

Soda gewaschen und destilliert. Ausbeute 13.5 g Benzophenon = 71% d. Th.<sup>21)</sup> (Sdp. 304°, Schmp. und Misch-Schmp. 48°, Hydrazon: Schmp. 134°). Es bleibt 1 g höheres Kondensationsprodukt zurück. Aus der Sodalösung fallen nach dem Ansäuern 4 g Benzoesäure ans.

Benzotrichlorid und Berylliumchlorid: 10 cem Benzotrichlorid wurden mit 2 g subl.  $\text{BeCl}_2$  4 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach Verarbeitung wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung abgedampft und der Rest im Hochvakuum fraktioniert:  $\frac{1}{2}$  g *m*-Trichlormethyl-diphenyl-dichlor-methan (Sdp.<sub>0.09</sub> 150–160°, Nachweis durch Überführung in *m*-Benzoyl-benzoesäure, Schmp. 156°, Misch-Schmp. 156–157°).

## 261. H. A. Bahr und V. Jessen: Die Kohlenoxyd-Spaltung an Eisenoxyd und Eisen.

(Eingegangen am 17. Juli 1933.)

Über die Kohlenoxyd-Spaltung an Eisenoxyden und Eisen besteht ein außerordentlich umfangreiches Schrifttum. Es soll hier nur soweit berücksichtigt werden, als es zu der Frage des Nachweises und der Darstellung etwaiger Carbide des Eisens in Beziehung steht, ohne daß das von uns angeführte Schrifttum auf Vollständigkeit Anspruch erhebt.

Daß bei der Kohlenoxyd-Spaltung an Eisen und Eisenoxyden Carbid-Bildung stattfindet, ist schon lange erkannt bzw. vermutet worden<sup>1)</sup>. Neuerdings haben Gluud und Mitarbeiter<sup>2)</sup> auf die Existenz des Carbides  $\text{Fe}_2\text{C}$  hingewiesen. Ein Carbid gleicher Zusammensetzung haben Ruff und Goecke<sup>3)</sup> aus der Löslichkeitskurve von Kohlenstoff in Eisen bei 2220° ermittelt. Hofmann und Groll<sup>4)</sup> fanden röntgenographisch in gekohlten, eisen-haltigen Massen neben den Linien des Carbides  $\text{Fe}_3\text{C}$  die Linien eines X-Carbides, in dem sie das Carbid  $\text{Fe}_2\text{C}$  von Gluud und seinen Mitarbeitern vermuten.

Wir hatten das Thema im Rahmen unserer bisherigen Arbeiten über das Nickel<sup>5)</sup> und Kobalt<sup>6)</sup> verfolgt mit dem Ziel, die früheren Befunde beim Eisen<sup>7)</sup>, die von uns als nicht genügend stichhaltig angesehen wurden, nachzuprüfen. Während unserer Arbeit erschien die Mitteilung von Gluud und Mitarbeitern. Da wir nach unserer Kenntnis von den Eigenschaften der Carbide der Eisengruppe die Ergebnisse bei der Gluudschen Versuchs-

<sup>21)</sup> mit  $\text{AlCl}_3$  Ausbeute 74% d. Th.

<sup>1)</sup> K. Stammer, Pogg. Ann. **82**, 136 [1851]; I. L. Bell, Journ. chem. Soc. London **1869**, 209; A. Gautier u. P. Clausmann, Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 16, 355 [1910]; S. Hilpert u. T. Dieckmann, B. **48**, 1281 [1915]; H. Tutiya, Scient. Pap. Inst. phys.-chem. Res. Tokio **10**, 69 [1929] (C. **1930**, II 864).

<sup>2)</sup> W. Gluud, K. V. Otto u. H. Ritter, B. **62**, 2483 [1929]; Ber. Ges. Kohlen-Techn. **3**, 40 [1929]; K. V. Otto, Dissertat., Münster 1929; H. Ritter, Dissertat., Münster 1929.

<sup>3)</sup> O. Ruff u. O. Goecke, Metall. **8**, 417 [1911]; O. Ruff, Metall. **8**, 456, 497 [1911].

<sup>4)</sup> U. Hofmann u. E. Groll, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **191**, 414 [1930].

<sup>5)</sup> H. A. Bahr u. Th. Bahr, B. **61**, 2177 [1928].

<sup>6)</sup> H. A. Bahr u. V. Jessen, B. **63**, 2226 [1930]. In der Zusammenfassung am Schluß dieser Arbeit muß die Temperatur-Angabe im Abschnitt 2 nicht 225°, sondern 275° heißen.

<sup>7)</sup> F. Fischer u. H. A. Bahr, Ges. Abhandl. Kenntn. Kohle **8**, 265 [1929].

Anordnung nicht für gesichert und einwandfrei halten konnten, haben wir die Arbeit fortgesetzt. Wenn wir sie, durch äußere Verhältnisse gezwungen, vor Erreichung des gesetzten Zieles abbrechen mußten, so sind die erhaltenen Ergebnisse unseres Erachtens doch wert, als Grundlage für weitere Arbeiten mitgeteilt zu werden.

