

Destillation des Carboxy-apo-nucins mit Zinkstaub.

Man verrieb 5 g des Dihydrats mit 5 g Zink und erhitzte im Vakuum-Kolben. Bei 330° erfolgte lebhaftige Zersetzung, und ein gelbes Harz destillierte in den Gefäßhals. Man steigerte die Temperatur bis 400° und zog dann Rückstand und Destillat mit Chloroform aus, filtrierte, verdampfte und behielt 1.2—1.5 g basischen Rückstand. Er neutralisierte gegen 4 ccm *n*-HCO₄. Man behandelte in heißem Wasser, das ziemlich viel Harz hinterließ, mit Tierkohle und dunstete das Filtrat im Exsiccator ein. Dabei fielen noch amorphe Teile, die man entfernte. Der Rückstand gab beim Anreiben mit 0.5—1 ccm 2-*n*. HClO₄ derbe, kleine, vier- und sechsseitige Prismen. 0.16 g und 0.13 g, gleich 5.8%. Man löste sie für sich aus wenig > 2-*n*. HClO₄ um. Beide Fraktionen hatten die gleiche Drehung (I. u. II.).

Auf Ton abgepreßt, verloren sie bei 100—110° u. 15 mm 6.0%, 5.5%.

C₁₃H₂₀ON₂, 2HClO₄ (445). Ber. C 40.45, H 4.94, N 6.29. Gef. C 39.90, H 4.78, N 6.36.

Eine zweite Analysenprobe wurde leider bei der Versendung durch die Post vernichtet.

$$\text{I. } [\alpha]_D^{20} = +2.20^\circ \times 200/2.103 \times d = +209^\circ/d.$$

$$\text{II. } [\alpha]_D^{20} = +1.66^\circ \times 200/1.59 \times d = +208^\circ/d.$$

340. H. A. Bahr und V. Jessen: Die Kohlenoxyd-Spaltung am Kobalt.

(Eingegangen am 4. August 1930.)

Die Kohlenoxyd-Spaltung an den Metallen der Eisengruppe verläuft zweifellos unter intermediärer Carbid-Bildung¹⁾. Unklar war beim Kobalt bis jetzt noch, um was für Carbide es sich handelt. R. Schenck hat²⁾ mit Krägeloh und Eisenstecker bei der Methan-Spaltung am Kobalt das Auftreten des Carbides Co₃C wahrscheinlich gemacht. Die Bildungswärme berechnet er zu -11.3 WE. Fr. Fischer und H. A. Bahr³⁾ haben im Jahre 1926 die Kohlenoxyd-Spaltung am Kobalt bei 275° so gedeutet, daß sich primär das höhere Carbid Co₃C₂ bilde, das dann sekundär in das niedrigere Carbid Co₃C und freien Kohlenstoff zerfalle. Die angesichts des geringen damals vorliegenden experimentellen Materials und der Schwierigkeiten derartiger Untersuchungen als noch nicht genügend gesichert angesehenen Ergebnisse haben den einen von uns zu der schon damals angekündigten⁴⁾, breiteren Bearbeitung der Frage veranlaßt. Im nachfolgenden sind die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammengestellt.

Hinsichtlich des beim Kobalt angewandten Verfahrens sei auf die analoge Arbeit für das Nickel verwiesen⁵⁾.

Das in das Reaktionsgefäß eingewogene Kobaltoxyd verschiedenster Darstellungsart wurde mit Wasserstoff bei 280—300° bis zur Gewichtskonstanz behandelt. Das erhaltene Metallpulver wurde mit gereinigtem Kohlenoxyd (99.2% CO, 0.8% N₂) bei

¹⁾ Fr. Fischer u. H. A. Bahr, Ges. Abhandlg. Kenntn. Kohle 8, 255 [1929]; H. A. Bahr u. Th. Bahr, B. 61, 2177 [1928]; W. Gluud, K. V. Otto u. H. Ritter, B. 62, 2483 [1929].

²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 164, 313 [1927].

³⁾ Ges. Abhandlg. Kenntn. Kohle 8, 257 [1929].

⁴⁾ Ges. Abhandlg. Kenntn. Kohle 8, 255 Anm. 1 [1929].

⁵⁾ H. A. Bahr u. Th. Bahr, B. 61, 2177 [1928].

jeweils konstanter Temperatur mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit gekohlt (ca. 0.75 l/Stde.). Der Kohlungsprozeß wurde durch Wägung des Reaktionsgefäßes verfolgt.

