die einzelnen Krystallite werden aber bei der Abscheidung nicht wie bei Glanzkohlenstoff oder Retorten-Graphit dicht zusammengefügt zu lückenlosen Platten, sondern nur locker aneinandergereiht, so daß der Kohlenstoff zumal bei tieferen Abscheidungs-Temperaturen ein lockereres, leichtes, tief-schwarzes Pulver darstellt, das äußerlich Ruß sehr ähnlich sieht. Dies ist wohl eine Folge der auflockernden Wirkung des Eisens als im entstehenden Kohlenstoff verteilten Fremdkörpers, ähnlich der Wirkung von Chlorzink oder Salmiak bei der Darstellung hochporöser Kohlen aus sich zersetzenden organischen Verbindungen. Erst von 700° an wird der Kohlenstoff dichter und körniger, und bei 900° werden diese Körner schon merklich hart, ein Zeichen dafür, daß hier in den Körnern die Krystallite regellos durcheinanderliegen und dem mechanischen Angriff nicht die bevorzugte Spaltungsrichtung der Sechseck-Ebene bieten können.

Parallel mit der Darstellungs-Temperatur steigt das spezifische Gewicht des gepreßten Kohlenstoffs von 2.00—2.17.

Parallel mit der Darstellungs-Temperatur steigt auch die Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel. Berücksichtigt man, eine wie große Oberfläche der lockere, fein verteilte Kohlenstoff dem chemischen Angriff bietet, so ist der Absolutwert der chemischen Widerstandsfähigkeit sehr hoch. Er liegt bei 400° Darstellungs-Temperatur noch in der Größenordnung von Glanzkohlenstoff und erreicht bei 900° fast die Widerstandsfähigkeit von Graphit.

Alle Arten geben Graphitsäure, was, wie bei Besprechung der Versuchs-Ergebnisse gezeigt werden soll, als ein Kennzeichen für Widerstandsfähigkeit und lockere Packung der Krystallite zu werten ist.

Der bei 400° dargestellte Kohlenstoff hat nach Aktivierung mit Kohlendioxyd das beträchtliche Adsorptionsvermögen von 8—10% (gegen 1-proz. Phenol-Lösung nach O. Ruff⁷⁾ gemessen). Das Adsorptionsvermögen sinkt mit steigender Darstellungs-Temperatur bis auf 0.5% bei 900° ab. Hier liegt also die interessante Möglichkeit vor, bei einer in jeder Beziehung kontinuierlichen Reihe von Kohlenstoffen die Entwicklung des Adsorptionsvermögens von praktisch inaktivem Kohlenstoff bis zu beträchtlicher Aktivität

⁷⁾ Ztschr. angew. Chem. 1925, 1165.

zu verfolgen; zudem ließen sich keine Anzeichen dafür finden, daß diesen Kohlenstoffen amorpher Kohlenstoff beigemengt ist. Ich werde in nächster Zeit hierauf ausführlich eingehen.

Das auffallende Ergebnis, daß bei so niedriger Temperatur krystalliner Kohlenstoff entsteht von so beträchtlicher Krystallitgröße, daß weiterhin dessen Eigenschaften von der Art der verwendeten Ausgangsverbindung weitgehend unabhängig sind, und schließlich, daß es gelingt, im selben Reaktionsgefäß aus Benzin bei 900° an der Porzellanwand den aus sehr kleinen Krystalliten bestehenden Glanzkohlenstoff, am Eisen viel größer krystallinen Kohlenstoff darzustellen, macht es unwahrscheinlich, daß sich der Kohlenstoff hier direkt aus dem Gas abscheidet und das Eisen die Reaktion nur beschleunigt. Verständlich wird dieses Ergebnis, wenn man annimmt, daß das Kohlenoxyd bzw. Benzin am Eisen zerfällt unter Bildung eines Carbides, und daß erst aus dem Zerfall des Carbides der Kohlenstoff frei wird⁸⁾. Diese Vermutung hat schon S. Hilpert⁹⁾ ausgesprochen und als Carbid den Zementit, Fe_3C , angenommen. Durch Messungen des Kohlenoxyd-Gleichgewichtes über Eisen und Kohle und über Zementit hat R. Schenk¹⁰⁾ diese Zwischenreaktion sichergestellt und sich für Zementit als Bodenkörper entschieden.

Es gelang mir nun, den Zementit als Bodenkörper durch Röntgenstrahlen nachzuweisen. Fein verteiltes Eisen an dem bei 400° gerade die Kohlenstoff-Abscheidung aus Kohlenoxyd begann, zeigte einwandfrei die Linien des Zementit-Krystallgitters.

Die röntgen-optische Untersuchung der Endprodukte der Kohlenstoff-Abscheidung, des ungereinigten Kohlenstoffs mit unwirksamem Eisengehalt, sowie der Zwischenprodukte, des Kohlenstoffs mit gleichfalls unsichtbarem, aber noch wirksamem Eisengehalt, ergab neben Graphit-Linien:

bei Kohlenoxyd als Ausgangsgas:

bei 400° Linien einer unbekanntten Verbindung,

bei 520° und 580° nur Graphit-Linien,

bei 700° Eisen-Linien,

bei Benzin als Ausgangsgas:

bei 700° Linien der unbekanntten Verbindung,

bei 900° Eisen-Linien.

Zementit-Linien konnten nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Dieser unbekanntten Verbindung entsprechen sechs völlig scharfe Linien, die weder dem Graphit, noch dem Eisen, noch dem Zementit angehören. Sie verschwanden beim Reinigen des Kohlenstoffs mit verd. Salpetersäure. Der Sauerstoff-Gehalt der Kohlenstoffe war, wenn überhaupt vorhanden, so minimal, daß er sicher nur von adsorbiertem Kohlenoxyd stammte. Es kommen also für den Aufbau dieser Verbindung nur Eisen und Kohlenstoff in Betracht.

Ich halte es für die wahrscheinlichste Deutung, daß hier ein kohlenstoffreiches, noch unbekanntes Carbid vorliegt. Ich nenne es darum vorläufig, bis die Isolierung möglich wird, X-Carbid.

Auf Grund meiner Untersuchungs-Ergebnisse möchte ich folgenden Gang der Reaktion der Kohlenstoff-Abscheidung aus Kohlenoxyd

⁸⁾ Kohlenstoff, der aus einem Carbid-Zerfall entsteht, ist ja bekanntlich immer besonders krystallin, besonders „graphitisch“.

⁹⁾ B. 48, 1281 [1915].

¹⁰⁾ s. loc. cit.

und Benzin an Eisen für wahrscheinlich halten: Das Kohlenoxyd bildet mit dem Eisen bei 400° nach der Reaktion $2\text{CO} + 3\text{Fe} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$ Zementit und Kohlendioxyd, wie R. Schenk angibt. Das Fe_3C bildet mit weiterem CO, sozusagen bei Sättigung mit Kohlenstoff, das kohlenstoffreichere X-Carbid, und dieses scheidet in seinem Zerfall den Kohlenstoff aus. Es ist auch möglich, daß der Zementit in Eisen und das X-Carbid zerfällt, und das Eisen dann erneut mit Kohlenoxyd Zementit bildet. Dies würde bedeuten, daß das X-Carbid nicht als Bodenkörper auf die Einstellung des CO/CO_2 -Gleichgewichts einwirkt. Die dritte Möglichkeit, daß Zementit und X-Carbid in Wettbewerb nebeneinander sich aus dem Eisen und Kohlenoxyd bilden und in Eisen und Kohlenstoff zerfallen, halte ich für unwahrscheinlich, da der entstehende Kohlenstoff stets einen durchaus homogenen Eindruck macht und darum wohl nicht aus zwei verschiedenen Prozessen stammt. Auf jeden Fall zerfällt der Zementit schneller als das X-Carbid, so daß dieses der im Endprodukt allein nachweisbare Zwischenkörper ist.

