

die Substanz im Schmelzpunktröhrchen 30 Sek. in ein Bad von 275⁰, so erhält man eine blaue Schmelze (Bildung von Thio-benzophenon). Die Krystalle lösen sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, etwas grünstichiger Farbe. Die Substanz ist leicht löslich in Aceton und Alkohol.

4.535 mg Sbst.: 14.150 mg CO₂, 2.533 mg H₂O. — 87.235 mg Sbst.: 53.990 mg BaSO₄, C₂₆H₂₂S. Ber. C 85.25, H 6.06, S 8.76. Gef. C 85.10, H 6.25, S 8.50.

339. H. A. Bahr und Th. Bahr: Die Kohlenoxyd-Spaltung an Nickel.

(Eingegangen am 5. September 1928.)

Über die Kohlenoxyd-Spaltung: $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2 + 39\text{ Cal.}$ an den Metallen der Eisengruppe besteht ein sehr umfangreiches Schrifttum, das hier nicht im einzelnen kritisch dargestellt werden soll. Es ist für den vorliegenden Zweck nur insoweit berücksichtigt worden, als unmittelbare Beziehungen zu den Ergebnissen der nachstehenden Arbeit vorhanden sind.

Von den älteren Bearbeitern des Gleichgewichts $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ war besonders Boudouard¹⁾ der Ansicht, die Oxyde der Eisenmetalle seien die Katalysatoren dieses Vorganges. Später drang jedoch die Anschauung durch, die Metalle selbst katalysierten den Vorgang und nicht ihre Oxyde²⁾. Diese Auffassung ist heute noch die fast allgemein übliche, doch tauchen gerade in neuester Zeit Stimmen auf, auch die Metalle selbst seien nicht die eigentlichen Katalysatoren, sondern gewisse, aus den Metallen erst gebildete Carbide, eine Auffassung, die übrigens schon vor langer Zeit von Hilpert und Dieckmann³⁾ geäußert worden ist, ohne daß diese aber einen experimentellen Beweis für diese Anschauung erbracht hätten. Noch ganz kürzlich hat Ulr. Hofmann⁴⁾ hinsichtlich der Kohlenoxyd-Spaltung am Eisen diese Ansicht ausgesprochen und durch röntgenspektrographische Aufnahme des am Eisen ausgeschiedenen Kohlenstoffs das Vorhandensein des Carbides Fe₃C und eines höheren „X-Carbides“ nachgewiesen. Er vermutet, daß das Carbid Fe₃C durch Kohlenoxyd in ein kohlenstoff-reicheres „X-Carbid“ übergeführt wird, das sofort wieder in Kohlenstoff und Fe₃C zerfalle. Die vorliegende Arbeit hat die Aufgabe, den Kohlenoxyd-Zerfall in seinen Einzelheiten aufzuklären, von einer anderen Seite angefaßt.

Der Kohlenoxyd-Zerfall ist früher fast ausschließlich unter dem Gesichtspunkt der Änderung der Gasphase mit der Temperatur verfolgt worden. Das geschah durch Untersuchung eingeschlossener, ruhender Gasvolumina, die über dem gewählten Katalysator als Bodenkörper standen. Dem Bodenkörper selbst wurde wenig oder gar keine Aufmerksamkeit geschenkt. Erst die Entwicklung der neueren Synthesen mit Hilfe von Wassergas brachte die Frage des Bodenkörpers, die Frage nach der Rolle des Katalysators, in den Vordergrund des Interesses. Die Veränderung des Katalysators kann

1) Boudouard, *Compt. rend. Acad. Sciences* **128**, 98, 307; **C. 1899**, I 406, 556.

2) Schenck und Zimmermann, *B.* **36**, 1231, *Stahl u. Eisen* **25**, 758; **C. 1906**, II 381.

3) Hilpert und Dieckmann, *B.* **48**, 1281 [1915], *Ges. Abhandl. Kohle* **7**, 46.

4) Ulr. Hofmann, *B.* **61**, 1180 [1928].

man nun viel besser erkennen, wenn man mit strömendem Gas arbeitet. So ist in einigen neueren Abhandlungen dieser Weg gewählt worden⁵⁾. Auch in der vorliegenden Arbeit ist dieses Verfahren angewendet worden.

