

Über den graphitischen Kohlenstoff.

Von V. KOHLSCHÜTTER.

Mit den folgenden Ausführungen wird unternommen, ein Bild von der Chemie des Graphits zu geben, das in mehrfacher Hinsicht von der üblichen Betrachtungsweise dieser Kohlenstoffform abweicht.

Über Versuche, zu denen die neue Anschauung angeregt hat, wird nach und nach berichtet werden; ich halte es jedoch für nützlich, zunächst bereits Bekanntes, teilweise nachgeprüft und vervollständigt, zusammenzufassen, um eine Reihe von Einzelheiten, die jetzt ohne Zusammenhang erscheinen, unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen, und damit zugleich die Richtung zu bezeichnen, in der sich die experimentelle Bearbeitung bewegt.

Die vorliegende Darstellung wurde in der Hauptsache niedergeschrieben, ehe die Mitteilung von DEBYE und SCHERRER¹ über die Konstitution von Graphit und amorpher Kohle erschien. Obwohl durch diese ein Teil dessen, was hier aus chemischen, physikalischen und mineralogischen Tatsachen abgeleitet wird, nunmehr von vornherein festzustehen scheint, soll doch die Behandlung unabhängig davon in ihrer ursprünglichen Form durchgeführt werden. Denn vom chemischen Standpunkt ist durch jene Untersuchung die Sachlage insofern nicht geändert, als die Erkenntnis von der wesentlichen Identität von Graphit und amorpher Kohle, die nun in den Ergebnissen der Röntgenspektroskopie verankert ist, für viele intuitiv bestand², ohne daß sie doch für die chemische Betrachtung des elementaren Kohlenstoffs fruktifiziert worden wäre. Indem sich aber zeigt, daß die verschiedensten Erfahrungen letzten Endes zu der gleichen Auffassung wie die Interferenzbeobachtungen führen, werden einerseits sie selbst in innere Verbindung gesetzt, andererseits die Aufschlüsse aus der Molekularultramikroskopie für die Chemie des Kohlenstoffs erst nutzbar gemacht, wenn auch vorläufig nur so weit, als seine Erscheinungsformen in Frage kommen.

Der Ausgangspunkt ergibt sich, wenn man im Graphit nicht nur abstrakt die eine allotrope Modifikation des Kohlenstoffs sieht, sondern ihn als Problem der physikalisch-chemischen Morphologie behandelt und demgemäß den Blick auf die zahlreichen Ausbildungsformen richtet, mit denen er tatsächlich in der Natur und als künstliches Produkt auftritt.

Sucht man nämlich Eigenart und Unterschiede der verschiedenen Graphitarten zu erfassen, an die ja auch die mannigfaltigen praktischen Verwendungen anknüpfen, und festzustellen, welche Faktoren die Bildung der einzelnen Formen bestimmen, so findet man das Auftreten des Kohlenstoffs in der graphitischen Form durch andere Umstände bedingt, und damit deren Wesen in anderen Momenten begründet, als etwa in einem Zustandsdiagramm zum Ausdruck kommen, obwohl man auch bei dieser Art der Betrachtung des Graphits nicht an seinem Verhältnis zu den übrigen Formen des Kohlenstoffs vorbeigehen kann.

¹ *Physikal. Zeitschr.* 18 (1917), 291.

² Z. B. hat P. GROTH, woran in der Arbeit von DEBYE und SCHERRER erinnert wird, diese Ansicht seit längerem in der Vorlesung vertreten.

Die übliche Gegenüberstellung von 3 allotropen Modifikationen findet im Rahmen der allgemeinen Zustandslehre ihre Begründung in der Verschiedenheit des Energieinhaltes von amorpher Kohle, Diamant, Graphit, die in den Verbrennungswärmen zum Vorschein kommt.

Nach abnehmender Energie geordnet, folgt in der Neubestimmung durch ROTH^1 dem amorphen Kohlenstoff mit 7895 bis 8060 cal/g der Diamant mit 7869 ± 3 cal/g und erst diesem der Graphit, von dem ROTH allerdings zwei Arten, α mit 7830 bis 7840 und β mit 7856 glaubt unterscheiden zu müssen; auf jeden Fall also stellt die graphitische Form die stabilste Form des Kohlenstoffs dar, und zwar ist dies für alle Temperaturen bei gewöhnlichem Druck anzunehmen.

I. Die Eigenschaften des Graphits.

1. Unbestimmtheit der Eigenschaften.

Beschränkt man sich mit Rücksicht auf das, was im folgenden dargelegt werden soll, auf die Beziehung des amorphen Kohlenstoffs zum Graphit, so ist zunächst bemerkenswert, daß, trotz des beträchtlich größeren Unterschiedes der Verbrennungswärmen, zwischen beiden Formen nicht der durchgreifende Gegensatz besteht, wie zwischen Diamant und Graphit oder allotropen Modifikationen anderer Elemente, die zum Vergleich herangezogen werden können.

Wohl ergibt die Vergleichung einzelner Objekte auch hier deutliche Verschiedenheiten unmittelbar beobachtbarer Eigenschaften. Von einem weichen, metallglänzenden, kalt und schlüpfrig anzufühlenden Ceylonegraphit, der einen zusammenhängenden grauen Strich gibt, den Strom leitet und in großen, biegsamen Lamellen blättert, sind Holz- oder Zuckerkohle oder Ruß leicht zu sondern, die von alledem nichts haben, sondern tiefschwarz und matt aussehen, schlecht leiten, bei Berührung abfärben, eventuell hart und spröde sind und unregelmäßigen Bruch zeigen; und wo doch die äußeren Kennzeichen nicht hinreichen, helfen einfach vorzunehmende chemische Einwirkungen, den Unterschied sehr deutlich zu machen.

Aber indem die Verschiedenheiten meist stark betont werden, wird nicht hinreichend hervorgehoben, daß die geläufigen Merkmale doch höchstens gewisse Extreme erfassen.

Sobald man nämlich versucht, das Charakteristische genauer zu formulieren, oder gar zahlenmäßig festzuhalten, findet man zunächst schon innerhalb der beiden Formen, bei Körpern also, die man ohne weiteres als Graphit oder amorphe Kohle ansieht, einen auffälligen Spielraum für den Wert einzelner Eigenschaften. Für Kohle ist dies hinlänglich bekannt; es sei daher hier nur für ausgesprochenen Graphit etwas näher ausgeführt.