Das nachstehende Diagramm zeigt eine Reihe der so gewonnenen Kohlungskurven:

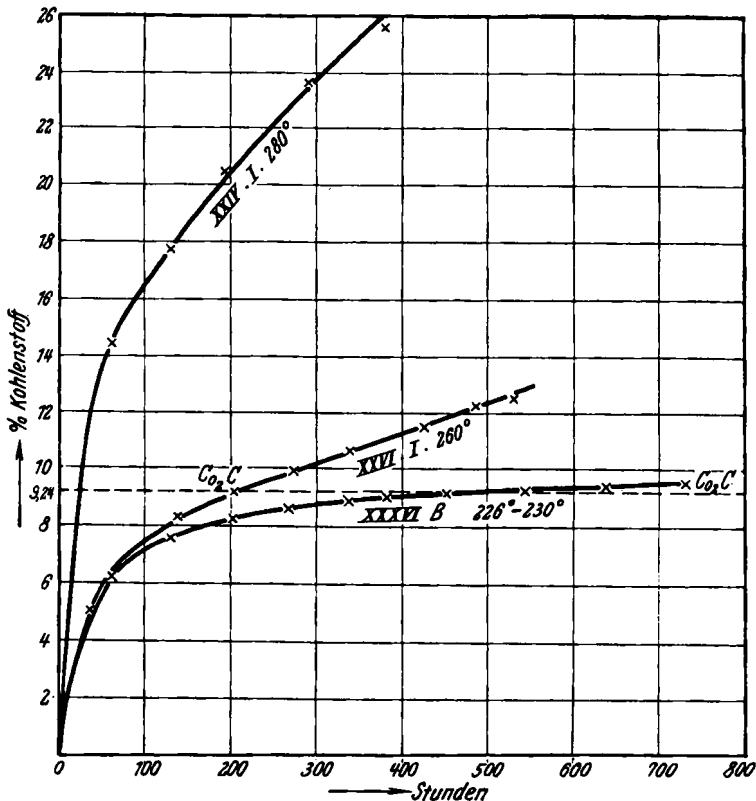


Fig. 1.

Kohlungskurven von Co-Metall mit CO für verschiedene Temperaturen.

Ganz ähnlich wie beim Nickel zeigt also auch die Kohlenoxyd-Spaltung am fein verteilten Kobalt eine starke Abhängigkeit von der Temperatur⁶⁾. Erniedrigung der Temperatur macht den nahezu gradlinigen letzten Teil der Kohlungskurve gegen die Zeitachse immer weniger geneigt. Genügend weitgehende Temperatur-Erniedrigung führt also auch beim Kobalt, ganz ähnlich wie beim Nickel, zu schließlich parallelem Verlauf der Kohlungskurve zur x-Achse. Mit anderen Worten: Auch Kobaltmetall ist bei genügend niedriger Reaktionstemperatur nicht imstande, die Kohlenoxyd-Spaltung dauernd zu katalysieren. Bei solchen Temperaturen kommt die Spaltung nach Erreichung eines bestimmten Kohlenstoff-Gehaltes im gekohnten Präparate zum Stillstand.

⁶⁾ vergl. auch das Diagramm für Vor- u. Nachkohlung auf Seite 2235.

Welche Bedeutung hat dieser Kohlenstoff-Gehalt? Die bei 226–230° hergestellte Kohlungskurve des Produktes XXXVI B besitzt, wie das Diagramm zeigt, noch eine sehr geringe Neigung zur x-Achse, hat also immer noch ganz geringe Mengen freien Kohlenstoffs. Der Gesamt-Kohlenstoff betrug 9.53%. Carbidisch gebunden waren 9.22%⁷⁾. Vorhanden an freiem Kohlenstoff waren 0.6%. Ganz reines Co_2C ohne Beimengung von freiem Kohlenstoff kann man also durch Kohlhung bei Temperaturen unter 225° erreichen. Eine solche Kohlhung setzt genügend aktive Kobaltpräparate voraus; sie stellt außerordentliche Anforderungen an die Zeit des Beobachters.

Bei dieser Gelegenheit soll darauf hingewiesen werden, daß der schließlich parallele Verlauf der Kohlungskurve zur x-Achse an sich, ohne die nachfolgende chemische Analyse mit molekularem Wasserstoff, noch kein Beweis für das Vorhandensein eines entsprechenden Carbides ist. Das nachfolgende Diagramm zeigt zwei Kohlungskurven, die den Kohlenstoff-Gehalt des Co_2C bereits überschritten haben, dann aber ohne erkennbare Ursache schließlich parallel zur x-Achse weiterverlaufen. Diese beiden Fälle haben sich bisher nicht reproduzieren lassen.

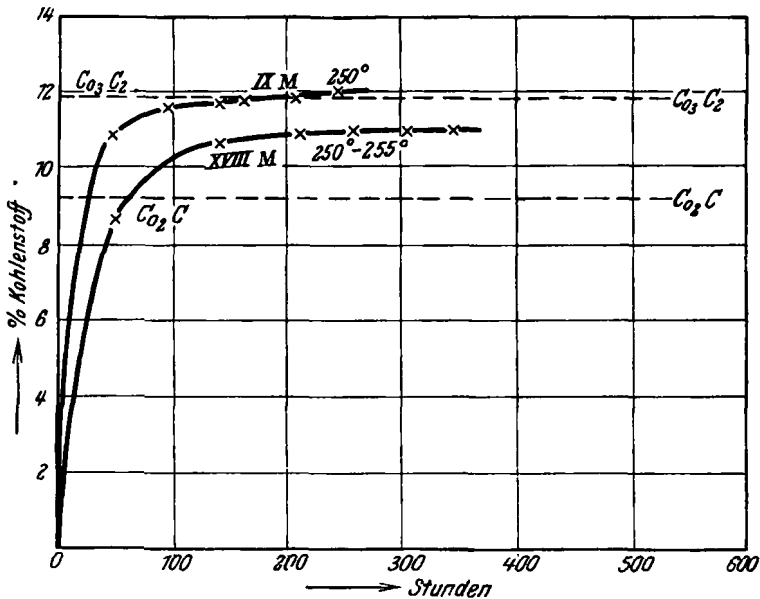


Fig. 2.