Bei $520-580^{\circ}$ ist aber die Zerfalls-Geschwindigkeit des X-Carbides schon so groß, daß seine Konzentration nach der Abkühlung für den Nachweis mit Röntgen-Strahlen nicht mehr genügt. Andererseits ist das hierbei entstehende, zunächst fein verteilte Eisen noch zu reaktions-träge, um sich zu größeren Krystalliten zusammenzuschließen, so daß weder X-Carbid noch Eisen-Linien im Röntgen-Bild erscheinen. Erst bei 700° krystallisiert das Eisen wieder so schnell zusammen, daß die Eisenlinien auftreten.

Analog ist der Vorgang bei Benzin bei 700° und 800° . Doch zerfällt hier das X-Carbid — vielleicht infolge der Gegenwart einer Kohlenwasserstoff-Wasserstoff-Atmosphäre¹¹⁾ — langsamer, so daß es bei 700° im Endbild noch sichtbar ist. Bei 900° ist das X-Carbid dann bereits wieder während des Abkühlens weitgehend zerfallen, und es hat sich, der hohen Temperatur entsprechend, ausgeprägt krystallines Eisen gebildet.

Der X-Carbid-Zerfall als die langsamste Reaktion bestimmt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Wo es, wie bei der Kohlenoxyd-Abscheidung bei 400° oder bei der Benzin-Zersetzung bei 700° , selbst sehr langsam zerfällt, ist dementsprechend auch die Abscheidungs-Geschwindigkeit des Kohlenstoffs auffallend gering.

Der Kohlenstoff wird aus dem zerfallenden X-Carbid langsam frei, er krystallisiert gleichsam aus einer festen Lösung. Die Reaktion verläuft also immer nahe am Gleichgewicht, die Übersättigung an zunächst freiwerdendem atomaren Kohlenstoff bleibt gering. Der geringen Übersättigung im Moment des Zerfalls entspricht die hochkrystalline Entwicklung des entstehenden Kohlenstoffs nach der Beziehung von M. Volmer¹²⁾. Um diesen Vorgang anschaulicher zu machen, können wir uns vorstellen, daß die Abscheidung über den Gaszustand verlief, d. h., daß das Carbid beim Zerfall den Kohlenstoff als atomaren Kohlenstoff-Dampf abgibt, und daß dann aus dem Kohlenstoff-Dampf der feste Kohlenstoff krystallisiert. Nach dieser Vorstellung entspricht dem X-Carbid in der Reaktion $\text{X-Carbid} \rightarrow \text{Fe} + \text{C}$ nur ein geringer C-Dampfdruck. Er ist jedenfalls wesentlich geringer, als der C-Dampf-

¹¹⁾ Auf eine ähnlich langsamere Zerfalls-Geschwindigkeit eines Nickelcarbids in Kohlenwasserstoff-Atmosphäre als in Kohlenoxyd-Atmosphäre schließen G. Meyer und F. E. C. Scheffer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 751 [1927], C. **1928**, I 879, aus Messungen des CO - bzw. CH_4 -Gleichgewichtes über Nickel.

¹²⁾ Ztschr. physikal. Chem. **119**, 277 [1926]; s. auch B. **59**, 2444 [1926].

druck des CO bei den Versuchs-Temperaturen in der Reaktion $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ oder des Benzins in der Reaktion $\text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow 6\text{C} + 7\text{H}_2$. Dadurch wird in der Gasphase der C-Dampfdruck immer nur wenig höher als der Druck des C-Dampfes, der mit dem krystallisierten festen Kohlenstoff im Gleichgewicht ist. Die Übersättigung für die der \ln des Quotienten: C-Dampfdruck des X-Carbids/C-Dampfdruck des krystallinen schwarzen Kohlenstoffs maßgebend ist, bleibt also gering, und es entsteht Kohlenstoff mit beträchtlich großen Krystalliten. Dagegen entsteht aus Benzin bei 900° in thermischer Zersetzung, der größeren Übersättigung entsprechend, der Glanzkohlenstoff mit viel kleineren Krystalliten, und aus CO müßte, ließe sich die Reaktion ohne die Zwischenstufe des Eisencarbids durchführen, bei 500° ein noch niederer krystalliner Kohlenstoff entstehen.

Der C-Dampfdruck des X-Carbides wird sicher mit der Abscheidungs-Temperatur wachsen, die Übersättigung = \ln des Quotienten: C-Dampfdruck des X-Carbides/C-Dampfdruck des krystallinen schwarzen Kohlenstoffs nimmt aber trotzdem ab, da der Dampfdruck des Kohlenstoffs, der hohen Sublimationswärme entsprechend, schneller ansteigt. Der abnehmenden Übersättigung entspricht die zunehmende Krystallitgröße. Da der Kohlenstoff aus dem Zerfall des X-Carbides entsteht, sind seine krystalline Struktur und damit auch seine chemischen und physikalischen Eigenschaften unabhängig von dem Ausgangsgas und allein durch die Abscheidungs-Temperatur am Eisen bedingt.

Beschreibung der Versuche.

Abscheidung von Kohlenstoff aus Kohlenoxyd.

Versuchs-Anordnung: Reines Kohlenoxyd, aus Ameisensäure und konz. Schwefelsäure hergestellt, mit Kalilauge, konz. Schwefelsäure und Natronkalk gewaschen und getrocknet, wurde im langsamen Strom (etwa 1 l/Stde.) durch ein wagrecht liegendes Rohr aus glasiertem Porzellan von 30 cm Länge und 3 cm lichter Weite geleitet. Der Kontakt befand sich in der Mitte des Rohres in einem Porzellanschiffchen. Das Porzellanrohr wurde in einem elektrischen Ofen geheizt, die Temperatur wurde mit einem geeichten Stickstoff-Thermometer unter Berücksichtigung der Temperatur-Korrektur und bei Temperaturen über 580° mit einem Pt/Pt-Rh-Thermo-element gemessen und auf $\pm 5^\circ$ konstant gehalten. Die Quecksilberkugel bzw. die Lötstelle befanden sich dicht über der Mitte des Kontaktes.

Nach je etwa 5 Stdn. wurde der Versuch unterbrochen und nach Erkalten im Kohlenoxyd-Strom das Schiffchen mit dem abgeschiedenen Kohlenstoff gewogen. Bei starker Abscheidung wurde der Kohlenstoff, der aus dem Schiffchen ins Rohr herausgefallen war, entfernt. Jeder Versuch wurde so lange fortgesetzt, bis der Kontakt sich erschöpft hatte und keine Abscheidung von Kohlenstoff mehr erfolgte.

Als Kontakt wurden verwendet: Eisen reduziert D.A.B. 5, Kahlbaum, Eisen gepulvert D.A.B. 5, Kahlbaum, beide fein gesiebt, Elektrolyt-Eisen in dünnen Blechen und Kobalt reduziert, Kahlbaum zu je 0.2—0.6 g pro Versuch. Schmiedeeisen- oder Stahl-Blech waren unwirksam.

Die sichtbare Kohlenstoff-Abscheidung begann meist nach 10—15 Stdn. willkürlich an einem Teil des Eisens. Die Abscheidungs-Geschwindigkeit erreichte schnell ein Maximum und fiel dann langsam ab, bis sich schließlich der Kontakt erschöpfte. Vom Eisen, auch wenn es als Blech, wie beim Elektrolyt-Eisen, vorlag, war dann auch unter dem Mikroskop nichts mehr zu sehen, es hatte sich in dem lockeren Kohlenstoff völlig unsichtbar zerteilt.

In dieser wirkungslosen Verdünnung betrug der Eisengehalt des Kohlenstoffs 4–5%.

