

Tabelle 4.

	6	8	10	15
Angewandt KF in Mol. auf 1 Mol. $\text{PCl}_5$ .....	6	8	10	15
Angewandt KF in g .....	1.74	2.32	2.90	4.35
Gewichtsverlust bei der Reaktion in g .....	0.20	0.15	0.14	0.04
Nitron-phosphorhexafluorid in g .....	1.03	1.37	1.66	1.84

Die Isolierung von Kalium-phosphorhexafluorid aus dem Reaktionsprodukt gelang durch fraktionierte Krystallisation. 21 g KF und 8.8 g  $\text{PCl}_5$  wurden im weiten Reagensglas gemischt und an der Mündung zuliegenden Seite durch Erhitzung einer Stelle zum Umsatz gebracht. Das Produkt wurde aus Wasser fraktioniert umkristallisiert. Wenn die Lösung sauer reagierte, wurde mit Kalilauge neutralisiert. Die Mutterlaugen wurden in Platinschalen auf dem Wasserbade konzentriert. Ausbeute bei nicht weit getriebener Aufarbeitung 2.5 g analysenreines  $\text{KPF}_6$  = 32 % d. Th. Für préparative Zwecke ist die Darstellung des Kaliumsalzes über das Ammoniumsalz wohl vorzuziehen.

#### Natriumfluorid und Phosphorpentachlorid

reagierten nur sehr träge. 1.04 g Phosphorpentachlorid und 1.26 g Natriumfluorid wurden bis zur Reaktion mit kleiner Flamme erhitzt. Es wurden 0.10 g Nitronalsalz erhalten.

Fluoride zweiwertiger Metalle gaben, wenn sie alkali-haltig waren, bei der Umsetzung mit  $\text{PCl}_5$  kleinste Mengen von  $\text{PF}_6^-$ -Ionen. Vollkommen reine Fluoride bildeten kein Phosphorhexafluorid. Das freiwerdende  $\text{PF}_5$  wurde durch ein Bad von Toluol und festem Kohlendioxyd bis nahe an seinen Siedepunkt abgekühlt, so daß die Beimengungen entfernt wurden. Die Dichte des so vorgereinigten rohen Gases stimmte gut mit der für  $\text{PF}_5$  berechneten überein. Die Ausbeuten an Phosphorpentafluorid waren gering. Nur bei der Anwendung von Zinkfluorid wurden, beim Vörliegen stöchiometrischer Verhältnisse, bis zu 30 % des  $\text{PCl}_5$  in Fluorid umgewandelt. Enthielt das Zinkfluorid noch Feuchtigkeit, so genügte die bei der Reaktion des Wassers mit  $\text{PCl}_5$  frei werdende Wärme, um das ganze Gemisch ohne äußere Erwärmung zur lebhaften Umsetzung zu bringen.

Der Forschungs-Gemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die gewährte Unterstützung ergebenster Dank ausgesprochen.

---

#### 242. Ulrich Hofmann und Edeltraut Groll: Durch thermischen Zerfall von Benzin im Gasraum dargestellter Kohlenstoff.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 23. Juni 1932.)

Bei der Untersuchung des durch den Zerfall von Kohlenoxyd an Eisen entstehenden Kohlenstoffs<sup>1)</sup> war beobachtet worden, daß dieser reine<sup>2)</sup> krystalline Kohlenstoff beträchtliches Adsorptionsvermögen besitzt. Das Adsorptionsvermögen wächst mit sinkender Krystallgröße des Kohlenstoffs, und diese wieder ist abhängig von der Temperatur, bei

<sup>1)</sup> U. Hofmann, B. 61, 1180, 2183 [1928].

<sup>2)</sup> Die Reinheit dieses Kohlenstoffs ist kürzlich von A. Stock, Lux u. Rayner Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 195, 158 [1931], durch Verbrennen in der Hochvakuum-Apparatur bestätigt worden.

der der Zerfall des Kohlenoxydes erfolgt. Bei einer Abscheidungs-Temperatur von  $400^{\circ}$  beträgt die Krystallgröße des „Kohlenoxyd-Kohlenstoffs“ in der Richtung der a-Achse  $39\text{ \AA}$ , in der Richtung der c-Achse  $36\text{ \AA}$ , bei einer Abscheidungs-Temperatur von  $700^{\circ}$   $196\text{ \AA}$  bzw.  $113\text{ \AA}$ .

Eine neue Art von krystallinem Kohlenstoff mit großem Adsorptionsvermögen haben wir dadurch hergestellt, daß wir Benzin-Dampf thermisch im Gasraum zersetzen. Wir ließen durch ein langes, senkrecht stehendes Quarzrohr, das mit Wasserstoff gefüllt war, kleinste Benzin-Tröpfchen fallen. Das Quarzrohr wurde von außen so hoch erhitzt, daß in der Mitte infolge der Wärme-Strahlung und der Wärme-Leitung des Wasserstoffs etwa  $950^{\circ}$  herrschten. Der Kohlenstoff wurde von dem nicht zersetzenen Benzin mit hinuntergespült und konnte unten aufgefangen werden. Er wurde durch Extrahieren im Soxhlet-Apparat sorgfältig von mitentstandenen Teeren gereinigt.

Das Adsorptionsvermögen dieses Kohlenstoffs ist nach Aktivierung durch Anoxydieren mit Kohlendioxyd größer als das des adsorptionsfähigsten Kohlenoxyd-Kohlenstoffs; es beträgt mehr als die Hälfte des Adsorptionsvermögens bester technischer Aktivkohlen wie Supranorit (vergl. Zahlen-tafel 2). Die katalytische Aktivität steht ebenfalls nicht sehr hinter der technischer Aktivkohlen zurück. Die Krystallgröße beträgt  $17\text{ \AA}$  in Richtung der a-Achse,  $12\text{ \AA}$  in Richtung der c-Achse. Durch langsamen Abbau durch Oxydation mit Kohlendioxyd unter gleichzeitiger Kontrolle des Adsorptionsvermögens und der Krystallgröße konnte nachgewiesen werden, daß dieser Kohlenstoff einheitlich aus krystallinen Teilchen besteht, und daß nicht etwa beigemengter amorpher Kohlenstoff das Adsorptionsvermögen bewirkt; denn dieser hätte beim Abbau bevorzugt zerstört werden müssen.