Kohlungskurven, Co-Metall in CO, für 250–255°.

Die Kurve IX M (250°) läuft parallel zur x-Achse mit ca. 12% C, dem Kohlenstoff-Gehalt von Co_3C_2 (11.95%). Die Behandlung mit Wasserstoff ergab aber, daß nur 9.09% Kohlenstoff carbidisch gebunden waren (vergl. Tabelle 5). Trotz des Hinweises der Kohlungskurve auf das Carbid Co_3C_2 zeigt also die Analyse mit Hilfe des Wasserstoffs, daß die gekohlte Masse lediglich das Carbid Co_2C enthielt. Die Kurve XVIII M (250–255°) ver-

⁷⁾ Über die Berechnung dieser %-Zahlen siehe Fußnote 9. — Co_2C enthält 9.24% C.

läuft mit 11.10% C parallel zur x-Achse, was keinem einfachen Kobaltcarbide entspricht. Auch hier ergab die Wasserstoff-Behandlung nur 8.43% carbidischen Kohlenstoff (vergl. Tabelle 5). Aus welchem Grunde die Kohlenoxyd-Spaltung in diesen beiden Fällen zu einem Ende kam, hat nicht festgestellt werden können. Wie aber aus diesen Versuchen ohne weiteres folgt, hat die Kohlungskurve allein, ohne die nachfolgende chemische Analyse mit Hilfe des Wasserstoffs, keine Beweiskraft.

Tabelle 1⁸⁾.

1 Nr. und Zusammensetzung d. gekohlten Präp.	2 Kohlgs.- Temp. in °	3 Kohlgs.-Zeit in Stdn.	4 % Ges.-C	5 Ent- kohlgs.- Temp.	6 mg abgespaltener C		7 % abgespaltener C ⁹⁾	
					aus d. Gew.- Abn.	aus d. CH ₄ -Best.	aus d. Gew.- Abn.	aus d. CH ₄ -Best.
I.I B 2.5945 g Co 0.6790 g C	226	45	3.17	243 ⁰	220.2	229.9	7.83	8.13
				275 ⁰	0.0	0.5	7.83	8.16
	280	64	20.74	301 ⁰	5.2	0.9	8.00	8.18
				332 ⁰	24.1	22.1	8.77	8.88
				358.5 ⁰	54.0	41.4	10.48	10.21
			394 ⁰	145.1	134.2	14.73	14.17	
XXXVIII B 2.9440 g Co 0.5714 g C	225	140	7.38	246.5 ⁰	295.0	301.5	9.12	9.28
				276 ⁰	3.2	1.4	9.20	9.33
	283	133	16.25	307 ⁰	18.6	11.7	9.72	9.67
				341 ⁰	43.0	36.7	10.88	10.67
LV B 2.9492 Co 0.5824 g C	225	203	7.92	243.5 ⁰	284.8	303.2	8.82	9.33
				291.0 ⁰	7.6	4.9	9.04	9.48
	300	45	16.52	320 ⁰	23.5	15.1	9.70	9.89
XXIII I 0.5094 g Co 0.8329 g C	340	19.5	63.5	245 ⁰	5.7	1.6	1.11	0.31
				340 ⁰	2.0	0.0	1.49	0.31
				390 ⁰	373.9	365.1	55.0	51.9
XXX M 0.355 g Co 1.155 g C	305	20	21.35	252 ⁰	2.9	0.1	0.81	0.0
				295 ⁰	0.7	0.0	1.00	0.0
	335	21	76.5	343 ⁰	13.8	11.0	4.67	3.01
				378 ⁰	70.9	61.5	19.90	16.97
				480 ⁰	1069.6	1045.8	76.5	75.8

⁸⁾ Da die Gasanalyse mit 0.1% Genauigkeit arbeitete, sind die aus der Gasanalyse folgenden Zahlen nur als Bestätigung derjenigen aus der Gewichtsveränderung des Reaktionsgefäßes benutzt worden. Als maßgeblich sind die Gewichtsveränderungen des Gefäßes angesehen worden.

⁹⁾ Die Werte der Spalte 7 sind nach folgendem Ansatz errechnet:

$$\% \text{ C} = \frac{\text{g vergast} \text{ C} \times 100}{\text{g Co-Metall} + \text{g vergast} \text{ C}}$$

(vergast als CH₄)

Die %-Zahl an carbidischem Kohlenstoff, der als CH₄ vergast worden ist, ist also so errechnet, als ob der nicht vergaste Kohlenstoff gar nicht zugegen wäre.