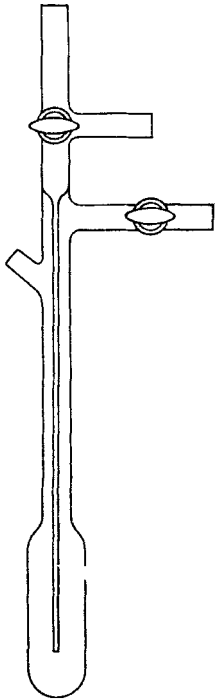


Fig. 1.

Für diese Versuche wurde ein Reaktionsgefäß aus Glas von nebenstehend abgebildeter Form gewählt. Ein solches Gefäß gestattet: Jederzeitige Wägung des Katalysators, Erhitzung auf gewünschte Temperaturen, Ausschließung von Luft bzw. Sauerstoff, Verwendung verschiedener Gase nacheinander.

In ein solches gewogenes Gefäß wird durch den zunächst offenen, hahnlosen, seitlichen Ansatz eine gewünschte Menge reinen Nickeloxys hinengebracht; alsdann wird die Einfüllöffnung zugeschmolzen. Durch Einleiten reinen Wasserstoffs wird das Nickeloxyd bei 275–285° bis zu konstantem Gewicht reduziert. Das feine schwarze Metallpulver wird alsdann mit reinem, völlig sauerstoff-freiem Kohlenoxyd bei der gewünschten Temperatur behandelt. Dabei müssen natürlich Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit sehr genau konstant gehalten werden. Zwecks Vermeidung von Metallverlusten durch Carbonyl-Bildung wird das Gefäß vor dem Erhitzen und vor dem Erkalten mit reinem, sauerstoff-freiem Stickstoff gefüllt.

Die Reaktion $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ zeigt, daß man den Reaktionsverlauf sowohl durch Auffangen und Messen des Kohlendioxys wie durch Wägung des Reaktionsgefäßes selbst verfolgen kann. Anwendung beider Mittel bietet die sehr erwünschte Möglichkeit gegenseitiger Überprüfung der Ergebnisse. Der Kohlensäure-Wert, mit $\frac{3}{11}$ multipliziert, muß stets gleich der durch Wägung ermittelten Gewichtszunahme des Reaktionsgefäßes sein.

Trägt man die so ermittelten, auf dem Nickel „abgeschiedenen“ Kohlenstoffmengen als Ordinaten, die zur Abscheidung nötigen Zeiten als Abszissen ein, so erhält man für jede Temperatur eine Kurve, deren Gestalt und Lage im wesentlichen von der Temperatur abhängig ist. Die Abbildung 2 zeigt derartige Kurven.

Wie man sieht, besteht jede Kurve aus drei Teilen: einem steilen Anstieg, einem anschließenden Bogenstück und als drittem Teil einer an das Bogenstück anschließenden geraden Linie. Man sieht ohne weiteres an der Neigung, den der geradlinige Anteil der Kurve zur x-Achse besitzt, den starken Einfluß der Temperatur; je höher die Temperatur, um so stärker der Neigungswinkel zwischen x-Achse und geradem Teil der Kurve. Besonders interessant sind nun diejenigen Kurven, bei denen der Neigungswinkel des geraden Teils so gut wie Null ist; wie das Bild zeigt, sind das alle

⁵⁾ Scheffer, Dokkum und Al, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **45**, 800 [1926]; Meyer und Scheffer, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **46**, 754 [1927].

Kurven von 270° an abwärts⁶⁾. Die Kohlungskurve von 270° z. B. besagt, daß das Nickel durch „Kohlenstoff-Abscheidung“ aus dem Kohlenoxyd an Gewicht in der ersten Zeit erheblich zunimmt, daß dann aber die Gewichtszunahme immer geringer wird, um bald ganz aufzuhören. Wenn dieser Zustand erreicht ist, ändert sich der Kontaktkörper bei 270° nicht mehr, und die Kohlenoxyd-Spaltung hat aufgehört. Man kann hier also nicht von Katalyse des Kohlenoxyd-Zerfalles reden; es handelt sich vielmehr um eine begrenzte Reaktion. Jedenfalls ist Nickelmetall demnach nicht imstande, bei 270° Kohlenoxyd dauernd katalytisch zu zerlegen.