Ein weiterer erschöpfender Nachweis der krystallinen Struktur unseres Kohlenstoffs wurde durch quantitative Überführung in die Kalium-graphit-Verbindung  $C_8K^4$ ) erbracht, eine Verbindung, die ihrer Krystall-Struktur<sup>5)</sup> nach nur von Graphit-Kristallen gebildet werden kann<sup>6)</sup>.

Derselbe Kohlenstoff, bei  $850^{\circ}$  dargestellt, hatte entsprechend der niederen Darstellungs-Temperatur noch kleinere Krystalle ( $14\text{ \AA}$  in Richtung der a-Achse und  $12\text{ \AA}$  in Richtung der c-Achse) und entsprechend der damit größeren Oberfläche noch größeres Adsorptionsvermögen. Auch dieser Kohlenstoff erwies sich beim Abbau mit Kohlen-

<sup>3)</sup> Diese Werte sind röntgenographischen Messungen entnommen, die mit D. Wilm zusammen in der Ztschr. physikal. Chem. veröffentlicht werden. Man kann aus den Halbwertsbreiten der drei Interferenzen, die jeder Kohlenstoff gibt: (002), (110) = (200), 310 = (020) die mittlere Ausdehnung der Krystalle in den Richtungen der drei Achsen c, a und b bestimmen. a- und b-Achse lassen sich aber nur formal bei „ortho-hexagonaler Indizierung“ des Krystals unterscheiden. Tatsächlich wäre eine verschiedene Ausdehnung der Krystalle in der a- und b-Richtung nicht beobachtbar. Sie ist bei kleinen Krystallen auch krystall-chemisch unwahrscheinlich. Es kann also nur die Ausdehnung der Krystalle in Richtung der c-Achse und senkrecht dazu bestimmt werden. Der Einfachheit halber ist im folgenden die letztere Richtung als Richtung der a-Achse bezeichnet worden. Die Krystalle stellen wir uns dabei als hexagonale Prismen mit abgerundeten Prismen-Kanten vor. Die Ausdehnung in der a-Richtung gibt dann den Durchmesser, die Ausdehnung in der c-Richtung die Höhe dieser zylinder-ähnlichen Körper.

<sup>4)</sup> vergl. Fredenhagen u. Mitarbeiter, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **158**, 249 [1926], **178**, 353 [1929]. <sup>5)</sup> vergl. M. Wellmann, Dissertat., Greifswald 1930.

<sup>6)</sup> Über die Darstellung von Kalium-graphit-Verbindungen aktiver Kohlenstoffe wird später zusammen mit P. Nobbe berichtet werden.

dioxyd als einheitlich. Eine Beimengung von amorphem Kohlenstoff hätte bei der niederen Darstellungs-Temperatur in erhöhtem Maße entstehen müssen und wäre also noch sicherer zu beobachten gewesen.

Wir wollen im folgenden diesen durch thermischen Zerfall von Benzin im Gasraum gebildeten Kohlenstoff als „flammenlos gebildeten Ruß“ (abgekürzt „flgl. Benzin-Ruß“) bezeichnen<sup>6a)</sup>. Dieser Name soll nur beschreiben, daß der Kohlenstoff wie die Russe in der Gasphase gebildet wird, sich von diesen aber dadurch unterscheidet, daß er nicht in einer Flamme entsteht — also nicht bei einem Oxydationsvorgang, sondern durch thermischen Zerfall.

Erfolgt der thermische Zerfall des Benzin-Dampfes nicht im Gasraum, sondern an der Wand, so entsteht bei 950° Glanzkohlenstoff<sup>7)</sup>, der eine ähnliche Krystallgröße besitzt (23 Å in Richtung der a-Achse, 13 Å in Richtung der c-Achse), dessen Adsorptionsvermögen aber unterhalb der Meßbarkeit liegt. Der Grund dafür ist, daß nur die Oberfläche der Krystalle adsorbieren kann, die dem zu adsorbierenden Stoff zugänglich ist. Da Glanzkohlenstoff an der heißen Wand des Reaktionsgefäßes entsteht, scheiden sich die Kohlenstoff-Krystalle bei ihrer Bildung dicht aufeinander ab und verwachsen zu dichten Platten, so daß nur die wenigen in der Oberfläche der Platten oder der aus diesen durch Mahlen entstehenden Körner liegenden Krystalle adsorbieren können.

Dagegen entstehen bei dem „flgl. Benzin-Ruß“ die einzelnen Krystalle im Gasraum für sich, nicht in direkter Berührung mit schon gebildeten. Der Zusammenhang der Einzelkrystalle bleibt so locker, daß die Oberfläche der einzelnen Krystalle dem zu adsorbierenden Stoff zugänglich bleibt<sup>8)</sup>.

Daß die Krystalle des Glanzkohlenstoffs an sich adsorptionsfähig sind, konnten wir dadurch nachweisen, daß wir bei Glanzkohlenstoff durch Mahlen mit Quarzpulver die Korngröße so verkleinerten, daß ein geringes, aber sicheres Adsorptionsvermögen gemessen werden konnte. Der gleiche Versuch konnte mit demselben Erfolg bei dem dem Glanzkohlenstoff in seiner Entstehung und seinen Eigenschaften analogen Retorten-Graphit durchgeführt werden.

