

Anmerkung bei der Korrektur. Während der Drucklegung kommt mir zur Kenntnis (C. 1927, I 598), daß Thomas W. J. Taylor und Elinor K. Ewbank im Journ. chem. Soc. London 1926 (2818 ff.) eine Arbeit über „Metallverbindungen gewisser Monoxime und die Struktur der Oxime“ veröffentlicht und dabei auch Eisen- und Kobaltsalz des Oximinacetophenons analysiert haben. Bezüglich Konstitution und Analysenzahlen kommen sie zum gleichen Resultat wie ich.

92. W. A. Roth und O. Doepke: Die Verbrennungswärmen von verschiedenen Glanzkohlenstoff-Arten; Existenz des amorphen Kohlenstoffs.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1926.)

Vor kurzem berichteten wir¹⁾ über das spez. Gewicht von Glanzkohlenstoff (G.-K.); unser Befund, daß das spez. Gew. stark mit der Herstellungstemperatur wächst, ist inzwischen von K. A. und U. Hofmann²⁾ vollkommen bestätigt worden. Wir schlossen unsere erste Arbeit mit der Voraussetzung, daß die Verbrennungswärme (V.-W.) des G.-K. mit dem spez. Gew. 1.878 wesentlich höher sein würde als die des reinen Graphits, während die Proben mit höherem spez. Gew. (bis 2.07), also höherer Bildungs-Temperatur, Verbrennungswärmen besitzen würden, die der des Graphits sehr nahe lägen; wir betonten aber, daß beim Kohlenstoff thermische Überraschungen nicht ausgeschlossen wären. Wenn wir heute die thermischen Daten nachliefern, die bei der Abfassung unserer ersten Arbeit noch nicht in Angriff genommen waren, so sind unsere Voraussagen in der Tat nur im ersten Punkt richtig, im zweiten hingegen nicht; denn der G.-K. vom spez. Gew. etwa 2.07 besitzt eine V.-W., die noch wesentlich höher liegt als die des Graphits vom spez. Gew. 2.22³⁾, nämlich 8051 cal/g gegen 7856, während der leichteste G.-K. vom spez. Gew. etwa 1.86 die höchste V.-W. aufweist, die unseres Wissens bisher überhaupt an reinem, d. h. von Kohlenwasserstoffen freiem Kohlenstoff gemessen worden ist, nämlich 8148 cal/g; bisher nahm man etwa 8060 cal/g für den allerdings strittigen „amorphen Kohlenstoff“ an.

Wir haben vor jeder Verbrennung das spez. Gew. nach der Schwebemethode bestimmt; aber meist war die Substanz noch deutlich inhomogen, so daß wir selbst beim Arbeiten mit der Mikrobombe (Einwage etwa 0.1 g) nur Mittelwerte erhielten. Zur Bestimmung des spez. Gew. kann man von dem G.-K. fast beliebig kleine Mengen nehmen. Aber für die V.-W. müßte man eigentlich eine „Ultra-Mikrobombe“ benutzen. Die kleinste, bisher angegebene Bombe ist die in ein Bunsensches Eis-Calorimeter zu versenkende von Padoa und Foresti⁴⁾, die nur 10 ccm Fassungsraum hat gegen 36 bei unserem Modell; man würde mit 30–40 mg Einwage auskommen und nach den Angaben der beiden italienischen Forscher sehr genaue Resultate erhalten. Wir haben mit dem Eis-Calorimeter keine

¹⁾ W. A. Roth, G. Naeser und O. Doepke, B. 59, 1397 [1926].

²⁾ Ebenda, S. 2433.

³⁾ W. A. Roth und W. Naeser, Ztschr. Elektrochem. 31, 462 [1925].

⁴⁾ Gazz. chim. Ital. 53, 493 [1923]; B. 58, 1339 [1925].

Erfahrungen und möchten (vestigia terrent!), ehe wir unsere sonst erprobte Arbeitsmethode ändern, erst noch weitere Ergebnisse mit dem Eis-Calorimeter abwarten.

Hr. Prof. Ruff-Breslau war so freundlich, von den beiden letzten Proben, die wir untersucht haben (G.-K. von der I.-G. Oppau, Dr. Hochheim), durch Hrn. Dr. Ebert Debye-Scherrer-Aufnahmen anfertigen zu lassen und uns Kopien von beiden Aufnahmen zuzusenden. Beiden Herren möchten wir auch an dieser Stelle bestens für ihre Mühewaltung danken.

