

Tabelle 3.

Hydrolysengrad von Natrium-metagermanat-Lösungen bei 25°.

Normalität	MV gegen		H	Hydrolysen- Grad in %
	0.1-n. HgCl- Elektrode	p <sub>H</sub>		
0.5	1105	13.00	$1.26 \times 10^{-13}$	15.9
0.1	1069	12.387	$4.10 \times 10^{-13}$	24.4
0.01	1023	11.644	$2.27 \times 10^{-12}$	44.0

Tabelle 4.

Hydrolyse von Natrium-carbonat, -silicat, -germanat.

Normalität	1-n.	0.5-n.	0.1-n.
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>9)</sup> . . . . .	(1.0)	—	4.5
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> <sup>10)</sup> . . . . .	14.1	—	28.2
Na <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub> . . . . .	(9.0)	15.9	24.4

### 392. W. Glud, K. V. Otto und H. Ritter: Notiz über die Entstehung eines Carbides Fe<sub>2</sub>C bei der Reduktion von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd bei niedriger Temperatur<sup>1)</sup>.

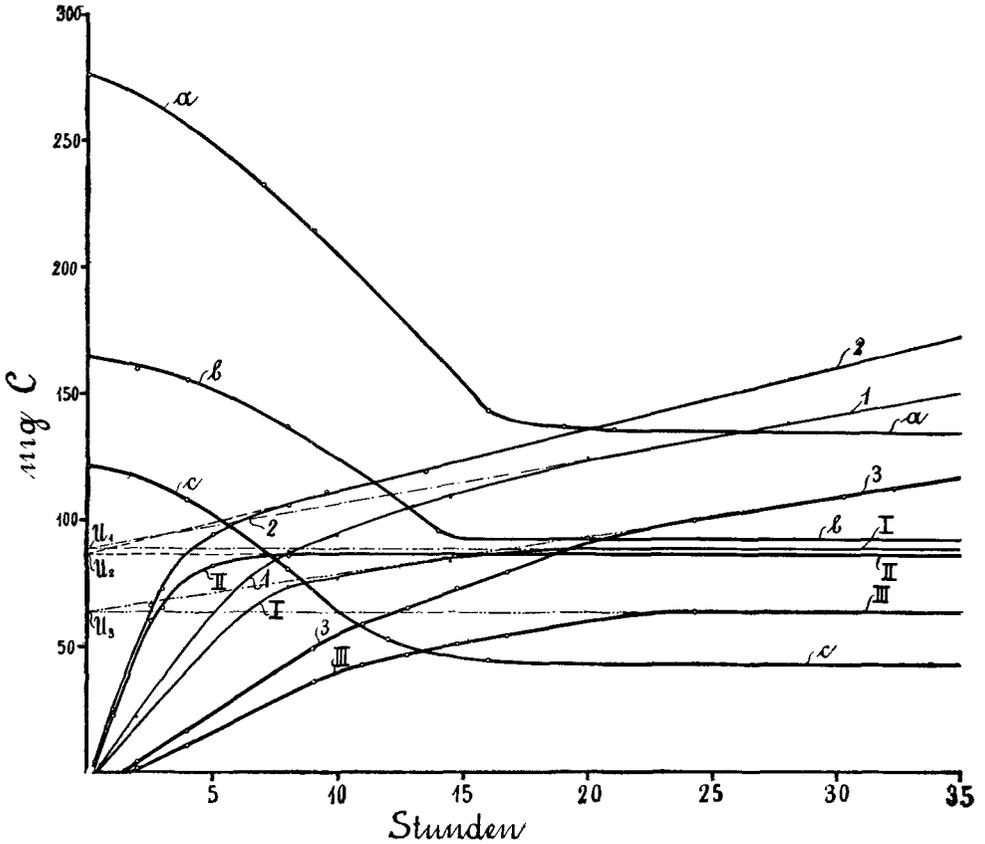
(Eingegangen am 9. August 1929.)

Bei der Behandlung von Eisenoxyden mit strömendem Kohlenoxyd bei 275° tritt bekanntlich schnell ein Übergang des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ein, worauf die weitere Reduktion bei gleichzeitiger Kohlhung unter Carbidbildung vor sich geht. Neben dieser Reaktion verläuft eine Abscheidung von elementarem Kohlenstoff infolge der bekannten Kohlenoxyd-Spaltung zu Kohlensäure und Kohlenstoff. Der gesamte, aus dem Kohlenoxyd in die feste Phase übergehende Kohlenstoff läßt sich experimentell feststellen und in dem Maße, wie er sich mit der Zeit abscheidet, als Kurve darstellen. Die Kurven 1, 2, 3 der Abbildung geben derartige Kohlhungskurven, wie sie bei mehreren Versuchen übereinstimmend erhalten wurden, wieder. Sie verlaufen im letzten Teil fast völlig gradlinig, was bedeutet, daß hier die Kohlenstoff-Abscheidung der Zeit proportional und unabhängig von Menge und Art des Bodenkörpers erfolgt, und also allein auf die Ablagerung elementaren Kohlenstoffs zurückzuführen ist. Die Rückverlängerung des letzten geraden Teiles dieser Kurven bis zum Schnitt mit der Y-Achse in U<sub>1</sub>, U<sub>2</sub>, U<sub>3</sub> und das Legen von Wagerechten durch U gestattet, die durch die Kohlenstoff-Ablagerung bedingten Störungen aus den Kohlhungskurven graphisch einigermaßen zu eliminieren; man hat nur die Ordinaten jedes Punktes der Kohlhungskurven um den Abstand des zugehörigen Punktes der Rückverlängerungslinie von der U-Achse zu vermindern. In der Figur auf S. 2484 ist dies durchgeführt und sind die so erhaltenen Carbidbildungs-Kurven I, II, III gezeichnet. Man erkennt, daß die Carbidbildung etwa bis zur 20. Stunde beendet ist. Nach dieser Zeit haben 100 Tle. Eisen etwa 10—12 Tle.

