

meistens in seinem von einem kleinen Garten umgebenen Laboratorium zu übernachten. Nur an schönen Sommertagen lud er ab und zu einen kleinen Freundeskreis in sein ländliches Schloß ein. Man fuhr ein Stück mit der Eisenbahn und wurde in einem offenen Wagen in das auf einer Anhöhe gelegene Schloß gebracht, das von einem vollkommen verwilderten Garten umgeben war. In diesem Park bewegte sich in paradiesischer Ungezwungenheit allerhand Getier, darunter auch ein Lama, dessen Annäherung für Gäste nicht unbedenklich war. Der Boden war gänzlich unterwühlt von zahllosen Kaninchen. Auch das Innere des Schlosses war ziemlich vernachlässigt, und die Läden waren dauernd geschlossen. Nur der Gartensaal war für gelegentliche Mahlzeiten einigermaßen wohnlich eingerichtet. Die Frau des Gärtners, der gleichzeitig Kutscher und Kastellan war, wartete bei der Tafel auf. An Stelle einer Klingel fungierte eine große Gartenmuschel, in welche der Schloßherr hineinblies, um den dienstbaren Geist heranzurufen. Es gab zunächst eine einfache Suppe, dann entstand eine Pause, und statt der erwarteten viel gerühmten französischen Speisen zog Le Bel aus seiner Rocktasche ein schmales Papierpaket heraus, aus welchem er aus Paris mitgebrachten Aufschnitt seinen Gästen direkt auf die Teller schüttete. Das war die spartanische Lebensweise eines Mannes, der als mehrfacher Millionär galt, aber durch sein liebenswürdiges Wesen die Unvollkommenheiten der materiellen Genüsse vergessen ließ. Im Sommer des Jahres 1913 besuchte ich Le Bel noch einmal in seiner neuen Wohnung in der Stadt. Sein ganzes Wesen war aber stark verändert, wie denn überhaupt in allen Kreisen der französischen Hauptstadt die Stimmung gegenüber Deutschen durch die schon lange vor dem Weltkrieg einsetzende Hetze der französischen Presse stark getrübt war. Le Bel, der als geborener Elsässer in der zurückliegenden Zeit sich meistens im Verkehr mit Deutschen der deutschen Sprache bediente, sprach jetzt fast ausschließlich französisch.

Le Bel war reiner Privatgelehrter, und hat auch wohl kaum Anstrengungen gemacht, irgendwie die akademische Laufbahn zu betreten, wie ihm überhaupt jeder Ehrgeiz fernlag. Es soll auch ziemlich lange gedauert haben, bis er in die französische Akademie, mit der er auch einmal einen Konflikt hatte, aufgenommen wurde. Trotzdem er wenig publiziert hat, ist es ein Irrtum, anzunehmen, daß er sich nach seinem großen stereochemischen Erfolg — er war damals kaum

30 Jahre alt — nicht weiter mit wissenschaftlichen Aufgaben beschäftigt hat. So hat er sich in 10 Jahren bemüht, die Kristallformen chemischer Verbindungen mit der molekularen Struktur in Zusammenhang zu bringen, aber alle Anregungen seiner Freunde, die Ergebnisse seiner Arbeiten zu veröffentlichen, lehnte er mit der Begründung ab, daß seine Beobachtungen ohne Bedeutung seien und nicht mit den Ideen übereinstimmten, die er sich gemacht hatte. Sehr eigenartig war ein 45 m tiefer Schacht, den er sich hatte anlegen lassen, um dort für gewisse Versuchsreihen über eine absolute konstante Temperatur verfügen zu können.

Große Liebe wandte er seinen Pflanzen und Blumen zu, welche früher in dem Garten bei seinem Laboratorium in der Rue Amyot gezogen wurden, bei seinem Umzug in ein anderes Haus aber auf eine Terrasse gebracht werden mußten, die bald den Eindruck eines hängenden botanischen Gartens machte. Hier züchtete er in einem Aquarium auch Algen und entdeckte bei dieser Gelegenheit eine Art, welche den Stickstoff der Luft fixierte. Merkwürdigerweise gelang es ihm nicht, diese Beobachtung zu reproduzieren, so daß er sich entschloß, der französischen chemischen Gesellschaft einen Preis zu stiften, um die Arbeiten über die Fixierung des Stickstoffs durch Wasserpflanzen von anderen Forschern fördern zu lassen.

Le Bel hat sich auch mit anderen allgemeinen naturwissenschaftlichen Fragen lebhaft beschäftigt. Aber diese Probleme, überwiegend mathematisch-physikalischer Art, denen er ungefähr 20 Jahre Arbeit widmete, waren so überaus kompliziert und die Folgerungen aus den Ergebnissen so schwierig, daß selbst seine Freunde diesen Gedankengängen nicht mehr folgen konnten. Le Bel war in jeder Beziehung ein Sonderling; er hatte auch, abgesehen von einer Ausnahme, keine Schüler, er lebte stets einsam, um ganz ungestört seinen wissenschaftlichen Gedanken folgen zu können.

Mit Le Bel ist einer der letzten Forscher aus der jüngsten klassischen Epoche der französischen Chemie dahingegangen, einer Epoche, deren wissenschaftliche Bedeutung durch die Namen Berthelot, Moissan, Bouveault und Madame Curie gekennzeichnet ist. Sein Name wird in der Geschichte der Chemie stets mit den Fundamenten der Stereochemie, insbesondere der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms verbunden bleiben. [A. 144.]

## Der Reaktionsmechanismus der Kohlenstoffverbrennung bei geringen Drucken<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. A. EUCKEN,

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Göttingen.

(Eingeg. 21. August 1930.)

Wie wohl zuerst J. Langmuir zeigte, wird die Aufklärung des Mechanismus heterogener Kontaktreaktionen und mancher sonstiger heterogener Reaktionen wesentlich erleichtert, wenn man die mit dem festen Körper (Kontakt) in Berührung tretenden Gase unter sehr geringen Drucken einwirken läßt. Denn bekannt-

<sup>1)</sup> Nach einem Vortrag, welcher am 13. Juli 1930 auf der Tagung des Bezirksvereins Hannover in Münden abgehalten wurde. Die in dem Vortrage mitgeteilten Messungen und deren experimentelle Ergebnisse sind einer Arbeit Dozent Dr. V. Sihvonen, Helsingfors, entnommen (Ann. Acad. Scient. Fenn., Ser. A, Tome XXXIII, Heft 6), die im Herbst 1929 im physikal.-chem. Institut der T. H. Breslau ausgeführt wurde. Die Schlußfolgerungen, die Sihvonen aus seinen Versuchen zieht, weichen in einigen Punkten von den hier mitgeteilten ab.

lich ist die Geschwindigkeit einer heterogenen Brutto-reaktion im Prinzip nicht allein bedingt durch die Schnelligkeit, mit der sich der eigentliche chemische Umsatz in einer Reaktionsschicht oder auf einer bestimmten Fläche abspielt, sondern auch von der Transportgeschwindigkeit der reagierenden Bestandteile zum Reaktionsraum hin, sowie der Reaktionsprodukte von diesem fort. Arbeitet man nun, wie gewöhnlich, bei normalem Druck, so erfolgt der Transport fast durchweg durch Diffusion, doch läßt sich dieser Vorgang namentlich bei Gasen und hohen Temperaturen, wegen sekundärer Schwierigkeiten im allgemeinen nicht exakt rechnerisch erfassen. Bei sehr geringen Drucken (von etwa 0,05 mm abwärts) hat man indessen viel einfachere Verhältnisse vor sich, da man hier die Zu-

sammenstöße der Gasmoleküle untereinander praktisch vernachlässigen kann. Wie die kinetische Gastheorie zeigt, erreicht dann vom Gasraum aus pro Sekunde eine Gasmenge von

$$\dot{n}_A = \frac{58320}{\sqrt{MT}} p \text{ Mikromolen} \quad (1)$$

die Oberflächeneinheit (1 cm<sup>2</sup>) einer Reaktionsschicht, wenn man den Gasdruck  $p$  in Millimetern Hg ausdrückt und mit  $M$  das Molgewicht, mit  $T$  die absolute Temperatur bezeichnet.

