

# Zeitschrift für angewandte Chemie

44. Jahrgang, S. 841—856

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 717

10. Oktober 1931, Nr. 41

## Adsorptionsvermögen, katalytische Aktivität und kristalline Struktur des Kohlenstoffs.

Von Priv.-Doz. Dr.-Ing. ULRICH HOFMANN, Berlin.

Nach Untersuchungen gemeinsam mit Edeltraud Groll und W. Lemcke.

Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. in Wien, Pfingsten 1931.

(Eingeg. 15. Juni 1931.)

Die verschiedene äußere Erscheinung gab seinerzeit den Grund zur Annahme von drei Modifikationen des Kohlenstoffs: Diamant, Graphit und amorphem Kohlenstoff. Die farblose Modifikation des Diamants bleibe hier außer Betracht, wir werden uns vielmehr nur mit den schwarzen Erscheinungsformen beschäftigen. Hier unterschied man zwischen dem auch äußerlich kristallinen Graphit und dem amorphen Kohlenstoff, der als der Grundkörper der strukturlos erscheinenden Ruß und Holzkohlen angesehen wurde.

Bei der Anwendung der Kristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlen fanden Debye und Scherrer<sup>1)</sup>, daß bei vielen der amorph erscheinenden Kohlenstoffe schwach die stärksten Graphitinterferenzlinien sichtbar wurden. Sie nahmen daher an, daß nur eine Modifikation existiere in dem Sinne, daß die verschiedenen Kohlenstoffe sich nur durch die Kristallgröße unterscheiden. Zum gleichen Schluß kam Kohlschütter<sup>2)</sup> durch die Beobachtung, daß die äußere Erscheinungsform des Kohlenstoffs, auch wenn dieser unter sonst genau gleichen Bedingungen abgeschieden worden war, ganz verschieden ausfällt, je nach den örtlichen Entstehungsbedingungen, daß also diese Unterschiede topisch bedingt sind.

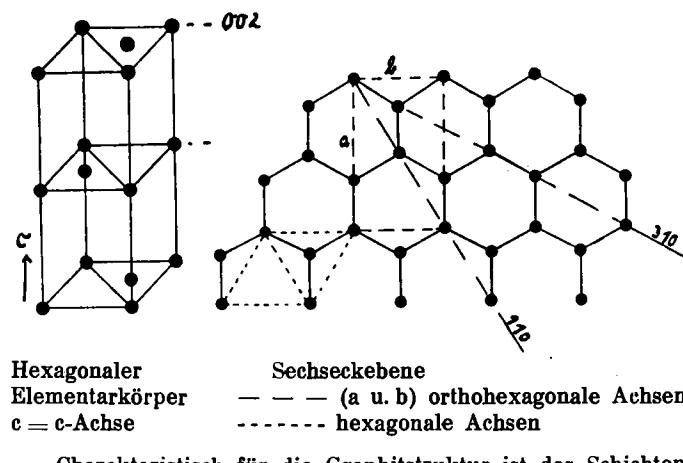
Andere Ergebnisse erhielt man aber bei der Untersuchung des Adsorptionsvermögens, der auffallenden und technisch wichtigen Eigenschaft mancher Kohlenstoffe. O. Ruff<sup>3)</sup> stellte zum erstenmal einwandfrei fest, daß das Adsorptionsvermögen eine Eigenschaft des Kohlenstoffs ist, und daß es durch sachgemäße Reinigung nur erhöht wird. Dieses Adsorptionsvermögen fand sich nur bei Kohlenstoffen, bei denen die röntgenographische Untersuchung keinen sicheren Nachweis der Graphitstruktur ergab, wie z. B. bei den hochaktiven Holzkohlen. Umgekehrt besaßen die sicher kristallinen Kohlenstoffe, wie Graphit und Retortengraphit, kein oder nur um Größenordnungen geringeres Adsorptionsvermögen. Das Adsorptionsvermögen hing also wesentlich vom Ordnungsgrad der Kohlenstoffe ab, ja, es schien sogar durchaus plausibel, daß es speziell durch einen Kohlenstoff bedingt würde.

In einer amorphen Modifikation muß auch das Bindungsvermögen der Atome viel unvollständiger abgesättigt sein als bei vollständiger kristalliner Ordnung, und von solchen unabgesättigten Restkräften müssen besonders starke Oberflächenwirkungen ausgehen, wie ja z. B. nur das frisch gefällte amorphe Aluminiumhydroxyd großes Adsorptionsvermögen besitzt und dieses mit zunehmender Alterung = zunehmender kristalliner Ordnung, mehr und mehr verliert.

Zu dieser Frage der Beziehung zwischen der Kristallstruktur und dem Adsorptionsvermögen des Kohlenstoffs konnte ich durch Untersuchung einiger unter verschiedenen Bedingungen dargestellter reiner Kohlenstoffe neues Material beibringen.

Zur Erläuterung der im folgenden öfter gezeigten Röntgenbilder sei eine kurze Übersicht über die Kristallstruktur des Graphits gegeben, so wie sie nach Vorgang von Debye und Scherrer<sup>4)</sup> durch die Untersuchungen von O. Hassel und H. Mark<sup>5)</sup> und von H. Ott<sup>6)</sup> ermittelt wurde (siehe Abb. 1).

