

unreine Lävulinsäure erhalten. Indessen ist die Menge an normalem Kautschuk oder regenerierter Guttapercha höchstens 16–20 %.

IV. Regenerat aus [Dimethyl-butadien]-kautschuk-dihydrochlorid.

Dieses Regenerat besitzt kautschukähnliche Eigenschaften, ist löslich in Benzol und Chloroform. Zur Analyse wurde es nur mit Benzol ausgekocht, mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

0.1308 g Subst. (nach Dennstedt): 0.4117 g CO₂, 0.1388 g H₂O, 0.0026 g Cl.

C₁₂H₂₀. Ber. C 87.72, H 12.28, Cl —

Gef. » 85.84, » 11.87, » 1.99.

Diozonid aus dem Dihydrobromid: Zur Darstellung wurde der Kautschuk in Chloroform suspendiert; dreimal umgefällt aus Essigester, Petroläther, bildet es eine feste, gelbliche, lackartige Masse.

0.1584 g Subst.: 0.3198 g CO₂, 0.1129 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₆. Ber. C 55.35, H 7.75.

Gef. » 55.06, » 7.98.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

91. V. Falcke: Die Reaktionen zwischen Eisenoxydul und Kohle und zwischen Kohlenoxyd und Eisen.

(Eingegangen am 11. Februar 1913.)

Eine Frage, die noch nicht geklärt ist, ist die, ob zwischen den verschiedenen Arten reiner Kohle prinzipielle Unterschiede bestehen, d. h. ob z. B. Zuckerkohle und Lampenruß die gleiche Modifikation der Kohle darstellen, und die Unterschiede im spezifischen Gewicht verschiedener amorpher Kohlen nur auf teilweisem Übergang in Graphit beruhen, oder ob wir verschiedene Modifikationen des Kohlenstoffs zu unterscheiden haben, die bisher unter dem Sammelnamen »Amorphe Kohle« zusammengefaßt wurden.

Beim Graphit konnte in den letzten Jahren durch Le Chatelier und Wologdine¹⁾ nachgewiesen werden, daß alle Sorten nach sorgfältiger Reinigung und starkem Pressen dasselbe spezifische Gewicht zeigen, also dieselbe Modifikation darstellen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war festzustellen, ob in dem System mit den festen Phasen FeO, Fe und C und der Gasphase CO, CO₂, dessen Gleichgewicht von Boudouard²⁾, ferner von Baur

¹⁾ C. r. 146, 48.

²⁾ A. ch. 24, 5–85.

und Gläbner¹⁾ und vor allem von Schenck und Heller²⁾ und von Schenck, Semiller und Falcke³⁾ studiert ist, die von der Modifikation der Kohle abhängige Gleichgewichtskonstante für verschiedene amorphe Kohle immer dieselbe ist, oder ob sie sich mit dem spezifischen Gewicht und der Art der Darstellung verändert.

Nach den zitierten Arbeiten Schencks und seiner Mitarbeiter stellt sich, wenn man die genannten Stoffe in einem abgeschlossenen System auf Temperaturen zwischen 500° und 650° erhitzt, bei jeder Temperatur ein ganz bestimmter Druck ein. Die umkehrbaren Reaktionen gehen nach den beiden Gleichungen:



vor sich.

Der sich einstellende Druck P ist nach Schenck und Heller in folgender Weise von den Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen 1 und 2 abhängig.