Der G.-K. vom spez. Gew. etwa 1.98 (V.-W. 8071 cal/g) zeigt nur ganz schwach angedeutete Graphit-Interferenzen; die Seitenlänge eines (als würfelförmig angenommenen) Krystallits würde also 10^{-7} cm kaum übersteigen, wenn man solche Krystallite als einzige Bausteine annimmt. Die Graphit-Linien des G.-K. vom spez. Gew. etwa 2.07 (V.-W. 8051 cal/g) sind deutlicher ausgeprägt. Immerhin sind auf der Kopie nicht so viele und so scharfe Linien zu erkennen, wie auf der Abbildung bei K. A. und U. Hofmann (a. a. O., Fig. III, S. 2442/43: G.-K. vom spez. Gew. 1.86, bei 750–800° an glattem Porzellan abgeschieden, dann 2 Stdn. im Wasserstoffstrom auf 800° erhitzt; Seitenlänge eines Krystallits nach Photogrammetrie der PTR 38×10^{-8} cm, so daß ein Krystallit 5150 Atome enthält).

Die beiden Röntgen-Aufnahmen in Charlottenburg und in Breslau gehen also nicht ganz zusammen. Wie weit das an der verschiedenen Methodik liegt, entzieht sich unserer genaueren Beurteilung⁵⁾. Nach dem Bilde bei Hofmann würden wir für jenen G.-K. eine V.-W. von vielleicht 8030 bis 8040 cal/g erwarten, und unser leichtester G.-K. (spez. Gew. etwa 1.86; V.-W. 8148 cal/g) sollte kaum mehr Graphit-Interferenzen aufweisen; das ist post mortem leider nicht mehr festzustellen.

Von zwei der von uns untersuchten Proben liegen also drei ganz verschiedene, aber deutlich zusammenhängende Daten vor: Röntgen-Aufnahme, spez. Gew. und V.-W. Ganz schwache Graphit-Interferenzen entsprechen, wie vorausszusehen, kleinem spez. Gew. und sehr hoher V.-W., Verstärkung der Interferenzen erhöht das spez. Gew. prozentual stark und die, wenn auch ebenfalls nur als Mittelwert, viel genauer meßbare V.-W. deutlich.

Die strittige Frage, ob es sich beim G.-K. um eine mit der Temperatur allmählich ansteigende Umwandlung von echtem „amorphem Kohlenstoff“ in Graphit-Kryställchen handelt, oder nur um die Bildung von immer größeren Krystall-Aggregaten, also ob die Differenz im Energie-Inhalt echte Umwandlungswärme ist oder nur ein Produkt aus Oberflächen-Spannung und Oberflächen-Änderung darstellt oder ob es sich gar um eine Superposition beider Größen handelt, können auch wir nach unseren Messungen noch nicht sicher entscheiden.

Sicher hingegen ist folgende Reihe:

Spez. Gew.	V.-W.	Bezeichnung
ca. 1.86	8148 cal/g	G.-K.
ca. 2.0	8071 „	„
ca. 2.07	8051 „	„
—	—	—
2.22	7856 „	Graphit.

⁵⁾ Nach brieflicher Mitteilung wurde in Breslau 5 Stdn. lang mit 12 Milli-Ampere exponiert, in Charlottenburg etwa $3\frac{1}{2}$ Stdn. mit 18 M.-A.

Daß ein verschiedener Gehalt an Wasserstoff diese Abnahme der V.-W. bewirkt, erscheint uns unwahrscheinlich. Denn dann bliebe der starke Anstieg der spez. Gewichte und der Unterschied in den Röntgen-Aufnahmen unerklärt. Außerdem fand Hofmann unabhängig von der Einwage bei der Elementaranalyse konstante Mengen Wasser und auch bei dem leichter verbrennlichen Retorten-Graphit denselben scheinbaren Wasserstoff-Gehalt und dasselbe kleine Defizit an Kohlenstoff. Bekanntlich findet man bei allen Elementaranalysen leicht zu viel H und zu wenig C.