<sup>9)</sup> Nach Auerbach u. Pick, vergl. Gmelins Handb., 8. Aufl., Bd. Natrium, S. 750. <sup>10)</sup> Nach R. Schwarz und H. Richter, B. 60, 2268 [1927].

<sup>1)</sup> Die apparativen und experimentellen Einzelheiten sind in den Dissertationen K. V. Otto und H. Ritter, Münster 1928/29, niedergelegt und werden in den Berichten der Gesellschaft für Kohlentechnik, 1929, zusammengefaßt dargestellt.

Kohlenstoff aufgenommen, was ziemlich nahe einem Carbid von der Zusammensetzung Fe<sub>2</sub>C entspricht (ber. 11.78 Tle. C). Wenn die Existenz eines Carbides der Formel Fe<sub>2</sub>C damit auch wahrscheinlich ist, so sind die experimentell gefundenen Abweichungen doch noch zu groß, um eindeutige



Figur 1.

Kohlenstoff-Aufnahme.

Kurven	1. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (691.6 mg Fe),
der Gesamt-	2. 97.9 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (742.6 mg Fe) + 2.1 % CuO,
C-Aufnahme	3. 76.6 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (674.2 mg Fe) + 23.4 % CuO.
Carbidbildungs-	I. U <sub>1</sub> = 88.5 mg Fe : C = 100 : 12.8,
Kurven	II. U <sub>2</sub> = 86.0 mg Fe : C = 100 : 11.6,
zu 1, 2, 3	III. U <sub>3</sub> = 63.5 mg Fe : C = 100 : 9.4.

Kohlenstoff-Abgabe.

Kurve	Vorhandener	Vorhandenes	verflüchtigter	
	Gesamt-C	Fe	Kohlenstoff	
	in mg	in mg	in mg	auf 100 Tle. Fe
a	276.1	1337.0	140.2	10.5
b	164.2	686.3	71.2	10.4
c	120.9	702.5	78.4	11.2

Schlüsse zu rechtfertigen. Im Anschluß an diese Versuche ist deshalb auch die Verflüchtigung des Carbid-Kohlenstoffes mit Wasserstoff bei 275° durchgeführt. Auf diese Weise sind die in der Figur ebenfalls gezeichneten Entkohlungskurven a, b, c erhalten worden, die ganz ausgesprochen bei einer Kohlenstoffabgabe, wie sie einem Fe<sub>2</sub>C entsprechen würde, Halt machen, und zwar übereinstimmend bei zahlreichen Versuchen. Wurde ein so entkohltes Präparat erneut mit Kohlenoxyd behandelt, aber nicht so lange, daß Fe<sub>2</sub>C entstehen konnte, so wurde bei erneuter Wasserstoff-Behandlung ziemlich genau nur die neu zugeführte Kohlenstoffmenge wieder abgegeben. Wurde dagegen mehr Kohlenstoff abgelagert als Fe<sub>2</sub>C entsprach, so ließ sich nur soviel verflüchtigen als einem Fe<sub>2</sub>C entspricht, so daß nach Vorstehendem die Existenz dieses Carbides recht wahrscheinlich ist.

F. Fischer und H. A. Bahr<sup>2)</sup> haben sich vor einiger Zeit mit demselben Arbeitsgebiet befaßt und deuten vorläufig ein Carbid Fe<sub>3</sub>C<sub>4</sub> an. Ihre experimentellen Ergebnisse decken sich mit den unseren vollkommen, dagegen werten sie die Kohlungskurve als Ganzes aus, die in ihrem Falle durch die Ablagerung elementaren Kohlenstoffs besonders stark gestört ist. Zieht man in der oben beschriebenen Weise den Einfluß dieser Nebenreaktion von der Kohlungskurve graphisch ab, so deutet auch diese neue, aus der von Fischer und Bahr gegebenen Kurve hervorgehende unzweideutig auf ein Carbid Fe<sub>2</sub>C hin.

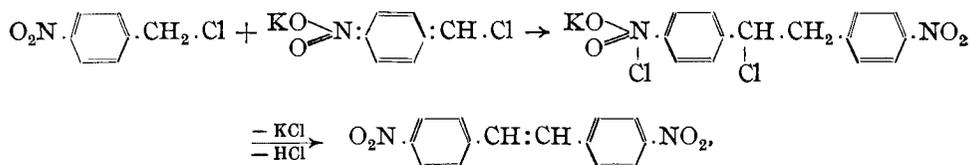
### 393. Georg Hahn: Über das Auftreten von freien substituierten Methylenen bei chemischen Reaktionen (Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von Bergmann und J. Hervey<sup>1)</sup>).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 6. August 1929.)

Alkoholisches Alkali verwandelt nach einer Beobachtung von Walden und Kernbaum<sup>2)</sup> *p*-Nitro-benzylchlorid im Sinne folgenden Schemas in ein Gemisch der beiden *cis-trans*-isomeren *p, p'*-Dinitro-stilbene:



Der von den Verfassern gegebene Reaktions-Mechanismus, wonach zunächst ein Teil des *p*-Nitro-benzylchlorids in das chinoides *aci*-Salz umgewandelt wird, das dann mit äquimolarer Menge des benzoiden *p*-Nitro-benzylchlorids nach folgender Gleichung reagiert:



<sup>1)</sup> Ges. Abhandl. Kenntn. Kohle 8, 265.

<sup>2)</sup> E. Bergmann und J. Hervey, B. 62, 893 [1929].

<sup>2)</sup> Walden und Kernbaum, B. 23, 1958 [1890].