Man übersieht leicht, daß dieser Ausdruck zugleich ein Maß darstellt für die unter dem betreffenden Druck maximal mögliche Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit<sup>2)</sup>, die man beobachten würde, wenn sämtliche auf die Oberfläche aufrallenden Moleküle an der Reaktion teilnehmen. Findet man in Wirklichkeit eine kleinere Brutto-R. G., so deutet dies darauf hin, daß der eigentliche chemische Umsatz einer Hemmung unterworfen ist; die tatsächliche, empirisch zu ermittelnde Abhängigkeit der R. G. von den Partialdrucken der anwesenden Gase, von der Temperatur usw. gestattet dann häufig anzugeben, welcher Art diese Hemmung und welchem Mechanismus die Reaktion unterworfen ist. Der Vorteil des Arbeitens bei sehr kleinen Drucken tritt besonders hervor, wenn man sich überlegt, daß die Zahl der in der Zeiteinheit zur Reaktion gelangenden Moleküle beliebig klein gemacht werden kann, daß diese aber außerordentlich rasch (mit einer Geschwindigkeit von Hunderten von Metern pro Sekunde) an die Oberfläche herangeführt werden. Auf der einen Seite ist man daher in der Lage, selbst stürmisch verlaufenden Reaktionen (Verbrennungen) einen ruhigen und vor allem bequem beobachtbaren Verlauf aufzuzwingen; auf der anderen Seite tritt die Geschwindigkeit des eigentlichen chemischen Umsatzes und ihre charakteristischen Einzelheiten innerhalb der Brutto-R. G. (eben wegen der Größe der Transportgeschwindigkeit der Einzelmoleküle) stark hervor, da ja bekanntlich bei Vorhandensein mehrerer Reaktionsstufen für die Brutto-R. G. stets die relativ langsamste Teilreaktion maßgebend ist.

Nach der geschilderten Methode gelang es Langmuir, vor allem die Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd an einem Platinkontakt aufzuklären<sup>3)</sup>. Abgesehen von einer Reihe weiterer heterogener Reaktionen beschäftigte er sich auch bereits mit der Verbrennung des Kohlenstoffs, doch sind diese Versuche offenbar zu keinem endgültigen Abschluß gelangt<sup>4)</sup>. Im Hinblick auf die große technische Bedeutung der Kohlenstoffverbrennung erschien es daher gerechtfertigt, zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus dieser Reaktion erneut Versuche bei geringen Drucken anzustellen, zumal die sonstigen Versuche zur Lösung dieser Aufgabe auch in neuerer Zeit noch nicht zu definitiven Ergebnissen geführt haben. Insbesondere schien es von Bedeutung, festzustellen, welches der eigentliche Primärvorgang bei der Einwirkung von Sauerstoff auf graphitischen Kohlenstoff ist.

#### Ausführung der Versuche.

Bei sämtlichen Versuchen wurden elektrisch ge-  
glühte Kohlestäbchen bei Sauerstoffdrucken zwischen 0,01 und 0,1 mm Hg langsam verbrannt. Die Mehrzahl

der Versuche wurde mit der auf Abb. 1 schematisch dargestellten Anordnung ausgeführt. Die Druckmessung erfolgte mittels eines genau geeichten MacLeod'schen Manometers. Die Menge der bei der Verbrennung gebildeten Kohlenoxyde wurde dadurch bestimmt, daß diese während des Versuches in ein in flüssige Luft getauchtes Kühlrohr hineinkondensiert wurde, und daß nach Beendigung des Versuches und nach Entfernen der flüssigen Luft die Zunahme des Gesamtdruckes gemessen wurde. Die Menge des jeweils gebildeten Kohlenoxyds hätte zwar, soweit die Kohlendioxydmenge bekannt war, einfach aus der Druckänderung während des Versuches berechnet werden können, doch erwies es sich im Interesse der Genauigkeit der Ergebnisse als wünschenswert, nachträglich das gebildete Kohlenoxyd durch längeres Glühen eines etwa 20 cm langen, 0,06 mm starken Platindrahtes gleichfalls in Kohlendioxyd überzuführen und dann ebenso zu bestimmen wie oben angegeben.

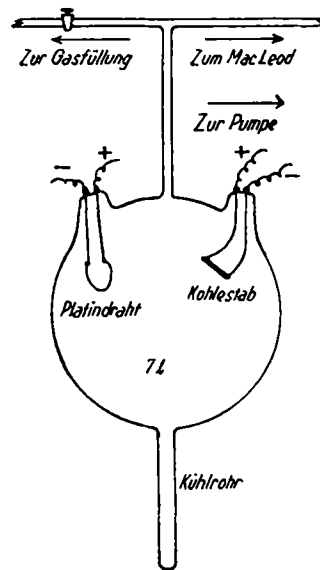


Abb. 1.

Zur Verbrennung gelangten graphitierte Kohlestäbchen der Osramgesellschaft von etwa 0,35 cm Durchmesser und 2 bis 5 cm Länge. Vor Beginn der Versuche wurden die Stäbe zur Entfernung okkludierter Gase längere Zeit im Vakuum kräftig geglüht. Der Verbrennungsrückstand (Asche) betrug etwa 0,2%; er störte nur, wenn die Stäbe längere Zeit bei hoher Temperatur dem Sauerstoff ausgesetzt waren und im Anschluß hieran Versuche bei tiefer Temperatur ausgeführt wurden<sup>5)</sup>. Ob ein störender Ascheüberzug vorhanden war oder nicht, konnte man unmittelbar an dem Aussehen der Stäbe erkennen: Im ersteren Falle besaßen sie einen grauweißen Belag, während sie normalerweise tiefschwarz erschienen.

Die Temperaturmessung der glühenden Kohlestäbchen erfolgte mit einem Siemens & Halskeschen Mikropyrometer. Für das Reflexionsvermögen wurde der Wert 1 angenommen.

Um zu prüfen, ob die Ergebnisse geändert werden, wenn man den den Kohlestab umgebenden Gasen von vornherein eine höhere Temperatur erteilt (normalerweise besaßen die auf den Stab aufrallenden Moleküle Zimmertemperatur), wurde der Kohlestab gelegentlich mit einem kleinen elektrischen Ofen umgeben, der aus einem mit einem Platinstreifen spiralförmig dicht umwickelten Gestell aus Quarzglasstäben bestand.

Da es den Anschein gewann, als ob bei der bisher geschilderten (normalen) Versuchsanordnung das gebildete Kohlenoxyd einen starken Einfluß auf die Verbrennung ausübe, wurde eine Anzahl Versuche in strömendem Sauerstoff angestellt, so daß die Reaktionsprodukte dauernd aus dem Verbrennungsraum entfernt und daher eine Sekundärwirkung des gebildeten Kohlenoxyds weitgehend verhindert wurde: Der glühende Kohlestab befand sich in einem birnenförmigen Gefäß, in welches durch einen geritzten Hahn der Sauerstoff von der einen Seite einströmte. Auf der anderen Seite war das Verbrennungsgefäß mit dem auf Abb. 1 dargestellten 7-l-Kolben verbunden, in welchem sich der überschüssige Sauerstoff und das gebildete Kohlenoxyd ansammelten. Das primär gebildete Kohlendioxyd wurde vor Eintritt des Gases in den 7-l-Kolben in einem vorgeschalteten Kühlrohr aufgefangen. Zur Bestimmung des Kohlenoxyds wurde dieses, wie oben geschildert, durch Glühen des Platindrahtes in Kohlendioxyd verwandelt, das in dem an den Kolben unten an-

<sup>5)</sup> In diesem Fall wurden für die Verbrennungsgeschwindigkeit 5- bis 10mal kleinere Werte gefunden als sonst.