Die Wirksamkeit der verschiedenen Eisenkontakte auf die Abscheidung von Kohlenstoff war, wenn sie einmal zu reagieren angefangen hatten, ziemlich gleich. Bei Kobalt war die Abscheidungs-Geschwindigkeit etwas geringer.

Sehr verschieden war die Abscheidungs-Geschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen:

| | | |
|----------|--|----------|
| bei 350° | erfolgte bei keinem Kontakt Kohlenstoff-Abscheidung; | |
| | für 0.1 g Kontakt betrug pro Stde. | |
| bei 400° | die höchste Kohlenstoff-Abscheidung | 0.007 g. |
| „ 520° | „ „ „ „ | 0.045 g. |
| „ 580° | „ „ „ „ | 0.1 g. |
| „ 700° | „ „ „ „ | 0.01 g. |

Bei den Versuchen bei 700° wurde die Apparatur vor dem Anheizen mit Stickstoff durchgespült und dann mit Stickstoff gefüllt bis auf 700° erwärmt, ehe Kohlenoxyd eingeleitet wurde. Ebenso wurde nach Abschalten des Heizstromes das Kohlenoxyd mit Stickstoff verdrängt und in Stickstoff erkalten gelassen. So wurde vermieden, daß während der ziemlich langen Anheiz- und Abkühlungs-Periode der bei 700° dargestellte Kohlenstoff durch Kohlenstoff von niedriger Darstellungs-Temperatur verunreinigt wurde.

Der Kohlenstoff wurde als tiefschwarzes, lockeres Pulver erhalten. Bei 700° dargestellt, schien er einen etwas helleren Ton und körnigere Beschaffenheit zu haben. Der Kohlenstoff gab auf Papier schwarzen Strich und ließ sich mit dem Pistill im Achatmörser zu glänzenden Plättchen zusammendrücken. Daß der Kohlenstoff pyrophor war, konnte nicht beobachtet werden. Der bei 400° dargestellte Kohlenstoff nahm zwar an der Luft etwas an Gewicht zu, verlor aber im Vakuum über Phosphorperoxyd wieder entsprechend an Gewicht.

Die Apparatur zur Abscheidung von Kohlenstoff aus Benzin entsprach der in der Veröffentlichung über Glanzkohlenstoff¹³⁾ beschriebenen; nur wurde auf den Boden des als Reaktionsgefäß dienenden Porzellan-Tiegels etwa 0.3 g Eisen reduziert, Kahlbaum als Kontakt gegeben. Es wurde Benzin vom Sdp. 60–70° verwendet. Als Trägergas diente Stickstoff.

Solange der Kontakt noch frisch war, trat die Abscheidung von Glanzkohlenstoff an der Tiegelwand ganz zurück. Dafür wuchs aus dem Kontakt ein körniger, voluminöser Kohlenstoff heraus. Auch hier erschöpfte sich der Kontakt allmählich, bis er sich schließlich völlig unsichtbar zu etwa 4% in der Kohle verteilt hatte und jetzt nur noch die Glanzkohlenstoff-Abscheidung an den Wänden stattfand.

Es wurde auf diesem Wege bei 900° und bei 700° Kohlenstoff dargestellt. Bei 700° ist die Glanzkohlenstoff-Abscheidung aus Benzin ohne Eisen-Kontakt gerade noch merklich; mit Eisen-Kontakt findet eine weit reichlichere Kohlenstoff-Abscheidung statt. Doch war schon bei 650° auch am Kontakt keine Abscheidung mehr zu erreichen, so daß der Kontakt also wohl die Abscheidung beschleunigt, aber sie nicht bei tieferer Temperatur ermöglicht.

Für 0.1 g Kontakt betrug pro Stde.:

| | | |
|----------|-------------------------------------|---------|
| bei 900° | die höchste Kohlenstoff-Abscheidung | 0.1 g. |
| „ 700° | „ „ „ „ | 0.03 g. |

¹³⁾ B. 59, 2433 [1926].

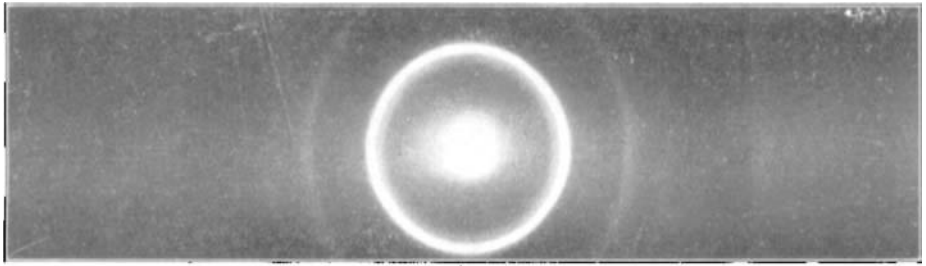


Fig. 1. Kohlenstoff, an Eisen reduziert, aus CO bei 400°.

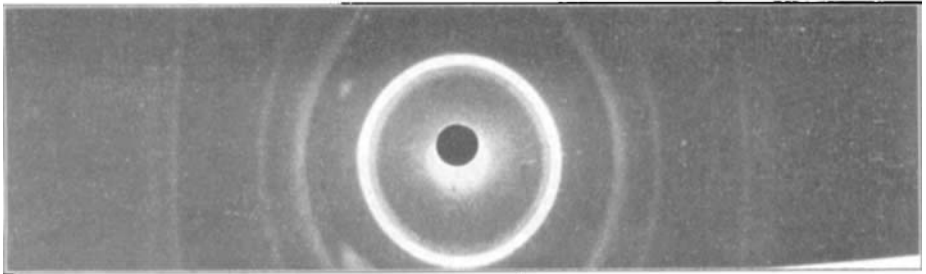


Fig. 2. Kohlenstoff, an Eisen gepulvert, aus CO bei 520°.

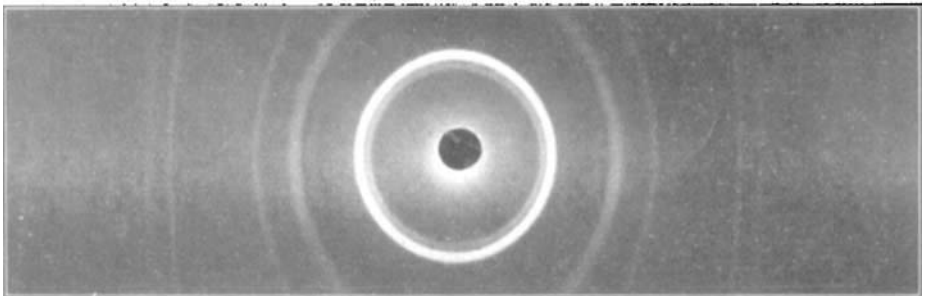


Fig. 3. Kohlenstoff, an Eisen reduziert, aus CO bei 700°.

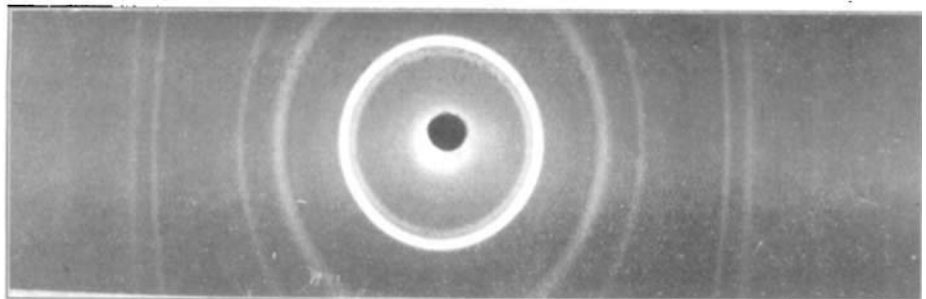


Fig. 4. Kohlenstoff, an Eisen reduziert aus Benzin bei 900°.