Dabei kann davon abgesehen werden, daß man in einem Graphit niemals 100% C vor sich hat, denn der Einfluß seiner Beimengungen auf das Verhalten läßt sich einigermaßen ausscheiden. Auch dann aber variiert schon das makroskopische und mikroskopische Bild des Graphits beträchtlich, und wenn man dies auch als eine Sache der Aggregationsform nicht für bedeutungsvoll halten will, so zeigen sich doch selbst bei gleicher Ausbildung sehr auffallende Unterschiede in der Farbe, der Art des Glanzes usw., und wie weit der Graphit kristallographisch charakterisiert ist, wird weiter unten noch erörtert werden.

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 21 (1915), 1; *Ber.* 46 (1913), 896.

Sonst bezeichnende physikalische Konstanten schwanken in verhältnismäßig weiten Grenzen.

Die Härte wird mit 0.5—2.0 angegeben; für die Dichte wurden Werte von 1.8—2.35 ermittelt¹, und erst durch Behandlung mit energiereichen, auch für die Substanz selbst nicht indifferenten Reinigungsmitteln, wie schmelzendes Alkali, und durch Pressung bis 5000 kg/cm² sind nach LE CHATELIER und WOLOGDINE² alle Graphite auf das gleiche spezifische Gewicht 2.255 zu bringen.

Wenn die Dichte nicht, wie hier vorausgesetzt, nach dem Schwebeverfahren an sehr fein zerteiltem Material, sondern durch Wasserverdrängung bestimmt wird, wird auch an der reinsten Substanz eine wesentlich geringere „scheinbare Dichte“ gefunden, die von einer Sorte Graphit zur andern noch erheblich stärker als die wirkliche wechselt.

Die Unterschiede im Ausdehnungskoeffizienten³ bei Graphiten verschiedener Herkunft übertreffen bei weitem die Beobachtungsfehler und sind, wie folgende Zahlen zeigen, über ein weites Gebiet verteilt:

Herkunft	Beobachter	T	$\beta \times 10^6$
Acheson	DAY und SOSMANN		0.55 + 0.0016 t
Sibirien	MURAOKA		3.8
Batusol	FIZEAU	10—85°	7.45 + 0.0051 t
Cumberland	DEWAR	—190°	24.4

Vergleichbare Messungen der elektrischen Leitfähigkeit⁴ an sorgfältig ausgesuchtem natürlichen Material lassen ebenfalls Schwankungen erkennen, die größer sind, als die Versuchsteiler, wie sich aus nachstehenden Daten ergibt:

Sibirien	MURAOKA	0°	0.0871 · 10 ⁴
Ceylon	PIESCH	0°	0.079 · 10 ⁴ — 0.985 · 10 ⁴
Grönland	ABTOM	15°	0.247 · 10 ⁴
Sibirien	—	—	0.054 · 10 ⁴
Cumberland	—	—	0.082 · 10 ⁴

Noch bemerkenswerter ist vielleicht die Unbestimmtheit des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit⁵, für den Werte von — 8.8 bis — 5.61, somit eine Abstufung im Sinne einer Annäherung an die metallische Leitfähigkeit gefunden wurden; an gepreßtem Graphit fand STREINTZ⁶ — 12.

Auch für die Kompressibilität war es RICHARDS⁷ unmöglich, übereinstimmende Ergebnisse zu erhalten, so daß er den von ihm angenommenen Wert nur als Maximalwert angesehen wissen will.

Neben der Abhängigkeit von der Vorbehandlung und den Bedingungen, unter denen eine Bestimmung vorgenommen wird, tragen auffällige Nachwirkungen⁸ dazu bei, die physikalischen Größen zu einem recht unbestimmten Kennzeichen zu machen. Sehr eigentümlich kommen solche besonders im elektrischen Widerstand zum Vorschein, der nach Temperatur und Druckänderungen erst allmählich einen stationären Wert annimmt und nie völlig in seinem ursprünglichen Betrage

¹ MOISSAN, *Traité de chim. min.* 2 (1901), 252.

² *Compt. rend.* 146 (1908), 49.

³ DAY u. SOSMANN, *Journ. of Ind. u. Eng. Chem.* 4 (1912), 490.

⁴ Lit. bei DOELTER, *Handb. d. Mineralchemie* I, S. 71.

⁵ Vgl. WRIGERT, in AREGGS *Handb.* III, 2, S. 64.

⁶ *Ann. d. Phys.* 3 (1900), 1.

⁷ *Z. phys. Chem.* 61 (1907), 100.

⁸ STREINTZ, l. c.

wieder herstellbar ist, so daß der Graphit sich überhaupt nicht wie ein einheitlicher Leiter verhält, und mit anderen physikalischen Eigenschaften verhält es sich ähnlich.

Das chemische Verhalten ist fast noch weniger scharf bestimmt.

Seit BERTHELOTS¹ und MOISSANS² Arbeiten über die Formen des Kohlenstoffs gilt die zuerst von BRODIE³ konstatierte Fähigkeit, bei der Behandlung mit einer Mischung von Chlorat und Salpetersäure eine unlösliche, gelbe Substanz, die Graphitsäure, zu geben, als entscheidend für die Graphitnatur. Aber die Oxydierbarkeit zu Graphitsäure ist bei verschiedenen Graphiten gradweise recht verschieden, und außerdem variieren die Produkte nach Aussehen und Zusammensetzung merklich.

Als charakteristisch für Graphit wird ferner angesehen, daß er nur schwer verbrannt werden kann, doch wechselt die Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff, als deren Vergleichsmaß die Entzündungstemperatur genommen wird, in weiten Grenzen.

Dieser Spielraum nun, den man für alle physikalischen und chemischen Eigenschaften findet, ist nach meiner Ansicht nicht verursacht durch mangelnde Definiertheit einzelner Untersuchungsobjekte oder zufällige Komplikationen der grade verfolgten Vorgänge, sondern er gehört zum Wesen des Graphits und die ganze Erscheinung ist daher zum Ausgang seiner Betrachtung zu nehmen.