Bei der Wichtigkeit, die danach dem Analysenverfahren zur Erkennung des carbidisch gebundenen Kohlenstoffs zukommt, bedarf dieses Verfahren hinsichtlich seiner Zuverlässigkeit einer besonderen, kritischen Untersuchung.

Tabelle 2.

Präparat LI B mit 2.5945 g Co und 0.6790 g C; gekohlt bei 226° auf 3.17 %, anschließend bei 280° auf 20.74 % Gesamt-Kohlenstoff.

Temp.	Reakt.- Gas in ccm	% CH ₄ darin	umge- rechnet in mg C	Temp.	Reakt.- Gas in ccm	% CH ₄ darin	umge- rechnet in mg C
243°	890	28.6	119.0	332°	2540	0.6	7.3
		28.4				0.6	
	2810	6.2	82.9		2410	0.5	5.2
		6.2				0.4	
	3240	1.4	20.8		980	0.3	1.4
		1.3				0.3	
	2430	0.6	6.4		2850	0.3	3.4
		0.5				0.2	
490	0.4	0.8	2070	0.2	1.9		
	0.3			0.2			
8925	0.0	0.0	2080	0.2	1.5		
	0.0			0.1			
650	0.0	0.0	1510	0.2	1.4		
	0.0			0.2			
Summe			229.9 mg	Summe			22.1
275°	1080	0.0	0.2	358.5°	1525	0.6	4.3
		0.1				0.6	
	725	0.1	0.3		2715	0.5	7.0
		0.1				0.6	
	575	0.0	0.0		2490	0.4	4.1
0.0		0.3					
510	0.0	0.0	2520	0.3	3.6		
	0.0			0.3			
Summe			0.5 mg	1350	0.5	3.2	
					0.5		
301°	1470	0.1	0.7	2480	0.4	4.6	
		0.1			0.4		
	495	0.1	0.1		2580	0.4	4.9
		0.0				0.4	
	690	0.1	0.1		560	0.3	0.8
0.0		0.3					
510	0.0	0.0	7280	0.2	7.0		
	0.0			0.2			
Summe			0.9 mg	1280	0.2	1.2	
					0.2		
				725	0.2	0.7	
					0.2		
				Summe			41.4 mg

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Temp.	Reakt.- Gas in ccm	% CH ₄ darin	umge- rechnet in mg C	Temp.	Reakt.- Gas in ccm	% CH ₄ darin	umge- rechnet in mg C
394 ⁰	1570	2.0	14.6		6480	1.0	32.4
		2.0				1.1	
	1575	1.9	13.6		2820	0.5	7.4
		1.8				0.6	
	2490	1.6	18.2		3000	0.3	5.0
		1.5				0.4	
	2600	1.2	14.7		2920	0.3	3.5
		1.2				0.2	
	2670	1.0	12.6		890	0.3	1.0
		1.0				0.2	
	2370	1.0	11.2			Summe	134.2 mg

Die Erkennung des carbidisch gebundenen Kohlenstoffs durch seine leichte Abspaltbarkeit in Form von Methan bei der Behandlung mit molekularem Wasserstoff bei relativ niedriger Temperatur (ca. 250⁰) muß natürlich die Unangreifbarkeit des freien Kohlenstoffs durch den Wasserstoff bei dieser Temperatur zur Voraussetzung haben.

Zur Beantwortung dieser Frage wurde fein verteiltes Kobaltmetall kräftig gekohlt, in einem Fall bis zu 76% Gesamt-Kohlenstoff. Diese Produkte enthielten also sicherlich freien Kohlenstoff in reichlicher Menge neben wechselnden Mengen carbidisch gebundenem. Sie wurden dann, bei einer bestimmten, niedrigen Temperatur beginnend, mit Wasserstoff behandelt. Sobald das Präparat kein Methan mehr lieferte, wurde die Temperatur erhöht; Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse dieses Verfahrens an einer Reihe von gekohlt Kobaltpräparaten.

Aus den Werten der Tabelle 1 sei als typisches Beispiel für die befolgte Verfahrensart das an erster Stelle stehende Präparat LI B noch im Einzelnen verfolgt.

Man sieht ganz deutlich, wie bei 243⁰ ein erheblicher Teil des Kohlenstoffs ganz leicht als Methan herausgeht, wobei anfänglich beträchtliche Methan-Konzentrationen¹⁰⁾ auftreten. Die Temperatur-Erhöhung nach Herausholen des carbidischen Kohlenstoffs läßt dann zunächst nur ganz geringe Kohlenstoffmengen reagieren. Erst eine Temperatur-Erhöhung um etwa 100⁰ läßt die Methan-Entwicklung wieder etwas lebhafter werden.

¹⁰⁾ Ein sicherer Nachweis für das Auftreten von höheren Kohlenwasserstoffen konnte nicht erbracht werden. Wenn solche überhaupt auftreten, dann sicher nur in Spuren. So ergab ein Reaktions-Gas mit 28.4% Verbrennungs-Kohlensäure 28.0 CH₄ + 0.2 Äthan (höhere Kohlenwasserstoffe als Äthan gerechnet) und eine Fraktion mit 47.2 Verbrennungs-Kohlensäure 0.1% Äthan. Meistens aber stimmte Verbrennungs-Kohlensäure mit der Kontraktion auch bei hohen Methan-Konzentrationen vollkommen überein.