Der Unterschied zwischen Glanzkohlenstoff und „flgl. Benzin-Ruß“ liegt in erster Linie nur in der dichten bzw. lockeren Verteilung der Krystalle. Der Vergleich der aus der Adsorption von Phenol bzw. Methylenblau geschätzten Oberfläche mit der aus der Krystallgröße berechneten Gesamtoberfläche aller Krystalle ergibt, daß bei Glanzkohlenstoff auch nach Mahlen mit Quarzpulver nur  $<1/10$  der Krystall-Oberfläche für die Adsorption freiliegt, während bei „flgl. Benzin-Ruß“ fast die Oberfläche aller Krystalle adsorbieren kann (Zahlentafel 3).

Das große Adsorptionsvermögen des „flgl. Benzin-Rußes“ konnte immer erst nach dem Aktivieren (durch Oxydation mit Kohlendioxyd) gemessen werden. Vorher war das Adsorptionsvermögen fast unmeßbar klein. Der unaktivierte Kohlenstoff hatte noch einen recht hohen Gehalt an Wasserstoff

<sup>6a)</sup> Hierdurch ersetzen wir die früher — Ztschr. angew. Chem. 44, 841 [1931] — gelegentlich gebrauchte, weniger zutreffende, vorläufige Bezeichnung: „feinverteilter Glanzkohlenstoff“. <sup>7)</sup> K. A. Hofmann u. U. Hofmann, B. 59, 2433 [1926].

<sup>8)</sup> In ähnlich feiner Verteilung des kristallinen Aggregates entsteht ja auch der Kohlendioxyd-Kohlenstoff, weil bei seiner Darstellung ebenfalls jeder Krystall für sich gebildet wird, nämlich aus einem zerfallenden Carbid-Krystall, vergl. U. Hofmann, Ztschr. angew. Chem. 44, 841 [1931]; U. Hofmann u. Edeltraut Groll, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 191, 414 [1930].

≤ 1%. Dieser Wasserstoff-Gehalt stammte nicht von einer oberflächlichen Verunreinigung mit bei der Darstellung beigemengten Teeren, denn er wurde gefunden nach wochenlangem Extrahieren des Kohlenstoffs mit Benzol und Aceton im Soxhlet-Apparat, nach Erhitzen mit Tetralin im Autoklaven<sup>9)</sup>, ja auch nach Erhitzen auf 500° im Hochvakuum. Erst durch Verkoken im Wasserstoffstrom bei 950° gelang die vollständige Entfernung oder ebenso beim Aktivieren durch die Oxydation mit Kohlendioxyd bei 950°.

Bei dem Verkoken im Wasserstoff wuchs die Krystallgröße des Kohlenstoffs von 17 Å in Richtung der a-Achse auf 23 Å, von 12 Å in Richtung der c-Achse auf 13 Å. Ein Wachsen der Kohlenstoff-Krystalle durch Rekristallisation findet unter 1100° nach den bisherigen Erfahrungen nicht statt<sup>10)</sup>. Wir konnten auch eine solche Krystall-Vergrößerung beim Verkoken von gereinigten technischen Aktivkohlen unter 1000° nicht beobachten.

Vielleicht kann man alle diese Beobachtungen dadurch erklären, daß die Krystalle bei der Darstellung in „unfertigem Zustand“ entstehen: beim Zerfall des Benzins findet zunächst unter Wasserstoff-Abgabe eine Kondensation zu hochmolekularen Kohlenwasserstoffen statt, und aus diesen bildet sich dann durch weitere Wasserstoff-Abgabe der Kohlenstoff-Krystall. Der Kohlenstoff wird bei unserer Darstellungsmethode so schnell aus der heißen Zone entfernt, daß diese Bildung nicht vollständig wird. Der Kohlenstoff-Krystall ist noch nicht ausgewachsen; jede Kohlenstoffschicht-Ebene des krystallinen Kerns setzt sich nach außen über ununterbrochene C—C-Bindungen in noch nicht in die Gitterstruktur eingeordnete Kohlenstoff-Ketten und Kohlenstoff-Ringe fort, an die noch Wasserstoff gebunden ist.

Solange diese, hochmolekularen Kohlenwasserstoffen ähnlichen, Randschilde die Oberfläche des Graphitkerns bedecken, hat der Kohlenstoff kein Adsorptionsvermögen. Diese den Wasserstoff gebunden haltenden Kohlenstoff-Randschilde können, weil sie schon in chemischer Bindung mit dem Graphitkern verbunden sind, nicht durch Lösungsmittel weggelöst oder im Vakuum verdampft werden. Sie werden erst bei hoher Temperatur zersetzt. Dabei geht der Wasserstoff mit einem Teil des Kohlenstoffs als Teer flüchtig, während sich der übrig bleibende, jetzt wasserstoff-freie Kohlenstoff gittermäßig um den Kern ordnet, so daß der Krystall fertig auswächst. Da vorher nur der Kern Graphit-Interferenzen im Röntgen-Bild gibt, ist das Wachstum röntgenoptisch zu verfolgen. Das Wachstum des Krystalls erfolgt dabei fast nur in den Richtungen senkrecht zur c-Achse, weil nur in diesen Richtungen, in denen auch im Graphit-Gitter homöopolare Bindungen wirken, sich die Sechseck-Ringe des Graphitkerns über chemische Bindungen in Kohlenwasserstoff-Ketten fortsetzen können.

Da bei diesem nachträglichen „Auswachsen“ der Krystalle auch ein teilweises Zusammenkitten und Verwachsen der Einzelkrystalle erfolgt, sah der Kohlenstoff nach dem Verkoken körniger aus. Das Adsorptionsvermögen war zunächst infolge dieser Verkittung gleich Null. Erst durch Aktivierung konnten die Zwischenräume zwischen den Krystallen teilweise geöffnet

<sup>9)</sup> vergl. E. Berl u. H. Schildwächter bzw. W. Schmidt, Brennstoff-Chem. 9, 137 [1928], 7, 149 [1926].