Abb. 1. Kristallgitter des Graphits.



Hexagonaler  
Elementarkörper  
 $c = c$ -Achse

Sechseckebene  
— — (a u. b) orthohexagonale Achsen  
- - - - hexagonale Achsen

Charakteristisch für die Graphitstruktur ist das Schichten-Gitter. Die Kohlenstoffatome besetzen in dem kleinen Abstand von 1,45 Å in den Schichtebenen die Ecken von regelmäßigen Sechsecken. Der Abstand der Schichtebenen voneinander ist wesentlich größer. Er beträgt 3,4 Å. Röntgenographisch bestimmt wird das Gitter in erster Linie durch drei Interferenzen, und zwar entspricht dem Abstand der Sechseckebenen die Interferenz (002), der Anordnung der Kohlenstoffatome in den Sechseckebenen die Interferenz (110) und (310)<sup>7)</sup>. Dem kleinen Abstand innerhalb der Sechseckebenen entsprechend sind die Kohlenstoffatome hier mit ihren drei Nachbarn durch starke homopolare Valenzen verbunden, während die vierten Valenzelektronen in metallischer Bindung den entsprechend dem großen Abstand wesentlich schwächeren Zusammenhalt der Sechseckebenen untereinander bewirken<sup>8)</sup>.

Bei den Untersuchungen, über die ich hier kurz zusammenfassend berichten möchte, zeigte es sich zunächst, daß die äußere Erscheinung des Kohlenstoffs nur wenig aussagt über die Ausbildung der Kristallstruktur. Wenn man Kohlenstoff durch thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen an heißen, inaktiven Oberflächen abscheidet, erhält man je nach der Abscheidungstemperatur Glanzkohlenstoff, Retortengraphit oder bei ganz hohen Tempera-

<sup>1)</sup> Debye u. Scherrer, Physikal. Ztschr. 18, 291 [1917].<sup>2)</sup> V. Kohlschütter, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 105, 35 [1918].<sup>3)</sup> O. Ruff, G. Schmidt u. W. Olbrich, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 148, 313 [1925]. O. Ruff u. P. Mautner, Kolloidchem. Beih. 26, 312 [1928], u. a. o.<sup>4)</sup> Debye u. Scherrer, Physikal. Ztschr. 18, 291 [1917].<sup>5)</sup> O. Hassel u. H. Mark, Ztschr. Physik 25, 317 [1924].<sup>6)</sup> H. Ott, Ann. Physik (4) 85, 81 [1928].<sup>7)</sup> In orthohexagonaler Indizierung.<sup>8)</sup> S. u. a. W. Grimm, Ztschr. Elektrochem. 34, 430 [1928].

turen echten, grobkristallinen Graphit<sup>9</sup>). Alle diese Kohlenstoffe sind dichte kristalline Aggregate; die Größe der Graphitkristalle wächst aber von  $4 \cdot 10^{-7}$  cm bis über  $10^{-4}$  cm mit der Erhöhung der Abscheidungstemperatur von 900—2500°.

Die große Verschiedenheit des Aussehens ist schon wiederholt beschrieben worden; sie ist allein bedingt durch die Abscheidungstemperatur und die Abscheidungsbedingungen. Der Spiegelglanz des Glanzkohlenstoffs beruht nicht auf einer besonderen Struktur des kristallinen Haufwerks, sondern nur darauf, daß sich bei der niederen Abscheidungstemperatur infolge der langsam verlaufenden Abscheidung die Kristalle sehr gleichmäßig zu Schichten ablagern, die nun auch ihrerseits die spiegelnde Beschaffenheit der Unterlage (glasiertes Porzellan) wiedergeben. Möglich ist dies da-

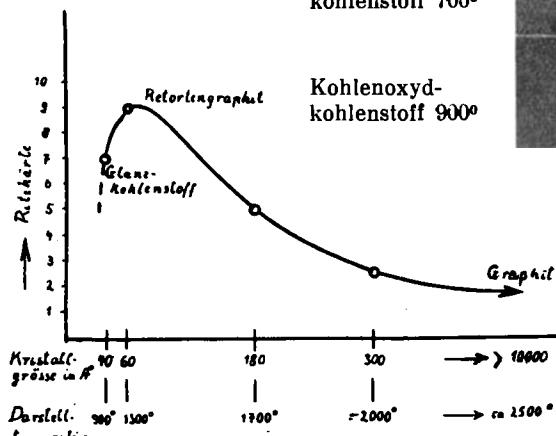


Abb. 2. Zusammenhang von Härte und Kristallgröße bei dichtem kristallinen Kohlenstoff.

durch, daß die Größe des Einzelkristalls mit  $4 \cdot 10^{-7}$  cm weit unter Lichtwellenlänge liegt.