Daß bei genügender Temperatur-Steigerung der freie Kohlenstoff jedoch lebhafter zu reagieren beginnt, zeigen die Präparate XXIII I und XXIX M der Tabelle 1 besonders deutlich. Die einzelnen Messungen am Präparat XXIX M zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Präparat XXIX M, 0.355 g Co und 1.155 g C. Gekohlt bei 305° auf 21.35% C, und daran anschließend bei 335° auf 76.5% Ges.-C.

Temp.	Reakt.- Gas in ccm	% CH ₄ darin	umge- rechnet in mg C	Temp.	Reakt.- Gas in ccm	% CH ₄ darin	umge- rechnet in mg C	
252°	675	0.0 0.1	0.1	378°	810	1.6 1.7	6.4	
	1270	0.0 0.0	0.0		565	1.6 1.5		4.2
	Summe				0.1	6500	1.2 1.2	37.6
						825	0.8 0.8	3.1
295°	620	0.0 0.0	0.0	910	0.6 0.7	2.8		
	1640	0.0 0.0	0.0	980	0.6 0.5	2.6		
	Summe			0.0	1670	0.4 0.4	3.2	
343°	630	0.8 0.7	2.2	480°	1290	38.4 38.8	240.0	
	1650	0.5 0.4	3.5		1690	39.8 39.6	321.5	
	1080	0.2 0.2	1.0		2285	32.4 32.2	354.0	
	5150	0.2 0.1	3.7		2580	10.0 9.8	123.3	
	885	0.2 0.1	0.6		765	0.6 0.6	2.2	
	480	0.0 0.0	0.0		6440	0.2 0.1	4.8	
	Summe				11.0	650	0.0 0.0	0.0
						Summe 1045.8		

Wie die Zahlen für die Entkohlung bei 480° zeigen, ist also mehr als 1 g freien Kohlenstoffs mit nur 0.36 g metallischem Kobalt glatt in Methan übergeführt worden.

Bei dem in Tabelle 1 angeführten Präparat XXIII I sind schon bei 390° 55% im wesentlichen freien Kohlenstoffs in Methan übergeführt worden.

Das geschilderte Verhalten gilt nicht nur für Kobalt, wengleich dieses Metall das Verhalten am ausgesprochensten zeigt. Auch Nickel und Eisen zeigen nach Tabelle 4 dieselbe Fähigkeit, freien Kohlenstoff bei genügend hoher Temperatur mit Wasserstoff in Methan überzuführen. Bedingung für das Zustandekommen der Reaktion ist natürlich die außerordentlich intensive Durchmischung des Metalles mit dem Kohlenstoff und die große Oberflächen-Entwicklung, wie sie durch die Herstellungsart der Präparate erreicht wird. Im übrigen zeigt die Tabelle 4 beim Ni VIII (300°) das Vorliegen des Carbides Ni₃C (6.36 %C), beim Fe XVII (320°) das Vorhandensein des Carbides Fe₂C (9.70%) in den gekohlten Massen¹¹⁾.

Tabelle 4.

Nr. des Präparates	Darstellungs-Temp.	Kohlgs.-Zeit in Stdn.	Ges.-C in %	Entkohlungs-Temp.	% C	
					aus Gew.-Abn.	aus CH ₄ -Best.
Co XXXVII	290°	62	37.9	241°	3.77	3.44
				418°	31.93	30.90
Co XXIX	305—335°	41	76.5	252°	0.81	0.00
				480°	76.5	75.8
Co XXIII	340°	19.5	63.5	245°	1.11	0.31
				390°	55.0	51.9
Ni VIII	300°	248	16.9	620°	61.2	58.6
				300°	6.31	5.74
Ni XIX	300—350°	123	52.5	420°	17.2	15.55
				298°	0.82	0.18
Fe XVII	320°	299	42.6	484°	29.6	29.8
				550°	32.1	32.3
Fe XX	450°	47	ca. 78	315°	9.07	8.13
				400°	30.8	ca. 30.3
(Fe ₂ O ₃)				550°	40.3	40.6
				480°	76.8	76.3

Genügende Temperatur-Steigerung gestattet also, ganz erhebliche Mengen auch freien Kohlenstoffs in Methan überzuführen. Wodurch diese Hydrierung des freien Kohlenstoffs bedingt ist, entzieht sich einstweilen noch unserer Kenntnis; man kann ebensowohl an intermediäre Carbid-Bildung in fester Phase denken wie an Aktivierung des Wasserstoffs durch Hydrid-Bildung am Metall der Eisengruppe oder schließlich an eine gemeinsame Wirkung beider Faktoren, Fragen, die einer experimentellen Ent-

¹¹⁾ vergl. H. A. Bahr u. Th. Bahr, B. 61, 2177 [1928]; W. Glud, K. V. Otto u. H. Ritter, B. 62, 2483 [1929].

scheidung durchaus zugänglich sein dürften¹²⁾. Für die zur Diskussion stehende Frage nach der Sicherheit des analytischen Verfahrens zur Ermittlung carbidisch gebundenen Kohlenstoffs mit Hilfe von Wasserstoff interessiert hier das Folgende: Die Temperaturgebiete, in denen freier Kohlenstoff in Gegenwart fein verteilter Eisenmetalle mit Wasserstoff unter Methan-Bildung reagiert, liegen in den von uns untersuchten Fällen so weit über demjenigen Temperaturgebiet, in dem der carbidisch gebundene Kohlenstoff bereits reagiert, daß unser analytisches Verfahren in seiner Sicherheit in keiner Weise gefährdet ist.