Die Oberflächen-Spannung der Kohle gegen Sauerstoff oder Paraffinöl ist unbekannt. Nach der abnorm großen Verdampfungswärme des Graphits (ca. 147 kcal/Mol. bei 20° ⁶⁾) muß man beim G.-K. auch für die Oberflächen-Spannung einen sehr hohen Wert erwarten. Aber ob er ausreicht, um für eine Oberflächen-Änderung, die einmal etwa 10^{-7} cm Seitenlänge, das andere Mal vielleicht 10^{-8} cm Seitenlänge eines Elementarwürfels entspricht, eine Energie-Differenz von $8148 - 7856 = 292$ cal/g zu erhalten, möchten wir füglich bezweifeln. Man käme auf einen unwahrscheinlich hohen Wert für die Oberflächen-Spannung, mehrere hundert erg/qcm. Nimmt man die Oberflächen-Spannung kleiner an, so erhält man so kleine Aggregate, daß unwahrscheinlich wenig Atome im Krystallit enthalten wären und schon eine kleine Schwankung dieser Zahl den Energie-Inhalt und damit die V.-W. beträchtlich ändern würde. Das mögen die folgenden Rechnungen dartun:

Ist die Kantenlänge eines Würfelchens unseres leichtesten G.-K. $8 \cdot 10^{-8}$ cm, ein Wert, der mit den Röntgen-Aufnahmen zusammen gehen würde, so enthielte 1 g G.-K. vom spez. Gew. ca. 1.86 fast genau 10^{21} Würfel, die Gesamtoberfläche wäre $4 \cdot 10^7$ qcm. Die Oberflächen-Energie wäre um $292 \times 4.184 \times 10^7 = 1.22 \times 10^{10}$ erg größer als die von echtem Graphit. Bei diesem sind Unterschiede nicht mehr zu spüren: Der makroskopisch krystallisierende Hochofen-Graphit gab uns genau die gleiche V.-W. wie der feinschuppigste Graphit aus Böhmen oder der Flinz von Passau.

Um die Energie-Differenz von 292 cal nur aus der Größe der Oberfläche zu erklären, müßte die Oberflächen-Spannung bei $4 \cdot 10^7$ qcm Oberfläche $1.22 \times 10^{10} : 4 \cdot 10^7 = 305$ erg/qcm sein. Ein Elementarwürfel aber enthielte nur 48 Atome. Das erscheint uns unwahrscheinlich.

Wir wollen ein zweites Mal anders rechnen, von vornherein keine bestimmte Annahme über die Kantenlänge machen, sondern für die Oberflächen-Spannung nacheinander verschiedene, runde Zahlen einsetzen. Dann muß man, um auf eine wahrscheinliche Zahl von Atomen im Elementarwürfel zu kommen, auffallend hohe Werte für die Oberflächen-Spannung annehmen.

Angenommene Oberflächen- Spannung (erg/qcm)	Für 292 cal Unterschied ist eine Oberfläche nötig von:	Alsdann Kanten- länge eines Würfelchens	Atome C im kleinsten Baustein
100	1.22×10^8 qcm	2.64×10^{-8} cm	1.7 !!
200	6.10×10^7 qcm	5.28×10^{-8} cm	13.8 !!
300	4.07×10^7 qcm	7.92×10^{-8} cm	47
400	3.05×10^7 qcm	1.06×10^{-7} cm	111
500	2.44×10^7 qcm	1.32×10^{-7} cm	215
600	2.03×10^7 qcm	1.59×10^{-7} cm	376.

Die Hofmannsche Rohrzucker-Kohle hatte eine Kantenlänge von 22.7×10^{-8} cm, gab aber stärkere Graphit-Interferenzen als unser schwerster G.-K., also scheint uns ein Wert von 10^{-7} für unseren leichtesten G.-K. durchaus plausibel. Bei dieser Größe würde

⁶⁾ K. Fajans, Ztschr. Elektrochem. 31, 70 [1925].

eine Verdoppelung der Atome im Baustein die V.-W. um ca. 65 cal ändern. Unsere Werte für die V.-W. von Proben gleicher Dichte waren aber fast identisch. Das könnte Zufall sein: Nivellierende Wirkung der großen Zahl von Aggregaten im Verbrennungsgut. Das erscheint uns aber unwahrscheinlich, denn dann hätten die Dichten einer Probe viel stärker streuen müssen, als es der Fall war.