### 1. Die Kohlenoxyd-Spaltung an Eisenoxyd.

Bei der Wiederholung der uns interessierenden Gluudschen Versuche in erweitertem Maße wandten wir wieder das bei den Versuchen mit Nickel und Kobalt<sup>8)</sup> befolgte Verfahren an. Wir gingen von Eisenoxyd aus, das wir durch vorsichtiges Erhitzen von Merckschem Eisennitrat an der Luft herstellten. Das so erhaltene Eisenoxyd wurde in dem mit Hähnen verschließbaren Reaktionsgefäß mit reinem, möglichst sauerstoff-freiem<sup>9)</sup> Kohlenoxyd behandelt. Bei unserer Apparatur waren die Präparate also

Zahlentafel 1: Eisenoxyd.

Vers. Nr.	Kohlenoxyd-Behandlung				Wasserstoff-Behandlung					Rück- stand
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	Stdn.	Temp.	1/Stde.	Zusammen- setzung	% Fe als G. A.-C.	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> aus H <sub>2</sub> O	Temp.	% C aus CH <sub>4</sub>	aus G. A.-O	mg C
1	1036	234°	0.8	1.4361 g Fe 0.4252 g C + O	3.28	4.41	276° 305° 401°	10.53 12.14 23.1	10.00 11.68 23.0	1.7
2	405 137	226° 274°	0.8	1.9353 g Fe 0.9143 g C + O	*)	3.87	257° 282° 317° 481°	*)	9.64 11.61 17.91 32.2	3.9
3	576 138	238° 276°	0.8	1.3619 g Fe 0.6579 g C + O	*)	3.57	257° 282° 318° 478°	*)	9.17 10.67 15.40 33.0	2.7
4	216	276°	1.5	1.7168 g Fe 0.5890 g C + O	5.42	2.90	259° 274° 324° 403°	8.57 8.61 13.99 25.02	8.80 9.03 14.42 25.73	1.0
5	57	275°	1.5	1.8402 g Fe 0.3933 g C + O	7.97	9.19	257° 274° 298° 356°	9.35 9.44 11.22 16.73	9.47 9.57 10.87 16.53	4.2
6	51 < 2**)	243° 370°	0.8	1.5268 g Fe 0.5386 g C + O	4.73	*)	241° 266° 295° 315° 402°	0.07 8.77 9.26 10.03 19.61	*)	*)

\*) Wurde nicht bestimmt.

\*\*) Nachdem das Oxyd 51 Stdn. bei 243° mit Kohlenoxyd behandelt worden war, setzte der Temperatur-Regler aus, so daß der Ofen in etwa 2 Stdn. auf 370° stieg.

<sup>8)</sup> H. A. Bahr u. Th. Bahr, a. a. O.; H. A. Bahr u. V. Jessen, a. a. O.

<sup>9)</sup> „sauerstoff-frei“ heißt hier und im folgenden, daß das an das Präparat gelangende Gas mit gelbem feuchtem Phosphor keine wahrnehmbaren Nebel mehr ergab.

gegen das Hinzutreten von Sauerstoff aus der Luft weit sicherer bewahrt als bei der Gluud'schen Anordnung. Der Eisengehalt unseres Oxydes wurde mit Hilfe gleichzeitig vorgenommener Reduktionen mit sauerstoff-freiem Wasserstoff ermittelt. Das gekohlte Präparat wurde zur Feststellung des Kohlenstoff- und Sauerstoff-Gehaltes mit sauerstoff-freiem Elektrolyt-Wasserstoff bei steigenden Temperaturen behandelt.

Wie die Spalten 6 und 7 unserer Zahlentafel 1 zeigen, enthalten die mit Kohlenoxyd behandelten Präparate auch nach langen Kohlungs-Zeiten immer noch Sauerstoff. Bei der von Gluud angewandten Kohlungs-Temperatur von 275° sind nach 57 Std. Kohlungs-Zeit noch mehr als 8 % des Eisens an Sauerstoff gebunden, und nach 216 Std. immer noch rund 4 %. Da Gluud<sup>10)</sup> durchschnittlich etwa 70 Std. kohlte, so haben diese seiner Präparate ganz sicherlich zwischen 4 und 8 % noch an Sauerstoff gebundenes Eisen enthalten, die also für die Berechnung der Carbid-Formel nicht in Frage kommen. Diese Sauerstoffmenge hat Gluud übersehen, weil sie wahrscheinlich erst während der Kohlung aus der Luft aufgenommen worden ist. Außerdem hat er bei der Wasserstoff-Behandlung der gekohlten Präparate nur die Gewichtsabnahme der Präparate bestimmt und diese als herausgegangene Kohlenstoffmenge gerechnet, ohne zu berücksichtigen, daß gleichzeitig auch der Sauerstoff herausgeht.

Der bei verschiedenen Temperaturen mit Wasserstoff zum Methan hydrierbare Kohlenstoff wird nach der Formel:

$$\% \text{ Kohlenstoff} = \frac{\text{g Kohlenstoff}}{\text{g Eisen} + \text{g Kohlenstoff}} \cdot 100$$

berechnet (Zahlentafel 1, Spalte 6—10). Dabei wird, wie schon erläutert, vom Eisen natürlich nur der nicht an Sauerstoff als  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  gebundene Anteil<sup>11)</sup> zur Rechnung benutzt. Bei dieser Wasserstoff-Behandlung sind analytisch bestimmt die Gewichts-Abnahme des Präparates (G.A.) und im Abgas der Methan- und der Wasser-Gehalt, damit auch der Kohlenstoff- C und der Sauerstoff-Gehalt O. Der Prozentgehalt an Kohlenstoff läßt sich dann einmal aus G.A. und C (Spalte 9 unter Benutzung von Spalte 6) und zur Nachprüfung aus G.A. und O (Spalte 10 unter Benutzung von Spalte 7) berechnen. Wie aus der Zahlentafel 1 zu ersehen ist, decken sich beide Wege zur Bestimmung des Prozentgehaltes an Kohlenstoff genügend, um sicher zu sein, daß größere Versuchsfehler nicht vorliegen.