2. Graphitarten.

Wegen der skizzierten Verhältnisse wird die geltende Begriffsbestimmung, wie sie z. B. in DOELTERS Handbuch⁴ kodifiziert ist, der Natur des Graphits nur mangelhaft gerecht. Sie stellt ihn hin als die kristallinische bei den höchsten Temperaturen beständige Form des Kohlenstoffs von geringer Härte, die im reinsten Zustande die Dichte 2.255 hat und durch die Eigenschaft gekennzeichnet ist, mittels eines Oxydationsgemisches von Salpetersäure und Chlorat in Graphitsäure überführbar zu sein. Es ist aber nur eine Folge der geringen Elastizität des Begriffs Graphit nach dieser oder einer ähnlichen Definition, daß immer wieder versucht wurde, innerhalb desselben verschiedene Spezies oder Varietäten abzugrenzen, indem sowohl morphologische, wie physikalische und chemische Kennzeichen zugrunde gelegt wurden.

So unwesentlich solche Unterscheidungen für die eigentliche Allotropiefrage sein mögen, so wenig darf man an ihnen vorübergehen, wenn es sich darum handelt, das Spezifische und Wesentliche der graphitischen Form herauszuheben.

Am bekanntesten ist die von LUZI⁵ herrührende Einteilung in Graphite und Graphitite, von denen nur die ersteren die Eigenschaft zeigen, mit Salpetersäure befeuchtet beim Erhitzen eigentümlich aufzuschwellen. Sie wird heute mineralogisch und besonders chemisch als abgetan behandelt, bezeichnet aber tatsächlich gewisse feinere Differenzen, und die Reaktion bringt, wo sie eintritt, eine allgemeine Eigentümlichkeit graphitischen Kohlenstoffs zum Vorschein, die das ganze Graphitproblem unter einen andern Gesichtspunkt stellt; es wird daher auf sie zurückzukommen sein.

¹ *Ann. chim. phys.* [4] 19 (1870), 392.

² *Ann. chim. phys.* [7] 8 (1896), 306.

³ *Lieb. Ann.* 114 (1860), 6.

⁴ I, 1, p. 58.

⁵ *Ber.* 24 (1891), 4085.

Auf gröbere Strukturverschiedenheiten bezieht sich die schon von BRODIE angewandte Gegenüberstellung von „amorphem“ und „blättrigem“ Graphit, die noch heute in der Praxis gebräuchlich ist, um Graphit verschiedenen Ursprungs nach Färbevermögen und Deckkraft zu charakterisieren. Da diese Eigenschaften von dem im Material vorhandenen oder bei der Benutzung selbst zu erreichenden Zerteilungszustand abhängen, betrifft die Unterscheidung zunächst nur die grobe Ausbildungs- und Aggregationsform. Bereits STINGL¹ machte jedoch darauf aufmerksam, daß den beiden Typen eine unterschiedliche Beschaffenheit nicht nur der aus ihnen gewonnenen Graphitsäure, sondern auch der aus diesen wieder entstehenden kohligen Zersetzungsprodukte entspricht, indem letztere die amorphe oder blättrige Form des Ausgangsmaterials wiederspiegeln und meinte daher, daß wohl ein tieferliegender Unterschied zwischen ihnen bestehe.

Schon vorher hatte BERTHELOT² auf Grund von Verschiedenheiten in den Oxydationsprodukten angenommen, daß mehrere bestimmte, verschiedenen chemischen Polymerisationsgraden entsprechende Varietäten (*variétés distinctes*) von Graphit existieren, deren er drei in der Gestalt des natürlichen, des aus Eisen und des im Lichtbogen erhaltenen erfaßt zu haben meinte. Ebenso sprach MOISSAN³ aus, daß es nicht nur verschiedene amorphe Kohlen, sondern auch verschiedene durch Form, Reaktionsfähigkeit und Dichte wohl unterscheidbare Arten von Graphit gäbe. Auch DAY und SOSMANN⁴ halten nach ihrer Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten eine ganze Serie von Graphiten für wahrscheinlich, deren Eigenschaften sich in dem Maße ändern, als die Moleküle einfacher werden. An Zusammensetzung und Verhalten der aus verschiedenem Material gewonnenen Graphitsäure glaubt neuerdings LANG⁵ zwei scharf getrennte Reihen von Graphit erkannt zu haben, in denen auch andere Eigenschaften parallel gehen. Schließlich hat, wie schon eingangs erwähnt, RORH⁶ nach den Verbrennungswärmen α - und β -Graphite getrennt.

Von allen diesen Unterscheidungen innerhalb des Begriffes Graphit deckt sich keine mit einer anderen, und es ist ihnen kaum eine reelle Bedeutung beizumessen, soweit sie auf der Auffassung beruhen, daß es verschiedene Arten von Graphit im Sinne mehrerer chemisch oder physikalisch individuell charakterisierbarer Spezies gibt. Wenn es aber fast allen Forschern, die sich mit dem Graphit beschäftigt haben, notwendig und möglich erschienen ist, solche Varietäten aufzustellen, so ist das nur ein anderer Ausdruck für die Tatsache, daß das, was wir Graphit nennen, auf keinen Fall eine eindeutig bestimmte Substanz ist.

3. Abstufung zu amorpher Kohle.

Diese Anschauung muß sich verstärken durch die Erfahrung, daß fast kontinuierliche Übergänge zwischen graphitischen und anderen Kohlearten, die unter den Begriff des amorphen Kohlenstoffs fallen, bestehen.

¹ Ber. 6 (1873), 391.

² l. c.

³ l. c.

⁴ l. c.

⁵ C. B. 1916. I, 826; *Österr. Chem. Zeitg.* 19 (1916), 1.

⁶ l. c.

Das ist nicht so zu verstehen, daß ein unmittelbar genetischer Zusammenhang besteht, eine Reihe, die alle Stadien einer fortschreitenden Umwandlung veranschaulicht, etwa wie man sie sich von der Braunkohle zum Anthracit führend denkt, sondern es wird nur eine vielfältige Abstufung der Eigenschaften angetroffen, aber gerade diesen Übergängen muß man nachgehen, um die Beziehung von Graphit zu amorphem Kohlenstoff und damit die Natur beider Formen selbst zu verstehen.

Hierfür ist zunächst noch auf die oben zurückgestellte Frage der kristallinen Beschaffenheit des Graphits einzugehen, die ohne weiteres als ein Wesensbestandteil des graphitischen Zustandes angenommen wird, wenn man Graphit der amorphen Kohlenstoffmodifikation gegenüberstellt.