<sup>2)</sup> Im folgenden stets R. G. für Reaktionsgeschwindigkeit.

<sup>3)</sup> Trans. Faraday Soc. 17, 607 [1921]; vgl. auch A. Eucken, Lehrbuch d. chem. Physik, S. 629 (Leipzig 1930).

<sup>4)</sup> In der fraglichen Arbeit (Journ. Amer. chem. Soc. 37, 1139 [1915]) ist zwar eine Fortsetzung der Versuche angekündigt, doch ist es uns nicht gelungen, eine diesbezügliche Veröffentlichung aufzufinden.

geschmolzenen Kühlrohr zunächst gleichfalls kondensiert wurde. Der Reihe nach wurde nun die flüssige Luft von den beiden Kühlrohren entfernt und die Drucksteigerungen mittels des MacLeod'schen Manometers gemessen, woraus sich dann unmittelbar die Menge der primär und nachträglich (aus dem Kohlenoxyd) gebildeten Kohlensäure ergab.

### Ergebnisse.

#### a) Allgemeines.

1. Zwischen 800 und 1200° C erfolgt die Verbrennung frischer (glatter) Kohlestäbe zunächst nur verhältnismäßig langsam.

2. Eine merkliche Verbrennungsgeschwindigkeit wird in diesem Temperaturbereich erst nach längerer Einwirkung des Sauerstoffs gefunden, wobei die Kohlestäbe ein samtartiges Aussehen annehmen. Bei höheren Temperaturen (1200–1600°) wird dieser Zustand verhältnismäßig schnell erreicht.

3. Die Verbrennungsgeschwindigkeit nimmt zunächst mit steigender Temperatur zu, wird dann innerhalb eines gewissen Bereiches konstant, sinkt aber oberhalb 1600° wieder merklich ab. In diesem Gebiet werden die Stäbe in der Regel wieder blanker; bringt man sie hiernach auf tiefere Temperaturen, so findet man kleinere Verbrennungsgeschwindigkeiten als zuvor, solange sie noch ein samtartiges Aussehen besitzen.

4. Kohlensäure von Zimmertemperatur wirkt auf die glühenden Kohlestäbe bis zu einer Temperatur von etwa 1300° nicht merklich ein; dagegen war eine Einwirkung (Bildung von Kohlenoxyd) schon bei 1200° nachweisbar, wenn das Gas (durch Verwendung des kleinen, oben erwähnten Ofens) vorher auf hohe Temperatur gebracht wurde. Lag die Temperatur des Kohlestabes oberhalb 1500°, so wurde auch kaltes Kohlendioxyd in merklichem Umfange zu Kohlenoxyd reduziert.

#### b) Versuche in strömendem Sauerstoff.

Die numerischen Daten einiger mehr qualitativer Vorversuche sind in Tabelle 1, diejenigen der definitiven quantitativen Versuche in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 1.  
Vorversuche in strömendem Sauerstoff.

V	T	$p_{O_2} \cdot 10^3$	$T_C$	t	$p_{CO} \cdot 10^3$	$p_{CO_2} \cdot 10^3$	$\frac{PCO_2}{PCO}$
7100	295	33,4	1273	1800	3,7	1,8	0,49
7100	295	27,3	1473	1200	3,9	1,9	0,49
7100	295	6,3	1673	1200	10,3	5,2	0,50
7100	295	10,0	1873	90	4,9	4,9	1,0

In den Tabellen bedeuten:

V = das jeweilige Volumen des Versuchskolbens nebst Zubehör,

T = die absolute Temperatur des Gases (Zimmertemperatur),

$T_C$  = die Temperatur des Kohlestabes,

$p_{O_2}$  ( $p_{CO}$ ,  $p_{CO_2}$ ) = den Sauerstoff- (Kohlenoxyd-, Kohlensäure-) Partialdruck nach Beendigung des Versuches in mm Hg,

$p'_{O_2}$  = den mittleren Sauerstoff-Partialdruck,

q = die wirksame Oberfläche des Kohlestabes,

t = die Versuchsdauer in Sekunden,

$n_R$  = die Zahl der pro Sekunde verbrauchten Mikromole Sauerstoff (bezogen auf eine reagierende [Brutto-] Oberfläche von 1 cm<sup>2</sup>),

$s = n_R/n_A$  = die sog. Stoßausbeute, d. h. den Bruchteil der aufprallenden Molekeln, der zur Reaktion gelangt.

Aus den Tabellen liest man folgende unmittelbaren Ergebnisse ab:

1. Zwischen 800 und 1400° ist das Verhältnis  $p_{CO_2}/p_{CO}$  konstant = 0,5. Bei höheren Temperaturen verschiebt es sich zugunsten des gebildeten Kohlendioxyds, zeigt aber dort etwas schwankende Werte.

Tabelle 2. Endgültige Versuche in strömendem Sauerstoff.

V	T	$p_{O_2} \cdot 10^3$	$p'_{O_2} \cdot 10^3$	$T_C$	q	t	$p_{CO} \cdot 10^3$	$p_{CO_2} \cdot 10^3$	$\frac{PCO_2}{PCO}$	$n_R$	s
7100	295	43,2	23,6	1073	0,197	2700	2,4	1,3	0,54	0,0018	0,0001
7100	295	25,6	14,8	1273	0,209	900	3,5	1,7	0,49	0,0071	0,0008
7100	295	15,4	9,7	1673	0,302	300	17,6	8,8	0,50	0,075	0,0130
7100	295	7,2	5,6		0,308	600	27,6	13,2	0,48	0,056	0,017
7100	295	9,3	6,7	1873	0,306	180	3,8	3,9	1,0	0,037	ca. 0,01
7100	295	11,6	5,6	1973	0,301	180	2,8	6,4	2,3	0,049	
7100	295	12,2	7,1	2073	0,301	180	2,1	4,3	2,0	0,038	
7100	295	11,3	6,7	2173	0,301	180	4,7	4,7	1,0	0,050	

Tabelle 3. Versuche in ruhendem Sauerstoff (ohne Entfernung des gebildeten Kohlenoxyds).

V	T	$p_{O_2} \cdot 10^3$	$T_C$	q	t	$k_{O_2}$	s	$p_{CO} \cdot 10^3$	$p_{CO_2} \cdot 10^3$	$\frac{PCO_2}{PCO}$
6750	296	78,5	1073	0,156	312	1,44	0,002	3,7	11,8	3,2
6750	296	63,0		0,153	300	1,57	0,003	2,7	9,9	3,7
6750	296	42,1		0,150	300	1,69	0,003	2,0	6,9	3,5
6750	298	36,6		0,160	300	1,51	0,003	1,3	5,5	4,2
6800	292	17,0	1273	0,187	120	1,50	0,003	0,5	1,2	2,4
6750	296	77,0		0,183	180	6,81	0,011	15,6	27,5	1,8
6750	296	33,9		0,176	180	7,50	0,013	7,2	12,6	1,8
6750	294	75,1		0,220	60	17,1	0,029	36,1	16,3	0,45
6800	291	67,2	1473	0,458	30	10,8	0,018	27,4	8,3	0,30
6750	294	24,2		0,203	60	13,6	0,023	10,1	3,7	0,37
6800	292	19,7		0,225	30	13,5	0,023	4,3	2,1	0,49
6750	294	86,2		0,212	20	14,7	0,025	18,3	4,3	0,23
6750	294	63,6	1673	0,208	20	13,9	0,023	12,9	2,8	0,22
6800	294	52,4		0,559	30	8,68	0,015	25,4	4,3	0,17
6800	293	28,3		0,229	10	16,6	0,028	3,7	0,9	0,24
6800	290	23,4		0,459	20	11,1	0,019	7,9	1,6	0,20
6800	294	56,1	1773	0,567	30	6,76	0,011	25,5	2,2	0,09
6800	290	34,3		0,467	20	7,46	0,012	10,2	0,7	0,07
6800	293	61,8		0,575	15	5,23	0,009	10,9	1,6	0,15
6800	288	31,6		0,462	20	6,37	0,011	6,9	1,1	0,16
6800	294	50,9	2073	0,569	20	4,80	0,008	9,2	2,3	0,25
6800	291	66,8		0,568	10	4,29	0,007	4,2	2,1	0,50
6800	294	38,9		0,569	20	3,77	0,006	4,5	2,0	0,44

Tabelle 4. Versuche in ruhendem Sauerstoff bei Anwesenheit von überschüssigem Kohlenoxyd.