Noch auffallender ist die Änderung der Härte mit der Kristallgröße. Sie steigt von 1 bis <sup>21)</sup> bei Graphit, bis zu 9 bei Retortengraphit, also bis zum Wert von Korund (s. Abb. 2). Eine ähnliche Steigerung der Härte mit sinkender Kristallgröße ist bei manchen Metallen bekannt, die ja gleichfalls kristalline Aggregate sind. Erklärt wird dieses Anwachsen der Härte dadurch, daß die regellos durcheinandergelagerten Kristalle sich mit abnehmender Größe immer besser gegenseitig gegen den Angriff von außen schützen, indem jeder die bevorzugten Gleitrichtungen seiner Nachbarn sperrt. Dieser Effekt zeigt sich besonders ausgeprägt bei Graphit, weil im Graphit-Einkristall der Zusammenhalt der Atome in den Sechseckebenen sehr fest, und nur der Zusammenhalt der Sechseckebenen untereinander sehr schwach ist, so daß nur längs der Sechseckebenen eine bevorzugte Gleitebene besteht.

<sup>9</sup>) K. A. Hofmann u. U. Hofmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2433 [1926]. Else Koch-Holm, Wissenschaftl. Veröffentl. Siemens-Konzern 6, 188 [1927].

<sup>10</sup>) Diese Größe der Kristalle wurde errechnet nach der von Scherrer angegebenen Formel aus der Verbreiterung der Interferenzen (s. z. B. die Verbreiterung der Interferenzen bei Retortengraphit, Abb. 3).

<sup>11</sup>) In Werten der Mohschen Skala.

Mit sinkender Kristallgröße steigt in dieser Kohlenstoffreihe auch die Verbrennungswärme beträchtlich an. Sie wurde von W. A. Roth <sup>12)</sup> bei Graphit ( $\beta$ -Graphit<sup>13)</sup>) zu 7856 cal pro Gramm bestimmt, für Retortengraphit zu 8051 cal pro Gramm, für Glanzkohlenstoff zu 8148 cal pro Gramm.

Die äußere Erscheinung von kristallinem Kohlenstoff kann aber noch viel auffallender von dem metallisch gezeigten Aussehen des Graphits abweichen. Es zeigte sich, daß der Kohlenstoff, der beim Zerfall von Kohlen-

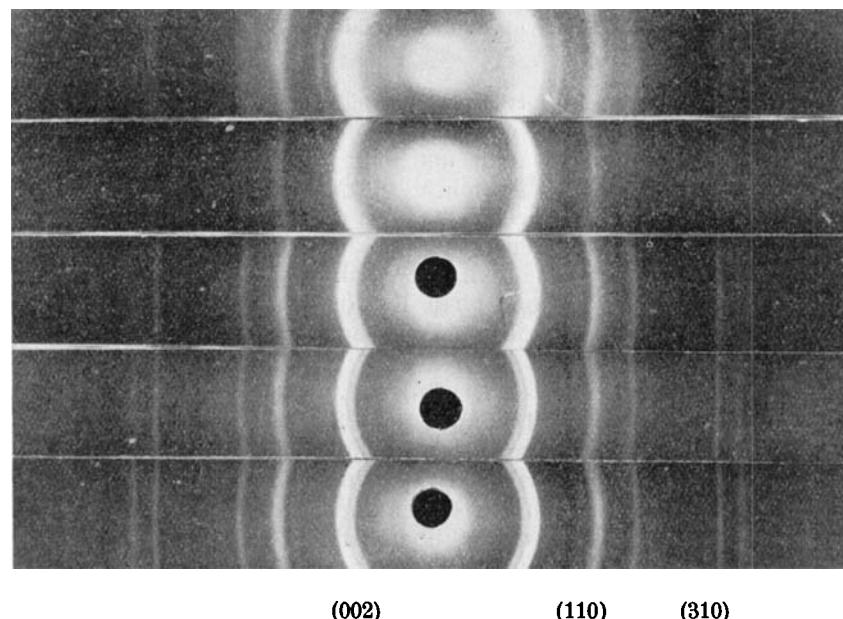


Abb. 3. Debye-Aufnahmen von Retortengraphit und „Kohlenoxydkohlenstoff“.

oxyd an Eisen abgeschieden wird, obwohl er äußerlich genau so schwarz und strukturlos aussieht wie Ruß, doch ausschließlich aus Graphitkristallen besteht<sup>14)</sup>. Die Kristalle sind sogar größer als beim Retortengraphit (s. Abb. 3). — Zunehmende Schärfe der Interferenzen entspricht zunehmender Größe der Kristalle! — Je nach der Höhe der Abscheidungstemperatur steigt die Kristallgröße von etwa  $10^{-8}$  cm bei 400° bis  $10^{-4}$  cm bei 900°.