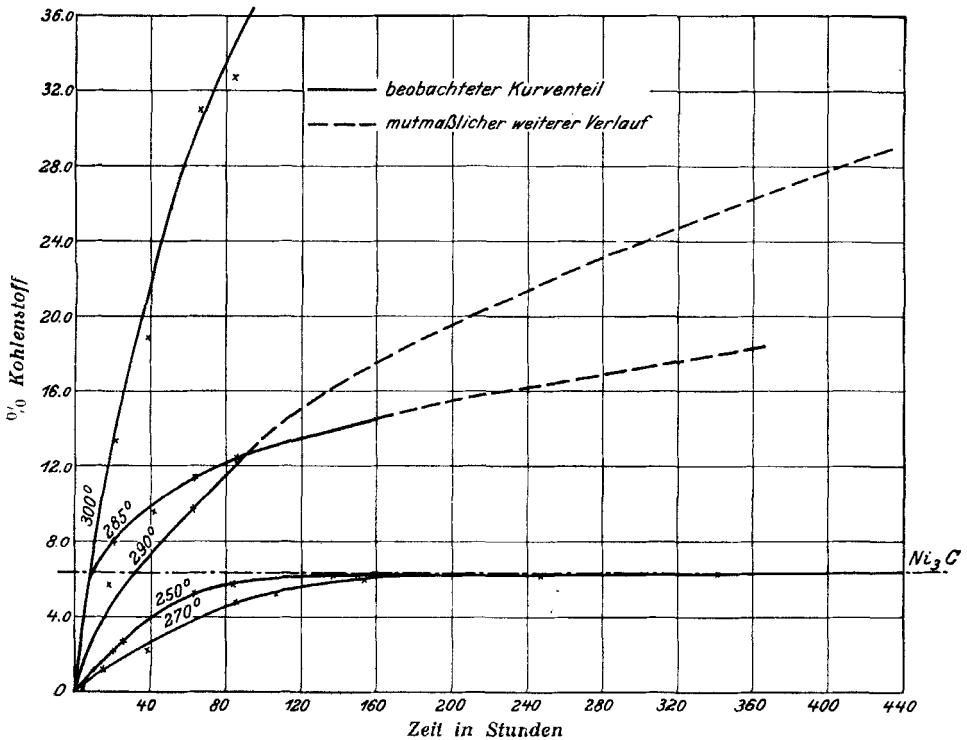


Fig. 2.

Dieser Schluß wird durch die Untersuchung des Bodenkörpers nach Erreichung des Endzustandes bestätigt. Ganz einerlei, von welcher Menge metallischen Nickels man ausgeht, stets hat man nach Erreichung des stabilen Zustandes ein Produkt vor sich, in dem 6.3% Kohlenstoff enthalten sind. Ein Nickelcarbid der Formel Ni₃C erfordert 6.37% C. Kann man daher schon aus dem Kohlenstoff-Gehalt des Endproduktes der Kohlung schließen, daß sämtlicher „abgeschiedener“ Kohlenstoff gebunden als das Carbid Ni₃C vorliegt, so wird der Schluß, daß nur das Carbid Ni₃C und weder freies Nickel,

⁶⁾ Sämtliche Temperatur-Angaben beziehen sich auf Temperaturen des Ofens. Die Kontakt-Temperatur selbst liegt einige wenige Grade höher.

noch freier Kohlenstoff vorhanden sind, durch die Prüfung des chemischen Verhaltens des erschöpfend gekohlten Nickels zur Gewißheit.

Zunächst ist das Produkt nur noch ganz schwach magnetisch, trotz des geringen C-Gehaltes von 6.3%, während Nickel stark magnetisch ist. Behandelt man die gekohlte Substanz mit molekularem Wasserstoff, so gibt sie meist schon von 180⁰⁷) an den gesamten Kohlenstoff im wesentlichen als Methan ab, jedoch waren auch höhere Kohlenwasserstoffe nachweisbar. Dieses Verhalten ist von festem und noch so fein verteiltem Kohlenstoff nicht bekannt und nicht zu erwarten. Weiter: behandelt man das gekohlte Produkt mit verd. Salzsäure, so geht es vollständig und ohne irgendwelchen Rückstand oder Abscheidung von elementarem Kohlenstoff in Lösung. Dabei treten die bekannten Gerüche nach Kohlenwasserstoffen auf. Demnach muß der gesamte Kohlenstoff des gekohlten Produktes chemisch an das Nickel gebunden sein und im erschöpfend bei 270⁰ gekohlten Nickel liegt Nickelcarbid, Ni₃C, vor.

