

**158. Siegfried Hilpert und Theodor Dieckmann:
Zur Kenntnis der Eisencarbid e und ihrer katalytischen
Wirkung auf die Zersetzung des Kohlenoxyds.**

[Mitteilung aus dem Eisenhüttenmännischen Laboratorium der
Technischen Hochschule zu Berlin¹⁾.]

(Eingegangen am 10. Juli 1915.)

Das Gleichgewicht des Generatorgases $C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$ ist mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Nach Boudouard²⁾ sind etwa folgende Gemische von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd über Kohlenstoff im Gleichgewicht:

Temperatur	CO	CO ₂
450°	2	98
600°	23	77
750°	76	24
900°	96.5	3.5

Technisch wird nur der bei hohen Temperaturen verlaufene Vorgang im Sinne der Gleichung von links nach rechts benutzt, während die bei tieferer Temperatur erfolgende Zersetzung des Kohlenoxyds im allgemeinen sehr unerwünscht ist. Sie vermag u. a. Verstopfungen von Generatorgasleitungen oder Störungen im Hochofen hervorzurufen. Hier ist auch die Gegenwart eines Katalysators notwendig, um die Reaktion in Gang zu bringen und den Gleichgewichtszustand herbeizuführen. Nach Boudouard üben die Oxyde des Eisens, Kobalts und Nickels diese beschleunigende Wirkung aus, während nach Schenk und Zimmermann³⁾ nicht die Oxyde, sondern nur die freien Metalle katalytische Eigenschaften besitzen. Da die Untersuchungen beider Autoren sich im wesentlichen auf die Gasphase bezogen, kann die Frage nach der Natur des Katalysators noch nicht als geklärt betrachtet werden. Der technischen Wichtigkeit wegen haben wir nur die Zersetzung des Kohlenoxyds an Eisen studiert.

Experimentelles.

Da die Veränderungen der Gase bei der Reaktion durch die obengenannten Arbeiten genau bekannt sind, konnten wir unsere Untersuchungen auf das Verhalten des Katalysators beschränken. Als

¹⁾ Die mitgeteilten Versuche liegen größtenteils schon mehrere Jahre zurück. Wir beabsichtigten ursprünglich, sie noch weiter zu verfolgen und zu vervollständigen. Da hierfür vorläufig keine Aussicht besteht, veröffentlichen wir jetzt die bisherigen Ergebnisse.

²⁾ A. ch. [7] 24, 5.

³⁾ B. 36, 1232 [1903].

Ausgangsmaterial wählten wir stets reines Eisenoxyd. Wir waren so von zufälligen Qualitätsunterschieden des Eisens unabhängig und hatten noch die Möglichkeit, die Annahme Boudouards zu prüfen, wenn sie auch durch Schenk und Zimmermann wenigstens bezüglich des Ferrioxys als hinfällig erwiesen war. Zu jedem Versuch wurden etwa 1 g reinen Eisenoxys genommen, das im Schiffchen in einem langen Nickeldrahtofen erhitzt wurde. Die ursprünglich gebrauchte Vorsichtsmaßregel, das Anheizen und Abkühlen im Stickstoffstrom auszuführen, ließen wir bald fallen, da das Passieren der verschiedenen Gleichgewichtslagen zu rasch ging, um das Produkt zu verändern. Das Kohlenoxyd war sorgfältig gereinigt und getrocknet.

Die Analyse der Produkte wurde in der üblichen Weise durchgeführt, das Eisen mit Permanganat titriert, der Kohlenstoff im Marsapparat bestimmt. Es ergab sich vor allem, daß bei genügender Behandlung mit Kohlenoxyd die Produkte sauerstofffrei waren, so daß für Versuchsreihen die einfache Wägung genügte, um den Kohlenstoffgehalt festzustellen. Trotzdem wurde fast immer noch die analytische Kontrolle durchgeführt.

Versuchsergebnisse. Bei 950° ist die Tendenz des Kohlenoxys zur Abscheidung des Kohlenstoffes sehr klein. Trotzdem ist es überraschend, daß bei dieser Temperatur das Oxyd zu reinem Eisen reduziert wurde.

1.0803 g Fe_2O_3 ergaben nach 10 Stunden 0.7549 g silbergraues Metall, das nach der Titration mit Permanganat 99.8 % Fe enthielt. Das gleiche Resultat wurde bei 920° in 9 Stunden erhalten. Bei dieser Temperatur wurde also das Eisen kaum gekohlt, im Gegensatz zu Wolfram und Molybdän¹⁾.