Wenn ζ die Konstante von 1 und η von 2 ist und p_{CO} den Partialdruck des Kohlenoxyds und p_{CO_2} den des Kohlendioxyds bedeutet, so gelten die Gleichungen:

$$\frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}} = \zeta \text{ und } \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = \eta \text{ und da}$$

$$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = P, \quad \frac{(p_{\text{CO}})^2}{P - p_{\text{CO}}} = \zeta \text{ und } \frac{p_{\text{CO}}}{P - p_{\text{CO}}} = \eta.$$

p_{CO} läßt sich eliminieren:

$$p_{\text{CO}} = \frac{\zeta}{\eta} \text{ und } \zeta + \eta = \frac{(p_{\text{CO}})^2 + p_{\text{CO}}}{P - p_{\text{CO}}},$$

woraus folgt

$$\zeta + \eta = \frac{\left(\frac{\zeta}{\eta}\right)^2 + \frac{\zeta}{\eta}}{P - \frac{\zeta}{\eta}}, \quad P - \frac{\zeta}{\eta} = \frac{\frac{\zeta}{\eta} + 1}{\eta \zeta + \eta},$$

$$P - \frac{\zeta}{\eta} = \frac{\zeta}{\eta^2} + \frac{\zeta}{\eta}; \quad P = \frac{\zeta(1 + \eta)}{\eta^2}$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß der sich im Gleichgewicht einstellende Druck P proportional der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion 1 ist. Nur diese kann von der Modifikation des zu untersuchenden Kohlenstoffs abhängen, da der Kohlenstoff in Gleichung 2 nicht vorkommt. Schenck und Heller, und Schenck, Semiller und Falcke haben die Gleichgewichte gemessen, indem sie Eisen-

¹⁾ Ph. Ch. 43, 359.

²⁾ B. 38, 2132, 2139 [1905].

³⁾ B. 40, 1704 [1907].

oxydul mit Kohle, Graphit oder Diamant erhitzten und die sich einstellenden Drucke am Manometer bestimmten, und indem sie umgekehrt auf metallisches Eisen Kohlenoxyd einwirken ließen und den bei der Absorption sich einstellenden Druck maßen¹⁾. Der in letzterem Falle erzielte Druck stimmte mit dem mit Zuckerkohle und Eisenoxydul erreichten annähernd überein, so daß sie zu der Annahme gelangten, daß bei der Absorption von Kohlenoxyd durch Eisen amorphe Kohle entsteht, die den Gleichgewichtsdruck bestimmt. Nur bei Anwendung von sehr fein auf Bimsstein verteiltem Eisen, und unter bestimmten Bedingungen bei feinem Eisenpulver, verlief die Reaktion anders. Die Gase hatten eine andere Zusammensetzung und der Gesamtdruck war geringer. Nach Schenck tritt in diesem Falle Zementation ein.

Es sollte nun versucht werden, die von Schenck und Heller benutzten Methoden zu verfeinern und die sich mit verschiedenen Kohlen ergebenden Konstanten zu vergleichen.

Die benutzte Apparatur war ähnlich der von Schenck und Heller benutzten. Ein Widerstandsofen, dessen Heizkörper 28 cm hoch und 8 cm weit war, wurde bis zu einem Drittel seiner Höhe mit Asbest gut ausgestopft. Darauf kam ein Kupferzylinder von 9 cm Höhe und 3 cm Durchmesser, der nur dazu diente, den Temperatenausgleich in der Reaktionszone zu verbessern. In diesem standen bei jedem Versuch gleichzeitig mehrere Reaktionsgefäße, dickwandige Reagensgläser aus schwer schmelzbarem Glas, das sich bei Temperaturen bis zu 700° gut bewährt hat. Es konnten so vergleichende Versuche bei genau derselben Temperatur vorgenommen werden. In die Reaktionsgefäße wurde die Substanz gebracht, und der darüber befindliche Raum mit Porzellanstücken möglichst ausgefüllt. Der obere Teil des Ofens wurde wieder mit Asbest verstopft.

Von den Reaktionsgefäßen führten wie bei Schenck und Heller Capillaren zu je einem Manometer und je einem Glashahn, um das System abzuschließen. An die Glashähne schloß sich ein Gabelrohr an, das einerseits durch einen weiteren Hahn mit einer Quecksilberpumpe und durch einen anderen mit der Luft verbunden war. Dieser konnte an die Wasserstrahlpumpe und an Gasentwicklungsapparate angeschlossen werden (s. Fig. 1).