Andererseits ist der G.-K. nach Hofmann nicht aktivierbar, die Aktivierbarkeit nach Ruff aber gerade ein Kriterium für die Existenz von amorphem Kohlenstoff!

Wir kommen also wie Hofmann zunächst zu einem „non liquet“, sehen aber in der Erklärung der großen Energie-Differenzen nur durch Vergrößerung der Krystallite fast unübersteigliche Schwierigkeiten. Unsere Daten und Überlegungen scheinen uns eher für die Existenz von amorphem Kohlenstoff im G.-K. zu sprechen und für die Supraposition zweier Vorgänge⁷⁾.

Die Lösung des alten Problems wäre vielleicht auf folgendem Wege möglich: Man stellt bei möglichst verschiedenen Temperaturen (vielleicht ohne nachheriges Erhitzen im Wasserstoff-Strom auf so hohe Temperaturen wie 850°!) Proben von G.-K. her, siebt mittels der Schwebemethode möglichst homogene Fraktionen heraus, bestimmt deren spez. Gew., die Aktivierbarkeit, das Röntgen-Bild, aus dessen Photogrammetrierung die ungefähre Größe der Bausteine und dann, immer von gleichen Proben, mit aller Präzision die V.-W. in der Mikrobombe. Alsdann könnte man berechnen, ob die Abnahme des Energie-Inhaltes parallel geht mit der Vergrößerung der Bausteine; man bekäme dann eventuell auch eine Schätzung der Oberflächen-Spannung von G.-K. gegen Sauerstoff oder gegen Paraffinöl. Ist jener Paral-

⁷⁾ Ist nach dem relativ starken Angriff des G.-K. durch konz. Salpetersäure und durch konz. Schwefelsäure + Quecksilber (Hofmann) das Vorhandensein von gewissen Mengen einer anderen („amorphen“) C-Modifikation, die energie-reicher und reaktions-fähiger ist, neben viel Graphit-Krystalliten wirklich ausgeschlossen?

Zeichnet man sich ein Diagramm: spez. Gew./V.-W., so gehen die oben tabellierten Werte für G.-K. und Graphit gut zusammen. Nun haben wir aber oft deutlich graphitische Kohlen anderer Herstellungsweise untersucht, die bei einem spez. Gew. von rund 2.00 eine V.-W. von etwa 7920 cal/g besitzen; nach dem genannten Diagramm müßten sie eine V.-W. von ca. 8100 haben oder ein spez. Gew. von 2.18. 9% Fehler im spez. Gew. durch Porosität halten wir aber für ausgeschlossen, da lange erwärmt und evakuiert worden war; die Verbrennungswärmen sind ganz sicher. Herstellungs-Temperatur ca. 1400°.

Über Temperatur-Einfluß (also fortschreitende Graphitierung) auf die V.-W. hat Hr. Dr. W. Naeser in einer noch nicht vollständig publizierten Doktor-Dissertation in unserem Institut folgende Reihe mit Ruhstratscher Elektroden-Kohle angestellt:

Nicht erhitzt:	8046 cal/g.	Nach Analyse auf Reinkohle umgerechnet:	8047 cal/g.
Auf 1000°	7991	„ „ „ „ „ „	7969
„ 2000°	7937	„ „ „ „ „ „	7913
„ 3000°	7875	„ „ „ „ „ „	7846

Man sieht den starken Temperatur-Einfluß in dem Gebiet bis 1000°; der Endwert ist der für Graphit; denn die Fehlergrenzen sind hier infolge der Umrechnung weiter. In diese Reihe paßt die auf ca. 1400° erhitzte Kohle mit der V.-W. 7920 gut hinein. Ein bei 1000° hergestellter G.-K. hat eine V.-W. von etwa 8050 cal/g. Wie man sieht, ist die V.-W. weder eine eindeutige Funktion des spez. Gew., noch der Herstellungs-Temperatur. Alles das scheint uns dafür zu sprechen, daß die Verhältnisse komplizierter liegen, als bisher angenommen wird. Die einfachste Erklärung ist eben die, daß zwei Vorgänge nebeneinander herlaufen: Graphitierung von wirklicher amorpher Kohle, und Agglutinierung der entstehenden Graphit-Kryställchen zu immer größeren Krystall-Aggregaten.

lismus nicht vorhanden, so wäre unseres Erachtens die Existenz einer wirklich amorphen, besonderen Kohlenstoffart sichergestellt. Der G.-K. scheint uns infolge seiner Reinheit ein günstiges Objekt zur Lösung der alten Frage zu sein. Es müßten sich nur verschiedene Spezial-Laboratorien zu dieser systematischen Durchmessung zusammentun!