Schon bei 850° ging jedoch auch beim Eisen die Carbidbildung und zugleich die Abscheidung von Kohlenstoff rasch vor sich. 1.088 g Fe_2O_3 ergaben nach 5 Stunden ein grauschwarzes Produkt von 89.3 % Fe und 10.3 % C. Unterhalb 800° ging die Kohlenstoffabscheidung meist sehr rasch vor sich. Die Ergebnisse waren aber nicht so reproduzierbar, daß man auf Grund früherer Versuche auch bei anscheinend ganz gleichen Bedingungen den Fortschritt der Reaktion voraussagen konnte. Aus der großen Anzahl von Versuchen, die wir deshalb angestellt haben, lassen sich folgende Tatsachen mit Sicherheit erkennen:

Die Reduktion ebenso wie die Bindung von Kohlenstoff ging verhältnismäßig langsam vor sich. Die Abscheidung von schwarzem Kohlenstoff fing erst an, wenn der Kohlenstoffgehalt 6 % über-

¹⁾ Hilpert und Ornstein, B. 46, 1669 [1913].

schritten hatte; sie konnte weder während der Periode der Reduktion, noch während der anfänglichen Kohlung bemerkt werden. Produkte von 4—6 % C ließen sich leicht erhalten, nicht aber von 7—10 %, da nach Überschreitung der Grenze sofort größere Ablagerungen bis zu 60 % auftraten. Da das Carbid Fe_3C 6.6 % Kohlenstoff enthält, kann man mit großer Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen, daß nicht das Eisen selbst, sondern ein Carbid desselben die Reaktion beschleunigt, dessen Nachweis auf chemischem Wege aber schwer zu führen ist, wie auch die Versuche von Falcke¹⁾ zeigen. Er gelang uns dagegen leicht unter Zuziehung der magnetischen Eigenschaften.

Reines Eisen verliert den Ferromagnetismus bei 750°, das Carbid Fe_3C oberhalb 200°. (Diese Temperatur ist im Folgenden als Curie-Punkt bezeichnet.) Wir fanden nun, daß in allen Produkten, auf denen Kohlenstoffabscheidungen stattgefunden hatten, das ferromagnetische Material den Curie-Punkt gegen 200° besaß. Die Messungen wurden zwischen den Polen eines Elektromagneten bei einer Feldstärke von etwa 2 Kilogaß vorgenommen. Genau wurde die Temperatur durch Hrn. P. Martin im Boscha-Laboratorium durch Messungen des Kerr-Effekts²⁾ festgelegt bei einer Feldstärke von etwa 40 Kilogaß. Für ein Material mit 15 % C lag der Curie-Punkt bei 183°³⁾. Auch geringe Spuren von Eisen hätten sich bei diesen hohen Feldern bemerkbar machen müssen. Es kann danach nicht zweifelhaft sein, daß nur den Eisencarbiden die starke katalytische Wirkung zukommt. Die Möglichkeit, daß sie beschleunigend wirken, erwähnen auch Schenk und Zimmermann. Mit Sicherheit können die Hypothesen von Sabatier abgelehnt werden, der den Zerfall nach den Gleichungen:

$$\text{Fe} + \text{CO} = \text{C} + \text{FeO} \quad \text{und} \quad \text{FeO} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{Fe}$$

annimmt⁴⁾.

Von den Eisencarbiden genügen relativ geringe Mengen zur Zersetzung des Kohlenoxyds. Charakteristisch hierfür ist folgende Versuchsreihe:

¹⁾ Z. El. Ch. 21, 40 [1915].

²⁾ Ein geradlinig polarisierter Lichtstrahl erfährt bei der Reflexion an ferromagnetischem Material im magnetischen Felde eine Drehung, die nach H. du Bois der Magnetisierungsintensität proportional ist.

³⁾ K. Akad. d. Wetenschappen Amsterdam, Oktober 1913.

⁴⁾ Sabatier, Die Katalyse. Leipzig 1914, S. 135.

0.9469 g Fe_2O_3 wurden bei 720° erhitzt, von 5 zu 5 Stunden untersucht, wobei sich folgende Zahlen ergaben: 0.688 g (3.8 % C), 0.8664 g (23.5 % C), 1.1013 g (39.9 % C).

Dieses Produkt diente teilweise zur analytischen Kontrolle.