Die Ursache für das ganz andersartige Aussehen liegt in den verschiedenen Entstehungsbedingungen. Bei der Darstellung von Glanzkohlenstoff und Retortengraphit zersetzen sich die Kohlenwasserstoffe direkt an der heißen Oberfläche des Abscheidungsgefäßes. Die Kohlenstoffkristalle scheiden sich darum dicht auf der Oberfläche ab und überziehen diese mit einer lückenlosen Schicht, an der nun selbst weiter die Abscheidung erfolgt. So entstehen vollkommen lückenlose, dichte, kristalline Aggregate. Bei der Abscheidung aus Kohlenoxyd an Eisen wird der einzelne Kohlenstoffkristall aus einem zerfallenden, primär gebildeten Eisencarbidkristall ( $Fe_2C$ )<sup>15)</sup> ausgeschieden. An dem einmal abgeschiedenen Kohlenstoff erfolgt keine weitere Abscheidung mehr, neue Kohlenstoffkristalle entstehen vielmehr erst wieder aus neugebildeten Eisencarbidkristallen. So entsteht dieser „Kohlen-

<sup>12</sup>) W. A. Roth, Ztschr. angew. Chem. 41, 273 [1928], u. a. O.

<sup>13</sup>) Von W. A. Roth wurde noch eine zweite Graphitmodifikation beschrieben:  $\alpha$ -Graphit, der sich durch höhere Dichte und kleinere Verbrennungswärme = 7832 cal/g von dem weit häufiger vorkommenden  $\beta$ -Graphit unterscheidet.

<sup>14</sup>) U. Hofmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1180, 2183 [1928].

<sup>15</sup>) U. Hofmann u. Edeltraud Groll, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191, 414 [1930].

oxyd-Kohlenstoff" als lockeres Pulver von lose zusammenhängenden Kohlenstoffkristallen. Da die Größe der einzelnen Kristalle immer noch weit unter Lichtwellenlänge liegt, sind keine kristallinen Formen zu erkennen, und das Präparat erscheint tiefschwarz.

Während bei den dichten kristallinen Kohlenstoffen, Glanzkohlenstoff, Retortengraphit und Graphit, nur die Kristallgröße die Verschiedenheit der Eigenschaften des Kohlenstoffs bedingte, wirkt hier ein weiterer, noch stärker verändernder Faktor mit, die Lagerung der Kohlenstoffkristalle zueinander: ob sie im einen Fall zu dichten, darum auch äußerlich kristallin erscheinenden Aggregaten zusammengefügt sind, oder ob sie nur lose zusammenhängend ein lockeres, äußerlich strukturloses Pulver bilden.

Es gelang auch, Glanzkohlenstoff in dieser feinverteilten Form abzuscheiden, in der die Kristalle ein lockeres Pulver bilden, und zwar dadurch, daß die thermische Zersetzung der Kohlenwasserstoffe nicht an einer Oberfläche, sondern im durch Strahlung beheizten Gasraum durchgeführt wurde. Dichter Glanzkohlenstoff und feinverteilter Glanzkohlenstoff zeigen

Methode hat außer sehr einfacher Handhabung noch den Vorteil, daß sich bei der Adsorption von Phenol, überhaupt bei der Adsorption aus Lösungen, die spezifischen Wirkungen des Kohlenstoffs deutlicher zeigen als bei der Adsorption von Gasen (O. Ruff).

Dass das Adsorptionsvermögen der feinverteilten kristallinen Kohlenstoffe nicht auf einer Beimengung von amorphem Kohlenstoff beruht, die im Röntgenbild schwer erkennbar wäre, konnte dadurch sichergestellt werden, daß das Adsorptionsvermögen nicht geringer wurde, wenn der Kohlenstoff durch langsame Oxydation mit Kohlendioxyd bei möglichst niederer Temperatur bis zu einem Drittel der Ausgangsmenge abgebaut worden war. Bei solch langsamer Oxydation hätte beigemengter amorpher Kohlenstoff bevorzugt zerstört werden müssen.

Die Erklärung für das grundverschiedene Adsorptionsvermögen von Kohlenstoff von annähernd gleicher Kristallgröße, z. B. von dichtem und feinverteilt Glanzkohlenstoff, ist wieder durch die Struktur der Kohlenstoffaggregate gegeben. Die adsorbierte Menge muß in erster Linie mit der Größe der Oberfläche zunehmen. Bei dem im Gasraum abgeschiedenen feinverteilten Glanzkohlenstoff würde, wenn alle Kristalle freiliegen, deren gesamte Oberfläche adsorbieren können. Diese liegt bei einer Kristallgröße von  $4 \cdot 10^7$  cm in der Größenordnung von  $10^6$  bis  $10^7$  cm<sup>2</sup> pro Gramm.

Der dichte Glanzkohlenstoff war zwar so fein wie möglich gemahlen, doch betrug die Größe der Körner dann immer noch etwa  $10^{-3}$  cm, so daß die Gesamt-oberfläche der Körner in der Größenordnung von  $10^3$  cm<sup>2</sup> lag. Nur

die in dieser Oberfläche liegenden Kristalle können absorbierend wirken, denn infolge der dichten Zusammenfügung der Kristalle in den Körnern kann das Adsorptionsmittel ja nicht zu den innen liegenden Kristallen gelangen. Es ergibt sich so, daß trotz gleicher Größe der Kristalle und auch bei gleicher Ausbildung der Kristalloberfläche die adsorbierten Mengen sich entsprechend dem Verhältnis der erreichbaren Oberfläche wie 1:1000 verhalten müssen, d. h. daß das Adsorptionsvermögen bei Glanzkohlenstoff nicht mehr einwandfrei beobachtet werden kann. Bei Kohlenstoffen, die aus gleich weitgehend freiliegenden Einzelkristallen bestehen, sinkt die adsorbierende Oberfläche selbstverständlich mit wachsender Kristallgröße, wie es die Kohlenoxyd-Kohlenstoffe zeigen.