Spezielles über die Meßmethode und Versuchsergebnisse.

Die Verbrennung wurde teils in einer großen V 2 A-Bombe (Wasserwert 2840 cal pro Grad), teils in einer Mikrobombe mit bromierter Feinsilber-Auskleidung und Platin-Armaturen ausgeführt (Wasserwert der Mikrobombe 599 cal pro Grad). Beide Bombenmodelle sind in unserem Laboratorium erdacht und erprobt worden.

Die Bomben wurden von zwei verschiedenen Beobachtern (O. Doepke und Fr. Müller) mit Benzoesäure (Kahlbaum-Verkade) und sicher trockner Salicylsäure geeicht (V.-W. 6324.5 bzw. 5241.5 cal pro g, in Luft gewogen). Um ganz sicher zu gehen, wurden die Wasserwerte noch dadurch an frühere Messungen angeschlossen, daß man genau untersuchtes und in seiner V.-W. ganz konstantes Vaseline, unsere Hilfs-Substanz bei „geschützter Verbrennung“ (V.-W. 11008 cal/g), in den Bomben verbrannte. Die Unsicherheit der Eichwerte ist sehr klein: Für die Mikrobombe resultieren 2840.2 ± 0.5 , für die Mikrobombe 599.1 ± 0.15 cal pro Grad. Einzelheiten anzugeben, scheint uns unnötig. Da zur Verbrennung des schwer verbrennlichen G.-K. mit 60 Atmosphären Sauerstoff gearbeitet werden mußte, während bei den Eichungen nur ca. 45 angewendet waren, erhöhen sich die Eichwerte auf 2841.2 bzw. 599.2 cal pro Grad des (stets gleichen) Thermometers. Dieses war von uns selbst sehr sorgfältig durchkalibriert; die Kaliberfehler erreichen nur an wenigen Stellen 0.0015° und ändern sich an keiner Stelle sprunghaft. Unsere Versuchs-Temperatur schwankte nur zwischen 21° und 22.5° .

Zwei Sorten Paraffinum liquidum wurden als Hilfs-Substanz verwendet, deren V.-W. mit 3–4 verschiedenen Bomben von mehreren Beobachtern zu 10988 ± 4 und 11029 ± 3 bestimmt worden war, so daß auch diese Werte, auf die es sehr ankommt, genügend sicher sind. Die thermischen Korrekturen (V.-W. des Paraffins, des Zündfadens, Zündungswärme, Bildungswärme der Salpetersäure) machten, da man bei der schwer verbrennlichen Kohle mit Paraffin nicht sparen durfte, einen erheblichen Bruchteil der gesamten Wärmetönung aus: Bei der Mikrobombe 28–36, bei der Mikrobombe 29–43%. Daß unsere Resultate trotz dieser starken, aber von Versuch zu Versuch verschiedenen großen Korrektur nur sehr wenig schwanken, zeigt, daß die Methode und die Hilfszahlen sicher sind.

Der G.-K. war stets asche-frei. Anfangs waren wir anderer Ansicht, weil wir beim Eindampfen des Bomben-Wassers stets einen kleinen Rückstand fanden, auch wenn mit Leitvermögens-Wasser ausgespült wurde. Es stellte sich aber heraus, daß bei der heftigen Verbrennung unter 60 Atm. Druck doch kleine Mengen Eisen bzw. AgBr von der Innenwand der Bombe abgehen, was bei normalen Verbrennungen nicht eintritt; aber Blindversuche mit Paraffinum liquidum und Benzoesäure, die den Verbrennungen der Glanzkohle genau entsprachen, ergaben uns 1.3 bzw. 0.7 mg Rückstand von genau gleichen Reaktionen. Für das In-Lösung-gehen von Eisen (knapp 1 mg) wurde eine kleine thermische Korrektur angebracht: Bildet Eisen mit Stickstoff, Sauerstoff und viel Wasser eine verdünnte Lösung von Ferrinitrat, so werden nach J. Thomsen pro mg Eisen 2.8 cal frei. Die Korrektur beträgt noch kein Promille der V.-W. des G.-K.