V	T	$p_{O_2} \cdot 10^3$	$p_{CO} \cdot 10^3$	$T_C$	q	t	$\Delta p_{CO} \cdot 10^3$	$p_{CO_2} \cdot 10^3$	$k_{CO_2}$	s
6800	287	39,2	35,9	1073	0,454	900	— 2,3	16,7	0,50	0,001
6800	291	25,3	40,0		0,452	900	— 9,7	15,7	0,80	0,0015
6800	290	26,2	39,1	1473	0,479	40	+ 16,4	5,2	5,45	0,02
6800	286	25,0	39,5		0,472*	40	+ 15,4	6,8	8,22	0,03

Tabelle 5. Versuche in ruhendem Sauerstoff bei Anwesenheit von Wasserdampf.

V	T	$p_{O_2} \cdot 10^3$	$p_{H_2O} \cdot 10^3$	$T_C$	q	t	$p_{CO} \cdot 10^3$	$p_{CO_2} \cdot 10^3$	$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$	$k_{O_2}$	s
7240	294	71,2	8,3	1073	0,177	600	12,9	9,6	0,74	0,95	0,002
7240	294	48,7	8,3	1473	0,198	60	18,3	7,9	0,43	14,3	0,024
7240	287	26,9	3,0	1873	0,458	20	12,7	3,9	0,31	21,2	0,035
7240	294	22,5	8,0		0,211	20	13,2	3,7	0,28	67,0 ?	0,096 ?

2. Die Stoßausbeute ist bei 800° noch sehr gering ( $\approx 1/10000$ ), sie steigt zunächst stark mit der Temperatur an, wird dann aber von 1400° an nahezu konstant bei einem Wert von 0,01 bis 0,02.

3. Ob die Verbrennungsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen vom Sauerstoffpartialdruck abhängt, kann nicht angegeben werden, da in diesem Gebiet diesbezügliche Versuche fehlen. Im Gebiet höherer Temperaturen liegen nur bei 1673° abs. zwei bei verschiedenen Sauerstoffdrucken angestellte Versuche vor, aus denen hervorgehen würde, daß der Umsatz hier etwas schwächer als proportional dem Sauerstoffdruck verläuft. Doch ist nach den bei der gleichen Temperatur erhaltenen Ergebnissen der Tabelle 3 wohl auch hier eine Proportionalität zwischen dem Umsatz und dem Sauerstoffpartialdruck wahrscheinlich.

#### c) Versuche bei Anwesenheit von Kohlenoxyd.

Während Tabelle 3 die Ergebnisse derjenigen in ruhendem Gasgemisch ausgeführten Versuche enthält, bei denen von reinem Sauerstoff ausgegangen wurde, zeigen die Tabellen 4 und 5 das Verhalten der Reaktionen, wenn von vornherein eine bestimmte Menge Kohlenoxyd anwesend war bzw. wenn ein konstanter  $H_2O$ -Partialdruck im Gasraum aufrechterhalten wird<sup>6)</sup>. An Stelle der pro Oberflächeneinheit und Zeiteinheit verbrauchten Sauerstoffmenge  $\dot{n}_R$  ist in Tabelle 5 das Verhältnis  $k_{O_2} = \dot{n}_R/p'_{O_2}$  angegeben, also die Zahl der unter 1 mm Gasdruck verbrauchten Mikromole Sauerstoff, unter der Voraussetzung, daß der Umsatz dem Partialdruck des letzteren proportional ist. In Tabelle 5 bedeutet  $k_{CO_2} = \dot{n}_{CO_2}/p'_{O_2}$  die bei 1 mm Sauerstoffdruck primär gebildete Kohlendioxydmenge (pro 1 cm<sup>2</sup> und 1 sek.).

Es erscheint zweckmäßig, die Versuchsergebnisse bei höherer und tieferer Temperatur gesondert zu diskutieren.

#### a) Ergebnisse in der Gegend von 1000°.

1. Das Verhältnis des gebildeten Kohlendioxyds zu dem gebildeten Kohlenoxyd ist erheblich größer als bei Abwesenheit von Kohlenoxyd.

2. Sieht man die Stoßausbeute als repräsentativ für den Absolutwert der R. G. an, so ist dieselbe bei 800° C

<sup>6)</sup> Letzteres wurde (trotz des Vorhandenseins des in flüssige Luft getauchten Kühlrohres) dadurch erreicht, daß in den Versuchen der 7-l-Kolben mit einem weiten Ansatzrohr kommunizierte, welches mit Eis gefüllt war und auf — 30 bis — 35° gehalten wurde. Der unter diesen Bedingungen während des stationären Strömungszustandes im Versuchsraum herrschende  $H_2O$ -Partialdruck konnte noch mit dem MacLeod'schen Manometer hinreichend genau gemessen werden.

etwa zwanzigmal größer als bei Abwesenheit von Kohlenoxyd. Bei steigender Temperatur werden die Unterschiede gegenüber den Versuchen in strömendem Sauerstoff geringer.

3. Die R. G. ist dem Sauerstoffpartialdruck proportional (wegen der annähernden Konstanz der Größe  $k_{O_2}$ ).

4. Setzt man dem Sauerstoff von vornherein eine größere Menge Kohlenoxyd zu (Tab. 4), so wird ein wenn auch nicht allzu erheblicher Anteil desselben zu Kohlendioxyd oxydiert. Beurteilt man die R. G. nach der aus dem Kohlenstoff (direkt oder indirekt) gebildeten Kohlendioxydmenge, so erweist sich dieselbe als um zwei- bis dreimal kleiner gegenüber den Versuchen bei Anwesenheit von nur wenig Kohlenoxyd (Tab. 3).

5. Die Anwesenheit von Wasserdampf übt keinen merklichen Einfluß auf die R. G. aus (Tab. 5).

#### β) Ergebnisse in der Gegend von 1400°.

1. Hier überwiegt wieder die Kohlenoxydbildung ( $p_{CO_2}/p_{CO} < 0,5$ ).

2. Die R. G. ist von der Temperatur praktisch unabhängig und nicht allzu verschieden von derjenigen in reinem strömendem Sauerstoff.