Das Adsorptionsvermögen ist also keine alleinige Eigenschaft der Ruße und Holzkohlen, sondern es ist auch bei kristallinem Kohlenstoff in starkem Maße vorhanden, wenn dessen Kristalle genügend klein sind, ( $< 10^{-4}$  cm) und wenn er so dargestellt wird, daß die Oberfläche der Kristalle freiliegt.

Noch eine andere markante Eigenschaft der aktiven Kohlen ließ sich bei kristallinem Kohlenstoff nachweisen, und zwar die katalytische Aktivität (s. Tabelle 2). Um möglichst eindeutige Versuchsbedingungen zu bekommen, wurde die katalytische Aktivität der Kohlenstoffe bei der Synthese des Bromwasserstoffs aus den Elementen verglichen<sup>17)</sup>.

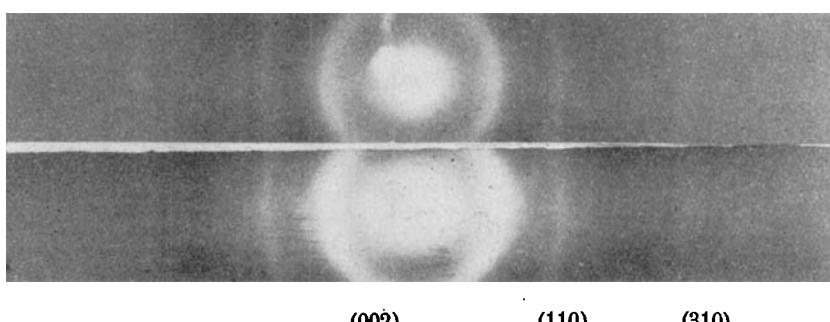
Glanzkohlenstoff,  
dichtGlanzkohlenstoff,  
feinverteilt

Abb. 4. Debye-Aufnahme von Glanzkohlenstoff.

fast das gleiche Röntgenbild (s. Abb. 4). Sie haben also ziemlich gleiche Kristallgröße, und doch ist der feinverteilte Glanzkohlenstoff im Aussehen von Ruß durchaus nicht zu unterscheiden.

Diese feinverteilten kristallinen Kohlenstoffe besitzen nun, wie sich leicht nachweisen ließ, ein sehr bedeutendes Adsorptionsvermögen (s. Tabelle 1).

Tabelle 1. Adsorptionsvermögen der Kohlenstoffe.

	Ab-scheid-temperatur °C	Kristallgröße cm	Erreichbare* Oberfläche cm <sup>2</sup> /g	Adsorpt.-verm. geg. Phenoll. %
Supranorit rein . . . . .	—	$30 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^7$	45
Glanzkohlenstoff dicht . . .	900	$40 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^3$	0,5
Glanzkohlenstoff feinverteilt . .	900	$40 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^6$	20
Glanzkohlenstoff feinverteilt . .	830	$30 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^7$	25
Kohlenstoff aus Kohlenoxyd . .	400	etwa $10^{-6}$	$3 \cdot 10^6$	>10
Kohlenstoff aus Kohlenoxyd . .	550	↓	↑	7
Kohlenstoff aus Kohlenoxyd . .	700	↓	↓	4
Kohlenstoff aus Kohlenoxyd . .	900	etwa $10^{-4}$	$3 \cdot 10^4$	0,5
Retortengraphit . . . . .	1300	$60 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^3$	1
Graphit . . . . .	1900	$> 10^{-4}$	$< 10^3$	~0

\* Die „erreichbare Oberfläche“ soll nur eine Größenordnungsmäßige Übersicht geben; die Werte sind errechnet aus der röntgenographisch geschätzten Kristallgröße bzw. der mikroskopisch ausgemessenen Korngröße für würfelförmige Kristalle bzw. Körner. Die Werte stimmen also bestens in der Größenordnung; sie geben aber so große Unterschiede im Adsorptionsvermögen, wie von feinverteiltem und dichtem Glanzkohlenstoff, richtig an.

Das Adsorptionsvermögen wurde nach der von O. Ruff<sup>18)</sup> ausgearbeiteten Methode gegen Phenollösung bestimmt. Diese

<sup>18)</sup> O. Ruff, Ztschr. angew. Chem. 38, 1164 [1925].

<sup>17)</sup> Vgl. N. C. Jones, Journ. physical Chem. 33, 1415 [1929]; Chem. Ztrbl. 1929, II, 2972.

Tabelle 2.

Katalytische Aktivität von Kohlenstoff bei der BrH-Synthese.

Katalysatormenge etwa 0,5 g.

Temperatur: 155°; Strömungsgeschwindigkeit: 1,2 l H<sub>2</sub>/h.