Der bei 700° erhaltene Kohlenstoff war schwarz und pulverig und gab schwarzen Strich auf Papier, der bei 900° erhaltene grau, mattglänzend, oft zusammengebacken und entschieden körnig. Er ließ sich nur schwer in der Achat-Reibschale zu einem feinen Pulver zerreiben, das nicht zusammenbackte. Er gab einen grauen Strich auf Papier.

In derselben Apparatur wurde ohne Eisen-Kontakt bei 900° in Porzellantiegeln aus Benzin Glanzkohlenstoff abgeschieden. Der Glanzkohlenstoff schied sich in bekannter Weise in abblättrender Schicht an der Wand ab mit schön glänzender, oft auch etwas matter Oberfläche. Er wurde zu Vergleichsversuchen verwendet.

Reinigung des Kohlenstoffs vom Eisen:

Entsprechend den bisherigen Literatur-Angaben wurde versucht, das Eisen durch Kochen mit verd. Salzsäure herauszulösen. Dies gelang aber nur sehr unvollständig. Fast vollständig ließ sich dagegen das Eisen durch verd. Salpetersäure entfernen.

Hierzu wurde der Kohlenstoff fein gepulvert und durch ein Sieb von 5000 Maschen/cm² gesiebt, soweit er nicht durch die Abscheidung schon genügend fein verteilt vorlag und dann mit 10-proz. Salpetersäure 4-mal je 1/2 Stde. ausgekocht.

Die quantitative Verfolgung dieser Reinigungsmethode ergab, daß durch die siedende verd. Salpetersäure auch etwas Kohlenstoff zerstört wird. Es handelt sich um Mengen bis zu 10%. Eine Änderung der Eigenschaften tritt aber nicht ein; vielmehr gaben die ungereinigten Kohlenstoffe bei allen Versuchen über die Eigenschaften des Kohlenstoffs die gleichen Ergebnisse wie die gereinigten. Im Folgenden sind darum nur die Untersuchungs-Ergebnisse für die gereinigten Kohlenstoffe aufgeführt. Bei der Reinigung, sowie bei allen anderen Untersuchungen in flüssigen Medien zeigte sich, daß sich die Kohlenstoffe in der Reihenfolge der Abscheidungs-Temperatur von 400—900° langsam bis sehr schnell absetzten.

Der Eisen-Gehalt der Kohlenstoffe konnte stets schnell und sicher durch Veraschen im Platintiegel bestimmt werden, wobei das Eisen als schön rotes Fe₂O₃ zurückblieb.

Zur Analyse wurden die Kohlenstoffe nach der üblichen Liebig'schen Methode verbrannt. Die Luft bzw. der Sauerstoff wurden, außer in der üblichen Weise, noch durch ein vor das Verbrennungsrohr geschaltetes Rohr mit Phosphor-pentoxyd getrocknet. Der fehlerhaft in die Analyse eingeschleppte Wasserdampf konnte so auf 0.3 mg bei 3—4-stdg. Verbrennungsdauer erniedrigt werden, wie durch mehrere Verbrennungen ohne Substanz festgestellt wurde. Diese 0.3 mg wurden von der jeweiligen Gewichtszunahme des Chlorcalcium-Rohres abgezogen und aus dem Rest der Wasserstoff-Gehalt des Kohlenstoffs berechnet (s. Spalte 3 d. Tabelle auf S. 1188). Der Kohlenstoff wurde in einem Porzellantischfchen im Vakuum über Phosphor-pentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, nach der Wägung wieder im Vakuum getrocknet und dann direkt aus dem Exsiccator ins Verbrennungsrohr gebracht. Die Gewichtsabnahme im Vakuum ist in Spalte 2 angegeben. Nach der Verbrennung wurde das im Schiffchen zurückgebliebene Eisenoxyd gewogen und hieraus der Eisengehalt berechnet (s. Spalte 5). In der letzten Spalte ist der Sauerstoffgehalt, als Rest errechnet, angegeben. Die Prozentangaben beziehen sich auf den vakuum-trockenen Kohlenstoff. Zur Verbrennung wurden je 50—100 mg Kohlenstoff verwendet.

In der Tabelle sind unten die Verbrennungs-Ergebnisse der zu den Vergleichsversuchen verwendeten Kohlenstoffe aufgeführt.

| Kohlenstoff | | Verlust im Vakuum in % | H ₂ -Gehalt in % | C-Gehalt in % | Fe-Gehalt in % | Rest = O ₂ in % |
|-------------------|--|------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|
| Aus Kohlenoxyd | an Eisen red. 400 ⁰ | 2.0 | 0.5 | 91.8 | 1.6 | 6.1 |
| | an Eisen red. 520 ⁰ | 1.5 | 0.2 | 91.8 | 3.6 | 4.4 |
| | an Eisen gep. 520 ⁰ | 1.2 | 0.5 | 95.0 | 2.8 | 1.7 |
| | an Kobalt red. 520 ⁰ | 0.3 | 0.2 | 96.1 | 1.9 (Co) | 1.8 |
| | an Elektrolyt-Eisen 580 ⁰ | 1.2 | 0.3 | 92.8 | 3.2 | 3.7 |
| | an Eisen red. 700 ⁰ | 0.0 | 0.1 | 94.9 | 3.8 | 1.2 |
| Aus Benzin | an Eisen red. 700 ⁰ | 0.2 | 0.2 | 95.1 | 2.6 | 2.1 |
| | an Eisen red. 900 ⁰ | 0.0 | 0.1 | 99.1 | 0.5 | 0.3 |
| | | | | Asche i. % | | |
| | Ceylon-Graphit | 0.0 | 0.1 | 98.9 | 0.9 | 0.1 |
| | Retorten-Graphit | 0.2 | 0.3 | 97.5 | 1.9 | 0.3 |
| | Rohrzucker-Kohle ¹⁴⁾ | 0.8 | 2.5 | 91.7 | 1.0 | 4.8 |
| | Eschenholz-Kohle | 5.0 | 3.5 | 74.6 | 4.3 | 17.6 |

Der Wasserstoff-Gehalt, den die Verbrennung ergibt, ist durchweg gering. Da eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindung bei der Art der Darstellung der Kohlenstoffe nicht anzunehmen ist, und der Wasserstoff-Gehalt auch mit steigender Dichte der Kohlenstoffe sinkt, ist es sehr wahrscheinlich, daß er von aus der Luft oder bei der Reinigung adsorbiertem Wasser herrührt, das auch im Vakuum über Phosphorperoxyd nicht abgegeben wurde. Dann reduziert sich der wirkliche Sauerstoffgehalt auf einen durchweg sehr kleinen Wert, der mit großer Wahrscheinlichkeit in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Untersuchung des Adsorptionsvermögens auf bei der Darstellung adsorbiertes Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zurückzuführen ist.

Die Verbrennung ergibt also, daß in den dargestellten Kohlenstoffen bis auf den restlichen Eisengehalt reiner Kohlenstoff vorliegt.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Das spez. Gew. der Kohlenstoffe wurde im Pyknometer unter Alkohol bestimmt. Die Kohlenstoffe wurden hierzu mit starkem Druck zu kleinen Pastillen gepreßt. Die Schwebemethode, die bei den kleinen, zur Verfügung stehenden Mengen (je 50—100 mg) an sich vorzuziehen wäre, konnte nicht angewandt werden, da die bei 500⁰ und darunter dargestellten Kohlenstoffe infolge ihrer feinen Verteilung sich schon in Wasser nach dem Aufschlännen nur langsam absetzten.