In Wirklichkeit ist der Graphit kristallographisch äußerst unvollkommen charakterisiert, soweit man sich an die äußere Form halten muß. Allseitig ausgebildete Kristalle finden sich kaum in der Natur; selbst im Ceyloner Vorkommen werden nie Individuen angetroffen¹; wo sie sonst im körnigen Kalk eingewachsen zu sein scheinen, (wie bei Pargas) gelingt es nicht, sie unverletzt zu isolieren, da das weiche spaltbare Material auseinanderblättert. Polyedrische Stücke mit glänzenden Begrenzungsflächen, die gelegentlich gefunden werden, sind offenbar Ausfüllungsmassen von winkligen Hohlräumen zwischen den Kristallen anderer Mineralien oder Pseudomorphosen, deren einige, z. B. nach Pyrit bestimmt als solche erkannt wurden, auch Umhüllungspseudomorphosen, z. B. nach Calcit², kommen vor. Die Zeichnungen, die MOISSAN von scharf umrandeten Graphitkristallen aus der blauen Kaperde, von Ceylon, aus geschmolzenem Eisen usw. gibt, entsprechen keiner kristallographischen Form, so auffällig mitunter die sechsseitigen Umrisse sind, sondern erinnern an geradlinig begrenzte über einander gelagerte Tafeln und Schuppen, die ich gelegentlich anderswo beobachtete und von denen ich zeigen werde, daß sie auf ganz anderem Wege als durch Kristallisation zustande kommen. Bei einem scheinbar ausgezeichnet kristallisierten Graphit von Ticonderoga (eingesprengt in Quarzit) habe ich selbst mich nicht überzeugen können, daß tatsächlich primäre Kristalle vorliegen.

Was man gewöhnlich „gut ausgebildete Graphitkristalle“ nennt, sind blättrige, schuppige, stengelige oder strahlige, gefurchte Massen, die man nur darum für kristallmisch hält, weil man ihre Beschaffenheit als Folge einer höchst vollkommenen Spaltbarkeit nach bestimmten Kristallflächen ansieht, obgleich hierin kaum ein ausreichender Beweis für ihre wirklich kristalline Natur liegt.

Immerhin haben sich mehrfach Winkelmessungen ausführen lassen. A. E. NORDENSKJÖLD³ hat Spaltungsstücke von STORGÅRD als monoklin erklärt, Messungen von SJÖGREN⁴ an Material gleicher Herkunft wiesen auf hexagonales System hin, während nach Bestimmungen⁵, die KENNIGOTT⁵ an Kristallen von Ticonderoga vorgenommen hat, Graphit trigonal ist, was DANA⁶ bestätigt hat.

Könnte man nach den unmittelbaren Beobachtungen versucht sein, die Kristallinität des Graphits überhaupt als vorgetäuscht anzusehen,

¹ Vgl. DONATH, *Der Graphit* (1904), S. 42.

² J. ROTH, *Chem. Geologie* (1879).

³ *Pogg. Ann.* 96 (1855), 110.

⁴ *Svenska Akad. Förh.* 41, 429.

⁵ *Ber. Akad. Wien*, 13 (1854), 169; vgl. GROTH, *Chem. Kristallographie* I, 13 (1906).

⁶ DANA, *System of Mineralogy*. (New York 1904.)

so ist durch die Untersuchung mit Röntgenstrahlen außer Zweifel gesetzt, daß der Kohlenstoff im Graphit in einem Kristallgefüge vorhanden ist.

Die Methode wurde zuerst von P. P. EWALD¹ in der von LAUE-FRIEDRICH-KNIPPINGSchen Anordnung auf ein durch besondere Homogenität ausgezeichnetes Graphitplättchen amerikanischen Ursprungs ($2 \times 2 \times 0.1$ mm) angewandt und lieferte ein Interferenzbild, das EWALD auf hexagonale Symmetrie ($c : a = 1 : 1.63$) deutete, während JAEGER² daraus trigonale Verhältnisse ableitet.

Zuletzt haben DEBYE und SCHERRER³ nach einem neuen Verfahren, das den Vorteil hat, keiner ausgebildeten Kristalle zu bedürfen, das Raumgefüge des Graphits aufgenommen, und zunächst die Kristallstruktur als trigonal festgestellt, in Übereinstimmung also mit der JAEGERschen Auswertung der EWALDSchen Interferenzaufnahme und den Kristallmessungen von KENNGOTT, wie sie GROTH⁴ übernommen hat, doch wurde der Achsenwinkel wesentlich anders gefunden als bei der unmittelbaren Kristallmessung. Auf die sonstigen Ergebnisse der Arbeit komme ich noch zurück.

Wenn ich daher auch nicht, wie ich ursprünglich geneigt war, bezweifeln will, daß der Kohlenstoff als Graphit unter Umständen sichtbare Kristalle bilden kann, so möchte ich doch behaupten, daß die großblättrigen oder auch dichten und schuppigen Graphite, die man gewöhnlich „gut kristallisiert“ nennt, nicht durchweg eigentlich kristallisiert sind, und daß sie in erster Linie anderen Faktoren ihre Entstehung verdanken, als dem Kristallisationsvermögen des Graphits. Vor allem aber bestreite ich, daß die typischen graphitischen Eigenschaften, auf denen auch ihre Verwendung beruht, in solcher Weise mit dem kristallisierten Zustand zusammenhängen, daß man deswegen den Graphit als kristallisierten Kohlenstoff in Gegensatz zu dem amorphen bringen darf.

Vielmehr geht die Ausbildungsform der Graphite von wirklichen, auf jeden Fall höchst seltenen Kristallen und jenen sogenannt kristallisierten, blättrigen Gebilden, als deren Typus Ceylon- und Hochofengraphit gelten können, alle Stufen bis zur völlig dichten und amorphen Beschaffenheit durch, ohne daß die graphitische Natur verschwindet, solange gewisse andere Eigentümlichkeiten beibehalten werden. Mit Recht leitet daher MOISSAN in seinem Lehrbuche das Kapitel über die Graphite mit den Worten ein: „Le graphite est un carbone cristallisé ou amorphe.“ Die Tatsache selbst tritt zutage, wenn man sich einzelne charakteristische Vorkommnisse von Graphit, und zwar nicht nur so, wie sie von der Fundstätte kommen, sondern auch nach ihrer Aufbereitung und Reinigung durch die Hand gehen läßt; sie zeigt sich aber auch an den von vornherein meist sehr viel reineren künstlichen Produkten.