	Ausbeute an BrH in % des zugegebenen Br <sub>2</sub>
Supranorit, rein . . . . .	etwa 100
Degea-Gasmaskenkohle, rein . . . . .	88
Aktivkohle AKT IV, rein . . . . .	80
Carboraffin, rein . . . . .	78
Glanzkohlenstoff, feinvert., 900° . . . . .	47
Acetylenruß, rein . . . . .	etwa 1

Temperatur: 184°; Strömungsgeschwindigkeit: 0,27 l H<sub>2</sub>/h.

	Ausbeute an BrH in % des zugegebenen Br <sub>2</sub>
Glanzkohlenstoff, feinvert., 900° . . . . .	etwa 100
Acetylenruß, rein . . . . .	55
Retortengraphit, 1/100 mm Korngröße . . . . .	25
Ceylongraphit, 1/100 mm Korngröße . . . . .	11
Silica-Gel . . . . .	0

Die Durchführung erfolgte in der Weise, daß ein mit Br<sub>2</sub>-Dampf bei 0° gesättigter Wasserstoffstrom über die betreffenden Kohlenstoffe geleitet wurde. Der Durchmesser des Rohrs war so gewählt worden, daß die jeweils verwendeten 0,5 g Kohlenstoff das Rohr auf eine längere Strecke vollständig ausfüllten. Bei den Versuchstemperaturen liegt das Gleichgewicht praktisch bei 100% Bromwasserstoff. So konnte die Ausbeute der Reaktion einfach durch die Prozente BrH pro zugegebenem Br<sub>2</sub> gemessen werden.

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die katalytische Aktivität des feinverteilten Glanzkohlenstoffs in der Größenordnung der Aktivität der besten Aktivkohlen der Technik liegt. Aber auch Ceylongraphit und Retortengraphit zeigen eine zwar nur sehr schwache, aber immerhin einwandfreie Aktivität (vgl. den Nullversuch mit Silica-Gel). Für die Stärke der katalytischen Wirkung ist wieder die Größe der erreichbaren Oberfläche mitbestimmend. Die katalytische Wirkung läßt sich aber empfindlicher nachweisen als das Adsorptionsvermögen, so daß die relativ sehr kleine Wirkung des Graphits noch einwandfrei beobachtbar wird. Zudem ist die katalytische Aktivierung des Broms bei der Bromwasserstoffsynthese eine ganz spezifische Wirkung der Kohlenstoffoberfläche, während das Adsorptionsvermögen zumindest in geringem Maße eine Eigenschaft aller Oberflächen ist.

Nach Taylor nimmt man an, daß bei der heterogenen Katalyse die katalytische Wirkung von einzelnen aktiven Stellen der Katalysatoroberfläche ausgeht, wobei unter aktiven Stellen Atome oder Atomgruppen zu verstehen sind, deren Bindungsvermögen im festen

Körper ungenügend abgesättigt ist, so daß es nach außen wirksam werden kann. Solche aktiven Stellen sind also gleichermaßen bei den Aktivkohlen wie beim Graphit zu finden. Ihr Nachweis durch unsere Versuche ist eine Bestätigung der Ansicht, die Magnus<sup>18)</sup> auf Grund von Änderungen der Adsorptionswärme von Kohlendioxyd und Ammoniak an Kohlenstoff ausgesprochen hat, daß nämlich Graphit und reine Holzkohlen an der erreichbaren Oberfläche gleiche Struktur und gleiche aktive Stellen besitzen.

Schließlich gelang es nun noch, an sorgfältig gereinigten Aktivkohlen durch eine kleine Verbesserung der Aufnahmetechnik im Röntgenbild einwandfrei die Graphitstruktur nachzuweisen (s. Abb. 5). Untersucht wurden als charakteristische Vertreter der Aktivkohlen der Technik: Supranorit, Carboraffin, Aktivkohle (AKT IV, Lurgi) und Gasmaskenkohle (Degea). Die Reinigung war so durchgeführt worden, daß das Adsorptionsvermögen und die katalytische Aktivität nicht beeinträchtigt worden war. Alle Kohlenstoffe zeigen dann die drei charakteristischen Interferenzen des Graphitgitters (002), (110) und (310) in nicht einmal

Supranorit  
Carboraffin  
Aktivkohle AKT IV  
Gasmaskenkohle  
(Degea)  
Acetylenruß