Wie die Kohlungskurven über 270⁰ zeigen, kommt man bei solchen Temperaturen nicht zu einem formelmäßig erfaßbaren Endzustand; man hat es mit der bekannten katalytischen Kohlenoxyd-Spaltung zu tun. Doch auch hier ist nicht Nickelmetall der Katalysator, wie sich leicht zeigen läßt. Bricht man nämlich die Reaktion zu einem beliebigen Zeitpunkt auf dem geraden Teil der Kurve ab, und behandelt das erhaltene Produkt mit Wasserstoff, so entspricht die Gewichtsabnahme und entsprechend der als Methan erhaltene Kohlenstoff in bezug auf das vorhandene Nickel stets der Zusammensetzung Ni₃C. Darüber hinaus vorhandener Kohlenstoff wird vom Wasserstoff nicht angegriffen, ist also als elementarer Kohlenstoff aufzufassen. Diesem Befund entspricht auch das Verhalten gegen Salzsäure. Hierbei bleibt ein unlöslicher schwarzer Rückstand von elementarem Kohlenstoff. Wie spielt sich nun die Kohlenoxyd-Spaltung bei den Temperaturen über 270⁰ ab?

Man kann den Kohlenoxyd-Zerfall mit dem bei 270⁰ erzeugten Carbid Ni₃C glatt katalysieren. Leitet man über das bei 270⁰ hergestellte Ni₃C bei 290⁰ und höheren Temperaturen Kohlenoxyd, so tritt die bekannte katalytische Spaltung ein. Man könnte hier zunächst vermuten, daß das Nickelcarbid sich bei 290⁰ in Nickelmetall und Kohlenstoff zersetze, und daß das freigewordene Nickel sich sofort wieder mit dem zuströmenden Kohlenoxyd zu Nickelcarbid umsetze, mit anderen Worten, daß der Kohlenoxyd-Zerfall am Nickel auf fortgesetzter Bildung und fortgesetztem Zerfall von Nickelcarbid beruhe. Diese Auffassung ist jedoch nicht richtig. Erhitzt man nämlich das bei 270⁰ erhaltene Nickelcarbid im Stickstoff-Strom, so erweist es sich je nach der Vorbehandlung bis zu 380–420⁰ als temperatur-beständig. Erst oberhalb dieser Temperatur beginnt die Zersetzung unter Abscheidung elementaren Kohlenstoffs. Demnach kommt für die Kohlenoxyd-Zerlegung bei 290⁰ keineswegs thermische Spaltung des Carbides und Wiederbildung in Frage. Es bleibt eigentlich nur der eine Schluß übrig, aus dem Nickelcarbid bilde sich bei Temperaturen über 270⁰ ein labiles höheres Carbid der Formel Ni₃C_x. Dieses zerfällt sofort wieder zu Ni₃C und freiem Kohlenstoff. Wir haben bestimmte Gründe zu der Vermutung, daß dieses noch

7) Die Anfangs-Temperatur hängt sehr von der Vorbehandlung des Carbids ab

unbekannte Carbide die Formel Ni_3C_2 besitzt, doch haben wir den einwandfreien experimentellen Beweis noch nicht in Händen.