<sup>10)</sup> vergl. O. Ruff, G. Schmidt u. W. Olbrich, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 148, 313 [1925], O. Ruff, Kolloid-Ztschr. 38, 174 [1926]; vergl. auch K. Arndt u. W. Polak, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 201, 81 [1931].

werden, aber auch dann blieb das Adsorptionsvermögen infolge der Krystall-Vergrößerung und der Zusammenkittung der Einzelkrystalle kleiner als wenn bei dem unverkokten Kohlenstoff die Oberfläche der Graphitkerne dadurch freigelegt wird, daß die Wasserstoff enthaltenden Randgebilde beim Aktivieren durch die Oxydation mit Kohlendioxyd entfernt werden. Da der Krystallkern bei dieser Reinigung nicht wächst (vergl. Zahlentafel 1), findet auch kein Zusammenkitten statt, und die Oberfläche der Krystalle wird in ihrer ganzen Ausdehnung frei.

Das Adsorptionsvermögen ist also eine besondere Eigenschaft der Oberfläche des Graphit-Krystalls und wird wahrscheinlich dadurch bewirkt, daß an den Stellen der Oberfläche, wo die Sechseck-Ringe der Schicht-Ebenen außen enden, die Valenzen der Kohlenstoffatome nicht mehr gleichmäßig im Gitter abgesättigt sein können.

Wenn unsere Erklärung dieser Vorgänge richtig ist, besitzen die Krystallkerne des „flig. Benzin-Rußes“ vor dem Verkoken Oberflächen-Verbindungen besonderer Art. Eine ähnliche Struktur haben vielleicht die Elementarteilchen der Anthracite, die sich beim Verkoken auch ähnlich verhalten<sup>10a</sup>). Wir wollen nicht unterlassen, auch auf die formale Analogie hinzuweisen, die zwischen dem Bild besteht, das wir uns vom „flig. Benzin-Ruß“ machen, und dem Strukturbild, das Abitz, Gerngross und Herrmann<sup>11</sup>) von der Gelatine entworfen haben. Den Fransen der Gelatine, die aus dem Micell herauswachsen, entsprechen bei uns die mit Wasserstoff abgesättigten Kohlenstoff-Ketten und -Ringe, die mit dem Graphitkern verwachsen sind.

Infolge der Befreiung des krystallinen Kerns von den Randgebilden steigt auch das spezifische Gewicht beim Aktivieren. Es ergab sich bei Einhaltung besonders sorgfältiger Versuchs-Bedingungen nach dem Aktivieren zu 1.89, ist also ziemlich gleich dem von Glanzkohlenstoff<sup>12</sup>). Im unaktivierten Zustand beträgt es nur 1.70.

Zusammenfassend betrachten wir die beobachteten Eigenschaften des „flig. Benzin-Russes“ als einen erneuten Beweis dafür, daß die aktiven Eigenschaften des Kohlenstoffs von der Oberfläche von Graphit-Krystallen ausgeübt werden, daß also kein Grund besteht, ihretwegen eine amorphe Modifikation des Kohlenstoffs anzunehmen, daß vielmehr, wie schon Ruff dargelegt hat, für die aktiven Eigenschaften des Kohlenstoffs sein Ordnungsgrad maßgebend ist<sup>13</sup>), und diesen Ordnungsgrad halten wir in erster Linie für gegeben durch die Größe der Graphit-Krystalle und ihre lockere oder dichte Packung im krystallinen Aggregat.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung des „flammenlos gebildeten Benzin-Rußes“.

Durch ein senkrecht stehendes Quarzrohr von 1 m Länge und 2.2 cm lichter Weite wurden von oben aus einer fein ausgezogenen Capillare Tröpfchen von Benzin fallen gelassen. Sdp. des Benzins 60–70°, Durchmesser der Tröpfchen ca. 0.5 mm. Durch das Rohr wurde gleichzeitig von oben

<sup>10a)</sup> vergl. K. Arndt u. W. Pollak, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **201**, 81 [1931].

<sup>11)</sup> Abitz, Gerngross u. Herrmann, Naturwiss. **18**, 754 [1930]; Ztschr. physikal. Chem. (B) **10**, 371 [1930].

<sup>12)</sup> Von W. A. Roth, B. **59**, 1309 [1926], zu 1.878 bestimmt. Von uns zu 1.88 gefunden.

<sup>13)</sup> vergl. u. a. O. Ruff, P. Mautner u. F. Ebert, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **167**, 185 [1927].

gereinigter und getrockneter Wasserstoff geleitet. Das Rohr wurde in der Mitte auf eine Länge von 40 cm so hoch geheizt, daß die Temperatur im Innern auf dieser Strecke 950° betrug. Der im Gasraum gebildete Kohlenstoff wurde mit dem unzersetzenen Benzin und den gleichzeitig entstandenen Teeren am unteren Ende des Quarzrohres aufgefangen. Durch diese Methode wurde erreicht, daß immer nur sehr wenig Benzin-Dampf — eben nur so viel, wie von den Tröpfchen in der kurzen Zeit des Durchfallens durch die heiße Zone verdampfte — in den heißen Raum kam, so daß dessen Abkühlung durch den Benzin-Dampf gering war und die Temperatur des Gasraumes heiß genug blieb, um fast allen Benzin-Dampf zu zersetzen, bevor er die Wand erreichte. Die geringen Mengen Benzin-Dampf, die an die heiße Wand kamen, wurden dort unter Bildung von Glanzkohlenstoff zersetzt.