Nach jeder Bestimmung wurde der Eisengehalt der Pastillen durch Verglühen bestimmt (s. Spalte 3 der Tabelle). In der 4. Spalte ist das spez. Gew. der Kohlenstoffe angegeben, das sich errechnet nach Abzug des Eisengehaltes. Hierzu ist das spez. Gew. des Eisens im Kohlenstoff annäherungsweise zu 7.8 angesetzt. Die Genauigkeit der Bestimmung schätze ich auf 1—2%.

| Kohlenstoff | d ¹⁸ / ₄ | % Fe | |
|---|--------------------------------|------|-------------|
| Ceylon-Graphit | 2.22 | | |
| Kohlenstoff aus Benzin bei 900 ⁰ , an Eisen red. | 2.20 | 0.5 | 2.17 |
| Kohlenstoff aus CO bei 700 ⁰ , „ „ „ | 2.26 | 3.3 | 2.07 |
| Kohlenstoff aus CO bei 520 ⁰ , „ „ „ | 2.22 | 3.1 | 2.04 |
| Kohlenstoff aus CO bei 400 ⁰ , „ „ „ | 2.06 | 1.1 | 2.00 |

¹⁴⁾ Die Rohrzucker-Kohle war nach Vorschrift von Vanino aus Zucker hergestellt worden. Die endgültige Verkohlung fand bei 500⁰ mit überhitztem Wasserdampf statt.

Zum Vergleich seien die bekannten spez. Gewichte angegeben: β -Graphit 2.22, Retorten-Graphit 2.05; Glanzkohlenstoff 1.86. Das spez. Gew. der an Eisen abgeschiedenen Kohlenstoffe liegt also beträchtlich über dem des Glanzkohlenstoffes und nähert sich bei der Abscheidungs-Temperatur 900° sehr dem des Graphits.

Chemisches Verhalten der Kohlenstoffe.

Zur Untersuchung auf das chemische Verhalten wurden die Kohlenstoffe, soweit sie nicht schon bei der Darstellung genügend fein verteilt entstanden, in einer Achat-Reibschale fein zerrieben und durch ein Sieb von 5000 Maschen/cm² gesiebt.

Alle an Eisen abgeschiedenen Kohlenstoffe ließen sich durch geeignete Oxydation in Graphitsäure überführen.

Hierzu wurden je 15 mg des gereinigten Kohlenstoffs in kleinen, bedeckten Erlenmeyer-Kölbchen mit 4 ccm konz. Schwefelsäure und 2 ccm 60-proz. Salpetersäure aufgeschlämmt, dann im Verlauf von $1\frac{1}{2}$ Stdn. 2 g Kaliumchlorat hinzugegeben und nach häufigem Umschütteln über Nacht stehen gelassen. Die Mischung wurde darauf in Wasser gegossen und weiter mit Wasser bis zur neutralen Reaktion der überstehenden Flüssigkeit dekantiert und die so ausgewaschene Graphitsäure vorsichtig getrocknet. Identifiziert wurde die Graphitsäure durch ihr Aussehen, durch mikroskopische Betrachtung, dadurch, daß sie beim Erhitzen unter Verpuffung Kohlenstoff abschied und durch ihr charakteristisches Röntgen-Bild¹⁵⁾.

Die Graphitsäure wird mit steigender Abscheidungs-Temperatur (400 — 900°) des Kohlenstoffs zusehends weniger kolloid und mehr körnig. Das Röntgen-Bild bleibt aber unverändert.

Ceylon-Graphit gab unter denselben Bedingungen eine Graphitsäure, die etwa so kolloid war wie die des an Eisen bei 400° dargestellten Kohlenstoffs. Bei Glanzkohlenstoff und Retorten-Graphit wurden die Kohlenstoffkörnchen nur oberflächlich mit Graphitsäure überzogen. Rohrzucker-Kohle blieb unverändert und verlor nicht an Gewicht. Eschenholz-Kohle wurde vollständig zerstört.

Es ergibt sich hiernach, daß die „Graphitsäure-Mischung“ von Schwefelsäure, Salpetersäure und Kaliumchlorat auf Kohlenstoff nur einwirken kann, wenn er durchtränkbar ist, d. h. wenn das Reaktionsmittel durch Lücken in der lockeren Packung der Krystallite an die Oberfläche möglichst vieler Krystallite dringen kann. Sind die Krystallite des Kohlenstoffs dicht zusammengefügt, wie bei Retorten-Graphit und Glanzkohlenstoff, so wird er nur wenig und oberflächlich verändert; ist seine Oberfläche zusammengeschmolzen, wie bei Rohrzucker-Kohle, so wird er bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht angegriffen. Besitzt der Kohlenstoff eine beträchtliche Widerstandsfähigkeit, so führt die Einwirkung zur Bildung von Graphitsäure, die um so kolloider wird, je poröser der Kohlenstoff vorliegt; ist er wenig beständig, wie Holzkohle, so wird er vollständig oxydiert.

Umgekehrt kann man aus der Einwirkung der „Graphitsäure-Mischung“ auf die Packung der Kohlenstoff-Krystallite auf die Auflockerung des Kohlenstoffs schließen. So besitzen alle an Eisen abgeschiedenen Kohlenstoffe im Vergleich zu Retorten-Graphit und Glanzkohlenstoff eine beträchtlich lockere Krystallit-Packung, mit sinkender Darstellungs-Temperatur in steigendem Maße.

Um Vergleichswerte über die Beständigkeit von Kohlenstoff zu erhalten, hatte sich als beste Methode in früheren Untersuchungen¹⁶⁾ die Oxy-

¹⁵⁾ B. 61, 435 [1928].

¹⁶⁾ B. 59, 2441 [1926].

dation mit siedender Schwefelsäure und Mercurosulfat analog dem Kjeldahl-Verfahren erwiesen.

Hierzu wurden je 0.1 g des Kohlenstoffs in kleinen Kjeldahl-Kölbchen mit 10 ccm konz. Schwefelsäure und einem Tröpfchen Quecksilber 8 Stdn. beim beginnenden Sieden gehalten. Vor und nach der Behandlung wurde der Eisen-Gehalt des Kohlenstoffs bestimmt. Der Verlust an Eisen wurde in Abzug gebracht.

Die Gewichtsabnahme an Kohlenstoff betrug bei den untersuchten Kohlenstoffen:

| | | | | | |
|----------------|----------------------------------|--------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Aus Kohlenoxyd | an Eisen red. 400° . | 40—80% | Aus | an Eisen red. 700° | 12% |
| | an Eisen red. 520° . | 26% | | Benzin | an Eisen red. 900° |
| | an Eisen gep. 520° . | 22% | Glanzkohlenstoff | | |
| | an Kobalt red. 520° | 22% | | | |
| | an Elektrolyt- Eisen 580° . . | 30% | | Retorten-Graphit | 4% |
| | an Eisen red. 700° | 7% | | Ceylon-Graphit | 0.2% |

Die Filtrate waren bei allen Kohlenstoffen farblos. Rohrucker- und Eschenholz-Kohle wurden völlig zerstört. Die Flüssigkeit war nach dem Verdünnen braun.

Wie die gut vergleichbaren Werte ergaben, nimmt bei den an Eisen abgeschiedenen Kohlenstoffen die Beständigkeit mit der Abscheidungs-Temperatur stark zu. Sie ist bei allen, auch bei den bei 400° dargestellten, beträchtlich, besonders wenn man berücksichtigt, eine wie große Oberfläche diese porösen, lockeren Kohlenstoffe dem Oxydationsmittel bieten im Vergleich zum dichtgefügteten Glanzkohlenstoff oder Retorten-Graphit.

Entsprechende Werte für die Beständigkeit lieferte auch die Oxydation mit Kohlendioxyd bei 800°.

Zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens wurden die Kohlenstoffe mit Kohlendioxyd aktiviert, indem sie im elektrischen Ofen im reinen CO₂-Strom 1½ Stdn. bis auf die angegebene Temperatur erhitzt und dann im CO₂-Strom erkalten gelassen wurden.

Der Abbrand der Kohlenstoffe betrug:

| | | | | |
|----------------|------------------------------|-----|------------------------|----------------------|
| Aus Kohlenoxyd | an Eisen red. 400° | 24% | Eschenholz-Kohle . . | 59% |
| | an Eisen red. 520° | 18% | | Rohrzucker-Kohle . . |
| Aus Benzin | an Eisen gep. 520° | 21% | Retorten-Graphit . . | 13% |
| | an Eisen red. 700° | 10% | Ceylon-Graphit | 3% |
| | an Eisen red. 900° | 9% | | |

Das Adsorptionsvermögen der Kohlenstoffe wurde nach der von O. Ruff angegebenen Methode mit Phenol-Lösung bestimmt.

Hierzu wurden je 0.1 g des Kohlenstoffs in kleinen verkorkten Gläschen mit 10 ccm einer 1-proz. Phenol-Lösung bei 25° 2 Stdn. geschüttelt, absetzen gelassen und dann der Phenol-Gehalt der überstehenden Flüssigkeit mit dem Interferometer bestimmt.

Die Kohlenstoffe wurden unaktiviert untersucht — so wie sie nach der Darstellung bzw. Reinigung vorlagen — und nach der oben beschriebenen Aktivierung mit CO₂.

Das Adsorptionsvermögen für Gefäß und Korkstopfen betrug 0—0.5% und wurde jeweils im Vergleichversuch bestimmt und in Abzug gebracht.

Das Adsorptionsvermögen betrug in Prozenten:

| Kohlenstoff | | unak- tiviert | akti- viert | Kohlenstoff | | unak- tiviert | akti- viert |
|-------------------|--------------------------|------------------|----------------|----------------------------|----------------------|------------------|----------------|
| Aus Kohlenoxyd | an Eisen red. 400° ... | 3.5 | 8—10 | Aus | an Eisen red. 700° . | 0.5 | — |
| | an Eisen red. 520° ... | 4.3 | 7.3 | Benzin | an Eisen red. 900° . | 0.5 | 0.6 |
| | an Eisen gep. 520° ... | 4.5 | 4.7 | Eschenholz-Kohle | | 3.4 | 17.3 |
| | an Kobalt red. 520° .. | 4.4 | — | Rohrzucker-Kohle | | 3.6 | 17.1 |
| | an Elektrolyt-Eisen 580° | 4.3 | — | Glanzkohlenstoff | | 0 | 0.1 |
| | an Eisen red. 700° ... | 2.2 | 4.1 | Retorten-Graphit | | — | 0.2 |

Das Adsorptionsvermögen der an Eisen abgeschiedenen Kohlenstoffe hat bei niederen Abscheidungs-Temperaturen beträchtliche Größe; bei 700° Abscheidungs-Temperatur nimmt es stark ab und sinkt bei 900° auf einen sehr kleinen Wert. Für die aktivierten Kohlenstoffe ergibt sich eine regelmäßige Abnahme des Adsorptionsvermögens mit steigender Abscheidungs-Temperatur. Das Adsorptionsvermögen des bei 400° dargestellten, nicht aktivierten Kohlenstoffs ist sehr viel kleiner als im aktivierten Zustand, seine aktive Oberfläche ist also noch zum großen Teil nicht freigelegt. Es ist möglich, daß sie noch von sehr fest adsorbiertem Kohlenoxyd und Kohlendioxyd von der Darstellung her bedeckt ist, das auch gegen Phenol nicht ausgetauscht wird; hierfür spricht auch der Sauerstoff-Gehalt des Kohlenstoffs, den die Verbrennung ergibt.

Die weniger aktiven Kohlenstoffe von der Darstellungs-Temperatur 520° und darüber vermögen das Kohlenoxyd nicht mehr so festzuhalten, so daß das Adsorptionsvermögen vor und nach der Aktivierung ziemlich gleich bleibt.

Die Werte für das Adsorptionsvermögen stimmen sehr gut überein mit dem Wert, den O. Ruff¹⁷⁾ angibt. O. Ruff bestimmte das Adsorptionsvermögen des Kohlenstoffs, der sich aus Kohlenoxyd an Eisen bei 500° abscheidet, nach Aktivierung mit Kohlendioxyd zu 7.2%, vor der Aktivierung zu 6—7%.

Mit dem bei sinkender Darstellungs-Temperatur beträchtlich anwachsenden Adsorptionsvermögen gegen Phenol-Lösung ist der Gewichtsverlust in guter Übereinstimmung, den die Kohlenstoffe im Vakuum über Phosphor-pentoxyd erleiden, der bei tiefer Temperatur recht beträchtliche Werte erreicht (s. Analyse der Kohlenstoffe).

Röntgenographische Untersuchung, gemeinsam mit K. Herrmann.

Von den Kohlenstoffen wurden (s. Tafel S. 1186/87) nach dem Debye-Scherrer-Verfahren Aufnahmen angefertigt mit Kupfer-K α -Strahlung, $\lambda = 1.54 \times 10^{-8}$ cm, unter den gleichen Bedingungen, wie sie früher¹⁸⁾ beschrieben wurden.

Die gereinigten Kohlenstoffe gaben bei einem Eisengehalt von unter 1—2% nur noch Interferenzlinien des Kohlenstoffs, die in der Tabelle auf S. 1192 zusammengestellt sind.

Die Lage der Linien war innerhalb der Meßgenauigkeit bei allen Kohlenstoffen identisch und in bester Übereinstimmung mit den neueren Bestimmungen des Graphit-Gitters. Deshalb sind zur Bezeichnung der Interferenzen der größeren Übersichtlichkeit halber nur die Indices entsprechend der Indizierung von Mark und Hassel¹⁹⁾ angegeben und nur bei dem bei 900° aus Benzin an Eisen abgeschiedenen Kohlenstoff, der die meisten

¹⁷⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **148**, 316 [1925]; Kolloid-Ztschr. **38**, 68 [1926].

¹⁸⁾ B. **61**, 438 [1928].

¹⁹⁾ Ztschr. Physik **25**, 317 [1924].

Graphitlinien zeigte, die vermessenen $2e$ (Abstand je zwei zusammengehöriger Linien auf dem Film in mm gemessen) und die daraus berechneten $\vartheta/2$ (halber Abbeugungswinkel des Röntgen-Strahls = Glanzwinkel) angegeben. Die erste Spalte enthält die geschätzten Intensitäten mit der üblichen Bezeichnung: s. schw. = sehr schwach, schw. = schwach, m. st. = mittelstark, st. = stark, s. st. = sehr stark.