3. Die Verbrennungsgeschwindigkeit ist dem Sauerstoffpartialdruck proportional.

4. Eine Verbrennung von zugesetztem Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd ist nicht mehr nachweisbar.

#### γ) Ergebnisse oberhalb 1500°.

1. Das Verhältnis  $p_{CO_2}/p_{CO}$  nimmt nach Durchlaufen eines Minimums wieder zu.

2. Der Absolutwert der R. G. (d. h. die Stoßausbeute) nimmt merklich ab.

3. Die Proportionalität der R. G. mit dem Sauerstoffpartialdruck bleibt erhalten.

4. Wasserdampf übt eine merklich beschleunigende Wirkung aus.

#### Deutung der Ergebnisse.

Zu a) Die Flächen des Graphits parallel zur Spaltenebene sind offenbar die stabilsten; sie werden daher den weitaus größten Teil der Oberfläche eines graphitierten, im Vakuum geglühten Kohlestabes bedecken. Hier findet überhaupt kein Angriff des Sauerstoffs statt. Dies ist nur senkrecht zu der fraglichen Fläche möglich, und zwar dort, wo sich „Randatome“ der Hauptgitterflächen befinden, denen man eben wegen der ganzen Struktur dieses Gitters eine relativ hohe Affinität zu allen möglichen Atomen zuschreiben muß. Die Reaktion wird somit da beginnen, wo zwei Kristallite aneinanderstoßen, aber unvollkommen verheilt sind, und wo sich wohl auch kleine

Risse od. dgl. befinden. Diese Risse werden nun bei fortschreitender Reaktion erweitert, da an die obere Kante aus dem Gasraum naturgemäß leichter Sauerstoff gelangt als in die Tiefe. Es ergibt sich somit folgendes Bild:

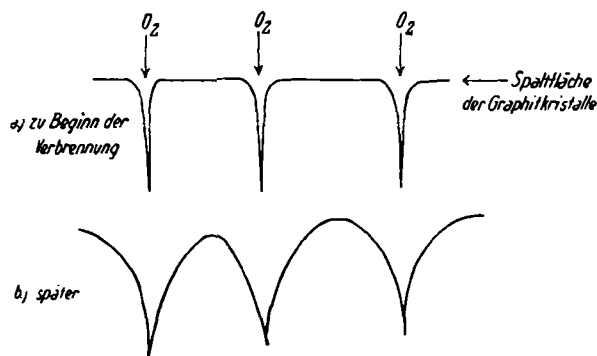


Abb. 2.

d. h. die Oberfläche wird aufgeraut und nimmt daher ein samtartig schwarzes Aussehen an<sup>7)</sup>.

Eine relativ große Anzahl von Sauerstoffatomen kann jetzt ungehindert an Randatome der Gitterflächen gelangen. Man wird annehmen dürfen, daß die Beschaffenheit der Oberfläche trotz fortschreitender Verbrennung einigermaßen stationär bleibt, wenigstens solange keine Regenerierung des Graphitgitters eintritt. Bei hohen Temperaturen (oberhalb 1600°) ist die Geschwindigkeit dieser Regenerierung (Graphitierung) offenbar bereits recht beträchtlich, was zur Folge hat, daß die Oberfläche gleichzeitig mit der Verbrennung dauernd im „Ausheilen“ begriffen ist. Im stationären Zustand ist daher die Zahl der Randatome und damit auch die Verbrennungsgeschwindigkeit etwas kleiner als bei tiefen Temperaturen. Die beschleunigende Wirkung, die Wasserdampf in diesem Temperaturgebiet auf die Verbrennung ausübt, dürfte in erster Linie darauf beruhen, daß er die Graphitierung verhindert oder zum mindesten deren Geschwindigkeit herabsetzt.

Zu b) Das konstante Verhältnis  $p_{CO_2}/p_{CO} \approx 0,5$  bei den Versuchen in reinem Sauerstoff zeigt, daß offenbar die eigentliche Primärreaktion bei der Kohlenstoffverbrennung in der gleichzeitigen oder unmittelbar miteinander verknüpften Entstehung einer Kohlendioxyd- und zweier Kohlenoxyd-Molekel besteht.

Zur Erklärung des Reaktionsmechanismus dieses Vorganges muß man vor allem die Tatsache mit hinzunehmen, daß Sauerstoff von aktiver Kohle stark (mit großer Wärmetönung) adsorbiert wird, ferner daß in der Kohlendioxyd-Molekel die beiden Sauerstoffatome einander diametral gegenüberliegen, d. h. daß die Kohlendioxydmolekel eine völlig gestreckte (gradlinige) Gestalt besitzt<sup>8)</sup>.

Die geringe Stoßausbeute macht es wahrscheinlich, daß zum mindesten bei tiefen Temperaturen praktisch

<sup>7)</sup> Eine derartig aufgeraute Kohle mit zahlreichen, von dem Gasraum aus leicht erreichbaren Randatomen hat naturgemäß ein besonders hohes chemisches Adsorptionsvermögen; sie ist seit langem als sog. „aktive Kohle“ bekannt. Die verschiedenfach diskutierte Annahme, daß „aktive Kohle“ gewissermaßen eine besondere Modifikation darstelle, dürfte bei dieser Auffassung entbehrlich sein; ebenso wenig dürfte vorläufig ein Anlaß vorliegen, das Vorhandensein von verschiedenartigen aktiven Zentren anzunehmen.

<sup>8)</sup> Vgl. hierzu A. Eucken, Ztschr. Physik 37, 714 [1926]; K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. 131, 90 [1927]; Stuart, Ztschr. Physik 47, 457 [1928].

sämtliche Randatome des Gitters stets Sauerstoffmolekeln angelagert haben<sup>9)</sup>.

Bei mittleren und hohen Temperaturen, wo der Abbau erheblich schneller erfolgt, und die R. G. einerseits dem Sauerstoffpartialdruck proportional, andererseits von der Temperatur unabhängig ist, wird man anzunehmen haben, daß jede auf ein aktives Randatom auftreffende Sauerstoffmolekel sofort reagiert, so daß dauernd neue Randatome gebildet werden. Die R. G. hängt also in diesem Falle in erster Linie von der Häufigkeit des Auftreffens der Sauerstoffmolekeln ab, ist somit im Prinzip durch Gleichung (1) wiederzugeben. Freilich muß man hierbei berücksichtigen, daß selbst im günstigsten Falle nur ein kleiner Bruchteil der gesamten Oberfläche wirklich mit freien (reaktionsfähigen) Randatomen besetzt ist. Der gefundene Wert für die Stoßausbeute (0,02), der offenbar mit dem Bruchteil der von „aktiven Atomen“ besetzten Oberfläche unmittelbar identifiziert werden kann, erscheint durchaus annehmbar.

Die Art, wie man sich den Abbau des Graphitgitters bei der Verbrennung in reinem Sauerstoff vermutlich vorzustellen hat, wird durch Abb. 3 veranschaulicht, auf welcher zunächst (Teilabb. a) eine Kette von Randatomen des Graphitgitters mit adsorbierten Sauerstoffmolekeln dargestellt ist. Zu Beginn muß natürlich eine unversehrte Reihe von Randatomen „angebrochen“ werden, was in der durch Teilabb. b und c angedeuteten Weise denkbar wäre. Aber schließlich kommt es hierauf nur wenig an; der erste Angriff könnte ja auch irgendwie von der Seite her erfolgen, wo die gradlinige Reihe der Randatome an einer Stelle abbricht. Das Wesentliche ist die Art der Fortpflanzung der Reaktion in der Reihe der Randatome.

Hierfür ist nun das Charakteristische, daß von zwei aktiven Kohlenstoffatomen (Randatomen) zunächst zwei Sauerstoffmolekeln adsorbiert werden und daß diese dann auf beide Seiten eines mittleren Kohlenstoffatoms gelangen: daraufhin werden die Sauerstoffmolekeln, die durch die Adsorption zweifellos bereits stark aktiviert (aufgelockert) sind, völlig aufgespalten; im unmittelbaren Anschluß hieran bindet das mittlere Kohlenstoffatom etwa das untere Atom des einen und das obere Atom der zweiten Sauerstoffmolekel zu Kohlendioxyd, da diese beiden Atome unter den geschilderten Bedingungen bereits einander annähernd diametral gegenüberliegen, während die beiden übrigbleibenden Sauerstoffatome sich mit den benachbarten Kohlenstoffatomen zu Kohlenoxyd vereinigen<sup>10)</sup>. Man veranschaulicht sich diesen (bereits auf Abb. 3 schematisch) angedeuteten Vorgang am besten durch ein räumliches Modell oder durch eine Figur, auf welcher eine Schicht des Graphitgitters schräg von oben abgebildet ist (Abb. 4). Relativ leicht wird die für eine Kohlendioxydbildung günstige Konstellation eintreten, wenn wie bei Abb. 3f die beiden Sauerstoffmoleküle an zwei benachbarten Randatomen des Kohlenstoffs festgehalten werden: durch eine geringe Verrückung der Sauerstoffmolekeln aus ihrer normalen mittleren Lage an den Kohlenstoffatomen wird dann, wie Abb. 4 zeigt, ohne weiteres die für die Kohlendioxydbildung günstige Konstellation erreicht. Etwas schwieriger tritt letzteres ein, wenn man dem auf Teilabb. 3c und d skizzierten Fall gegenübersteht,

<sup>9)</sup> In diesem Gebiete sollte daher die R. G. vom Sauerstoffdruck unabhängig sein.