Das somit in seiner Zuverlässigkeit sichergestellte analytische Verfahren zur Unterscheidung des carbidisch gebundenen vom freien, elementaren Kohlenstoff gibt das Mittel an die Hand, den Carbid-Bildungsprozeß in Abhängigkeit von den maßgeblichen Faktoren zu verfolgen, z. B. die Abhängigkeit von der Temperatur. Tabelle 5 zeigt den Zusammenhang zwischen Herstellungs-Temperatur gekohlter Kobaltpräparate und ihrem Gehalt an carbidischem Kohlenstoff.

Tabelle 5.

Nr. des Präparates	Darstellungs-Temp.	Kohlgs.-Zeit in Stdn.	Ges.-C in %	Entkohlgs.-Temp.	% carbidischer C	
					aus Gew.-Abn.	aus CH ₄
XXXVI B	226—230°	73I	9.53	260°	9.22	9.07
LIV B	224—226°	452	9.69	243.5°	8.83	9.34
XXXV M	245—250°	182	9.87	241°	9.07	8.68
XVIII M	250—255°	345	11.10	262°	8.43	7.3I
IX M	255°	243	12.12	250°	9.09	8.80
XXVI I	260°	53I	12.47	255°	7.67	6.46
LXV B	276°	94	13.84	247°	9.04	9.08
XXIV I	280°	349	25.7	255°	5.90	5.99
LXIII B	287°	45	25.47	246.5°	6.29	6.00
XXXVII B	290°	62	37.9	241°	3.77	3.44
LXII B	294°	46	37.67	245°	2.68	2.40
XXIX M	305—335°	4I	76.5	252°	0.8I	0.00
XXIII I	340°	19.5	63.5	245°	1.1I	0.3I

Wie die Tabelle zeigt, hängt der Carbid-Kohlenstoffgehalt von der Herstellungs-Temperatur ab. Bis zu 275° etwa bildet sich noch ziemlich quantitativ das Carbid Co₂C. Bei Temperaturen über 275° scheint die Zersetzungsgeschwindigkeit des Carbides Co₂C jedoch so zu wachsen gegenüber der Bildungsgeschwindigkeit, daß man in diesen Präparaten einen

¹²⁾ Mayer u. Mitarbeiter, Journ. Gasbeleucht. 52, 166 ff. [1909], haben die oben erörterte Frage in gewisser Beziehung bereits 1909 angeschnitten. Ihre Anschauung über das Wesen der Methan-Synthese aus dem an den Metallen der Eisengruppe abgeschiedenen Kohlenstoff ist jedoch den Dingen nicht voll gerecht geworden, da sie weder das Vorhandensein carbidischen Kohlenstoffs in den gekohlten Präparaten erkannt haben, noch dessen unterschiedliches Verhalten im Vergleich zum freien Kohlenstoff.

Auch die von Sabatier u. Senderens (Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie, Akad. Verlagsges. m. b. H., Leipzig 1927, S. 120; Bull. Soc. chim. France [4] 1, 107 [1907]; Chem.-Ztg. 31, 175 [1907]) gegebene Erklärung für die Methan-Synthese aus Wasserstoff und auf Nickel niedergeschlagenem Kohlenstoff geht aus eben denselben Gründen fehl.

Carbid-Kohlenstoffgehalt vorfindet, der beträchtlich unter demjenigen des Co_2C liegt, also unterhalb 9.24%. In welchem Sinne die Zersetzung des Co_2C verläuft, ob direkt zu Metall und Kohlenstoff oder zu einem niedrigeren Carbid und Kohlenstoff, ließ sich bisher nicht feststellen. Insbesondere hat sich kein Anzeichen für das Auftreten des Carbides Co_3C mit 6.35% C finden lassen; die Gehalte an Carbid-Kohlenstoff der bei 280—290° gekohlten Massen scheinen kontinuierlich mit der Temperatur-Steigerung abzunehmen, ohne daß ein ausgesprochener Kohlenstoff-Gehalt von 6.35% innerhalb eines größeren Temperaturintervalles etwa auf das Neuaufreten von Co_3C hinwiese.

Durch einen Kunstgriff kann man nun aber auch bei höheren Temperaturen, bei denen sich normalerweise nur wenig Co_2C bilden würde, doch zu namhaften Gehalten an carbidischem Kohlenstoff kommen: Man kohlt zunächst bei niedriger Temperatur vor, bei der eine quantitative Bildung von Co_2C noch möglich ist, und kohlt dann nach Erreichung eines bestimmten Prozentsatzes an carbidischem Kohlenstoff bei höherer Temperatur weiter. Die folgende Tabelle 6 und das entsprechende Diagramm zeigen den Erfolg dieser Verfahrensart.