Man vergleiche z. B. die grobschuppigen, großblättrigen, „kristallinen“ Graphite von Ceylon oder Passau mit ihrem lebhaften, fettartigen Metallglanz und der bleigrauen Färbung mit gewissen böhmischen Vorkommnissen, die dem geologischen Vorkommen nach unzweifelhaft dem gleichen Typus wie der Passauer Graphit angehören⁵, aber sehr viel dichter sind, oft nur noch im Strich Metallglanz zeigen, auf dem Bruch aber glanzlos und schwarz erscheinen und in ihren ganz dichten Varietäten bei schon fast rußähnlichem Aussehen nur einen matten, schwarzen Strich

¹ Sitzungsber. Bayr. Akad. 1914, 325.

² Vgl. bei DEBYE u. SCHERRER, l. c.

³ l. c.

⁴ Chem. Kristallographie (Leipzig 1906), I, 13.

⁵ WEINSCHENK, Anh. d. Bayr. Akad. d. W. (II) 19 (1897), 511.

geben. Andererseits sind manche Graphite aus Steiermark außergewöhnlich hart und teilweise geradezu koksähnlich, so daß sie oft nicht ohne weiteres vom Anthracit zu unterscheiden sind, während man im körnigen Kalk (von WUNSIEDEL oder STORGÄRD) als feines Pulver eingesprengte Knöllchen und Körner findet, die nach LUTZ'S Schilderung¹ den Eindruck von durchaus amorpher Substanz machen, in ihrer Größe bis weit unter 1μ herabsinken und selbst bei mehr als 1000facher Vergrößerung gänzlich unregelmäßig begrenzt sind, aber in ihrer Gesamtheit doch Graphit darstellen.

Das beweist, daß der Graphit Ausbildungsformen amorphem Kohlenstoffs annehmen kann, ohne nach den unmittelbaren Merkmalen seinen graphitischen Charakter zu verlieren. Und noch ein weiterer Schritt ist möglich. SAUER² trennte als „Graphitoid“ eine Varietät von Graphit ab, die er zuerst als lockeren, rußartigen Überzug auf Schichtflächen oder in Erzstöcken in der Glimmerschieferformation des Erzgebirges fand, die aber auch sonst angetroffen wird. Er faßte sie als letzte Stufe des graphitischen Kohlenstoffs auf, die bereits Eigenschaften des amorphen an sich trägt und setzte sie zum Schungit in Beziehung, jener splittigen, spröden, metallglänzenden Masse, die ihrerseits von v. INOSTRANZEFF³ als „äußerstes Glied in der Reihe der amorphen Kohlenstoffe“ bezeichnet wurde, aber nach WEINSCHENK⁴ gewissen Graphiten ähnlicher ist als eigentlicher Kohle.

Zwar wollte schon WEINSCHENK⁵ den Graphitoid nicht als besondere Varietät gelten lassen, da er sich zu Graphitsäure oxydieren läßt, und TRENER⁶ bezeichnete ihn als einen Namen ohne Sache, da es unentschieden sei, ob jene kohligten Substanzen von verschiedenen Fundstätten untereinander identisch und ob sie Graphit, amorpher Kohlenstoff oder ein Gemisch von beiden sind. Aber gerade ihre Existenz beweist, daß die Eigenschaften des Graphits sich zu denen des amorphen Kohlenstoffs abstufen können, und wenn man eine Substanz, die den Grenzfall zur Erscheinung bringt, besonders benennen will, gewinnt der Ausdruck „Graphitoid“ doch einen konkreten Sinn.

Der Abstufung in der äußeren Erscheinung folgt das physikalische und chemische Verhalten, da die Werte einzelner Eigenschaften beim Graphit sich lückenlos an diejenigen amorphen Kohlenstoffs anschließen und beide teilweise sogar einander übergreifen, indem sich oft typische graphitische Eigenschaften mit ebensolchen amorpher Kohle vereinigt finden, so daß man ein und dasselbe Objekt als Graphit oder Kohle zu bezeichnen hat, je nach dem Kriterium, das man benutzt. Dies gilt für die Dichte, den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, die Leitfähigkeit selbst und auch für die Graphitsäurebildung, die hiernach höchstens als ein Charakteristikum „nach Definition“, nicht nach dem Wesen anzusehen ist.

Was sich bei den natürlichen Graphiten zeigt, trifft man bei den künstlichen wieder. Es sei hier nur auf den Retortengraphit hingewiesen, der nach dem Aussehen und einzelnen physikalischen Eigenschaften völlig graphitisch erscheint, aber den amorphen Kohlen zugezählt wird, weil man mit ihm keine Graphitsäure erhält. Andererseits steht Azetylenruß,

¹ Ber. 25 (1892), 1378.

² Zeitschr. f. Krist. 12, 527.

³ N. Jahrb. d. Min. 1880, I, 97.

⁴ Grundzüge der Gesteinskunde (Freiburg i. B.), II (1907).

⁵ Zeitschr. f. Krist. 23 (1897), 291.

⁶ Zeitschr. f. Krist. 46 (1909), 124.

der äußerlich die Beschaffenheit amorphen Kohlenstoffs in hoher Vollkommenheit zeigt, in manchen Eigenschaften dem Graphit nahe. Auch sonst wurden durch chemische Reaktionen kohlige Substanzen erhalten, die ich am ehesten als Graphitoide im oben gedachten Sinne bezeichnen möchte, weil sie, ohne irgendeine der üblichen graphitischen Eigenschaften unmittelbar erkennen zu lassen, doch Graphitsäure geben. Der nach dem ACHESON-Verfahren erzeugte Graphit kann alle Formen zwischen Ceylongraphit und amorphen Kohlen annehmen.¹ Aus geschmolzenem Eisen kann sich der Kohlenstoff in glänzenden Blättern und als dunkle, staubförmige Substanz, als Garschaumgraphit oder Temperkohle, abscheiden, weist aber mancherlei Übergangsgrade zwischen beiden auf und reagiert in beiden Formen, wie CHARPY² betont hat, als eine einzige Phase im Eisenkohlenstoffsystem.