0.6476 g wurden weiter erhitzt und ergaben 1.1095 g (64.8 % C, auch analytisch festgestellt). Hiervon wurden wieder 0.1218 g bei der gleichen Temperatur erhitzt, die innerhalb von 5 Stunden 0.2358 g gaben (87.8 % C). In der schwarzen Grundmasse ließen sich mikroskopisch immer noch graumetallisch aussehende Teilchen erkennen, trotzdem hier die Verdünnung des Eisens durch Kohlenstoff ziemlich groß war. Es gelang auch nie, auf diesem Wege Kohle eisenfrei zu erhalten. Sie war stets mit dem Metall so innig verbunden, daß auch eine Trennung mit dem Elektromagneten unmöglich war. Es ist danach nicht wahrscheinlich, daß die Kohle selbst katalytisch wirksam ist, was durch besondere Versuche mit verschiedenen Kohlensorten allein bestätigt wurde.

Den Mechanismus der Reaktion kann man sich so vorstellen, daß das ziemlich beständige Carbid Fe_3C durch Kohlenoxyd in kohlenstoffreichere Verbindungen, z. B. Fe_2C oder FeC , übergeführt wird, die sehr unbeständig sind und unter Abscheidung von Kohlenstoff Fe_3C zurückbilden. Eine reine Oberflächenwirkung durch Adsorption kommt kaum in Betracht; wir konnten auch durch Beimischung von Kontakt-Giften (Ammoniak und Cyan, Arsen usw.) keine Änderung des Reaktionsverlaufs herbeiführen. Es fragt sich nun, ob in den stark kohlenstoffhaltigen Produkten nicht noch andere Carbide als Fe_3C enthalten sind. Nach Wologdin¹⁾ liegt der Curie-Punkt dieser Verbindung bei 180° , während andere Autoren den Hauptabfall der Magnetisierung zwischen 200° und 240° festgestellt haben²⁾. Hr. P. Martin hat auch diese Zahl nachgeprüft. Da mittels Kohlenoxyds reines Fe_3C nicht herstellbar ist, und die gewöhnlichen Darstellungsmethoden recht umständlich sind, wurde ein hochgekohltes (5 % C) reines Eisen, das große Zementitnadeln neben dem Eutektikum (Ledeburit) aufwies, mit schwelliger Säure behandelt. Wie früher festgestellt wurde³⁾, wird das Eisen durch dieses Reagens mit einer Haut von schwarzem Sulfid überzogen, während das Carbid nicht angegriffen wird. Letzteres bleibt daher allein optisch wirksam, und dieser Kunstgriff ermöglichte die Bestimmung des Curie-Punktes trotz der

¹⁾ C. r. 148, 776 [1909].

²⁾ Maurain, C. r. 150, 779 [1910]. Smith, White, Barker, Guild, Proc. Phys. Soc. London 24, 62, 342 [1912]; 25, 77 [1912].

³⁾ Hilpert und Colver-Glauert, Schwellige Säure als Ätzmittel für metallographische Zwecke. Z. a. Ch. 68, 63 [1910].

Gegenwart von Eisen. Sie ergab 235° in Übereinstimmung mit einem Teil der oben angegebenen Autoren.

Die Existenz kohlenstoffreicherer Eisencarbide muß demnach in Betracht gezogen werden. Die chemische Analyse selbst kann hier keine endgültigen Ergebnisse liefern, da auch die gewöhnlichen Bestimmungsmethoden von gebundenem neben freiem Kohlenstoff in Eisen wissenschaftlich nicht ganz zuverlässig sind. Sie beruhen bekanntlich darauf, daß durch Salpetersäure der gebundene Kohlenstoff vollständig unter Braunfärbung gelöst wird. Um so weniger vermögen sie natürlich bei Carbiden mit unbekannten Eigenschaften Auskunft zu geben.

Charakteristisch ist vor allem das Verhalten gegen Salzsäure, welche das in den schwarzen Produkten enthaltene Eisencarbid viel schwerer angreift, als das im Stahl oder Gußeisen enthaltene. Um vollständige Lösung herbeizuführen, ist sogar längeres Kochen notwendig. Gleichzeitig bilden sich große Mengen fettiger Substanzen. Die Analyse der Gase gab vorläufig noch wechselnde Werte. Sie enthielten im wesentlichen Wasserstoff neben wenig Methan. So entwickelte ein Produkt mit 60 % C überhaupt nur reinen Wasserstoff, ein anderes mit 40 % C ein Gas mit 91 % H, 7.2 % CH_4 und 2 % ungesättigte Verbindungen. Eine jedenfalls keinen freien Kohlenstoff enthaltende Probe mit 4 % C gab 4 % Methan neben Wasserstoff. Im allgemeinen wird also der in den schwarzen Produkten enthaltene gebundene Kohlenstoff weniger vergast, als es im Fe_3C der Fall ist¹⁾.