Ferner zeigt Zahlentafel 1, welche Vorsicht bei der Wahl der Entkohlungs-Temperatur angebracht ist, wenn man einigermaßen sichere Schlüsse aus den Ergebnissen der Entkohlung ziehen will. Versuch 6 zeigt deutlich, daß Entkohlung bei 241° noch praktisch unerheblich ist, bei 266° dagegen bis nahe an den Kohlenstoffgehalt des  $\text{Fe}_2\text{C}$  verläuft, daß sich aber schon bei 280—320° (vergl. auch Versuche 1—5) Kohlenstoffgehalte ergeben, die mit 11—18 % Kohlenstoff weit über dem Kohlenstoffgehalt des  $\text{Fe}_2\text{C}$  mit 9,7 % liegen. Da bei Annahme der Existenz des Carbides  $\text{Fe}_2\text{C}$  schon bei 280° freier Kohlenstoff hydriert wird, ist es sehr gewagt, bei 275° die Wasserstoff-Behandlung zur Bestimmung des Carbid-Kohlenstoffs durchzuführen.

<sup>10)</sup> nach Dissertat. Otto, Münster 1929.

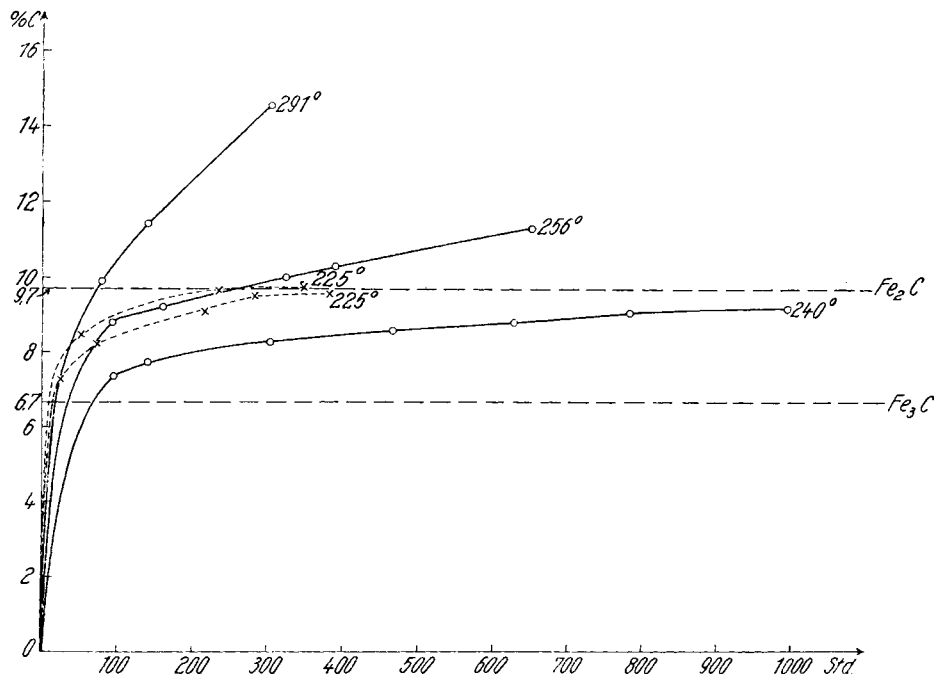
<sup>11)</sup> G. Chaudron, Compt. rend. Acad. Sciences **172**, 152 [1921]; R. Schenck, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **167**, 315 [1927]; U. Hofmann u. E. Groll, a. a. O. Nach diesen Autoren ist unterhalb rund 550° der Sauerstoff als  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  an Eisen gebunden; FeO tritt erst oberhalb 550° auf.

Aus dem Ergebnis der Zahlentafel 1 allein würden wir uns also noch nicht für berechtigt halten, die Existenz des  $\text{Fe}_2\text{C}$  zu folgern. In Verbindung mit den weiter unten aufgeführten Versuchen kann man aber annehmen, daß bei  $255\text{--}260^\circ$  nur der carbidische Kohlenstoff hydriert wird, und zwar mit  $8.8\text{--}9.7\%$ , also nicht ganz der dem  $\text{Fe}_2\text{C}$  entsprechenden Kohlenstoff-Prozentzahl von  $9.7\%$ .

Die Spalte 11 der Zahlentafel 1 gibt den aus den Präparaten selbst bei  $400\text{--}500^\circ$  nicht mehr als Methan austreibbaren Kohlenstoff an. Er wurde durch Elementaranalyse des Rückstandes von den Entkohlungs-Versuchen ermittelt. Wir sehen in ihm denjenigen Anteil an Kohlenstoff, der durch „Tempern“ im Laufe der Versuche so viel an Oberfläche verloren hat, daß er bei der angewandten Temperatur mit dem Wasserstoff nicht mehr reagieren kann.