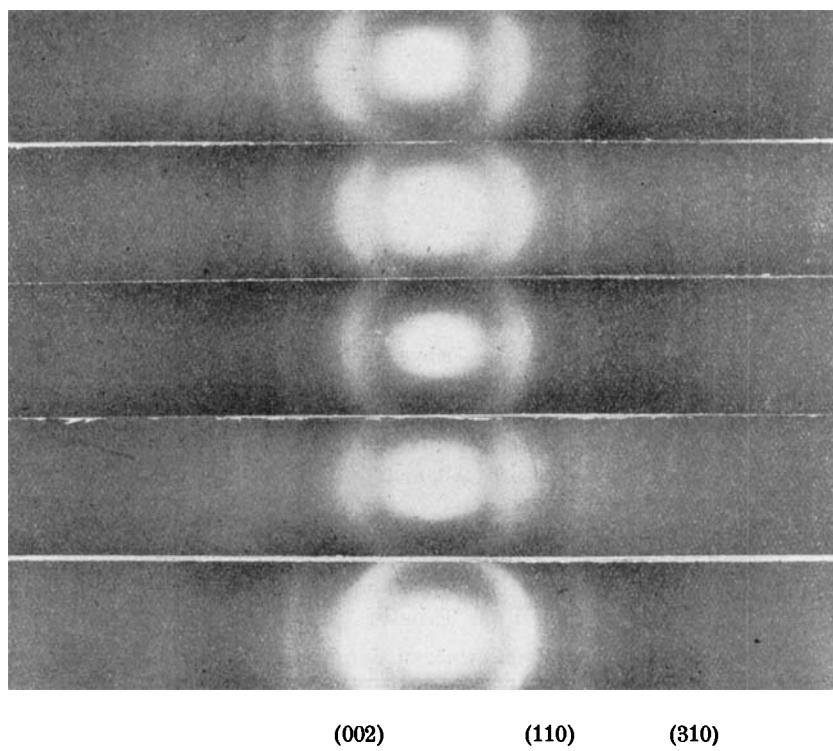


Abb. 5. Debye-Aufnahmen von Aktivkohlen.

Zum Vergleich ist den Röntgenbildern der Aktivkohlen eine Aufnahme von Acetylenruß beigegeben.

allzu starker Verbreiterung. Die Kristallgröße dürfte nicht viel unter der von Glanzkohlenstoff liegen.

Es ist durch diese Ergebnisse freilich nicht mit völliger Sicherheit ausgeschlossen, daß nicht doch irgendwie amorpher Kohlenstoff existiert, d. h. fester Kohlenstoff mit nicht kristallographisch regelmäßig geordneten Atomen. Nimmt man aber zusammen, daß einerseits die charakteristischen Oberflächeneigenschaften, Adsorptionsvermögen und katalytische Aktivität, bei allen untersuchten Kohlenstoffen von technischen Aktivkohlen bis zu Graphit gefunden wurden, und daß bei allen Kohlenstoffen der Nachweis der Graphitstruktur gelang, so wird man doch zunächst mit Grund versuchen dürfen, alle ver-

<sup>18)</sup> A. Magnus u. H. Kratz, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 184, 241 [1929].

schiedenen Eigenschaften und verschiedenen Erscheinungsformen des schwarzen Kohlenstoffs auf die Größe der Graphitkristalle, auf die verschieden dichte Lagerung der Kristalle im kristallinen Aggregat und auf die spezielle Eigentümlichkeit des Graphitkristalls selbst zurückzuführen.

In dem vorliegenden Bericht wurden nur die ganz groben Unterschiede im Aussehen und im Verhalten der verschiedenen Kohlenstoffe berücksichtigt. Zur Erklärung aller feineren Unterschiede, z. B. der sehr wesentlichen Unterschiede der Verbrennungswärmens<sup>19)</sup>, des Adsorptionsvermögens gegen Elektrolyte<sup>20)</sup> und gegen capillaraktive Verbindungen<sup>21)</sup>, zur Erklärung der Vorgänge bei der Aktivierung<sup>22)</sup>, zur Erklärung der Anomalie der spezifischen Wärmes<sup>23)</sup>, der Unterschiede im elektrischen Leitvermögen usw., wird man ganz besonders die Anisotropie des einzelnen Graphitkristalls berücksichtigen müssen (s. Abb. 6): in den Sechseckebenen des Kristalls herrscht homöopolare „Atombindung“, zwischen den Sechseckebenen „metallische Bindung“. Die Oberfläche eines Kristalls muß also ver-

schieden reaktionsfähig sein, je nachdem, ob die Basisflächen reagieren, die durch valenzmäßig abgesättigte Sechseckebenen gebildet werden, oder eine Prismen-

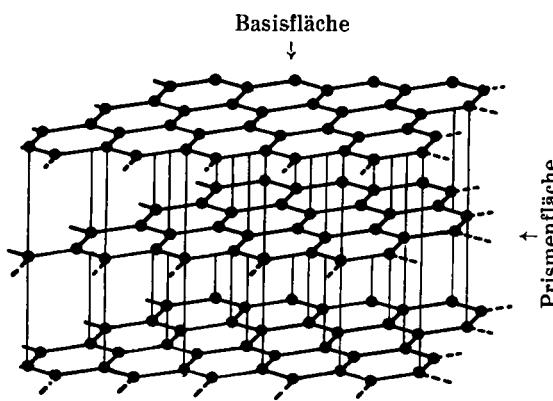


Abb. 6. Graphitkristall.

Die freien Valenzen der am Rand der Sechseckebenen, in den Prismenflächen, befindlichen C-Atome sind durch punktierte Striche --- angedeutet.

fläche, in der nur unvollkommen in den Sechseckebenen gebundenen Kohlenstoffe liegen<sup>24)</sup>.