Diese Eigenschaft erinnert lebhaft an das Verhalten der angelassenen Stähle, das noch kurz besprochen werden soll.

Schreckt man einen Kohlenstoffstahl z. B. mit 1 % Kohlenstoff bei 900° ab, so erhält man die feste Lösung des Carbids im Eisen (Martensit oder bei Gegenwart von Mangan Austenit). Beide Produkte geben beim Ätzen mit Säuren keine Kohlenstoffabscheidung. Läßt man nun den Stahl bei $200\text{--}600^{\circ}$ an, so bilden sich auf der Oberfläche schwarze, fettige Schichten, deren Auftreten für den Anlaßzustand (oder für unvollkommenes Abschrecken) charakteristisch sind. Man bezeichnet die Strukturen metallographisch als Troostit, Osmondit und Sorbit. Bei 700° tritt der vollständige Zerfall in Eisen und das Carbid Fe_3C ein. In diesem Zustand lösen wieder die Säuren klar auf. Heyn und Bauer haben diese Ver-

¹⁾ Ganz die gleichen Eigenschaften besitzt der schwarze Rückstand, der hinterbleibt, wenn aus geglühtem Ferrocyankalium das Kaliumcyanid mit Wasser ausgelaugt wird. Der bei 200° liegende Curie-Punkt zeigt die Abwesenheit von Eisen. Gegen Salzsäure sind diese Carbide sehr beständig; auch geben sie die oben erwähnten fettigen Abscheidungen.

hältnisse quantitativ an einem Stahl mit 0.95 % C studiert und das Maximum der Kohlenstoffabscheidung für eine Anlaßtemperatur von 400° festgestellt¹⁾). Merkwürdigerweise ist diese Eigentümlichkeit bei den bisherigen Theorien über den Zustand der angelassenen Stähle nicht in chemischer Hinsicht gedeutet worden. Es ergibt sich unseres Erachtens als einfachste chemische Folgerung, daß intermediär andere Carbide auftreten, die beim Lösen in Säure den Kohlenstoff größtenteils als nichtflüchtige dunkle Verbindungen abgeben. Die Hypothese von Benediks²⁾, daß hier das Carbid Fe_3C in kolloidaler Form als »Zementit-Ferrosol« auftreten soll, ist nicht wahrscheinlich. Denn gerade bei dieser feinen Unterteilung mit dem reduzierend wirkenden Eisen müßte der Kohlenstoff viel eher vergast werden als in kompakten Carbidpartikeln. Wahrscheinlicher ist die Annahme, daß die feste Lösung, deren Komponenten freilich unbekannt sind, zunächst unter Bildung weniger stabiler Carbide zerfällt, die eben mit Säuren Kohlenstoff oder dunkle Verbindungen abscheiden. Erst bei 700° tritt die Bildung des Systems $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$ ein. Wenn auch die bisherigen Resultate noch keine definitiven Schlüsse zulassen, so geben sie doch deutlich den Hinweis, daß auch bei tieferen Temperaturen noch andere Carbide des Eisens existieren, nachdem Ruff und Göcke³⁾ dies für den Schmelzfluß bei sehr hohen Temperaturen nachgewiesen haben.

Mülheim-Ruhr und Charlottenburg, Juli 1915.

159. Gustav Heller: Notiz über Aceto-triketo-hexamethylen.

[Mitteilung aus dem Labor. für angew. Chemie u. Pharmazie der Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 7. Juli 1915.)

Als Phloracetophenon ist kürzlich von Leuchs und Sperling⁴⁾ eine Substanz beschrieben worden, deren Eigenschaften im wesentlichen bis auf einen geringen Unterschied im Schmelzpunkte mit dem von mir erhaltenen Aceto-triketo-hexamethylen⁵⁾, welches durch eine nicht einheitliche Reaktion entstand, übereinstimmend gefunden wurde. Dieselbe Verbindung ist dann auch von K. Hoesch⁶⁾ durch eine neue elegante Synthese aus Phloroglucin erhalten und durch direkten Vergleich mit der ersten Substanz identisch befunden worden.

¹⁾ Stahl und Eisen 1906, 782.

²⁾ Metallurgie 8, 417 [1911].

³⁾ B. 45, 418 ff. [1912].

⁴⁾ Kolloid-Zeitschr. 7, 290 [1910].

⁵⁾ B. 48, 140, 151 [1915].

⁶⁾ B. 48, 1122 [1915].