Diagramm für Vor- und Nachkohlung.

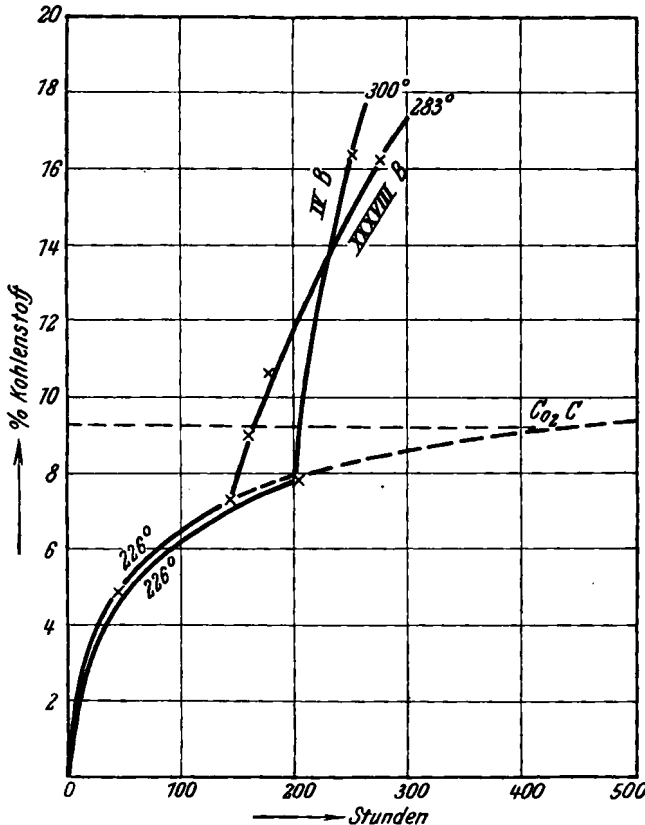


Fig. 3.

Kohlungskurven, Co-Metall in CO , bei ca. 226° vorgekohlt, bei 283 resp. 300° weiter gekohlt.

Tabelle 6.

Nr. des Präparates	Vorkohlung			Fertigkohlung			Entkohlung		
	Temp.	Zeit in Stdn.	aufg. C in %	Temp.	Zeit in Stdn.	Ges.- C in %	Temp.	% C Gew.- Abn.	% CH ₄
XXXI M	225 ^o	606	7.73	250 ^o 258 ^o	200	9.13	244 ^o	8.92	9.00
LI B	226 ^o	45	3.17	280 ^o	64	20.74	243 ^o	7.83	8.38
XXXVIII B	225 ^o	140	7.38	283 ^o	133	16.25	246 ^o	9.12	9.28
II B	226.5 ^o	47	5.59	294.5 ^o	46	14.84	244 ^o	8.80	9.03
LV B	225 ^o	203	7.92	300 ^o	45	16.52	243.5 ^o	8.82	9.33
XXXIX B	227 ^u	936	8.12	315.5 ^o	45	34.96	246.5 ^o	0.36	0.23
LX B	227 ^o	276	ca. 9	328 ^o	43	ca. 51.7	245 ^o	0.32	0.29
XXXXI B	226 ^o	381	7.87	520 ^o	10—20	37.0	245.5 ^o	0.2	0.2

Kohlt man also fein verteiltes Kobaltmetall mit Kohlenoxyd unmittelbar, z. B. bei 294^o, so hat die entstehende Masse, wie aus der Tabelle 5 hervorgeht, nur etwa 2.7% carbidisch gebundenen Kohlenstoffs bei rd. 38% Gesamt-Kohlenstoff, während die Vorkohlung bei 227^o auf nur rd. 6% Kohlenstoff mit anschließender Nachkohlung bei 294^o bei 15% Gesamt-Kohlenstoff ca. 9% carbidisch gebundenen Kohlenstoff ergibt. Mit andern Worten ist hier trotz der hohen Kohlungs-Temperatur von 294^o fast das gesamte Kobalt noch als Co₂C vorhanden, während bei unmittelbarer Kohlung bei derselben Temperatur nur 2.7% carbidisch gebundenen Kohlenstoffs vorhanden sind. Es ist uns bisher nicht gelungen, die Ursachen für diese Verhältnisse experimentell klarzulegen.

Wie die Tabelle 6 weiter zeigt, ermöglicht das Verfahren der Vorkohlung jedoch nur bis etwa 300^o, die gewünschte Wirkung zu erzielen, da das Carbid über 300^o schnell zerfällt.

Zusammenfassung.

1. Bei genügend niedrigen Temperaturen — bis etwa 225^o — ist fein verteiltes Kobaltmetall nicht imstande, die Kohlenoxyd-Spaltung zu katalysieren. Die Kohlenoxyd-Spaltung kommt vielmehr dann zum Erliegen, wenn das Kobaltmetall in das Carbid Co₂C mit 9.24% C umgewandelt worden ist.