Die Temperaturmessung geschah durch ein Thermoelement.

Die Manometer gestatteten durch Heben einer Birne das Volumen stets gleich groß zu halten. In den Heizstrom waren Nernst-Widerstände eingeschaltet. Unter diesen Umständen schwankte die Temperatur des Ofens bei

¹⁾ Selbstverständlich nehmen sie dabei stillschweigend an, daß Eisen und Eisenoxydul nur in einer Modifikation existieren können. Von diesen Phasen hängt η ab, das im anderen Falle gleichfalls verschiedene Werte haben könnte; die Erscheinungen würden dadurch noch komplizierter. Ferner muß angenommen werden, daß Kohlenstoff und Eisenoxydul ohne Gegenwart von Gasen zusammen reagieren.

Dauerversuchen innerhalb acht Tagen nur um ca. 5° , ohne daß die Widerstände reguliert zu werden brauchten.

Daß bei allen Versuchen vor- und nachher sorgfältig auf Dichtigkeit geprüft wurde, ist selbstverständlich.

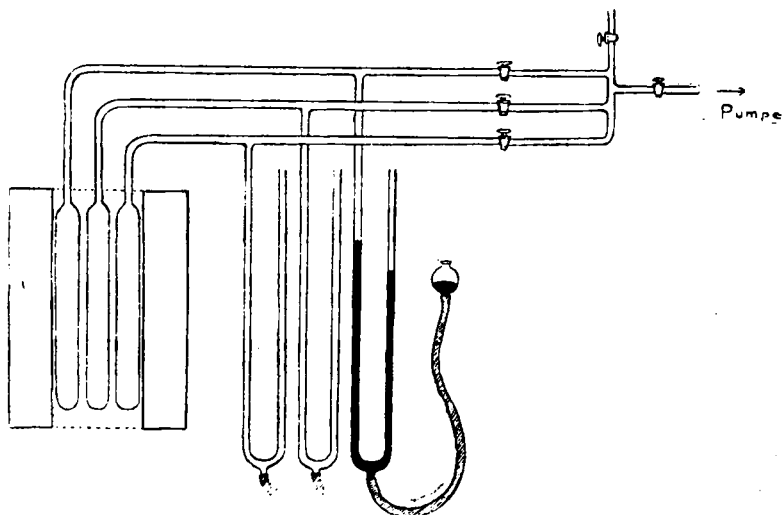


Fig. I.

Schenck und Heller benutzten zu ihren Versuchen Eisenoxydul, das sie aus Oxalat durch Erhitzen gewannen. Sie mischten Ferrooxalat mit der zu untersuchenden Kohlenart (Zuckerkohle, Graphit oder Diamant), zersetzten das Oxalat durch Erhitzen auf ca. 300° unter ständigem Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe, bis kein Gas mehr entwickelt wurde, steigerten dann die Temperatur soweit, daß Reduktion des Oxyduls eintreten konnte, und begannen erst, nachdem eine nochmalige Evakuierung vorgenommen war, mit der Messung.

Die folgenden Versuche zeigten mir nun, daß diese Methode keineswegs einwandfrei ist, und daß infolgedessen die Versuche von Schenck und Heller keine Beweiskraft mehr haben.

Bei einem Leerversuch, den ich mit ca. 3 g reinem Ferrooxalat anstellte, zeigte sich, daß nach mehrtägigem Evakuieren mit der Quecksilberpumpe bei 420° immer noch etwa 0.8 % Kohlenstoff im Präparat enthalten waren. In einem anderen Fall wurde das Präparat (ca. 2 g) erst tagelang bei 420° im Vakuum gehalten und dann noch eine Stunde darin auf 570° erhitzt. Das Präparat hatte noch über 0.3 % Kohlenstoff.