Zusammengefaßt also lehrt die Betrachtung gegebener Objekte, daß Graphit erstens sicher keine scharf definierte Substanz ist, deren chemischer Natur die charakteristischen graphitischen Eigenschaften zugeordnet sind: — dagegen sprechen die notorischen Verschiedenheiten sowohl der künstlichen wie der natürlichen Graphite; daß er aber zweitens auch nicht der Sammelbegriff für eine begrenzte Anzahl einander mehr oder minder nahestehender, jedoch genau zu trennender Spezies ist, wie es häufige Unterscheidungsversuche zu beweisen scheinen: — dagegen spricht die fast kontinuierliche Abstufung zwischen Graphit und amorpher Kohle und die Tatsache, daß die Zugehörigkeit zur einen oder andern Modifikation auf der Wahl der Unterscheidungsmerkmale beruht.

Was wir Graphit nennen, stellt vielmehr eine spezifische Erscheinungsform innerhalb alles dessen dar, was man als „schwarzen Kohlenstoff“ zusammenfassen und als einzige allotrope Modifikation dem farblosen Kohlenstoff Diamant gegenüberstellen muß.

Das Wesen der graphitischen Form aber liegt, wie hier vorläufig ausgesprochen und im folgenden ausführlicher begründet werden soll, darin, daß der schwarze Kohlenstoff in einen ganz bestimmten Verteilungszustand gebracht ist, in dem einerseits seine eigentlichen Eigenschaften ziemlich vollkommen zur Geltung kommen können, und aus dessen Eigenart andererseits das typisch graphitische Verhalten fließt.

Eine solche Auffassung vermag, wie sich zeigen wird, die besprochenen Eigentümlichkeiten sämtlich zu erklären.

Auf die nächstliegenden Einwände, die gegen diese Vereinfachung in der Betrachtung der Kohlenstoffformen aus den Verbrennungswärmen den Dichten usw. zu folgen scheinen, wird unten einzugehen sein.

Im folgenden sei zunächst aufgeführt, was bei Berücksichtigung der Bildungsvorgänge die durch Beobachtungen an natürlichem und künstlichem Material nahegelegten Folgerungen bestätigt und zu bestimmteren Vorstellungen überleitet.

II. Bildungsweisen von Graphit.

Um auf dem Wege der Analyse einzelner graphitliefernder Vorgänge zum Verständnis der graphitischen Form zu gelangen, ist von der Erfahrung auszugehen, daß die Eigenschaften des schwarzen Kohlenstoffs von den Bedingungen, unter denen er sich bildet, abhängen.

¹ FITZGERALD, *J. Soc. Chem. Ind.* 20, 244; *C. B.* 1901, II, 241.

² *C. B.* 1908, I, 493.

Der Umstand, daß die bekanntesten Prozesse, durch die Graphit entsteht, sich bei hoher Temperatur abspielen, hat dazu geführt, Wärmezufuhr überhaupt als Voraussetzung der Graphitbildung zu betrachten, und in der Tat müßte ihre Anwendung als normales Mittel hierfür erscheinen, solange der Graphit als die erst bei hohen Temperaturen beständige Modifikation des Kohlenstoffs galt. Nach dem jetzt festgestellten energetischen Verhältnis der Formen kann der Temperatur aber nur noch eine reaktionsbeschleunigende Wirkung zugesprochen werden, und wirklich bestimmen durchaus andere Faktoren, ob Kohlenstoff bei seinem Auftreten zu Graphit oder amorpher Kohle wird.

1. Zersetzung von Azetylen.

Einen wichtigen Fingerzeig, welcher Art diese sind, gibt ein Versuch von ERDMANN und KOETHNER¹, den ich zuerst anführe, weil bei ihm ein Moment besonders zutage tritt, das sich auch sonst als bestimmend für die Form einer Kohlenstoffabscheidung erweist.

Azetylen zersetzt sich beim Überleiten über Kupferpulver bereits bei 400 bis 500° nach der Gleichung $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$, während sonst der Zerfall erst gegen 800° vor sich geht. Die Umsetzung vollzieht sich im ersten Falle nur in unmittelbarer Berührung mit dem Kupfer und sehr langsam, der Kohlenstoff aber tritt in Gestalt von glänzendem Graphit auf, während die unmittelbare Zersetzung zu einem äußerst lockeren, tief schwarzen Ruß führt. Die Änderung des Reaktionsortes hat also die Veränderung des Produktes zur Folge: erfolgt nämlich die Kohlenstoffabscheidung im freien Gasraum, so erhält man amorphes Kohlenstoff; spielt sie sich an der Grenzfläche ab, so entsteht trotz der niedrigeren Temperatur ein graphitisches Produkt.

Nicht die Temperatur, sondern die Art, in der sich die Reaktion vollzieht, ist somit maßgebend für die Graphitbildung.

2. Spaltung von Kohlenoxyd.

Eine zweite Reaktion ergänzt und bestätigt diese Feststellung.

Unter der beschleunigenden Wirkung von Eisen und einigen anderen Metallen erleidet Kohlenoxydgas bereits bei etwa 400° eine Spaltung in Kohlenstoff und Kohlendioxyd, die zu einem definierten Gleichgewicht nach der Gleichung $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ führt.

Nach SCHENK und HELLER² entspricht der Gleichgewichtsdruck, der sich über dem hierbei abgeschiedenen Kohlenstoff einstellt, demjenigen, den man erhält, wenn man unter den gleichen Bedingungen Graphit auf Kohlendioxyd wirken läßt, während eine amorphe Kohle, wie Zuckerkohle, beträchtlich höhere Drucke gibt. Man muß daher schließen, daß sich bei der Kohlenoxydspaltung graphitischer Kohlenstoff bildet. In Einklang hiermit steht eine sehr viel ältere Angabe von GRUNER³, nach der aus CO in Berührung mit Eisen bei 300° Graphit entsteht, und in der Tat gelingt es leicht, durch Überleiten von Kohlenoxyd über Eisenoxyd bei 400 bis 500° beliebige Mengen Kohlenstoff zu erhalten, der äußerlich zwar einen wenig graphitischen Eindruck macht, aber einen metallglänzenden Strich und bei der Oxydation in der Hauptsache Graphitsäure gibt. Ebenso erhielten wir auf Eisenpulver aus Schwefelkohlenstoff

¹ *Z. anorg. Chem.* 18 (1898), 48.

² *Ber.* 38 (1905), 2132, 2139.