Ein Teil des „flig. Benzin-Rußes“ setzte sich, mit Teer verklebt, an dem unteren kalten Teil der Rohrwand an. Dieser Teil des Kohlenstoffs wurde zunächst getrennt gereinigt. Nachdem die Untersuchung der Zusammensetzung, der Krystallstruktur, des spezif. Gew., des Adsorptionsvermögens usw. die vollkommene Identität mit dem unten aufgefangenen Kohlenstoff ergeben hatte, wurden beide zu weiteren Untersuchungen ohne Unterschied verwendet.

Zur Reinigung wurde der Kohlenstoff im Soxhlet-Apparat über 3 Wochen lang mit Benzol und dann noch 1 Woche mit Aceton extrahiert, bis die Extrahierflüssigkeit wasserklar blieb. Dann wurde der Kohlenstoff noch mit Alkohol ausgekocht. Durch Schlämmen mit Alkohol wurden kleine Stückchen dichten Glanzkohlenstoffs entfernt, die von dem heißen Teil der Rohrwand abgefallen waren. Schließlich wurde der Kohlenstoff, da er durch gewöhnliche Filter hindurchlief, auf einem Cella-Filter grober bis mittlerer Porenweite gesammelt und im Vakuum bei über 100° getrocknet.

Verbrennung nach Liebig: 97.2 % C, 0.94 % H, keine Asche,  
97.0 % C, 0.99 % H, keine Asche.

Nach demselben Verfahren wurde auch Kohlenstoff bei einer Temperatur von 850° dargestellt.

Verbrennung nach Liebig: 96.0 % C, 1.9 % H, keine Asche,  
96.4 % C, 1.9 % H, keine Asche.

Die Ausbeuten betrugen an gereinigtem Kohlenstoff bei der Darstellungs-Temperatur 950° nach 90-stdg. Betrieb des Rohres ca. 15 g, bei 850° nach 150 Stdn. 2 g. Alle Versuche mit diesen Kohlenstoffen mußten also mit kleinen Mengen ausgeführt und dementsprechend mit großer Sorgfalt behandelt werden.

### Eigenschaften.

Die Röntgen-Aufnahmen — gemeinsam mit D. Wilm — wurden mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung nach dem Debye-Scherrer-Verfahren hergestellt. Besondere Sorgfalt wurde darauf verwendet, daß alle Kohlenstoffe in dicht gepreßtem Zustand und in Präparaten von gleichem Durchmesser (0.40 mm) zur Aufnahme kamen, um die Röntgen-Bilder zuverlässig miteinander vergleichen zu können. Die Größe und Form der Krystalle wurde nach dem von M. v. Laue angegebenen Verfahren und der von R. Brill<sup>14)</sup> ausgearbeiteten Methode bestimmt<sup>15)</sup>.

Die Röntgen-Bilder des „flig. Benzin-Rußes“ zeigten alle die drei wesentlichen Interferenzen des Graphits: (002), (110), (310) in orthohexa-

<sup>14)</sup> vergl. R. Brill, Kolloid-Ztschr. 55, 164 [1931].

<sup>15)</sup> Nähere Angaben über experimentelle Anordnung und Berechnung in dem gleichzeitig erscheinenden Bericht in der Ztschr. physikal. Chem.

gonaler Indizierung. Die Röntgen-Bilder waren dem des Glanzkohlenstoffs sehr ähnlich<sup>16)</sup>. Zur besten Charakterisierung seien hier aus Gründen der Ersparnis an Kosten und Raum nur die aus den Interferenzen errechneten Werte für die Größe der Krystalle aufgeführt.

Zahlentafel 1: Größe und Form der Krystalle von „flig. Benzin-Ruß“. Ausdehnung der Krystalle (im Mittel).

		in Richtung der
	c-Achse	a-Achse
a) Glanzkohlenstoff	13 Å	23 Å
b) „flig. Benzin-Ruß“ 950°	12 Å	17 Å
c) „flig. Benzin-Ruß“ 850°	12 Å	14 Å
d) „flig. Benzin-Ruß“ 950° verkokt	13 Å	23 Å
e) „flig. Benzin-Ruß“ 950° aktiviert	11 Å	17 Å

Bestimmung des Adsorptionsvermögens: Nach der von O. Ruff<sup>17)</sup> vorgeschlagenen Methode wurden z. B. 0.1 g Kohlenstoff mit 10 ccm einer 1-proz. Phenol-Lösung in kleinen Glasstopfen-Flaschen 2 Stdn. geschüttelt; dann wurde absitzen gelassen, oder, wenn die Kohlenstoffe suspendiert blieben, durch ein trocknes sauberes Baryt-Filter filtriert und der Gehalt der Lösung an Phenol mit dem Interferometer bestimmt.

Aktivierung: Zur Untersuchung in aktiviertem Zustand wurden die Kohlenstoffe in einem Porzellanrohr in einem Schiffchen in ganz dünner Schicht ausgebreitet und bei 950° ein nicht zu langsamer Strom von gereinigtem trocknem Kohlendioxyd darübergeleitet. Das Maß der Aktivierung war durch den Abbrand gegeben, den die Kohlenstoffe dabei erlitten. Dieser Abbrand konnte durch Bestimmung des freiwerdenden Kohlenoxyds in einem Azotometer hinter dem geheizten Rohr kontrolliert werden. Durch diese Art der Aktivierung wurde bei gleichem Abbrand eine gleichmäßige Aktivierung der Kohlenstoffe erreicht: denn die Werte für das Adsorptionsvermögen waren bei gleichem Abbrand gleich, während sie bei diesen Kohlenstoffen bei verschiedenem Abbrand mit der Größe des Abbrandes ansteigen (vergl. Zahlentafel 2). Zum Vergleich sind die Werte für die technischen Aktivkohlen Supranorit und Carboraffin und den adsorptionsfähigsten Kohlenoxyd-Kohlenstoff angegeben.

Zahlentafel 2: Größe des Adsorptionsvermögens und Abhängigkeit von der Aktivierung.