Der unverbrannt bleibende Rückstand im Verbrennungs-Schälchen und mitunter einige verstäubte und nach Filtrieren des Bomben-Wassers durch ein Allihn'sches Rohr zurückgewogene Flitterchen wurden von der Einwage abgezogen. Wegen aller Einzelheiten von Methode und Berechnung sei auf frühere Publikationen aus unserem Laboratorium verwiesen⁸⁾.

Unsere Methode, den Wärme-Austausch mit der Umgebung durch Integration mit dem Rechenschieber zu berechnen, die bei großen „Gängen“ noch ein wenig verfeinert wurde, ist durch die schönen Messungen von Schläpfer und Fiorini⁹⁾ als richtig erwiesen. Diese Forscher verbrannten die drei alten Eich-Substanzen Rohrzucker, Benzoesäure und Naphthalin streng adiabatisch und nach der gewöhnlichen Methode, wobei sie den Wärme-Austausch einmal nach Regnault-Pfaundler, einmal nach Roth berechneten. Das Verhältnis der adiabatisch gefundenen Zahlen zu den nach Roth korrigierten ist 1 : 0.99996, zu den nach Regnault-Pfaundler korrigierten 1 : 1.00030. — Ist der Gang groß, so berechnen wir die „spezifische Gangänderung“ (bei der Makro-Bombe etwa 0.0011, bei der Mikro-Bombe etwa 0.0032) jetzt nicht aus der letzten Ablesung der Vor- und der ersten Ablesung der Nachperiode, sondern setzen die mittleren Temperaturen der Vor- und der Nachperiode ein und benutzen zur Berechnung der Gänge in den einzelnen Intervallen der Hauptperiode ebenfalls das Mittel der Vorperiode. Diese Methode ist strenger, gibt aber fast die gleichen Werte für die Korrektion wie die frühere.

Resultate.

Hersteller	Spez. Gew.	Bombe	Einwage korr. g	Temp.-Erhöhung (°)	Korrigiert (°)	Wärmetönung cal	V.-W. des G.-K. cal	V.-W. cal/g
K. A. H.	1.86	V 2 A	0.37220	1.6660	1.6640	4727.8	3033.2	8149
K. A. H.	1.86	V 2 A	0.43570	1.7175	1.7465	4962.2	3549.0	8186
Mittel: 8148								± 2 cal/g
I.-G. II	ca. 2.07	Mikro.	0.10305	2.2990	2.2540	1350.4	829.4	8050
I.-G. II	ca. 2.07	Mikro.	0.10155	2.1360	2.1540	1290.5	818.4	8058
I.-G. I	ca. 2.07	V 2 A	0.41735	1.6900	1.7150	4872.7	3361.8	8055
I.-G. I	ca. 2.07	V 2 A	0.38435	1.6180	1.6425	4666.7	3090.5	8041
Mittel: 8051								± 4 cal/g
I.-G. II	ca. 2.0	Mikro.	0.11625	2.1865	2.2170	1328.2	937.9	8072
I.-G. II	ca. 2.0	Mikro.	0.11530	2.3540	2.3685	1419.2	930.0	8066
I.-G. I	ca. 2.0	V 2 A	0.33950	1.4640	1.4810	4207.8	2741.9	8076
Mittel: 8071								± 3 cal/g

Die Unsicherheit der drei Mittelwerte dürfte tatsächlich nur etwa $\frac{1}{2} \frac{0}{100}$ betragen. Proben von verschiedener Herstellung, aber gleicher Dichte, haben die gleichen Verbrennungswärmen, die auch bei merklicher Graphit-Struktur noch weit von der V.-W. von Graphit verschieden sind.

Hr. Prof. K. A. Hofmann und der I.-G. (Hrn. Dr. Hochheim-Oppau) danken wir bestens für die Überlassung der Präparate, Hrn. Prof. Ruff und Hrn. Dr. Ebert für die Herstellung der Röntgen-Aufnahmen, für die uns leider die Apparatur fehlt.