³ *C. r.* 73 (1871), 28.

und Wasserstoff bei 400° unzweifelhaften Graphit, während weder Schwefelkohlenstoff für sich allein noch in Gemenge mit Wasserstoff bei der angewendeten Temperatur Kohlenstoff ausscheidet. Auch hier erfolgt also die Graphitbildung durch ausgesprochene Grenzflächenreaktionen bei verhältnismäßig tiefer Temperatur, und die Bedeutung des Reaktionsortes für die Art der Kohlenstoffabscheidung spricht sich noch weiter darin aus, daß in beiden Fällen die Natur des Kontaktmaterials auch die sonstige Beschaffenheit des Produktes beeinflußt: die Zerteilungsart des Eisenpulvers ist, nachdem das Eisen mit Salzsäure ausgezogen wurde, im Aussehen der erhaltenen graphitischen Kohle wieder zu erkennen, indem z. B. ein mit Ferrum reductum gewonnenes Produkt mehr rußartig aussieht, leichter oxydabel ist und im Verhältnis weniger feste Graphitsäure gibt, als ein mit größerem Eisenpulver erhaltenes. Über diese und einige verwandte Reaktionen werde ich experimentelle Einzelheiten in einer besonderen Mitteilung geben; ich weise hier schon auf sie hin, weil das Verständnis gerade für sie es ermöglicht, das Wesentliche in der Bildungsweise des Graphits auch bei solchen Vorgängen zu erkennen, bei denen der Temperatur der entscheidende Einfluß auf das Ergebnis zuzufallen scheint.

3. Abscheidung an erhitzten Flächen.

Recht lehrreich ist in dieser Beziehung ein Versuch, den ich in Anlehnung an ältere Angaben LUZIS¹ ausgeführt habe.

Läßt man gegen einen Porzellantiegel, der in einem zylindrischen Glühofen durch eine von oben in sein Inneres gerichtete Gebläseflamme stark erhitzt wird, von unten eine starke Leuchtgasflamme bei beschränkter Luftzufuhr brennen, so wird bei verhältnismäßig geringen Änderungen der Versuchsbedingungen Kohlenstoff in charakteristisch verschiedenen Formen erhalten. Auf unglasiertem Porzellan setzt sich ein unverkennbar graphitischer Kohlenstoff ab, der auf Papier einen metallglänzenden Strich gibt, abgeschabt werden kann und nach der Behandlung mit Chlorat-Salpetersäure unter dem Mikroskop deutliche Graphitsäureschuppen erkennen läßt. Auf glasiertem Porzellan dagegen schlägt sich eine zusammenhängende Haut nieder; sie zeigt silberhellen Glanz und hervorragendes Spiegelungsvermögen, haftet fest auf ihrer Unterlage, färbt Papier nicht, blättert aber beim Befeuchten mit Salpetersäure in dünnen, sich zusammenrollenden Fetzen ab, die sich in der Oxydationsmischung ohne Rückstand lösen. Die silberglänzende Kohle ist nichts anderes als eine ideale Ausbildungsform der sogenannten Retortenkohle, während wir es im anderen Falle mit typischem Graphit zu tun haben. Alle Bedingungen sind in beiden Fällen gleich, verschieden ist nur die Form der Unterlage: Die rauhe Fläche gibt normalen Graphit, die glatte einen Kohlenstoff, der einzelne Graphiteigenschaften, wie das metallische Aussehen, in hervorragendem Maße besitzt, andere, wie den Strich, vermissen läßt.

Der Bildungsvorgang selbst ist als eine unvollständige „Oberflächenverbrennung“ anzusehen, denn die Abscheidung von Kohlenstoff kann auch im Innern des von der Flamme bespülten Tiegels erhalten werden, wenn man bei Eintritt heller Glut die obere Gebläseflamme abstellt, während sie dann unten oft ausbleibt, d. h. der als Graphit oder Spiegelkohle abge sonderte Kohlenstoff ist nicht etwa nachträglich umgewandelte amorphe

¹ Ber. 25 (1892), 214.

Kohle, sondern entstammt unmittelbar den gasförmigen Verbindungen, deren Oxydation durch die sekundäre Erhitzung der Tiegelwandung beschleunigt und dadurch zum Teil an diese verlegt wird. Der durch „Raumverbrennung“ in der Flamme selbst ausgeschiedene Kohlenstoff setzt sich bei allmählicher Abkühlung des Tiegels als gewöhnlicher, wenn auch gelegentlich dichter Ruß nur auf der der Flamme zugekehrten Fläche ab.

Dem Wesen nach deckt sich der betrachtete Vorgang mit der Zersetzung von Kohlenwasserstoffdampf im rotglühenden Porzellanrohr, bei der schon BERTHELOT¹ beobachtete, daß im Innenraum des Rohres stets mattschwarze, pulverige Kohle entstand, während auf der Wandung dichter, metallglänzender Kohlenstoff haftete, der zwar auch vom Oxydationsgemisch gelöst wurde, aber hierzu eine viel länger dauernde Behandlung erforderte.

Das prinzipiell Wichtige in diesen Beobachtungen sehe ich darin, daß auch hier der Ort, an dem es zur Ausscheidung von Kohlenstoff kommt, dessen Form bestimmt: Die Reaktion im Gasraum — sei es im Innern des Rohres oder in der eigentlichen Flamme — liefert amorphen Kohlenstoff, die an der Wandung graphitische Produkte, und die Beschaffenheit der Kontaktfläche führt noch weitere Unterschiede in der letzteren herbei; die hohe Temperatur der Wandungen ist nur das nebensächliche Mittel, die Reaktion zu lokalisieren.

Von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist hierbei, daß die Bildungsbedingungen der Abscheidung reinen Kohlenstoffs besonders günstig sind, ein Punkt, auf den zurückzukommen ist, wenn erörtert wird, was denn eigentlich den Kohlenstoff hindert, immer seine stabilste Form anzunehmen.

4. Dissoziation von Karbiden.

Eine der wichtigsten Bildungsweisen von Graphit ist diejenige, die der technischen Erzeugung nach dem ACHESON-Verfahren zugrunde liegt. Der Graphit entsteht bekanntlich hierbei nicht durch alleinige Wirkung hoher Temperatur, sondern auf dem Umwege über Siliciumkarbid, bei dessen Darstellung der Vorgang auch zuerst beobachtet und in seiner Natur erkannt wurde.