	Abbrand	Adsorptionsvermögen gegen Phenol
dieselbe Probe	„flig. Benzin-Ruß“/950°	15%
	„ „ 950°	27%
	„ „ 950°	51%
	„ „ 950°	81%
verschiedene Proben	„ „ 950°	46%
	„ „ 950°	50%
	„ „ 850°	51%
Supranorit		47%
Carboraffin		41%
Kohlenoxyd-Kohlenstoff 400°		60%

<sup>16)</sup> vergl. die Abbildungen in der Dissertation von E. Groll, Techn. Hochschule Berlin, 1932, und in Ztschr. angew. Chem. 44, 841 [1931]. „flig. Benzin-Ruß“ ist dort mit „feinverteilter Glanzkohlenstoff“ bezeichnet worden.

<sup>17)</sup> O. Ruff, Ztschr. angew. Chem. 38, 1164 [1925].

**Abbau der Kohlenstoffe:** In derselben Apparatur wurde der Abbau durchgeführt. Dazu wurde die Temperatur etwa  $50^{\circ}$  über der Temperatur gehalten, bei der die Reaktion mit dem Kohlendioxyd einsetzte. Diese Temperaturen waren für:

„flg. Benzin-Ruß“/950°	.....	880°
„	/850°	..... 870°

zum Vergleich:

Glanzkohlenstoff	.....	880°
Supranorit (rein)	.....	820°

Der Vergleich mit Supranorit, dessen Krystallgröße noch kleiner ist als die des „flg. Benzin-Russes“, zeigt, daß die Temperatur des Beginns mit der Krystallgröße des Kohlenstoffs ansteigt, der Vergleich mit Glanzkohlenstoff, daß der Beginn von der Feinheit der Verteilung der Krystalle unabhängig ist.

Der Ablauf des Abbaues wurde laufend durch Messung der Kohlenoxyd-Entwicklung verfolgt.

Zur Kontrolle des Verfahrens wurde bei  $870^{\circ}$  ein Gemisch von gleichen Teilen Glanzkohlenstoff und Supranorit getrennt. Nach 50% Abbrand war die CO-Entwicklung fast = 0 geworden. Sie setzte erst nach Erhöhung der Temperatur auf  $900^{\circ}$  wieder ein; nach 65% Abbrand war fast nur noch Glanzkohlenstoff vorhanden. Das Adsorptionsvermögen der Kohlenstoff-Mischung, das vorher etwa 0.20 g Phenol/g C betragen hatte, war auf 0.03 g C gesunken. Die Trennung war also fast quantitativ gelungen.

Der Abbau des „flg. Benzin-Rußes“ verlief bei  $930^{\circ}$  durchaus gleichmäßig. Die CO-Entwicklung wurde gleichmäßig langsamer, bis der Kohlenstoff restlos oxydiert war. Nach einem Abbau um 50% betrug das Adsorptionsvermögen:

$$\begin{aligned} \text{bei „flg. Benzin-Ruß“/950°} & 0.27 \text{ g Phenol/g C,} \\ \text{bei „flg. Benzin-Ruß“/850°} & 0.34 \text{ g Phenol/g C,} \end{aligned}$$

es entsprach also durchaus dem Grade der Aktivierung (vergl. Zahlentafel 2). Amorpher Kohlenstoff hätte bevorzugt zerstört werden müssen. Er kann also hier nicht für das Adsorptionsvermögen verantwortlich sein. Die nach dem Abbau aufgenommenen Röntgen-Bilder zeigten keine wesentlichen Änderungen der Krystall-Struktur.

Die katalytische Aktivität wurde an der Synthese von Brom und Wasserstoff zu Bromwasserstoff genüsen<sup>18)</sup>. Unter gleichen Bedingungen lieferten 1 g aktivierter „flg. Benzin-Ruß“/950° 8 Millimol HBr pro Stunde, 1 g Supranorit 16 Millimol HBr pro Stunde.

#### Aktivierung von Glanzkohlenstoff durch Mahlen mit Quarzpulver.

Weimarn<sup>19)</sup> hat beschrieben, daß durch Mahlen mit Quarzpulver Haematit-Kristalle bis zu kolloiden Dimensionen zerkleinert werden können.

In einer mechanisch betriebenen Achat-Reibschale wurde Glanzkohlenstoff mit etwa der 10-fachen Menge sehr feinem, reinstem Quarzpulver 1 Woche lang gemahlen. Das Mahlgut wurde dauernd unter Wasser feucht gehalten, um eine Erhitzung zu verhindern. Dann wurde das Quarzpulver mit kalter Flüssäure vollkommen gelöst, der Kohlenstoff mit Wasser gewaschen und getrocknet. Kohlenstoff-Gehalt und Röntgen-Bild, also auch die Krystallgröße, waren unverändert geblieben.

<sup>18)</sup> Näheres in der gleichzeitig mit W. Lemcke in der Ztschr. anorgan. allgem. Chem. veröffentlichten Untersuchung über die katalytische Aktivität von Kohlenstoff.

<sup>19)</sup> Kolloid-Ztschr. 38, 129 [1926]; Kolloidchem. Beihefte 1927, 26.

Das Adsorptionsvermögen in aktiviertem Zustand (15 % Abbrand) betrug 0.04 g Phenol/g C, konnte also einwandfrei nachgewiesen werden. In üblicher Weise im Achat-Mörser gemahlener und durch ein Sieb mit 4900 Maschen/qcm gesiebter Glanzkohlenstoff ergab bei gleicher Aktivierung ein Adsorptionsvermögen von 0.02 g Phenol/g C. Dieses Adsorptionsvermögen liegt sehr nahe der Fehlergrenze der Bestimmung. Unter dem Mikroskop zeigte gewöhnlich gemahlener Glanzkohlenstoff noch Blättchen von  $10^{-1}$  mm Durchmesser und  $10^{-2}$  mm Dicke; mit Quarzpulver gemahlener Glanzkohlenstoff zeigt nur noch Teilchen von unter  $10^{-2}$  mm Durchmesser. Die feinere Zerteilung war also auch optisch zu erkennen.