Führt man den Kohlenoxyd-Zerfall an Nickel bei Temperaturen oberhalb des Zersetzungspunktes des Carbides aus ($380-420^\circ$) so erhält man Kohlungsprodukte, in denen der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff mit steigender Temperatur abnimmt; so waren z. B. bei einem bei 500° hergestellten Produkt nur ca. 2% vom Gesamtkohlenstoff noch als gebundener Kohlenstoff vorhanden. Derartige Kohlungsprodukte sind infolge ihres Gehaltes an freiem metallischen Nickel wieder magnetisch. Es wäre falsch, daraus schließen zu wollen, daß nunmehr das metallische Nickel selbst den Kohlenoxyd-Zerfall katalysiere. Vielmehr geht aus den bei Temperaturen um 270° erhaltenen Ergebnissen, wie sie soeben geschildert sind, hervor, daß der Kohlenoxyd-Zerfall selbst kinetisch immer über das Carbide Ni_3C erfolgt, das nur infolge der erhöhten Temperatur sehr schnell und weitgehend wieder zerfällt und deshalb bei der Analyse des Kohlungsproduktes nicht mehr oder nur zu geringem Teil noch vorgefunden werden kann.

In der Chemie des Eisens kennt man das dem Ni_3C analog gebaute Carbide Fe_3C , den Zementit, als Gefügebestandteil, der sich aus Kohlenstoff und Eisen bei hohen Temperaturen bildet und beim Abkühlen zerfällt. Auch in der Chemie des Nickels kennt man den bei hohen Temperaturen gebildeten Stoff Ni_3C , der bei Abkühlung sehr rasch zerfällt, und auch durch Abschrecken der Schmelzen nur in geringem Umfange gefaßt werden kann⁸⁾. Wir halten unser bei 270° erhaltenes Ni_3C mit dem bei hohen Temperaturen gebildeten für identisch. Der Widerspruch, daß eine bei hoher Temperatur sich bildende und bei Abkühlung zerfallende Verbindung, also ein offenbar „endothermer“ Stoff, sich bei 270° so leicht aus metallischem Nickel und Kohlenoxyd bilden sollte, ist nur scheinbar, wie die Betrachtung der energetischen Verhältnisse zeigt.

In den nachstehend wiedergegebenen Gleichungen ist als Bildungswärme des Nickelcarbides der Wert -7 Cal angenommen worden. In der Literatur herrscht hinsichtlich der Bildungswärme des Ni_3C völlige Unsicherheit. Ruff⁹⁾ gibt unter Vorbehalt -394 Cal an. Scheffer¹⁰⁾ errechnet thermodynamisch den Wert $+7$ Cal. Wir haben uns einstweilen für -7 Cal entschieden, da einmal ein negativer Wert aus dem Verhalten des Ni_3C bei der Abkühlung von Ni_3C -haltigen Schmelzen wahrscheinlich ist, und ferner der Wert voraussichtlich in der Größenordnung der verwandten Carbide Fe_3C und Co_3C liegen wird. Für Fe_3C ist -15 Cal gefunden worden¹¹⁾, für das durch Kohlenoxyd-Zerfall an Kobalt entstehende Co_3C , das also wahrscheinlich Co_3C ist, hat Schenck¹²⁾ den Wert -11 Cal berechnet. Setzt man für die Bildungswärme des Nickelcarbides nun -7 Cal ein, so handelt es sich um folgende Vorgänge:

1. $2 \text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2 + 38,9 \text{ Cal}$,
2. $\text{Ni}_3 + \text{C} = \text{Ni}_3\text{C} - 7 \text{ Cal}$,
3. $\text{Ni}_3 + 2 \text{CO} = \text{Ni}_3\text{C} + \text{CO}_2 + 31,9 \text{ Cal}$.

⁸⁾ Hempel, Ztschr. angew. Chem. **17**, 300 [1904]; Ruff und Martin, Met. **9**, 143 [1911]; Ruff, B. **45**, 3139 [1912]; Ruff und Gersten, B. **46**, 400 [1913]; Ruff und Bormann, Ztschr. anorgan. Chem. **88**, 386. ⁹⁾ Ruff, B. **45**, 3139 [1912].

¹⁰⁾ Scheffer, Dokkum und Al, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 800 [1926].

¹¹⁾ Ruff, B. **45**, 63, 3139 [1912]; Ruff und Gersten, B. **46**, 400 [1913]; Maxwell und Hayes, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 592 [1926].

¹²⁾ Schenck, Ztschr. anorgan. Chem. **164**, 180 [1927].

Die Gesamtreaktion verläuft also unter erheblicher Wärme-Entwicklung. Diese stark positive Wärmetönung des Gesamtprozesses ist der Grund für die Bildung des schwach endothermen Nickelcarbides; das Eindringen in die Einzelheiten des Prozesses macht diese Verhältnisse noch besonders deutlich.