## 2. Die Kohlenoxyd-Spaltung an Eisen.

Klarer wird das Bild, wenn man statt vom Eisenoxyd vom Eisen selbst ausgeht. Das metallische Eisen haben wir aus demselben Eisenoxyd hergestellt, das wir für die oben angeführten Versuche zur Kohlung des Eisenoxyses benutzt haben. Reduziert wurde meist bei  $290^\circ$  mit sauerstofffreiem, trockenem Wasserstoff bis zur Gewichtskonstanz. Nennenswerte Mengen an Sauerstoff haben unsere Präparate nach der Reduktion bestimmt nicht enthalten; denn in den Versuchen 8—10 der Zahlentafel 2 stimmte bei der weiteren Behandlung der gekohlten Präparate mit Wasserstoff bei  $400\text{--}450^\circ$  ihre Gewichts-Abnahme mit dem Kohlenstoffgehalt des gefundenen Methans überein. Wasser trat praktisch nicht auf.



Kurvenbild 1.

Wie die ausgezogenen Linien des Kurvenbildes 1 zeigen, bieten die mit Hilfe des so gewonnenen Eisens hergestellten Kohlunngs-Kurven das von der Kohlunng des Nickels und Kobalts her gewohnte Bild. Mit sinkender Darstellungs-Temperatur wird der letzte, fast geradlinige Teil der Kohlunngs-Kurven gegen die Zeit-Achse immer weniger geneigt; bei 240° hat er nur noch eine ganz geringe Neigung gegen diese Achse, erreicht aber auch nach 1000 Stdn. Kohlunngs-Dauer nicht die dem Carbide  $\text{Fe}_2\text{C}$  entsprechende Kohlenstoffmenge.

Zahlentafel 2: Eisen.

I	Reduktion		Kohlenoxyd-Behandlung				Wasserstoff-Behandlung					Rückstand
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Vers. Nr.	Stdn.	Temp.	Stdn.	Temp.	l/Stde.	Zusammensetzung	% Fe als $\text{Fe}_3\text{O}_4$ aus G. A.-C	% $\text{H}_2\text{O}$	Temp.	% C aus $\text{CH}_4$ G. A.-C	mg C	
8	497	292°	994	240°	0.8	1.4235 g Fe 0.1440 g C	0		291° 322° 446°	7.43 7.62 9.17		5.6
9	486	290°	350	273°	0.8	1.5181 g Fe 0.1993 g C	0		291° 318° 401°	7.75 7.92 11.66		4.1
10	190	290°	65	324°	0.8	0.9550 g Fe 0.2288 g C	0		291° 322° 446°	7.65 8.08 19.44		0.4
11	200	291°	93	333°	0.5— 1.5	1.5682 g Fe 0.6338 g C + O	4.45	2.04	287° 316° 483°	8.23 8.23 29.0	8.02 8.10 29.0	5.5
12	143	291°	1.6	354°	1.5	1.4580 g Fe 0.1243 g C + O	0.68	1.22	280° 317° 483°	7.12 7.12 8.05	7.07 7.15 7.92	0.6
14	206	290°	41	362°	0.8	1.8080 g Fe 1.1017 g C + O	7.36	7.39	291° 322° 450°	7.72 7.72 38.7	7.40 ? 38.7	3.1
16	203	290°	21	412°	0.8	1.5525 g Fe 1.6191 g C + O	5.83	7.34	291° 322° 451°	6.96 7.73 52.0	6.21 6.45 52.2	4.5
17	307	290°	7	465°	1.5 u. 0.4	2.1549 g Fe 1.8886 g C + O	*)	39.1	283° 318° 483°	*) 6.55 6.52		76.8
19	203	300°	5	513°	0.8	1.6371 g Fe 1.5071 g C + O	61.4	61.0	292° 322° 449°	1.57 5.47 58.8	2.39 5.36 58.6	198.4

\*) Wurde nicht bestimmt.

Bei der Wasserstoff-Behandlung der gekohlten Präparate (Zahlentafel 2) zeigt sich gegenüber den aus Eisenoxyd durch Kohlunng erhaltenen der für uns sehr wesentliche Unterschied, daß der freie Kohlenstoff der Eisen-Präparate gegenüber demjenigen der Eisenoxyd-Präparate erst bei höherer Temperatur in Methan überführbar ist<sup>12)</sup>. Daher kann bei den Eisen-

<sup>12)</sup> Man könnte diesen Umstand auf die Verkleinerung der Oberfläche bei den Eisen-Präparaten infolge der unvermeidlichen Pritzung während der langen Reduktions-Dauer zurückführen.