Ich möchte zum Schluß der Hoffnung Ausdruck geben, daß es gelingen wird, auf Grund dieser Anschauungen eine sichere Grundlage für das Verständnis des so verschiedenartigen Verhaltens des Kohlenstoffs zu gewinnen. [A. 89.]

<sup>24)</sup> Siehe z. B. A. Eucken, Der Reaktionsmechanismus der Kohlenstoffverbrennung bei geringen Drucken, Ztschr. angew. Chem. 43, 986 [1930].

<sup>19)</sup> W. A. Roth, Ztschr. angew. Chem. 41, 273 [1928].

<sup>20)</sup> N. Schilow, Kolloid-Ztschr. 52, 107 [1930]. A. Frumkin, ebenda 51, 123 [1930].

<sup>21)</sup> M. Dubinin, Ztschr. physikal. Chem., A. 150, 145 [1930]. B. Bruns, Kolloid-Ztschr. 54, 33 [1931].

<sup>22)</sup> Siehe O. Ruff u. G. Roesner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 411 [1927].

<sup>23)</sup> E. Terres u. H. Biederbeck, Gas- u. Wasserfach 71, 265, 297, 320, 338 [1928]; Chem. Ztrbl. 1928, I, 3132.

## Über die Bildung von Vanillin aus Sulfitcelluloseablaugen und dessen gewichtsanalytische quantitative Bestimmung.

Von M. HÖNIG und W. RUZICZKA,  
Deutsche Technische Hochschule, Brünn.

(Eingeg. 5. Juni 1931.)

V. Grafe<sup>1)</sup> war der erste, dem es gelang, aus Sulfitcelluloseablaugen durch Erhitzen mit Kalk auf 180° und Ausziehen der Umsetzungsprodukte mit Äther Vanillin zu gewinnen. K. Kürschners<sup>2)</sup> hat beim Kochen von Sulfitablaage mit Alkali unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft die Bildung von Vanillin nachgewiesen und seine Menge colorimetrisch bestimmt.

Im folgenden sollen einige Versuche beschrieben werden, die das Ziel hatten, unter Zuhilfenahme der heute als verlässlichste Vanillinbestimmung geltenden gravimetrischen Methode von Hanuš<sup>3)</sup>, siehe auch Pritzker und Jungkunz<sup>4)</sup>, einerseits die bei der Einwirkung von Ätzkali auf Sulfitcelluloseablauge entstehende Vanillinmenge quantitativ zu bestimmen und andererseits den Einfluß festzustellen, den die Änderung der Reaktionsbedingungen auf die Vanillinbildung nimmt.

Die Methode von Hanuš gründet sich darauf, daß Vanillin mit m-Nitrobenzoësäurehydrazid ein in kaltem Wasser unlösliches, kristallines, leicht filtrierbares Kondensationsprodukt gibt. Bei der Bestimmung des Vanillins in der Vanille geht Hanuš so vor, daß er die ätherische Lösung bei 60° am Wasserbad abdampft, den

Rückstand in Wasser löst und das Vanillin mit m-Nitrobenzoësäurehydrazid zur Ausfällung bringt. Er konnte feststellen, daß sich unter diesen Bedingungen kein Vanillin verflüchtigt.

Die Alkalikochung wurde zunächst entsprechend den Angaben Kürschners derart durchgeführt, daß 1 l Sulfitcelluloseablaage mit 10% = 100 g Ätzkali 1 h am Rückflußkühler, aber ohne gleichzeitiges Hindurchleiten von Luft zum Sieden erhitzt und hierauf mit Schwefelsäure angesäuert wurde. Der hierbei ausfallende Niederschlag, der zur möglichst weitgehenden Entfernung des Kaliums mehrmals mit Salzsäure am Wasserbad digeriert worden war, entsprach auf Grund der durchgeföhrten Analyse den Rückständen, die Höning und Fuchs<sup>5)</sup> bei der Einwirkung von Barytwasser auf die Baryumsalze der Lignosulfosäuren in den Ablaugen erhalten haben.

Beim Ausschütteln des Vanillins aus der Lösung mit Äther und Eindunsten dieser ätherischen Lösung blieb bloß eine braune harzartige Masse zurück, ohne daß die Bildung von Vanillinkristallen beobachtet werden konnte. Anders fiel der Versuch des Ausschüttelns mit Trichloräthylen aus. Es bildeten sich in einer ähnlichen Grundmasse Kristalle aus, die schon durch ihren Geruch darauf hinwiesen, daß es sich um Vanillinkristalle hande.

Beim Ausschütteln der zur Vanillinbestimmung durchgeföhrten Alkalikochung empfahl sich daher, statt

<sup>1)</sup> V. Grafe, Monatsh. Chem. 25, 1001–04 [1904].

<sup>2)</sup> K. Kürschners, Journ. prakt. Chem. 2, 118, 238–62 [1928].

<sup>3)</sup> Hanuš, Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genüßmittel 10, 586 [1905].

<sup>4)</sup> Pritzker u. Jungkunz, ebenda, 25, 428 [1928].

<sup>5)</sup> Höning u. Fuchs, Monatsh. Chem. 41, 225 [1920].