Die in den oben wiedergegebenen Gleichungen auftretenden Wärmetönungen sind die experimentell ermittelten und beziehen sich daher auf festen Kohlenstoff als Zwischenprodukt. In diesem Falle tritt nun aber fester Kohlenstoff gar nicht auf, denn Kohlenoxyd zerfällt bei den hier in Frage kommenden Temperaturen sicher monomolekular¹³⁾.

Die übliche Zerfallsgleichung des Kohlenoxyds: $\text{CO} = \text{C} + \text{O} - 29 \text{ Cal}$, stellt den Vorgang insofern nicht richtig dar, als hier schon die „Sublimationswärme“ des Kohlenstoffs und die Dissoziationswärme des Sauerstoffs in der Wärmetönung enthalten sind. Setzt man nach Fajans¹⁴⁾ die Sublimationswärme des Kohlenstoffs mit dem einigermaßen wahrscheinlichen Wert von $+150 \text{ Cal}$ ein, und nennt man die noch unbekannt Dissoziationswärme des Sauerstoffs x , so müßte die Gleichung für den Kohlenoxyd-Zerfall richtig in der Form geschrieben werden: $\text{CO} = \text{C} + \text{O} - (179 + x) \text{ Cal}$.

In unserem Fall trifft der atomare Kohlenstoff auf Nickel; die Carbidgebung erfolgt daher nach der Gleichung: $\text{Ni}_3 + \text{C}_{\text{atomar}} = \text{Ni}_3\text{C} + 143 \text{ Cal}$. Das Carbidgebung hat also unter den Umständen, wie sie hier in unserm Experiment vorliegen, eine sehr beträchtliche positive Bildungswärme. Der Sauerstoff wird natürlich von einem zweiten Mol Kohlenoxyd aufgenommen: $\text{CO} + \text{O} = \text{CO} + 67.9 + x \text{ Cal}$. Sowohl die Sublimationswärme des Kohlenstoffs wie die Dissoziationswärme des Sauerstoffs heben sich bei Aufstellung der Gleichung des Gesamtvorganges heraus, so daß als summarischer Vorgang natürlich immer die richtige Gleichung übrig bleibt: $\text{Ni}_3 + 2\text{CO} = \text{Ni}_3\text{C} + \text{CO}_2 + 31.9 \text{ Cal}$.

Zusammenfassung:

1. Nickelmetall (und auch sein Oxyd) ist nicht imstande, die Kohlenoxyd-Spaltung:



dauernd zu katalysieren. Die Kohlenoxyd-Spaltung wird vielmehr durch das Carbidgebung Ni_3C katalysiert, und zwar erst von etwa 270° ab.

2. Die Katalysierung der Kohlenoxyd-Spaltung durch Nickelmetall ist nur scheinbar. Unterhalb 270° vermag Nickelmetall die Kohlenoxyd-Spaltung mit abnehmender Geschwindigkeit nur so lange zu erzwingen, bis alles Nickel in das Carbidgebung Ni_3C übergeführt ist. Über 270° bis etwa 380 – 420° verläuft die Kohlenoxyd-Spaltung katalytisch, doch enthält der Katalysator dann kein freies Nickelmetall, sondern nur das Carbidgebung Ni_3C . Entsprechend der Formel Ni_3C ist stets die dem Nickel äquivalente Menge an Kohlenstoff an das Nickel als Carbidgebung gebunden, darüber hinaus vorhandener Kohlenstoff liegt als freier Kohlenstoff vor. Über 380 – 420° tritt in dem Kohlungeprodukt wieder freies Nickelmetall auf, da das Carbidgebung Ni_3C selbst bei diesen Temperaturen zerfällt.

3. Der durch Kohlenoxyd-Zerfall am Nickel abgeschiedene Kohlenstoff läßt sich sehr einfach als gebunden oder frei erkennen: der von etwa 180 – 380° , am besten bei 250 – 270° , mit molekularem Wasserstoff als Methan abspaltbare Kohlenstoff ist gebundener Kohlenstoff, der übrige freier Kohlenstoff.