Es wurden weiterhin 3 g Ferrooxalat 15 Stdn. bei 20 mm Druck und 130° über Schwefelsäure getrocknet, und dann unter Evakuieren

so lange auf 350° erhitzt, bis kein Gas mehr entwickelt wurde. Die Temperatur wurde nun auf 420° gesteigert, worauf von neuem Gasentwicklung eintrat. Diese Temperatur wurde 8—10 Stunden bei Hochvakuum gehalten und dann der sich einstellende Druck gemessen. Er betrug ca. 7 mm in 12 Stunden.

Bei weiterem Erhitzen auf 650° trat wiederum lebhaft Gasentwicklung auf. Nach einer Dichtigkeitsprobe bei Zimmertemperatur wurde der bei 600° sich einstellende Druck gemessen.

Es ergaben sich bei	600°: 237 mm,
» » » »	660°: 410 »
beim Abkühlen stellte sich der frühere Druck wieder ein	600°: 253 »

Nun wurde 1 Stunde unter ständigem Evakuieren auf 650°, zeitweise auf 730°, erhitzt und wieder auf 600° abgekühlt. Es entwickelte sich bei 600° weiter Gas, doch war die Entwicklung langsam. Sie betrug nach 3 Tagen 80 mm, ohne völlig zum Stillstand gekommen zu sein.

Bei 2 weiteren Versuchen wurde das Präparat nach dem Zersetzen stundenlang unter Evakuieren auf 650—700° und dann noch einen ganzen Tag auf 600° erhitzt. Bei 605° stellte sich nach 4 Tagen ein Druck von 104 bzw. 110 mm ein.

Diese Versuche zeigen, daß das Ferrooxalat bei Temperaturen von 300—400° nur unvollständig zersetzt wird, und daß auch ein auf 700° erhitztes Präparat noch Gase abgibt. Die Intensität der Gasabgabe richtet sich nach dem Grade der Erschöpfung des Präparates, wie die vorstehenden Versuche zeigen. Woher die Gasentwicklung kommt, ob von adsorbierten Gasen oder aus irgend welchen organischen Salzen oder ob fester Kohlenstoff, der sich bei der Zersetzung des Oxalats abscheidet, dabei eine Rolle spielt, ist fraglich. Wahrscheinlich ist letzteres nicht, da beim Auflösen des Präparats in Säure nur sehr wenig Kohlenstoff zurückbleibt.

In den Messungen von Schenck und Heller und von Schenck, Semiller und Falcke sind diese Erscheinungen nicht berücksichtigt. Es fragt sich demnach, ob die von ihnen angenommene Reaktion überhaupt eingetreten bzw. neben den Zersetzungserscheinungen des Oxalats vor sich gegangen ist, oder ob sie nur die vollständig undefinierbaren Zersetzungsspannungen des Oxalats beobachtet haben¹⁾.

Möglich ist dies, wenn man die vorher angegebenen Drucke mit von ihnen bei derselben Temperatur gefundenen Werten vergleicht.

¹⁾ Die Darstellung des Eisenoxyduls aus Oxalat stammt von Liebig (A. 95, 116). Aus seiner Beschreibung geht aber nicht hervor, daß das Präparat kohlenstofffrei ist.

Temp.	Schencks Diamantkurve	Graphitkurve	Oxalat allein	
586°	228.5 mm	—	—	—
600°	—	65 mm	237 mm	104 mm

Um hierüber näheren Aufschluß zu erhalten, stellte ich folgende vergleichende Versuche an. Käuflisches FeO , das auch kleine Mengen Kohle etwa (0.5 %) enthielt, wurde so lange unter Evakuieren auf 650° erhitzt, bis die Gasentwicklung fast unmerklich wurde. Dann wurden in einem Fall 2 g von diesem FeO mit 1.5 g Kahlbaum-schem Eisen, in zwei weiteren Fällen 2 g FeO mit 1.5 g Eisen und 0.25 g reiner Zuckerkohle gemischt und unter sehr starkem Druck gepreßt. Der Zweck des Zusatzes von metallischem Eisen war nur etwaige höhere Eisenoxyde zu reduzieren.