Präparaten die an die Kohlhung anschließende Wasserstoff-Behandlung bei 280–290° durchaus zur Feststellung des carbidischen Kohlenstoffes dienen, denn bei der Wasserstoff-Behandlung bis zu 320° wird praktisch kein weiterer Kohlenstoff mehr hydriert. Der freie Kohlenstoff tritt erst bei höherer Temperatur in Reaktion; er wurde bei 400–500° praktisch quantitativ in Methan überführt. Behandelt man Eisen, das bei Temperaturen bis zu 400° gekohlt worden ist, anschließend bei etwa 290° mit Wasserstoff, so erhält man eigenartigerweise immer nur 7–8 % carbidischen Kohlenstoff; bei diesen Produkten wird also zwar immer mehr Kohlenstoff hydriert als dem Kohlenstoffgehalt des  $\text{Fe}_3\text{C}$  entspricht, aber doch bedeutend weniger, als dem Carbid  $\text{Fe}_2\text{C}$  entspricht. Im Gegensatz hierzu werden, wie schon gezeigt, bei der Wasserstoff-Behandlung der unmittelbar durch Kohlhung von Eisenoxyd erhaltenen Produkte bei tiefer Temperatur immer beinahe 9,7 % Kohlenstoff in Form von Methan erhalten. Für diese Erscheinung lassen sich verschiedene Begründungen geben: 1. bei der lang andauernden Reduktion des Eisenoxydes mit Wasserstoff sintert ein Teil des gebildeten Eisens so stark, daß er anschließend nicht mehr mit Kohlenoxyd bei den verhältnismäßig niedrigen Temperaturen reagieren kann; 2. die Carbid-Bildung erfolgt zunächst auf der Oberfläche der Eisen-Partikelchen, die nun durch die Volumen-Vermehrung stark verdichtet wird, so daß das Kohlenoxyd nicht mehr bis zu den carbid-umschlossenen Metallteilchen vordringen kann, oder auf dem Wege dorthin schon gespalten wird; 3. die Masse enthält ein Gemisch von Carbiden, z. B. von  $\text{Fe}_3\text{C}$  mit  $\text{Fe}_2\text{C}$ . Für diese Möglichkeit, die wir für die wahrscheinlichste halten, spricht der röntgenographische Befund von U. Hofmann und E. Groll<sup>13)</sup>, die in bei 275° und 320° gekohnten Eisenprodukten neben den Linien des X-Carbides noch Linien des  $\text{Fe}_3\text{C}$  gefunden haben.

Man kann nun aber nach unseren Versuchen höchstwahrscheinlich zu reinem  $\text{Fe}_2\text{C}$  kommen, wenn man von Eisen ausgeht, das bei möglichst niedriger Temperatur durch Reduktion aus Eisenoxyd mit Wasserstoff gewonnen worden ist, und solches Eisen dann bei möglichst tiefer Temperatur mit Kohlenoxyd kohlt. So gelang es, Eisen-Präparate, die bei 247° bzw. 262° hergestellt worden waren, durch Kohlhung bei 225° bis zur für  $\text{Fe}_2\text{C}$  erforderlichen Grenze von 9,7 % Kohlenstoff aufzukohlen, worauf praktisch weiterer Kohlenstoff nicht mehr aufgenommen wurde (Kurvenbild 1, gestrichelte Linien). Leider gestatteten uns die äußeren Verhältnisse nicht mehr, die Untersuchung der so erhaltenen Präparate fortzusetzen. Wir persönlich zweifeln nicht, daß das Carbid  $\text{Fe}_2\text{C}$  in dieser Weise darstellbar ist.

Interessant ist die Rolle der durch die Kohlenoxyd-Spaltung entstehenden Kohlensäure. Bis 324° wirkt sie auf das Metall nicht ein, denn die Gewichtsabnahme (G. A.) stimmt mit dem aus dem Methan-Gehalt des Abgases errechneten Kohlenstoffgehalt C überein. Von 333–412° werden bis zu etwa 8 % des Eisens durch die Kohlensäure oxydiert und von 465–513° etwa 40–60 % des Eisens. In dieser Oxydation des Eisens durch die Reaktions-Kohlensäure liegt wahrscheinlich der Grund, weshalb viele Autoren<sup>14)</sup>

<sup>13)</sup> a. a. O.

<sup>14)</sup> J. L. Bell, Chem. News **23**, 135, 146, 159 [1871]; Guntz, Compt. rend. Acad. Sciences **114**, 115 [1892]; Bull. Soc. chim. France [3] **7**, 278 [1892]; O. Boudouard, Compt. rend. Acad. Sciences **128**, 98, 307 [1899]; P. Sabatier u. J. B. Senderens, Bull. Soc. chim. France [3] **29**, 294 [1903]; S. Kodama, Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **32**, 4 B [1929] (C. **1929**, I 1886); Scient. Pap. Inst. phys.-chem. Res. **12**, 193 [1930] (C. **1930**, I 3524).

auf den Gedanken gekommen sind, die Kohlenoxyd-Spaltung verlaufe über ein Oxyd des Eisens. Gegenüber den aus Eisen hergestellten Präparaten fällt bei den aus Oxyd gewonnenen Produkten auf, daß diese auch bei tieferen Temperaturen noch Sauerstoff festhalten. Vielleicht liegt hier wiederum der Grund in der Umhüllung oxydischer Teilchen mit Carbid, das zutretendes Kohlenoxyd spaltet und es so überhaupt hindert, an die umschlossenen Oxyd-Teilchen heranzukommen. Erst die spätere Wasserstoff-Behandlung gelangt dann wieder an das Oxyd heran und macht den restlichen Sauerstoff als Wasser frei. Bei den oxydischen Präparaten wurde daher die nicht als Carbid gebundene Eisenmenge als Oxyd für unsere Methodik bestimmbar, während bei den aus Eisen hergestellten Präparaten der nicht in Carbid übergeführte Anteil nach unserer Methodik nicht bestimmt werden kann.