¹³⁾ Schenk, B. **36**, 1231 [1903]; Smits und Wolff, Ztschr. physikal. Chem. **35**, 199; Horiba und Ri, Bull. chem. Soc. Japan **3**, 18 [1928].

¹⁴⁾ Fajans, B. **55**, 2826 [1922], C. **1928**, I 1931.

4. Ni_3C ist bis $380\text{--}420^\circ$ etwa temperatur-beständig. Da es schon von 270° an den Kohlenoxyd-Zerfall katalysiert, so muß ein höheres Carbid Ni_3C_x als labiles Zwischenprodukt auftreten, das sofort nach Entstehen wieder Ni_3C unter Abscheidung freien Kohlenstoffs zurückbildet. Das Carbid Ni_3C_x ist wahrscheinlich Ni_3C_2 .

5. Das bei hoher Temperatur in Nickel-Schmelzen mit Kohlenstoff sich bildende Ni_3C , anscheinend eine endotherme Verbindung, wird mit dem durch die Kohlenoxyd-Spaltung bei 270° am Nickel gebildeten Ni_3C für identisch gehalten. Die Möglichkeit für diese Erscheinung wird in den energetischen Verhältnissen der in Frage kommenden Reaktionen erblickt.

340. Ulrich Hofmann:

Die Kohlenstoff-Abscheidung aus Kohlenoxyd und Benzin an Eisen, II.: Krystalliner Kohlenstoff mit hohem Adsorptionsvermögen.

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

(Eingegangen am 26. September 1928.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ konnte ich über den Verlauf des Kohlenoxyd-Zerfalls am Eisen bei $400\text{--}700^\circ$ berichten, wie er sich aus der Untersuchung des Bodenkörpers der Reaktion, vornehmlich des bei der Reaktion nach $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ abgeschiedenen Kohlenstoffs, ergab. Insbesondere war es die röntgenoptische Untersuchung, die dafür sprach, daß Kohlenoxyd bzw. bei $700\text{--}900^\circ$ Benzin mit dem Katalysator-Eisen über Zementit ein kohlenstoff-reicheres, noch nicht isoliertes Carbid: X-Carbid bildet, das dann in langsamem Zerfall den Kohlenstoff abscheidet. Dieses Ergebnis war eine Bestätigung der Annahme, die S. Hilpert²⁾ bereits 1915 bei seiner Untersuchung dieser Reaktion auf Grund magnetischer Messungen ausgesprochen hat, und ließ sich auch gut mit den neuesten Veröffentlichungen von R. Schenck³⁾ und V. Falcke⁴⁾ in Einklang bringen.

Dafür, daß sich der Kohlenstoff nicht direkt aus dem sich zersetzenden Kohlenoxyd bzw. Benzin abscheidet, sondern auf dem Umweg über ein Carbid, sprachen auch die Eigenschaften des bei der Reaktion entstehenden Kohlenstoffs, die in der ersten Mitteilung ausführlich beschrieben sind und hier nur kurz wiedergegeben werden sollen: Nach der Röntgen-Untersuchung besteht der äußerlich Ruß ähnliche, tiefschwarze Kohlenstoff aus Graphit-Krystalliten, deren Größe entsprechend der Abscheidungs-Temperatur ohne Rücksicht auf das Ausgangsgas — ob Kohlenoxyd oder Benzin — stetig zunimmt. In der von K. A. Hofmann und mir aufgestellten Reihe des schwarzen krystallinen Kohlenstoffs⁵⁾ ist dieser Kohlenstoff der Krystallit-Größe nach zwischen Retorten-Graphit und Graphit einzureihen und entspricht somit den von Else Koch-Holm⁶⁾ von $1200\text{--}2400^\circ$ aus Kohlenwasserstoffen ohne Kontakt in rein thermischer Zersetzung dargestellten Kohlenstoffen. Während diese aber ähnlich dem Retorten-Graphit in kompakten, dichten Platten erhalten wurden, entsteht der an Eisen abgeschiedene Kohlenstoff als feinst verteiltes, lockeres Pulver.

¹⁾ B. 61, 1180 [1928].

²⁾ B. 48, 1281 [1915].

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

⁴⁾ Ztschr. Elektrochem. 32, 194 [1926].

⁵⁾ B. 59, 2433 [1926].

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