2. Bei Temperaturen über 225^o ist das Carbid Co₂C nicht beständig. Es zerfällt langsam, mit steigender Temperatur schneller, unter Abscheidung des carbidischen Kohlenstoffs oder eines Teiles desselben als elementaren Kohlenstoff.

3. Infolge der mit zunehmender Temperatur zunehmenden Unbeständigkeit des Carbids Co₂C enthält ein gekohltes Kobaltpräparat um so weniger carbidisch gebundenen Kohlenstoff, je höher seine Darstellungs-Temperatur ist. Höhere Gehalte an carbidisch gebundenem Kohlenstoff lassen sich jedoch auch bei höheren Temperaturen erreichen, wenn das Metallpulver bei niedriger Temperatur vorgekohlt wird. Über 300^o zerfällt Co₂C in jedem Falle rasch, doch sind auch bei weit höheren Temperaturen immer noch geringe Mengen carbidisch gebundenen Kohlenstoffs nachweisbar.

4. Irgend welche Anzeichen für das Vorhandensein anderer Kobaltcarbide als Co₂C sind bisher nicht beobachtet worden.

5. In den mit Kohlenoxyd gekohlten, fein verteilten Kobaltpräparaten läßt sich carbidisch gebundener Kohlenstoff durch Behandeln mit molekularem Wasserstoff bei niedriger Temperatur (240—250°) leicht in Form von Methan ermitteln. Reaktion des gleichzeitig vorhandenen freien Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff tritt bei der Temperatur von 240—250° noch nicht ein.

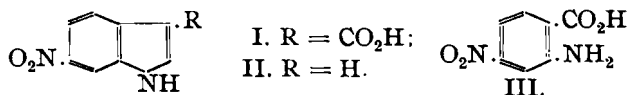
6. Der freie Kohlenstoff gekohlter, fein verteilter Kobaltpräparate läßt sich in nennenswerter Menge mit Wasserstoff erst bei höheren Temperaturen in Methan überführen, zweckmäßig bei etwa 400° und darüber.

341. Rikō Majima und Munio Kotake:
Synthetische Versuche in der Indol-Gruppe, VII¹⁾: Über Nitrieren und Bromieren des β -Indol-carbonsäure-esters und eine neue Synthese des Farbstoffs des antiken Purpurs.

(Eingegangen am 7. August 1930.)

Versuche, in den Benzolkern der Indol-Derivate die Nitrogruppe oder Halogene direkt einzuführen, wurden bisher wegen der Säure-Empfindlichkeit dieser Verbindungen nur sehr selten gemacht²⁾. Da aber der β -Indol-carbonsäure-ester, der gegen Säure ziemlich beständig ist, für derartige Versuche geeignet erscheint, wurde dessen Nitrierung und Bromierung untersucht. Den als Ausgangsmaterial gewählten β -Indol-carbonsäure-ester hatten wir schon früher³⁾, entgegen der Angabe von B. Oddo und L. Sessa⁴⁾, durch Einwirkung von Chlor-ameisensäure-ester auf Indolyl-magnesiumjodid erhalten. Bei Wiederholung der Versuche nach der inzwischen erhaltenen originalen Angabe von Oddo wurde nicht nur unsere Beobachtung — also die Bildung von β -Indol-carbonsäure-ester — bestätigt, sondern auch die gleichzeitige Entstehung von N, β -Indol-dicarbonsäure-ester gefunden. Um die letzte Substanz in guter Ausbeute zu bekommen, empfiehlt es sich, bei ihrer Darstellung 2 Mol. Chlor-ameisensäure-ester auf 1 Mol. Indol anzuwenden.

Durch unter Kühlung vollzogenen Zusatz konz. Salpetersäure zu der Lösung von β -Indol-carbonsäure-ester in Eisessig erhielt man als Hauptprodukt 6-Nitro-indol-3-carbonsäure-ester. Die daraus durch Verseifung mit Kali erhaltene freie Säure (I) ließ sich durch Erwärmen mit Chinolin in 6-Nitro-indol (II) überführen. Die bezeichnete Stellung der Nitrogruppe wurde durch Bildung von 4-Nitro-2-amino-benzoesäure⁵⁾ (III) bei der Oxydation des Salzes dieser Nitro-indol-carbonsäure in wäßriger Lösung mit Kaliumpermanganat bestimmt.



¹⁾ Frühere Mitteilungen: B. **55**, 3859, 3865 [1922], **57**, 1449, 1453 [1924], **58**, 2037, 2042 [1925].

²⁾ Zatti, Gazz. chim. Ital. **19**, 260 [1889]; v. Walther, Clemen, Journ. prakt. Chem. [2] **61**, 268, 275 [1900]. ³⁾ B. **55**, 3870 [1922].

⁴⁾ C. **1911**, I 1853; Gazz. chim. Ital. **41**, I 234.

⁵⁾ Wheeler und Barnes, Amer. chem. Journ. **20**, 21. Die nach dieser Angabe hergestellte 4-Nitro-2-amino-benzoesäure stimmte mit unserer Substanz überein.