<sup>10)</sup> Grundsätzlich wird somit angenommen, daß die beiden Sauerstoffatome einer Kohlendioxydmolekel stets von zwei verschiedenen Sauerstoffmolekeln herrühren.

der beim Abbau der ganzen Reihe immer abwechselnd nach dem eben besprochenen Fall auftritt; dann muß nämlich die eine Sauerstoffmolekel auf die Innenseite eines noch teilweise gebundenen Kohlenstoffatoms wandern (Abb. 3, d, unten). Es ist anzunehmen, daß die Notwendigkeit dieses Herum-

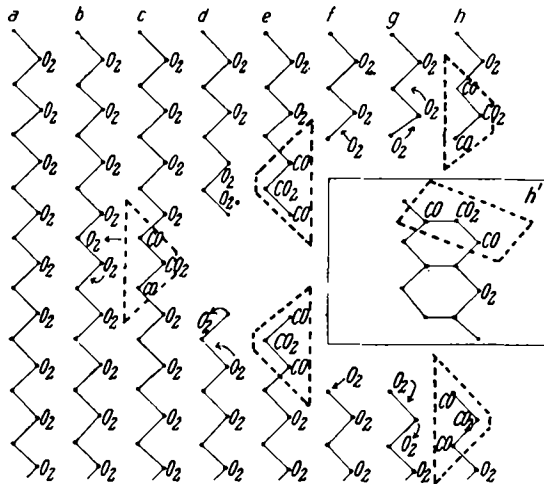


Abb. 3.

wanderns jedenfalls bei tiefen Temperaturen eine gewisse Reaktionshemmung bedeutet, oder, energetisch ausgedrückt, eine gewisse Aktivierungswärme erfordert, so daß die Reaktion hier langsamer vor sich geht, als es entsprechend der Nachlieferung der Sauerstoffmolekeln möglich wäre. Bei hohen Temperaturen fällt diese Reaktionshemmung indessen nicht mehr ins Gewicht, so daß es hier, wie erwähnt, abgesehen von der Zahl der aktiven Randatome, auf die Zahl der pro Zeiteinheit auftreffenden Sauerstoffmolekeln ankommt.

Übrigens ist auch der Fall denkbar, daß die an den zwei benachbarten Randatomen adsorbierten Sauerstoffmolekeln sich nicht nach unten, sondern nach links ver-

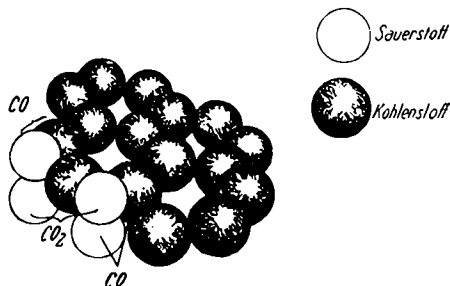


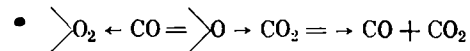
Abb. 4.

schieben (Teilabb. h'); in diesem Falle wird bereits die nächstfolgende Reihe der zickzackförmig angeordneten Kohlenstoffatome angebrochen.

Was das Anwachsen des Verhältnisses  $p_{CO_2}/p_{CO}$  bei hohen Temperaturen anlangt, so muß wohl angenommen werden, daß dasselbe irgendwie durch die in diesem Gebiet bereits stark hervortretende Regenerierung des Graphitgitters bedingt ist, d. h., daß bei den Verschiebungen der Kohlenstoffatome innerhalb des Gitters häufig Konstellationen auftreten, die für eine unmittelbare Kohlendioxydbildung besonders günstig sind. Doch wäre es verfrüht, über diesen offenbar recht verwickelten Vorgang schon jetzt mehr ins einzelne gehende Vorstellungen zu entwickeln.

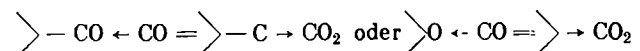
Zu c  $\alpha$ ). Im wesentlichen verläuft die Verbrennung in der Weise, daß, ebenso wie bei b angenommen, zu-

nächst der Sauerstoff von den Randatomen adsorbiert wird. Sobald ein Kohlenoxydmolekül auf ein derartiges Sauerstoffmolekül auftrifft, wird es zu Kohlendioxyd oxydiert; das übrigbleibende Sauerstoffatom vereinigt sich mit dem Kohlenstoffatom, an welchem es bereits haftet, zu Kohlenoxyd, welches nun mehr oder weniger rasch abdampft:



Um indessen die Abhängigkeit der Verbrennungsgeschwindigkeit von dem Sauerstoffpartialdruck im Gasraum erklären zu können, muß man annehmen, daß auch das im Gasraum vorhandene Kohlenoxyd in nicht unbeträchtlichem Umfange adsorbiert wird, wodurch die Randatome gegenüber dem Sauerstoff gewissermaßen blockiert werden. Nur diejenigen Randatome, die zufällig frei von Kohlenoxyd sind, kommen daher für eine Adsorption des Sauerstoffs und einen Fortgang der Verbrennung in Frage. Man wird annehmen dürfen, daß diese Atome dauernd wechseln, indem von einer Anzahl Kohlenstoffatome das Kohlenoxyd verdampft, während es von anderen frisch adsorbiert wird. Es ist hiernach einleuchtend, daß die R. G. dem Sauerstoffpartialdruck proportional ist, denn je höher letzterer ist, eine desto größere Zahl seiner Molekeln wird an Stelle von Kohlenoxydmolekeln adsorbiert und dann später zur Oxydation einer aufrallenden Kohlenoxydmolekel und zur Bildung einer neuen Kohlenoxydmolekel verbraucht. Der Reaktionsmechanismus ist hiernach ganz ähnlich, wie man ihn nach Langmuir bei der Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd an einer Platinfläche anzunehmen hat; der einzige Unterschied besteht darin, daß hier bei der Oxydation einer Molekel Kohlenoxyd gleichzeitig eine solche neu gebildet wird.

Freilich müssen sich neben dem geschilderten Verbrennungsmechanismus noch andere Vorgänge abspielen, da ja sonst nur Kohlendioxyd gebildet werden würde, während die Konzentration der bereits vorhandenen Kohlenoxydmoleküle konstant bleiben müßte. Ist von vornherein kein oder nur wenig Kohlenoxyd anwesend, so verläuft die Reaktion zunächst zweifellos wie unter b geschildert. In der Tat zeigt der letzte, bei 800° angestellte Versuch der Tabelle 3, dessen Dauer erheblich kürzer ist als die der vorangehenden, daß hier die Kohlendioxydbildung offenbar noch nicht voll entwickelt war. Enthält der Gasraum aber von Anfang an eine größere Menge Kohlenoxyd, so muß man auf Grund der Versuchsergebnisse (Tab. 4) annehmen, daß dieses teilweise oxydiert wird, ohne daß sich gleichzeitig neue Kohlenoxydmolekeln bilden. Dieser offenbar nur in bescheidenem Umfange stattfindende Sekundärvorgang läßt sich nur in der Weise deuten, daß hin und wieder aufrallende Kohlenoxydmolekeln durch adsorbierte Kohlenoxydmolekeln oder frisch gebildete, noch nicht abgetrennte Kohlenoxydkomplexe (siehe oben) oxydiert werden:



Zu c  $\beta$ ). Gegenüber den bei der gleichen Temperatur in reinem Sauerstoff auftretenden Erscheinungen ist nur insofern eine geringfügige Änderung eingetreten, als das Verhältnis  $p_{CO_2}/p_{CO}$  etwas kleiner als 0,5 geworden ist. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (bezogen auf den Sauerstoffverbrauch, Stoßausbeute usw.) ist kaum geändert, während die Bildungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds etwas zugenommen, die des Kohlendioxyds dagegen etwas abgenommen hat. Es ist

hiernach wahrscheinlich, daß der Primärprozeß im fraglichen Temperaturgebiet durch die Anwesenheit von Kohlenoxyd nicht beeinflusst wird, und daß die geringfügigen Änderungen gegenüber den Versuchen in reinem Sauerstoff durch eine sekundäre Reduktion des primär gebildeten Kohlendioxyds verursacht sind. Diese Auffassung wird dadurch gestützt, daß der Gasdruck bei den in Tabelle 3 angeführten Versuchen erheblich höher war als bei denen in Tabelle 1 und 2, und zwar durchschnittlich so groß, daß dort die mittlere freie Weglänge nur 1 bis 2 cm betrug. Man wird daher durchaus mit der Möglichkeit rechnen müssen, daß ein Teil der primär gebildeten (noch heißen) Kohlendioxydmolekeln wieder auf den Kohlestab zurückgelangt und dort durch Aufprall auf ein freies Randatom sekundär zu Kohlenoxyd reduziert worden ist.

### Energetisches.

Der primäre Verbrennungsvorgang graphitischen Kohlenstoffs in reinem Sauerstoff, bei welchem nach den vorstehenden Ergebnissen pro Mol. Sauerstoff 1 Mol. Kohlenoxyd und  $\frac{1}{2}$  Mol. Kohlendioxyd gebildet wird, dürfte in folgenden Stufen verlaufen:

1. Bildung freier Randatome,
2. Adsorption von Sauerstoff an diese.
3. Bildung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, welcher noch an den Kohlenstoff gebunden (adsorbiert) ist.
4. Verdampfung des adsorbierten Kohlenoxyds und Kohlendioxyds.

Die Größe der Energieänderungen, die bei den einzelnen Teilstufen auftreten, läßt sich zwar noch nicht genau angeben, immerhin wohl der Größenordnung nach

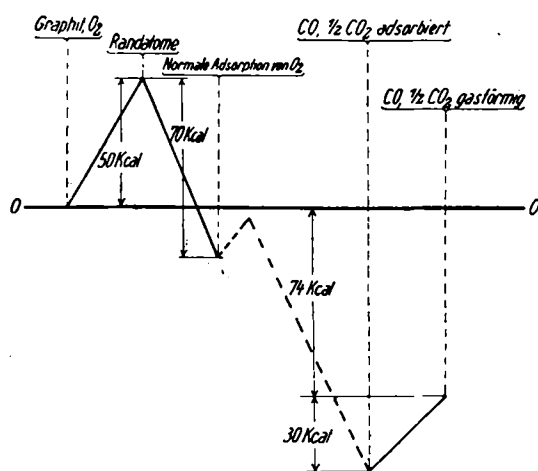


Abb. 5.

richtig abschätzen. Die Ergebnisse sind auf Abb. 5 graphisch veranschaulicht. Am sichersten bekannt ist selbstverständlich die gesamte Energieänderung zwischen den Ausgangsstoffen (graphitierte Kohle und gasförmiger Sauerstoff) und den Endprodukten (gasförmiges Kohlenoxyd und Kohlendioxyd), die etwa 74 kcal ( $26,2 + \frac{1}{2} \times 94,3$  kcal) beträgt.

Die ungefähre Größe der Energie, die zur Bildung eines freien Randatoms aufzuwenden ist, ergibt sich aus der (aus Verbrennungswärmen zu ermittelnden) Trennungswärme einer aromatischen C-C-Bindung. Da dieselbe etwa 100 kcal beträgt, bei der Trennung aber zwei Randatome entstehen, ergeben sich für die Erzeugung eines Mols von Randatomen 50 kcal.

Für die Adsorptionswärme des Sauerstoffs an Kohle organischen Ursprungs wurden, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene Werte gefunden. Verwendet man stark entgaste Kohle und läßt nur wenig Sauerstoff

adsorbieren, so tritt aber, namentlich bei den Versuchen von Marshall und Bramston-Cook<sup>11)</sup>, ein Wert von etwa 70 kcal stark hervor<sup>12)</sup>. Es ist recht wahrscheinlich, daß dieser der Bindung von Sauerstoffmolekeln an freie Randatome entspricht.

Über die Größe des Energiesprunges bei der Bildung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd im adsorbierten Zustand läßt sich zur Zeit noch keine unmittelbare Angabe machen. Bemerkenswert ist immerhin, daß Blench und Garner bei hohen Temperaturen (oberhalb 1000°) Werte zwischen 100 und 200 kcal für die Adsorptionswärme fanden. Aus Abb. 5 ergibt sich, wenn man die Größe aller übrigen Energiesprünge sowie die Gesamtenergieänderung als bekannt voraussetzt, ein Wert von etwa 150 kcal. Es wäre denkbar, daß sich unter diesen Bedingungen wenigstens ein Teil des Sauerstoffs bei der Adsorption unmittelbar in adsorbiertes Kohlenoxyd und Kohlendioxyd verwandelt, während nach den oben entwickelten Vorstellungen die Hauptmenge zunächst als Sauerstoffmolekül adsorbiert bleibt und sich erst während des Abbaues des gesamten Graphitgitters in Kohlenoxyd und Kohlendioxyd verwandelt. Immerhin bedürfen die Ergebnisse Blench und Garners noch einer Nachprüfung. Die Tatsache, daß bei tiefen Temperaturen derart hohe Werte der Adsorptionswärme nicht zu beobachten waren, deutet darauf hin, daß zwischen dem Zustand des adsorbierten Sauerstoffs und dem des adsorbierten Kohlenoxyds und Kohlendioxyds noch tatsächlich eine, wenn auch nicht allzu beträchtliche Energieschwelle liegt.

Die Verdampfungswärme des adsorbierten Komplexes  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{CO}_2$  läßt sich aus dem Temperaturkoeffizienten der in reinem Sauerstoff beobachteten Verbrennungsgeschwindigkeit  $\dot{n}_R$  abschätzen, wenn man, wie oben angedeutet, annimmt, daß die R. G. in der Gegend von 1000° durch die Verdampfungsgeschwindigkeit des fraglichen Komplexes bedingt sei. Setzt man dementsprechend ( $l_v$  = Verdampfungswärme)

$$\log \dot{n}_R = -\frac{l_v}{4,573 T} + C,$$

so liefern die Werte der Tabelle 2 für  $l_v$  einen Wert von rund 20 kcal für ein Mol des gasförmigen Produktes ( $\frac{1}{2}$  CO und  $\frac{1}{2}$  CO<sub>2</sub>), also etwa 30 kcal für die einem Mol Sauerstoff entsprechende Menge. Indessen ist anzunehmen, daß diese Zahl nur einen unteren Grenzwert darstellt; der wirkliche Wert dürfte noch etwas größer sein<sup>13)</sup>.

<sup>11)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2019 [1929].

<sup>12)</sup> Vgl. hierzu auch Cameron, Trans. Faraday Soc. 26, 239 [1930].