| Kohlenstoff: | | aus Benzin, an | | aus Kohlenoxyd | | | | | | |
|--------------|----------------|--|----------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | Eisen red. 900° | Eisen red. 700° | Eisen red. 700° | Elektrolyt- Eisen 580° | Kobalt red. 520° | Eisen gen. 520° | Eisen red. 520° | Eisen red. 400° | |
| | $2e$ | $\vartheta/2$ | Indi- cierung | Indi- cierung | Indi- cierung | Indi- cierung | Indi- cierung | Indi- cierung | Indi- cierung | Indi- cierung |
| schw. .. | 30.5 | 11.8 ⁰ | 002 β | 002 β | 002 β | 002 β | 002 β | 002 β | 002 β | 002 β |
| s. st. ... | 33.9 | 13.1 ⁰ | 002 | 002 | 002 | 002 | 002 | 002 | 002 | 002 |
| schw. .. | 50.2 | 19.4 ⁰ | 111 β | 111 β | 111 β | 111 β | 111 β | 111 β | 111 β | 111 β |
| st. | { 54.2 58.5 | { 21.0 ⁰ 22.5 ⁰ | { 110 111 | { 110 111 | { 110 111 | { 110 111 | { 110 111 | { 110 111 | { 110 111 | { 110 111 |
| schw. .. | 62.8 | 24.3 ⁰ | { 004 β 202 | { 004 β 202 | { 004 β 202 | { 004 β 202 | { 004 β 202 | { 004 β 202 | { 004 β 202 | { 004 β 202 |
| st. | 70.1 | 27.1 ⁰ | 004 | 004 | 004 | 004 | 004 | 004 | 004 | 004 |
| s. schw. | 76 | 29.4 ⁰ | 203 | 203 | 203 | 203 | 203 | 203 | 203 | 203 |
| schw. .. | 88.6 | 34.3 ⁰ | 310 β | 310 β | 310 β | 310 β | 310 β | 310 β | 310 β | 310 β |
| schw. .. | 95.2 | 36.8 ⁰ | 312 β | 312 β | 312 β | 312 β | 312 β | 312 β | 312 β | 312 β |
| m. st. ... | 99.7 | 38.6 ⁰ | 310 | 310 | 310 | 310 | 310 | 310 | 310 | { 310 312 |
| m. st. ... | 107.4 | 41.6 ⁰ | 312 | 312 | 312 | 312 | 312 | 312 | 312 | { 310 312 |
| s. schw. | 111.4 | 43.1 ⁰ | 006 | 006 | 006 | 006 | 006 | 006 | 006 | 006 |
| schw. .. | 120 | 46.4 ⁰ | { 400 401 | { 400 401 | { 400 401 | { 400 401 | { 400 401 | { 400 401 | { 400 401 | { 400 401 |
| schw. .. | 130.7 | 50.6 ⁰ | { 206 024 | { 206 024 | { 206 024 | { 206 024 | { 206 024 | { 206 024 | { 206 024 | { 206 024 |

Die mit β bezeichneten Interferenzen sind die Interferenzen der begleitenden, weniger intensiven $K\beta$ -Strahlung, $\lambda = 1.383 \text{ \AA}$.

Bei allen Kohlenstoffen ist die Linie bei $\vartheta/2 = 22^0$ auffallend breit (ca. 2 mm auf dem Film), aber scharfrandig. Wahrscheinlich ist der Grund dafür, daß hier die beiden benachbarten starken Interferenzen (110) und (111) noch nicht getrennt erscheinen und darum als eine breite Linie auftreten. Dementsprechend wurde auch indiciert.

Einzig bei dem bei 400^0 abgeschiedenen Kohlenstoff sind alle Interferenzen etwas verwaschen, aber schon einwandfrei schärfer als bei Retorten-Graphit. (310) und (312) sind hier noch nicht getrennt. Nach der Halbwertsbreite läßt sich die Krystallitgröße auf etwa $80 \times 10^{-8} \text{ cm}$ Kantenlänge²⁰⁾ schätzen. Der Kohlenstoff steht in der Größe seiner Krystallite bestimmt über Retorten-Graphit.

Bei den bei höherer Temperatur dargestellten Kohlenstoffen ist von 520^0 an nur noch (312) und, wo sie auftritt, (203) meßbar verwaschen. Von 700^0 an sind alle übrigen Linien völlig scharf, und bei 900^0 wird auch (213) völlig scharf (s. die Abbildungen Fig. 1-4).

²⁰⁾ In der Formel von Scherrer ergibt sich aus der Halbwertsbreite der Interferenzlinien die Kantenlänge des als Würfel gedachten Krystallits, s. R. Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig 1922, S. 387 ff.

Vom Röntgen-Bild des Graphits unterscheidet sich dieser Kohlenstoff nur noch durch das Fehlen der schwächsten Linien, sowie dadurch, daß an der (002)-Interferenz auch bei stärkstem Einpressen in die Präparatröhrchen keine Aufspaltung zu beobachten ist. Entsprechend der Deutung dieser Aufspaltung nach F. Ebert²¹⁾ als paraboloid-artige Lagerung der Graphit-Krystalle nach der bevorzugten (002)-Ebene beim Einstoßen in das enge Präparatröhrchen, würde das Fehlen der Aufspaltung bei dem bei 900° dargestellten Kohlenstoff bedeuten, daß die Größe seiner Krystallite noch weit unter der Größenordnung des Präparatröhrchen-Durchmessers bleibt. Wir schätzen sie hiernach, sowie nach der völligen Schärfe der Aufnahme zu 10^{-4} cm Kantenlänge.

Dem Röntgen-Bild nach sind die bei 520° abgeschiedenen Kohlenstoffe nicht voneinander zu unterscheiden. Ebenso sind der bei 700° aus Kohlenoxyd und aus Benzin gewonnene Kohlenstoff identisch.

Bei den ungereinigten Kohlenstoffen wurden die Aufnahmen infolge des hohen Eisen-Gehaltes und der dadurch bedingten Streustrahlung dunkler, so daß schwächere Linien oft nicht mehr erkennbar waren. Soweit sich die Kohlenstoff-Interferenzen zeigten, waren sie völlig identisch in Lage und Schärfe mit den Interferenzen der gereinigten Kohlenstoffe.

Die ungereinigten Kohlenstoffe der Darstellungs-Temperaturen 400°, 700° und 900° zeigten weiter Interferenzlinien, die nicht dem Kohlenstoff zugeordnet werden konnten. Zur Identifizierung dieser Linien wurden Vergleichs-Aufnahmen angefertigt von den zur Abscheidung verwendeten Eisenpulvern, sowie von Zementit, der aus hochgekohltem, rasch abgeschrecktem Eisen durch langsame elektrolytische Auflösung in verd. Salzsäure hergestellt worden war. Die unter meinen Versuchsbedingungen (mit Kupfer-Strahlung) am besten erkennbaren Interferenzlinien sind in der folgenden Tabelle angeführt. Sie stimmen mit den Bestimmungen von A. Westgren²²⁾ bzw. F. Wever²³⁾ überein.

| Eisen red. bzw. gep. | | | | Zementit | | | |
|----------------------|-------|------------|-------------|------------|-------|------------|--------------|
| | 2 e | $\theta/2$ | Indicierung | | 2 e | $\theta/2$ | Indicierung |
| schw. ... | 52.7 | 20.4° | 110 β | schw. ... | 34.4 | 13.3° | 002 |
| st. | 58.0 | 22.45° | 110 | s. schw. . | 49.1 | 19.0° | 112 |
| schw. ... | 84 | 32.5° | 200 | schw. ... | 52.5 | 20.3° | {022 β |
| m. st. | 106.4 | 41.2° | 211 | schw. ... | 55.8 | 21.6° | {103 β |
| schw. ... | 127.5 | 49.3° | 220 | m. st. .. | 57.1 | 22.1° | 121 |
| m. st. | 149.4 | 57.8° | 310 | st. | 58.4 | 22.6° | 210 |
| | | | | st. | 63.3 | 24.6° | {022 |
| | | | | m. st. .. | 107.8 | 41.7° | {103 |
| | | | | m. st. .. | 109.3 | 42.3° | {113 |
| | | | | st. | 112.2 | 43.4° | {122 |
| | | | | | | | 233 |
| | | | | | | | {205 |
| | | | | | | | {142 |
| | | | | | | | {400 |
| | | | | | | | {006 |

²¹⁾ F. Ebert, Dissertat., Greifswald 1925.

²²⁾ Engineering **113**, 630 [1922].

²³⁾ Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisen-Forschung **4**, 67 [1922].