Die Wasserstoff-Behandlung zeigt, daß das bei der Kohlung gebildete Carbid bis etwa  $400^{\circ}$  noch beständig ist. Steigt die Kohlungs-Temperatur dagegen über  $400^{\circ}$ , so nimmt der Gehalt der Masse an carbidischem Kohlenstoff ungefähr auf die dem Carbid  $\text{Fe}_3\text{C}$  entsprechende Kohlenstoffmenge ab (6.68%). Auch nach U. Hofmanns röntgenographischem Befund hat man bei Kohlungs-Temperaturen bis  $400^{\circ}$   $\text{Fe}_2\text{C}$  und  $\text{Fe}_3\text{C}$  nebeneinander anzunehmen, oberhalb  $400^{\circ}$  dagegen nur noch  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

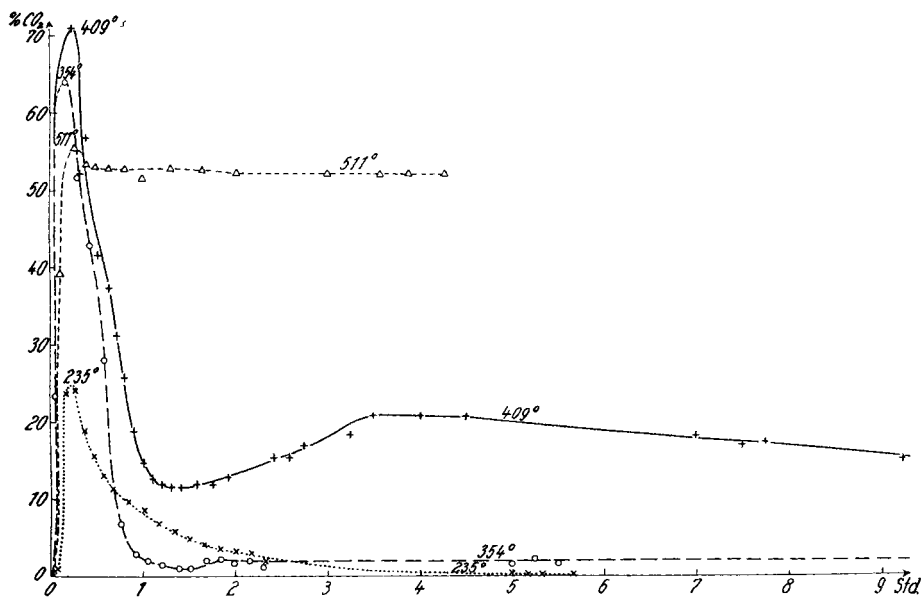
### 3. Messung des Kohlensäure-Gehaltes des Abgases.

Verfolgt man die Kohlungs-Reaktion am Eisen von Anfang an in kurzen Zeitabschnitten durch Messung der Reaktions-Kohlensäure, so kommt man zur Zahlentafel 3 und zum Kurvenbild 2. Die Strömungsgeschwindigkeit war bei all diesen Versuchen 1.5 l/Stde. Die Kohlensäure-Kurven zeigen eine ganz eigenartige Form; die meisten Kurven zeigen zunächst ein ausgeprägtes Maximum, dann meistens ein Minimum, manchmal ein zweites Maximum, um dann in eine Gerade überzugehen, die entweder parallel zur Zeitachse verläuft oder aber gegen die Zeitachse hin fällt. Das Ansteigen zum ersten Maximum erklärt sich daraus, daß das Präparat in dieser Zeit erst die Ofen-Temperatur erreicht. Als Beginn des Versuches gilt nämlich der Zeitpunkt, in dem das kalte Reaktionsgefäß im Kohlenoxyd-Strom in den schon vorher auf konstante Temperatur gebrachten Ofen gesteckt wurde. Manchmal fehlt das Minimum resp. das zweite Maximum; dann geht die Kurve nach der vorletzten Angabe in der Zahlentafel 3 in die Gerade über. Bei den Versuchen über  $400^{\circ}$  — die Nummern 15, 17 und 18 — war die Reaktionsgeschwindigkeit anfänglich so groß, daß das beim Anheizen

Zahlentafel 3: Kohlensäure-Gehalt des Abgases in Abhängigkeit von der Zeit nach Beginn der Kohlung von Eisen. (Strömungs-Geschwindigkeit 1.5 l/Stde.)

Vers. Nr.	Kohlungs- Temp.	1. Maximum		Minimum		2. Maximum		Gerade	
		Min.	% $\text{CO}_2$	Min.	% $\text{CO}_2$	Stdn.	% $\text{CO}_2$	Stdn.	Durchschn. % $\text{CO}_2$
7	$235^{\circ}$	16	24.1						
12	$354^{\circ}$	10	68.6	58	0.4				
13	$354^{\circ}$	10	63.9	91	1.0			5—51.3	2.24
15	$409^{\circ}$	14	71.0	80	11.6	3.5	21.0	9.2—9.5	15.4
17	$465^{\circ}$	19	58.9	99	51.9	3.5	53.0	3.7—4.5	52.6
18	$511^{\circ}$	16	55.4					2—4.5	52.2

durch das Reaktionsgefäß geleitete Gas bei der unmittelbar folgenden Hauptreaktion in das Reaktionsgefäß zurückgesogen wurde. Das Volumen des zurückgesogenen Gases war größer als das des Reaktionsgefäßes. Das Gas war also um mehr als die Hälfte seines Volumens zusammengeschrunft, ein Beweis dafür, daß das aus der Kohlenoxyd-Spaltung entstandene Kohlendioxyd zum Teil verschwunden sein muß, also das Eisen oxydiert haben muß.