Zur Kontrolle wurde der gleiche Versuch mit Retorten-Graphit ausgeführt. Auch bei diesem wurde nach dem Mahlen ein Adsorptionsvermögen von 0.026 g Phenol/g C gemessen. Da von Retorten-Graphit größere Mengen zur Verfügung standen, wurde hier die Einheitlichkeit des mit Quarzpulver gemahlenen Produktes durch den Abbau mit Kohlendioxyd geprüft und bestätigt. Das Adsorptionsvermögen war nach Abbau um 65 % unverändert geblieben. Das Röntgen-Bild war auch hier vor dem Mahlen, nach dem Mahlen und nach dem Abbau identisch. An der Krystall-Größe wird also durch die ganze Behandlung nichts geändert, nur die Größe der immer noch aus vielen Krystallen bestehenden Körner wird verändert.

#### Adsorptionsvermögen gegen Methylenblau und Schätzung der Oberfläche.

Nach der Methode von Berl und Burkhardt<sup>20)</sup> wurden je 0.1 g Kohlenstoff mit 60 ccm einer 0.15-proz. Methylenblau-Lösung in einer Glasstopfen-Flasche 2 Std. geschüttelt. Nach Absaugen auf einer Glasfilternutsche wurde der Gehalt an Methylenblau mit dem Colorimeter bestimmt.

Aus der adsorbierten Menge Methylenblau läßt sich nach Paneth und Radu<sup>21)</sup> die vom Methylenblau bedeckte Kohlenstoff-Oberfläche schätzen. 1 mg Methylenblau entspricht etwa 1 qm Oberfläche. Zur Umrechnung wurden die Werte nach dem von Berl und Herbert<sup>20)</sup> gegebenen Nomogramm korrigiert.

Z. B.: 0.1 g „flig. Benzin-Ruß“/950° adsorbierte nach Aktivierung auf 81 % Abbrand: bei 3 Bestimmungen 46.8, 48.6, 51.3 mg Methylenblau: Oberfläche = 500 qm/g.

Man kann auch aus der Adsorption von Phenol die Oberfläche des Kohlenstoffs bestimmen, wenn man annimmt, daß die Phenol-Moleküle an der Grenzfläche Kohle/wäßrige Lösung dieselbe Orientierung einnehmen wie an der Grenzfläche Luft/wäßrige Lösung. In diesem Falle beträgt der Flächen-Bedarf pro Molekül Phenol  $23.7 \cdot 10^{-16}$  qcm<sup>22)</sup>. Bei einer Aktivierung auf 81 % Abbrand adsorbiert der Kohlenstoff 0.35 g Phenol/g C. Hieraus berechnet sich die Oberfläche zu 542 qm/g. Die Oberflächenwerte stimmen gut zueinander, man darf also den Flächen-Bedarf des Phenol-Moleküls in der Grenzfläche Luft/wäßrige Lösung auf die Grenzfläche Kohle/wäßrige Lösung übertragen, wenigstens, soweit wie hier mit konzentrierten Lösungen gearbeitet wird. Daß sich die Oberfläche aus der Phenol-Adsorption etwas größer berechnet als aus der Methylenblau-Adsorption, liegt ziemlich

<sup>20)</sup> s. bei E. Berl u. W. Herbert, Ztschr. angew. Chem. **43**, 904 [1930].

<sup>21)</sup> F. Paneth u. A. Radu, B. **57**, 1221 [1924].

<sup>22)</sup> vergl. H. Freundlich, Capillarchemie, I. S. **94**, 445 [1931].

sicher daran, daß zwischen den Krystallen des Kohlenstoffs teilweise so feine Zwischenräume = „Ultraporen“ liegen, daß nur das kleinere Phenol-Molekül an diese Teile der Oberfläche herankommen kann<sup>23).</sup>

Aus der röntgenoptisch ermittelten Krystallgröße des Kohlenstoffs wurde die Gesamtoberfläche aller Krystalle wie folgt berechnet; z. B. für „flig. Benzin-Ruß“/950° nach Aktivierung auf 46% Abbrand vergl. Zahlentafel 1 e:

Ausdehnung des Krystalls in Richtung der a-Achse = 17 Å, der c-Achse = 11 Å, Oberfläche des Einzelkrystalls unter Annahme zylindrischer Form (= sechsseitige Prismen mit abgerundeten Prismenkanten) = 1040 Å<sup>2</sup>. Gewicht des Einzelkrystalls = 0.533.10<sup>-20</sup> g. Gesamtoberfläche also = 1950 qm/g. Oberfläche der Zylindermäntel = 1100 qm/g.

In Zahlentafel 3 sind die aus der Adsorption geschätzten und berechneten Oberflächen für Glanzkohlenstoff und „flig. Benzin-Ruß“ einander gegenübergestellt.

Zahlentafel 3: Oberfläche von Glanzkohlenstoff und flig. Benzin-Ruß.

	geschätzt aus der Adsorption von Methylenblau	berechnet aus der Krystallgröße für die Zylinder-Mäntel	Gesamt-oberfläche
Glanzkohlenstoff nach Mahlen mit Quarz-			
Quarzpulver.....	50 qm/g	60 qm/g	790 qm/g 1520 qm/g
„flig. Benzin-Ruß“/950° .....	500 qm/g	542 qm/g	1100 qm/g 1950 qm/g

Bei Glanzkohlenstoff wird also auch nach dem Mahlen nur ein kleiner Bruchteil der Oberfläche allen Krystallen zugänglich, dagegen liegen bei „flig. Benzin-Ruß“ die aus der Adsorption geschätzten und die berechneten Oberflächenwerte innerhalb derselben Größenordnung. Die aus der Krystallgröße berechnete Oberfläche ergibt sich etwas größer, weil 1) die Einzelkrystalle zum Teil doch noch miteinander verwachsen sind, und weil 2) sicher auch so feine Poren zwischen den Krystallen existieren, daß ein Teil der Oberfläche auch für das Phenol-Molekül unerreichbar bleibt. Besonders gut wird die Übereinstimmung, wenn man annimmt, daß die Adsorption nur an den Prismenflächen der Krystalle = Zylinder-Mänteln stattfindet, weil in diesen Flächen an den Stellen, wo die Kohlenstoff-Sechseckringe der Schicht-Ebenen enden, homöopolare Valenzen ungesättigt bleiben, während die Basisflächen entsprechend der senkrecht zu ihnen wirkenden metallischen Bindungskraft metallische Eigenschaften haben.