Alle drei Präparate wurden gleichzeitig erhitzt. Die sich entwickelnden Mengen Gas waren sehr klein und fast gleich. Die gemessenen Drucke sind in nachstehender Tabelle verzeichnet.

	Dauer des Ver- suches	Versuch ohne Kohle mm	Versuche mit Kohle		
			I mm	II mm	
	530°	30 Stdn.	50	44	38
nach Entfernen des Gases . . .	560°	24 »	35	43	25
wieder nach Entfernen des Gases	600°	48 »	35	27	23
Gas nicht entfernt	660°	24 »	51	74	69
nach Entfernen des Gases . . .	610°	8 Tage	38	34	40

Die Versuche zeigen deutlich, daß der Zusatz von Zuckerkohle auf den sich einstellenden Druck so gut wie gar keine Wirkung hat.

Ich ging nun, um wenigstens etwas für die Definition der Kohle zu erzielen, den umgekehrten Weg und versuchte den durch Spaltung des Kohlenoxyds über Eisen entstandenen Kohlenstoff zu gewinnen, der nach den früheren Betrachtungen durch einen bestimmten Gleichgewichtsdruck definiert sein sollte; zugleich wollte ich sein spezifisches Gewicht bestimmen. Ich füllte in zwei Apparate je 4 kg Kahlbaumsches Eisen und ließ nach Erhitzen im Vakuum auf 600—700° zur Vertreibung absorbierter Gase trocknes Kohlenoxyd von Atmosphärendruck einströmen. Bei 600° fand lebhaftete Absorption statt. Nach einigen Stunden unterbrach ich die Zufuhr von Kohlenoxyd, nahm zunächst aus dem Apparat I alles Gas heraus, während ich im Apparat II das Gleichgewicht vom Atmosphärendruck aus sich einstellen ließ. In beiden Fällen, d. h. also von beiden Seiten aus stellten sich Drucke ein, die ganz gut mit Schencks Aachener Werten ¹⁾ übereinstimmten.

¹⁾ B. 40, 1708 [1907].

Versuche von Schenck		neue Versuche	
		I	II
589°	219 mm	—	—
600°	—	233 mm	245 mm
621°	392 mm	—	—

Ich ließ nun erkalten und löste das Eisen in Salzsäure. Zu meiner großen Überraschung löste sich die gesamte Substanz auf und keine Spur Kohlenstoff blieb zurück. Der Versuch wurde wiederholt: Ich ließ in 4 Apparaten von je 4 g Eisen Kohlenoxyd bei 600° absorbieren. Nach 7 Stunden wurden die Hähne geschlossen und wieder der Gleichgewichtsdruck gemessen, er stimmte wieder mit den Schenckschen Werten überein:

	Schenck	Versuch 1	2	3	4
589°	219 mm	—	—	—	—
592°	—	215 mm	208 mm	222 mm	212 mm

Das Auflösen in Salzsäure geschah jetzt im Stickstoffstrom; die Gase passierten zuerst Kalilauge, dann zwei Türme mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, verdünnte Schwefelsäure, Chlorcalcium, glühendes Kupferoxyd, ein Chlorcalciumrohr und schließlich einen Kaliapparat. Bei einer Durchschnittsprobe aus den 4 Versuchen wurden bei 4 g Substanz im Kaliapparat 70 mg CO₂ ausgewogen. In der Lösung war wieder keine Spur Kohlenstoff.

Schießlich wurden je 3 g Eisen in zwei Apparaten im Verlaufe mehrerer Tage bis zur Sättigung mit Kohlenoxyd in derselben Weise behandelt. Eine Gasbürette gestattete eine ungefähre Messung des aufgenommenen Kohlenoxyds. In der ersten Stunde wurden 13.6 ccm absorbiert; nachdem ungefähr 200 ccm verschluckt waren, nur noch 1 ccm in der Stunde. Das Gleichgewicht durch weitere Absorption zu erreichen, war nicht mehr möglich, während vom Vakuum aus sich der richtige Druck einstellte: 605°, 264 mm.