Kurvenbild 2. (Eisen).

Den einzelnen Teilen der Kurven kommt folgende Bedeutung zu: das erste Maximum (der erste Kurventeil bis zum Minimum) stellt die Periode der hauptsächlich Carbid-Bildung dar. Dafür liefert der Versuch Nr. 12 in den Zahlentafeln 2 und 3 den Beweis. Dieser wurde kurz nach dem Erreichen des Minimums schon nach 1.6 Std. Versuchs-Dauer abgebrochen. Dennoch war der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff fast genau so groß wie bei wesentlich länger gekohlten Produkten. Der Carbid-Kohlenstoff wird also praktisch schon in der ersten kurzen Zeitspanne bis zum Erreichen des Minimums aufgenommen. Daraus folgt weiter, daß der an das Minimum anschließende Teil der Kurve im wesentlichen derjenige Teil des Prozesses ist, in dem sich freier Kohlenstoff abscheidet. Weshalb sich das Minimum sichtbar einstellt, wissen wir nicht, vermuten aber, daß das Carbid durch die dauernde katalytische Arbeit kurze Zeit nach seiner Bildung seine aktive Oberfläche vergrößert und damit eine stärkere Kohlenoxyd-Spaltung hervorruft. Mit zunehmender Bildung dieser Oberfläche tritt dann das zweite Maximum auf, an das sich das langsame Abklingen der Reaktion anschließt, bedingt durch die zunehmende Kohlenstoff-Abscheidung.

Das erste Maximum, das ja die Haupt-Carbidbildung versinnbildlicht, steigt mit zunehmender Kohlunngs-Temperatur wegen der damit verbundenen Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit zunächst stark an.



Bei etwa  $400^{\circ}$ , der Temperatur des beginnenden Zerfalls des Carbides  $\text{Fe}_2\text{C}$ , erreicht es seinen höchsten Wert und nimmt natürlich bei weiter steigender Kohlungs-Temperatur wegen des damit verbundenen stärkeren Zerfalls des  $\text{Fe}_2\text{C}$  wieder ab. Damit wirkt das  $\text{Fe}_2\text{C}$  oberhalb  $400^{\circ}$  auf die Bildung von freiem Kohlenstoff natürlich besonders stark beschleunigend. Dies zeigt sich auch beim Kurventeil, der auf das Minimum folgt und die Bildung von freiem Kohlenstoff versinnbildlicht. Dieser steigt oberhalb  $400^{\circ}$  Kohlungs-Temperatur stark an bei gleichzeitigem Sinken des ersten Maximums, so daß beide Kurventeile in ihrem Kohlensäure-Gehalt sich stark nähern. Der Kurventeil der Kohlenstoff-Bildung erreicht bei  $465^{\circ}$  seinen höchsten Wert. Das entspricht der bekannten Tatsache, daß die beste Darstellungs-Temperatur für Kohlenstoff durch die Kohlenoxyd-Spaltung  $450^{\circ}$  ist<sup>15)</sup>. Daß die Kohlenstoff- und damit die Kohlensäure-Ausbeute oberhalb  $450^{\circ}$  Kohlungs-Temperatur zurückgeht, hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß im Gleichgewicht  $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$  oberhalb  $450^{\circ}$  schon wieder die rückläufige Reaktion der Bildung von Kohlenoxyd aus Kohlensäure und Kohlenstoff sich stark bemerkbar macht.

Mit dem bei  $400^{\circ}$  eintretenden starken Zunehmen des Kohlensäure-Gehaltes im Abgas während der Bildung von freiem Kohlenstoff steigt natürlich auch der an Sauerstoff gebundene Anteil des Eisens in den Präparaten stark an, und zwar, wie schon angeführt, von etwa 7% bei  $410^{\circ}$  auf etwa 40% bei  $465^{\circ}$ .

Zahlentafel 4: Abhängigkeit des Kohlensäure-Gehalts des Abgases von der Strömungs-Geschwindigkeit.