#### Vollständige Entfernung des gebundenen Wasserstoffs.

Nach der eingangs beschriebenen Reinigung hatte der Kohlenstoff noch ca. 1% Wasserstoff. Das Adsorptionsvermögen in unaktiviertem Zustand betrug:

„flig. Benzin-Ruß/950°“ ..... 0.014 g Phenol/g C.  
„flig. Benzin-Ruß/850°“ ..... 0.032 g Phenol/g C.

Um zu untersuchen, ob der Kohlenstoff trotz dem wochenlangen Extrahieren im Soxleth-Apparat noch hartnäckig fes gehaltenen Teer enthielt, wurde „flig. Benzin-Ruß/950°“ nach Berl und Schildwächter<sup>24)</sup> im Autoklaven bei 8 Atm. und 250° 2 Stdn. mit Tetralin erhitzt, dann mit Tetralin ausgewaschen, mit Benzol ausgekocht

<sup>23)</sup> Zur Aufklärung dieser in der Literatur der letzten Zeit häufig besprochenen Erscheinung der Ultraporosität von Adsorptionskohle sind eine Reihe von Versuchen im Gange.

<sup>24)</sup> vergl. loc. cit.

mit Benzol und Alkohol ausgewaschen und im Kohlendioxydstrom bei  $150^{\circ}$  getrocknet. Die Analyse gab noch 1% H. Das Adsorptionsvermögen betrug 0.014 g Phenol/g C. Eine Reinigung war also nicht gelungen.

Nach 3-stdg. Erhitzen im Hochvakuum bei  $500^{\circ}$  betrug der Wasserstoffgehalt 1%, das Adsorptionsvermögen 0.011 g Phenol/g C. Der Wasserstoff war also nicht entfernt.

Nach 4- bzw. 10-stdg. Erhitzen auf  $950^{\circ}$  in reinem Wasserstoff (Verkoken) hatte das Gewicht des Kohlenstoffs um etwa 8% abgenommen. Die Analyse ergab: 99.6 C, 0.2 H bzw. 99.4 C, 0.1 H. Das Adsorptionsvermögen betrug 0.005 g Phenol/g C bzw. 0.002 g Phenol/g C. Der Kohlenstoff hatte also etwa 8% Teer abgegeben und war jetzt völlig rein. Die Krystallgröße war aber dabei gewachsen, vergl. Zahlentafel 1d. Nach Aktivierung auf 12% Abbrand betrug das Adsorptionsvermögen 0.026 g Phenol/g C, nach Aktivierung auf 43% Abbrand 0.08 g Phenol/g C.

Das Adsorptionsvermögen erreicht also nicht mehr den ursprünglichen Wert. Die Abnahme ist nicht allein durch die Verringerung der Oberfläche infolge des Wachsens der Krystalle zu erklären. Der Vergleich der aus der Phenol-Adsorption geschätzten Oberflächen = 125 qm/g mit der aus der Krystallgröße berechneten Oberfläche = 800 qm/g für die Zylinderflächen aller Krystalle bzw. 1500 qm/g für die Gesamtoberfläche aller Krystalle zeigt vielmehr, daß die Oberfläche der Krystalle zum großen Teil infolge einer mit dem Wachsen zugleich erfolgenden Verkittung der Krystalle miteinander nicht mehr freiliegt. Auch die Aktivierung öffnet nicht mehr alle Zwischenräume zwischen den Krystallen.

Auch beim Aktivieren des „flg. Benzin-Rußes“ sinkt der Wasserstoffgehalt je nach dem Grad der Aktivierung auf <0.5%. Dabei ändert sich die Krystallgröße aber nur unwesentlich, vergl. Zahlentafel 1e. Es bleibt also der schon ursprünglich vorhandene Graphitkern erhalten.

#### Bestimmung des spezif. Gewichts (gemeinsam mit W. Lemcke).

Um bei dem feinverteilten, sehr aktiven Kohlenstoff richtige Werte zu bekommen, wurde der Kohlenstoff im Pyknometer bei  $200^{\circ}$  2 Stdn. im Hochvakuum entgast, dann mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ -freier Luft begast, gewogen und jetzt erneut unter den gleichen Bedingungen entgast. Nach dem Erkalten wurde im Hochvakuum absolut. Alkohol in das Pyknometer destilliert, bis der Kohlenstoff vollständig bedeckt war, und dann in üblicher Weise das spezif. Gew. bestimmt. Das spezif. Gew. des im Hochvakuum überdestillierten absolut. Alkohols wurde kontrolliert und = 0.7916 bei  $18^{\circ}$  gefunden.

Ceylon-Graphit .....	$d_4^{18} = 2.26, 2.26,$
Glanzkohlenstoff .....	$d_4^{18} = 1.87, 1.88.$
„flg. Benzin-Ruß“/950° .....	$d_4^{18} = 1.71, 1.70, 1.69.$
aktiviert (50% Abbrand, 0.22 g Phenol/g C) .....	$d_4^{18} = 1.889, 1.883.$