Hiernach konnten bei dem aus Kohlenoxyd bei 700° und bei dem bei 900° aus Benzin an Eisen abgeschiedenem Kohlenstoff die nicht dem Graphitgitter zugehörigen Linien als Eisenlinien identifiziert werden.

Der bei 400° aus Kohlenoxyd, sowie der bei 700° aus Benzin an Eisen dargestellte Kohlenstoff zeigte außer den Graphitlinien keine Eisenlinien, dagegen folgende Interferenzlinien:

| Nr. | | 2 e | $\vartheta/2$ | $\sin \vartheta/2$ | Nr. | | 2 e | $\vartheta/2$ | $\sin \vartheta/2$ |
|-----|-----------|----------------|------------------|--------------------|-----|------------|--------|---------------|--------------------|
| 1 | schw. . . | { 38.2 42.2 | { 14.8° 16.3° | { 0.255 0.281 | 4 | st. . . . | 81.0 | 31.4° | 0.520 |
| | | | | | 5 | s. schw. | 95 ca. | 36.8° | 0.599 |
| 2b | schw. . . | 43.0 | 16.6° | 0.286 | 6 | schw. . . | 115.5 | 44.7° | 0.703 |
| 2 | st. . . . | 46.0 | 17.8° | 0.306 | 7 | m. st. . . | 165 | 63.9° | 0.898 |
| 3 | schw. . . | 73.9 | 28.6° | 0.479 | | | | | |

Diese Linien waren, bis auf den innersten verwaschenen Ring, völlig scharf und an Intensität den Kohlenstofflinien ebenbürtig oder etwas überlegen. Sie lassen sich weder dem Kohlenstoff, noch dem Eisen, noch dem Zementit zuordnen.

Dem Sinus-Verhältnis von 1.107 entsprechend, ist 2b die β -Interferenz von 2. Sonst sind die Linien bis jetzt noch nicht gedeutet worden.

Das Auftreten so zahlreicher scharfer Linien bedingt mit Notwendigkeit, daß in den Kohlenstoffpräparaten ein gut krystallisierter Körper in beträchtlicher Menge vorhanden sein muß, dessen Krystallgitter von dem des Kohlenstoffs, des Eisens und des Zementits verschieden ist. Da diese Kohlenstoffe, der Analyse entsprechend, mit Sicherheit nur Eisen und Kohlenstoff enthielten, ist die wahrscheinlichste Deutung, daß dieser Körper unbekannter Krystallstruktur ein kohlenstoff-reicheres Eisencarbid ist, das als Zwischenkörper bei der Kohlenstoff-Abscheidung aus Benzin oder Kohlenoxyd an Eisen entsteht. Er wurde darum vorläufig X-Carbid genannt.

Die bei 520–580° dargestellten, ungereinigten Kohlenstoffe zeigten nur Kohlenstofflinien.

Der bei 520° an „Kobalt reduziert“ abgeschiedene Kohlenstoff zeigte ungereinigt außer Kohlenstofflinien einige Linien des metallischen Kobalts.

Weiter wurde „Eisen reduziert“, an dem sich bei 400° gerade Kohlenstoff abzuschneiden begann, röntgenographisch untersucht. Unterm Mikroskop sah man, daß sich die metallisch glänzenden Eisenklümpchen an einigen Stellen gerade mit einer schwarzen Schicht überzogen hatten. Das Röntgenbild zeigte außer den Eisenlinien die stärksten Linien des Zementits und die stärkste Linie des X-Carbids.

Hierauf wurden nochmals alle Aufnahmen der ungereinigten Kohlenstoffe auf Zementitlinien untersucht. Die stärksten Zementitlinien bei $\vartheta/2 = 22.6^\circ$ bzw. 24.6° fallen ungünstigerweise gerade mit den Kohlenstofflinien (111) und (004 β) soweit zusammen, daß sie verdeckt werden können. Dagegen müßten die Zementitlinien bei $\vartheta/2 = 42.3^\circ$ und 43.4° sichtbar werden, wenn Zementit in beträchtlicher Menge im Kohlenstoff vorhanden wäre. Es konnte aber nichts gefunden werden. Einzig, daß (004 β) manchmal beim ungereinigten Kohlenstoff etwas intensiver erschien als beim gereinigten, kann eine Anwesenheit von Zementit in freilich sehr geringer Menge, weit geringer als die Beimengung von Eisen oder X-Carbid, andeuten.

Abbildungen dieser ungereinigten Kohlenstoffe mit den X-Carbid-Linien können wir leider noch nicht bringen, da auf den sehr dunklen Aufnahmen die Linien nach der Reproduktion kaum mehr zu erkennen sein würden.

Aufnahmen von dem bei 900° aus Benzin ohne Kontakt abgeschiedenen Glanzkohlenstoff gaben das bekannte Röntgen-Bild in bester Übereinstimmung mit früheren Aufnahmen, wie sie bei der Arbeit über Glanzkohlenstoff²⁴⁾ reproduziert wurden.

181. Leonidas Zervas und Max Bergmann:

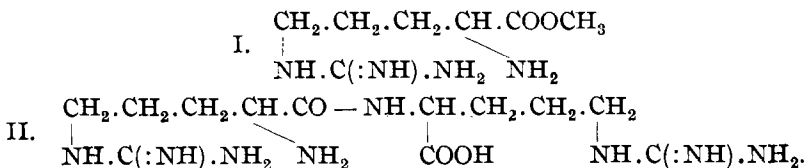
Das sogen. Arginyl-arginin von E. Fischer, ein α, δ -Bisguanido-*n*-valeriansäure-anhydrid. (25. Mitteilung über Umlagerungen peptid-ähnlicher Stoffe.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden.]

(Eingegangen am 23. April 1928.)

Bei der Selbstkondensation des *d*-Arginin-methylesters (I), die bei Zimmer-Temperatur leicht von statten geht, erhielten E. Fischer und U. Suzuki¹⁾ ihr „Arginyl-arginin“, das sie durch ein Pikrat vom Schmp. 218° und durch ein Nitrat kennzeichneten. Sie sprachen allerdings ihre Vermutung, daß es sich um ein Dipeptid des Arginins handele, nur mit Vorbehalt aus, und zwar deshalb, weil sie ihr Präparat auch bei längerem Verkothen mit Säuren nicht wieder zu Arginin aufspalten konnten. Ferner ergab die Stickstoff-Analyse des Nitrats nach Dumas stets viel zu hohe Werte.

Wegen der überragenden Bedeutung, welche einem arginin-haltigen Peptid für die Erforschung der Proteine und insbesondere der Protamine zukommen würde, haben sich in den letzten Jahren verschiedene Forscher wieder mit dem „Arginyl-arginin“ beschäftigt. S. Edlbacher und P. Bonem²⁾ glaubten, die Hydrolyse des „Arginyl-arginins“ zu Arginin durch 14-stdg. Einwirkung von 25-proz. Schwefelsäure in der Hitze erzwungen zu haben, wobei sie das Arginin mit nahezu quantitativer Ausbeute als Pikrolonat vom Schmp. 226° isoliert haben wollten. Damit schien die größte Schwierigkeit beseitigt, welche der Auffassung des Präparates von Fischer und Suzuki als echtes Arginyl-arginin entgegenstand. Weiter entfernten Edlbacher und Bonem aus dem Pikrat des „Arginyl-arginins“ die Pikrinsäure und fanden dann gegen 14% des Stickstoffs formol-titrierbar. Ferner konnten sie durch Spaltung mit Arginase 20–21% des Gesamtstickstoffs als Harnstoff abspalten, den sie nach Zusatz von Urease als Ammoniak bestimmten. Auch diese Befunde wurden im Sinne der Formel II eines Arginyl-arginins gedeutet.



²⁴⁾ B. 59, 2433 [1926].

¹⁾ B. 38, 4173 [1905].

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. 145, 69 [1925].