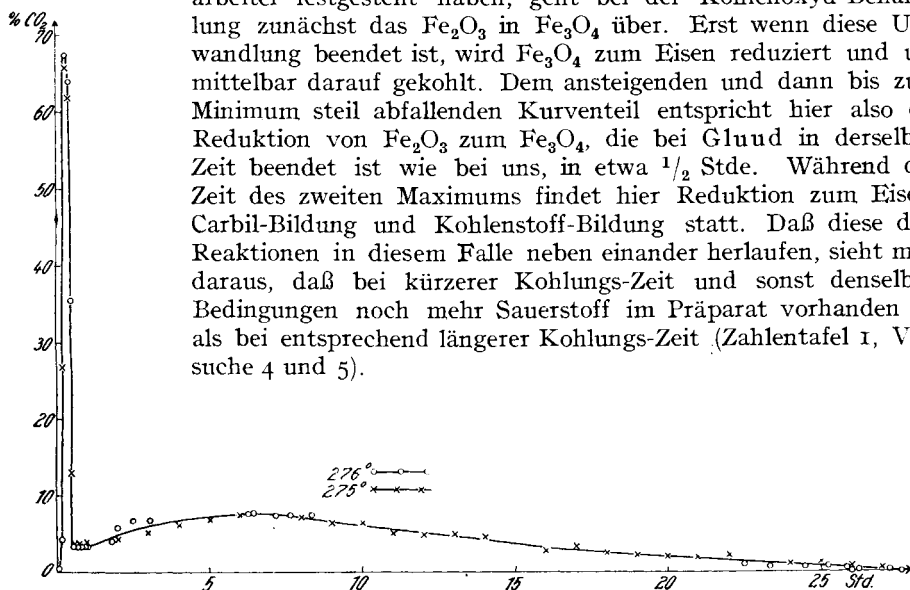
Vers.-Nr.	Kohlungs-Temp.	l/Stde.	% $\text{CO}_2$	Produkt	Durchschn.
11	$333^{\circ}$	1.5	0.6	0.90	1.04
		1.3	0.9	1.17	
		0.75	1.4	1.05	
		0.4	2.6	1.04	
13	$354^{\circ}$	1.5	2.24	3.36	3.38
		0.75	4.53	3.40	

Im übrigen stellt die an das zweite Maximum anschließende Gerade wenigstens bei  $354^{\circ}$  noch keinen Gleichgewichts-Zustand zwischen Kohlenoxyd und Kohlensäure dar. Zum Beweis dafür wurde nach dem Konstantwerden des Kohlensäure-Gehaltes im Abgas die Strömungsgeschwindigkeit geändert (Zahlentafel 4). Wie sich hierbei zeigte, war der jeweilige Kohlensäure-Gehalt des Abgases der Strömungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional, das Produkt beider ist also für eine bestimmte Temperatur eine Konstante. Unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit bildet sich also in der Zeit-Einheit eine bestimmte Menge Kohlenstoff. Bei höheren Temperaturen wird das wohl nicht mehr der Fall sein.

Wendet man das soeben beschriebene Verfahren der Beobachtung des Kohlensäure-Gehaltes im Abgas auf die Kohlunng des Eisenoxydes an (Kurven-

<sup>15)</sup> v. Wangenheim, Brennstoff-Chem. 8, 385 [1927]; F. Fischer u. P. Dilthey, Brennstoff-Chem. 9, 24 [1928].

bild 3), so erhält man ähnliche Kurven wie bei der Kohlung des Eisens, die aber eine ganz andere Bedeutung haben. Wie auch schon Gluud und Mitarbeiter festgestellt haben, geht bei der Kohlenoxyd-Behandlung zunächst das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  über. Erst wenn diese Umwandlung beendet ist, wird  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zum Eisen reduziert und unmittelbar darauf gekohlt. Dem ansteigenden und dann bis zum Minimum steil abfallenden Kurventeil entspricht hier also die Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zum  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , die bei Gluud in derselben Zeit beendet ist wie bei uns, in etwa  $1\frac{1}{2}$  Stde. Während der Zeit des zweiten Maximums findet hier Reduktion zum Eisen, Carbid-Bildung und Kohlenstoff-Bildung statt. Daß diese drei Reaktionen in diesem Falle neben einander herlaufen, sieht man daraus, daß bei kürzerer Kohlungs-Zeit und sonst denselben Bedingungen noch mehr Sauerstoff im Präparat vorhanden ist als bei entsprechend längerer Kohlungs-Zeit (Zahlentafel 1, Versuche 4 und 5).



Kurvenbild 3. (Eisenoxyd).

#### Zusammenfassung.

1. Das Carbid  $\text{Fe}_2\text{C}$  mit 9.7 % Kohlenstoff ist sehr wahrscheinlich aus Eisen und Kohlenoxyd bei Innehaltung möglichst tiefer Temperaturen ( $225^\circ$  und tiefer) rein darstellbar. Zwischen  $230^\circ$  und  $400^\circ$  entsteht wahrscheinlich neben freiem Kohlenstoff ein Gemisch von  $\text{Fe}_2\text{C}$  und  $\text{Fe}_3\text{C}$  und oberhalb  $400^\circ$  nur  $\text{Fe}_3\text{C}$  mit 6.68 % Kohlenstoff. —
2. Aus Eisenoxyd hergestellte gekohlte Produkte enthalten stets Sauerstoff. Die Methode des Nachweises des gebundenen Kohlenstoffs durch Hydrierung mit Wasserstoff ist hier nicht ganz sicher und muß bei  $255$ — $260^\circ$  durchgeführt werden. —
3. Aus Eisen hergestellte gekohlte Produkte enthalten bis etwa  $330^\circ$  keinen Sauerstoff. Bei höheren Temperaturen wirkt die auftretende Spaltungs-Kohlensäure oxydierend. Die Hydrierung des gebundenen Kohlenstoffs mit Wasserstoff kann bei  $280$ — $290^\circ$  stattfinden. —
4. Die Carbid-Bildung beim Kohlen von Eisen geht praktisch in einer relativ kurzen Anfangszeit vor sich. In den späteren Zeitabschnitten wird im wesentlichen nur freier Kohlenstoff abgeschieden.