⁸⁾ Am ausführlichsten in Houben-Weyl, Band I, 3. Aufl. und Abderhalden, Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. II, Tl. 2 (W. A. Roth).

⁹⁾ Helv. chim. Acta 6, 722 [1923].

Zusammenfassung.

Es wurden drei verschiedene Arten Glanzkohlenstoff mit merklich verschiedener Dichte untersucht. Von zwei Proben wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen angefertigt. Anwachsen der Dichte geht mit Verstärkung der Graphit-Interferenzen und starker Abnahme der Verbrennungswärme Hand in Hand. Eine Diskussion der Zahlen-Ergebnisse und der Röntgen-Aufnahmen ergibt, daß eine Erklärung der Energie-Differenzen nur aus Oberflächen-Änderung und Oberflächen-Spannung entweder zu der Annahme von sehr großen Oberflächen-Spannungen oder von auffallend kleinen Elementar-Bausteinen zwingt, so daß die Existenz von wirklichem amorphen Kohlenstoff als besonderer Modifikation an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Auch ein G.-K. von der Dichte 2.07 hat noch eine um 195 cal/g größere V.-W. als Graphit, während dem G.-K. mit der Dichte 1.86 die größte, bisher an reinem Kohlenstoff beobachtete V.-W. von 8148 cal/g zukommt.

Braunschweig, 24. Dezember 1926.

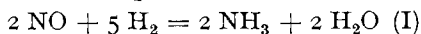
93. Leonid Andrussow: Über die katalytische Stickoxyd-Reduktion und Ammoniak-Oxydation (IV.).

(Eingegangen am 5. Januar 1927.)

Als Fortsetzung der Untersuchungen über die Ammoniak-Oxydation¹⁾ erschien für die weitere Aufklärung dieses Prozesses ein Studium des Gegenvorganges — der Reduktion des Stickoxyds zu Ammoniak — unter denselben Bedingungen wünschenswert. Auch für die Ammoniak-Bildung bei der Zersetzungs-Destillation von Steinkohle ist dieser katalytische Prozeß von Bedeutung.

Nach älteren Arbeiten²⁾, die sich auf ruhende Gasgemische oder eine sehr große Berührungszeit mit dem Katalysator beziehen, ergibt sich, daß in Gegenwart von Platin (oder besser Pt-Schwamm) Stickoxyd durch Wasserstoff quantitativ zu Ammoniak reduziert wird und diese Reduktion bei 180—200° (nach manchen Angaben schon bei Zimmer-Temperatur) bis zu explosionsartiger Heftigkeit steigen kann.

In der Arbeit von Duparc, Wenger und Urfer³⁾ sind Versuche mit strömenden Gasgemischen an in Asbest fein verteiltem Rhodiumschwarz (Asbest mit 5—0.2% Rh) beschrieben; diese führten zu dem Ergebnis, daß die Stickoxyd-Reduktion fast quantitativ nach der Bruttoformel:



verläuft und weitgehend unabhängig von der Temperatur ist. Jedoch fängt die Reaktion erst bei 320° an (bei 5% Rh), und diese Zündungs-Temperatur erhöht sich bis auf 400° bei geringerem Rhodium-Gehalt (0.2% Rh). Das Auftreten von Stickstoff bei höheren Temperaturen wurde von diesen Autoren (auch bei 900°!) nicht beobachtet. Dagegen bildet sich nach Sabatier und

¹⁾ Andrussow, Ztschr. angew. Chem. **39**, 321 [1926]; B. **59**, 458 [1926]; Ztschr. angew. Chem. **40**, 166 [1927]; von jetzt ab Abhandlung I, II und III genannt.

²⁾ Faraday, Pogg. Ann. **33**, 149 [1834]; Kuhlmann, Compt. rend. Acad. Sciences **7**, 1107 [1838]; Cooke, Chem. News **58**, 103 [1888]; Jouve, Compt. rend. Acad. Sciences **128**, 435 [1899]; Sabatier und Senderens, Compt. rend. Acad. Sciences **114**, 1429 [1892], **135**, 278 [1902].

³⁾ Helv. chim. Acta **8**, 609 [1925].