Beim Auflösen in Salzsäure zeigte sich jetzt eine unwägbare kleine Menge Kohlenstoff, während in den Gasen bei 3 g Substanz 80.5 mg CO₂ in der oben erwähnten Weise gefunden wurden.

Die mit Salzsäure entwickelten Gase sollen bei der geplanten Fortführung der Versuche noch sorgfältig gasanalytisch untersucht werden.

Ganz anders verhielt sich Kohlenoxyd gegen Eisen, wenn es in fortlaufendem Strom bei 600° darüber geleitet wurde. Es schied sich dann reichlich Kohlenstoff ab. Löste man einen Teil des Produktes, nachdem es im Kohlenoxydstrom erkaltet war, in der oben angegebenen Weise im Stickstoffstrom in Salzsäure, so fand man ebenfalls Kohlenstoff in den Gasen, aber es blieb viel Kohle zurück. Erhitzte man den anderen Teil des Produktes im Vakuum, so wurde Gas ent-

wickelt: Das Produkt wurde nun so lange im Vakuum erhitzt, bis kein Gas mehr abgegeben wurde. Beim Auflösen mit Salzsäure konnte dann in den Gasen in der angegebenen Weise kaum noch Kohlenstoff nachgewiesen werden. (Bei 2 g betrug die Zunahme des Kaliapparates nur 3 mg, während fester Kohlenstoff natürlich zurückblieb.) Genaue Gasanalysen sollen auch hier noch vorgenommen werden.

Die Reaktion zwischen Eisen und Kohlenoxyd ist also prinzipiell verschieden, wenn man bei 600° einen Strom von Kohlenoxyd über das Metall leitet, und wenn man das Gas in einem geschlossenen Gefäß von dem Metall absorbieren läßt. Erklärlich ist die Tatsache, weil man beim Darüberleiten stets eine reine CO-Atmosphäre hat, da die entstehende Kohlensäure sofort fortgeleitet wird. Läßt man dagegen das Gas von dem Metall aufsaugen, so wird in dem Reaktionsraum stets eine Mischung von Kohlenoxyd und Kohlensäure sein, wie die Gasanalysen von Schenck, Semiller und Falcke beweisen. In welcher Weise das Kohlenoxyd in diesem Falle reagiert, läßt sich nach diesen Versuchen noch nicht sagen. Wahrscheinlich ist die Bildung von Zementit, aber nicht unbedingt sicher. Es müssen gasanalytische Versuche erst die Bildung von Kohlenwasserstoffen beim Auflösen beweisen. Aber auch dieser Befund allein würde noch keinen zwingenden Beweis für die Bildung von Metallcarbiden ergeben, da durch den bei der Auflösung des Eisens entstehenden Wasserstoff Kohlenwasserstoffe gebildet werden könnten.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit wurde also nicht erreicht, da die Arbeiten, die als Grundlage dienen sollten, sich als nicht stichhaltig erwiesen haben. Denn es wurde nachgewiesen, daß bei den von Schenck und seinen Mitarbeitern gemessenen Gleichgewichten, die durch die verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen bestimmt sein sollten, der Kohlenstoff entweder als feste Phase gar nicht vorhanden oder belanglos war, und es wurde damit der Beweis erbracht, daß die von Schenck aufgestellte Theorie über die Reduktion und Carbidbildung beim Eisen und über die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen experimentell nicht begründet ist.

Ferner wurde nachgewiesen, daß die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Eisen komplizierter ist, als bisher angenommen wurde.

Ich möchte die Arbeit nicht abschließen, ohne Hrn. Prof. Dr. Le Blanc für das große Interesse, das er für meine Arbeit jederzeit gezeigt hat, herzlichst zu danken.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.