<sup>13)</sup> Für die Konstante C ergibt sich ein Wert in der Höhe von 5, während Langmuir bei der Kohlenoxydverbrennung an Platin unter ähnlichen Bedingungen einen erheblich größeren Wert (etwa 10) gefunden hatte. Dieser Unterschied erklärt sich daraus, daß sich bei der Kohlenoxydverbrennung die gesamte Oberfläche mit adsorbierten Kohlenoxydmolekülen bedecken kann, während hier infolge des reihenweisen Abbaues des Graphitgitters in jedem Moment nur ein sehr kleiner Teil der Oberfläche mit adsorbiertem Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bedeckt ist. Um die beiden Fälle rationell miteinander vergleichen zu können, müßte man also jedesmal die effektiv wirksame Oberfläche in Rechnung setzen; d. h. man dürfte bei der Kohlenstoffverbrennung den Umsatz nicht auf 1 cm<sup>2</sup>, sondern etwa auf 10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup> beziehen, wenn man annimmt, daß in jedem Augenblick nur der 10<sup>-5</sup>te Teil der Oberfläche wirksam ist. Die Kleinheit des für die Konstante C gefundenen Wertes spricht also keineswegs gegen die entwickelte Auffassung über den Verbrennungsmechanismus, sondern stützt sie, wenigstens in qualitativer Hinsicht, aufs beste.



**Zusammenfassung.**

Das wesentliche Ergebnis der voranstehenden Untersuchung besteht darin, daß durch sie die eigentliche Primärreaktion zwischen graphitischem Kohlenstoff und reinem Sauerstoff, die gleichzeitige Bildung von zwei Molekeln Kohlenoxyd und einer Molekel Kohlendioxyd wohl mit ziemlicher Sicherheit festgelegt werden konnte. Ferner konnte gezeigt werden, daß die Anwesenheit von Kohlenoxyd bei tiefen Temperaturen den Vorgang stark beeinflusst (unter vorwiegender Bildung von Kohlendioxyd), während bei hohen Temperaturen (selbst bei Gegenwart von Sauerstoff) das vorhandene Kohlendioxyd teilweise zu Kohlenoxyd reduziert wird. In gewissem Umfange macht sich also auch bei dem dynamischen Prozeß die für das Gleichgewicht maßgebende thermodynamische Affinität der Reaktionsteilnehmer geltend, welche bekanntlich bei tiefer Temperatur die Kohlendioxydbildung, bei hoher die Kohlenoxydbildung begünstigt. Doch wäre es verfehlt, den Versuch zu machen, die für das Gleichgewicht geltenden Ergebnisse unmittelbar auf die in verdünnten Gasen zu beobachtenden Geschwindigkeitsphänomene zu übertragen, da man hier völlig andere Konzentrationsverhältnisse der beteiligten Gase als im Gleichgewicht vor sich hat (Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Sauerstoff in größenordnungsmäßig gleicher Menge!), vor allem auch, weil im allgemeinen die zur Reaktion gelangenden Gase eine andere Temperatur besitzen als der verbrennende Kohlestab.

Aus dem Versuchsmaterial ergibt sich weiterhin eine Anzahl mehr ins einzelne gehender Aussagen über den Reaktionsmechanismus der Ver-

brennung, die zum Teil wohl als einigermaßen sicher gestellt angesehen werden können, zum Teil aber noch den Charakter von Arbeitshypothesen tragen und daher einer Nachprüfung bedürfen. Ich habe mich in der voranstehenden Darstellung vor allem bemüht, das vielseitige und beim ersten Anblick zum Teil sogar etwas widerspruchsvolle Beobachtungsmaterial auf inöglichst wenige und einigermaßen plausible Grundphänomene zurückzuführen. Daß diese Gedankengänge zum Teil noch nicht ganz zwingend sind, geht allein schon aus dem Umstande hervor, daß, wie bereits eingangs erwähnt wurde, Dr. Sihvonen aus seinen Beobachtungen einige Schlußfolgerungen zieht, die von den hier besprochenen abweichen.

Ein Teil der noch bestehenden Unsicherheiten ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß die Durchführung der Versuche mit größeren Schwierigkeiten verknüpft war, als es im voranstehenden geschildert werden konnte, daß für sie aber trotzdem nur eine recht beschränkte Zeit zur Verfügung stand. Infolgedessen sind die unmittelbaren experimentellen Ergebnisse, trotz des Aufwandes größter Sorgfalt, Energie und Sachkenntnis durch Dr. Sihvonen, zum Teil noch nicht hinreichend scharf, zum Teil auch noch etwas lückenhaft geblieben. Eine Fortsetzung und Ergänzung der Versuche nach verschiedenen Richtungen hin ist daher geplant. Insbesondere zur Aufklärung der energetischen Verhältnisse bedarf es noch einer Verbesserung und Erweiterung der experimentellen Unterlagen; vor allem erscheint eine Nachprüfung der bei der Adsorption von Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd auftretenden Wärmetönungen wünschenswert. [A. 119.]

**Analytisch-technische Untersuchungen.****Ein einfaches und genaues Verfahren colorimetrischen Analysierens.**

Von Prof. Dr. FRIEDRICH F. HAHN und Dr. RUDOLF KLOCKMANN.

Chemisches Institut der Universität Frankfurt a.M.

(Eingeg. 24. September 1930.)

Es ist sehr leicht, die Menge färbenden Stoffes in einer gefärbten Lösung auf 5–10% ihres Wertes zu schätzen, aber es ist recht schwer, sie auf 1–2% genau zu messen. Im folgenden soll ein Verfahren beschrieben werden, das bei größter Einfachheit in Hilfsmitteln und Durchführung diese Genauigkeit erreicht und dabei den Beobachter nicht ermüdet, selbst bei Reihenanalysen nicht. Dieser Umstand trägt wesentlich zur Erreichung einer guten und gleichbleibenden Meßgenauigkeit bei, denn Frische oder Müdigkeit des Beobachters, Zutrauen zu dem Verfahren oder Mißtrauen in seine Durchführbarkeit, Freude an der Arbeitsweise oder Widerwillen gegen sie können die Genauigkeit und Sicherheit einer so subjektiven Messung, wie es die Farbvergleiche ist, ausschlaggebend beeinflussen.

Die Entscheidung: „Zwei Lösungen sind farbgleich“ ist für einen Beobachter mit einiger Selbstkritik wesentlich unangenehmer zu treffen als die Aussage: „Sie sind deutlich voneinander verschieden“. Noch leichter und angenehmer wird die Aufgabe, wenn nur geprüft werden soll, ob Lösung X deutlich zwischen Lösung A und B liegt, vorausgesetzt nur, daß die Grenzen A und B genügend weit voneinander entfernt sind.

Haben die Grenzlösungen die Konzentrationen a und b, und setzt man die Konzentration jeder unbekannten Probe, die zwischen den Grenzen zu liegen scheint,

gleich  $\frac{a+b}{2}$ , so ist der größte Fehler, den man bei diesem

Eingrenzen begehen kann:  $\pm \frac{a-b}{2}$  oder  $100 \frac{a-b}{a+b} \%$  der vorhandenen Menge.

Es haben nun zahlreiche Versuche gezeigt, daß bei den üblichen colorimetrischen Verfahren ein Konzentrationsquotient von  $a:b=1,2$  regelmäßig genügt, um Zwischenkonzentrationen als deutlich innerhalb der Grenzen liegend ansprechen zu können; der größte Fehler der Einzelmessung wird demnach bei zweckmäßigem Eingrenzen weniger als 10% betragen. Er kann durch Mittelbildung aus einer größeren Zahl von Messungen weitgehend verkleinert werden, und für die Durchführung solcher Meßreihen läßt sich ein einfaches Verfahren ableiten. Die zu prüfende Lösung X sei stärker als die stärkere der Grenzlösungen, also ihre Konzentration  $x > a > b$ . — Wir verdünnen X so lange mit Wasser, bis die Konzentration der Probe innerhalb der Grenzen a und b liegt, fahren dann mit dem Verdünnen fort, bis die untere Grenze (b) erreicht ist, geben nun wieder von Lösung X hinzu, bis die obere Grenze (a) überschritten ist, und können dies beliebig oft wiederholen, bis wir eine genügende Anzahl von Verdünnungsverhältnissen erhalten haben, die x auf einen zwischen a und b liegenden Wert bringen.