Das zuerst durch Reaktion von Siliciumdioxid und Kohle nach $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ gebildete, schwach exotherme Karbid spaltet sich bei höherer Temperatur nach $\text{SiC} \rightarrow \text{C} + \text{Si}$; Silicium entweicht als Gas, der praktisch nicht flüchtige Kohlenstoff bleibt in graphitischer Form als Skelett zurück, das die hexagonalen Blättchen des kristallisierten Siliciumkarbids erkennen läßt, während das verdampfende Silicium seinerseits wieder mit Kohlenstoff reagieren und Carborundum bilden kann, so daß der Prozeß in eine Katalyse übergeht.²

An die Stelle des Siliciumkarbids können andere Karbide treten; die Mitwirkung eines solchen ist aber nötig, denn reine Kohle wird im Achesonofen nicht in Graphit verwandelt; nur weil die meisten Kohlenarten mineralische Fremdstoffe enthalten, die für die intermediäre Karbidbildung hinreichen, gehen sie direkt in solche über.³

Sie behalten dabei bemerkenswerterweise ihre ursprüngliche äußere Form, denn die Karbide nehmen den Platz des Kohlenstoffs ein, aus dem sie entstehen, und lassen diesen dort auch in Graphit verwandelt zurück,

¹ l. c.

² MÜLLHÄUSER, *Z. anorg. Chem.* 5 (1894), 105.

³ BORCHERS, *Z. Electroch.* 3 (1897), 393.

wenn sie zerlegt werden. Die Umbildung zu Graphit erfolgt also „in situ“, mit anderen Worten: Der als Graphit auftretende Kohlenstoff findet sich am gleichen Orte wieder, an dem er sich als Kohle befand oder auf den er hernach im gebundenen Zustand verteilt war, wenn ein fertiges Karbid das Ausgangsmaterial bildete.

Um sich den Mechanismus der Bildung des neuen festen Körpers klar zu machen, wird man davon ausgehen können, daß der Kohlenstoff im Momente des Austritts aus der Verbindung in einem Zustande auftreten muß, den ich bei einer früheren Gelegenheit als „pseudogasförmig“ bezeichnet habe, um auszudrücken, daß ein Stoff vorübergehend die molekulare Zerteilung der Gasform ohne die zugehörige Temperatur hat. Infolgedessen muß sofort die Verdichtung beginnen, und zwar unter Beschränkung auf den Raum, der durch die Form der festen Verbindung vorgezeichnet ist.

Im allgemeinen wird sich die Zersetzung des Karbids und die Verdichtung des freiwerdenden Kohlenstoffs Schicht um Schicht durch den Kristall fortsetzen. Dadurch aber bilden sich Abscheidungsbedingungen heraus, die denen einer Grenzflächenreaktion nahe verwandt sind; in den beiden gemeinsamen Umständen, der örtlichen Gebundenheit des Vorgangs und der nach der chemischen Reaktion wahrscheinlichen Entstehung reinen Kohlenstoffs wird daher auch der Grund dafür gesucht werden müssen, daß ähnlich beschaffene Produkte entstehen.

Der Unterschied, der für die beiden Arten lokalisierter Reaktionen darin liegt, daß bei der einen der Reaktionsort die zweidimensionale Ausgestaltung der Grenzfläche, bei der andern die räumliche nach dem Volumen der festen Verbindung besitzt, kommt mehr für die Beschaffenheit des Endproduktes als für den Mechanismus der Bildung in Betracht, da auch dann, wenn nicht, wie oben angenommen wurde, und es meist der Fall sein wird, die Reaktion schichtweise, sondern gleichzeitig durch die ganze Masse geht, die Entstehung des Kohlenstoffs auf einen sehr viel kleineren Raum zusammengedrängt ist, als wenn sich dieselbe Menge im Gasraum abscheiden müßte.

5. Ausscheidung aus Legierungen.

Der Entstehungsweise des Graphits durch Spaltung von Siliciumkarbid schließt sich ihrer ganzen Natur nach die Graphitausscheidung aus dem kohlenstoffhaltigen Eisen an, so verschieden sie davon auf den ersten Blick zu sein scheint, wenn man sie als Kristallisation aus Lösung betrachtet.

Der auch in seinen Einzelheiten durch zahlreiche metallographische Untersuchungen¹ gutbekannte Vorgang liefert ein wichtiges Material für die Beurteilung der morphologischen Bedingungen der Graphitbildung.

Bekanntlich tritt bei sehr langsamem Erkalten eines kohlenstoffreichen Eisens (über 4.2%) Graphit auf, während es bei rascher Abschreckung überhaupt nicht zur Abscheidung von Kohlenstoff, sondern nur von Karbid (Zementit) kommt. Findet im ersteren Falle die Ausscheidung statt, solange die Masse noch flüssig ist, so steigt der Graphit zum größten Teil als Garschaum an die Oberfläche der Schmelze und bildet meist grobblättrige Lamellen, die immer gemeint sind, wenn von „gutkristallisiertem“ Hochofengraphit gesprochen wird; tritt sie erst nach der Erstarrung im Innern der festen Masse ein, so nimmt der Graphit feinere

¹ Vgl. GOERENS, Metallographie, 2. Aufl. (Halle) 1915.

Formen an, die sich namentlich im Gefügebild deutlich von jenen unterscheiden.

Über den Weg der Graphitbildung läßt sich folgendes aussagen:

Im geschmolzenen Eisen ist der gesamte Kohlenstoff nach allgemeiner Annahme als Fe_3C vorhanden. Der chemische Vorgang, der den Graphit liefert, ist daher der Zerfall des Karbids, das in der Schmelze sich nach $\text{Fe}_3\text{C} \rightleftharpoons 3\text{Fe} + \text{C}$ im Gleichgewicht mit seinen Bestandteilen befindet, im freien Zustand aber unbeständig ist und daher zerfällt, solange die Temperatur hoch genug bleibt, um eine hinreichende Reaktionsgeschwindigkeit auch im starren System zu ermöglichen. Nun sind von der Tatsache aus, daß der eutektische Erstarrungspunkt bei Graphitabscheidung mit dem des Karbidsystems zusammenfällt, verschiedene Autoren, so WUEST und besonders GOERENS¹ zu der Auffassung gelangt, daß der elementare Kohlenstoff nie direkt aus der Lösung abgeschieden wird, sondern daß sich unter allen Umständen zuerst Zementitkristalle ausscheiden müssen, ehe die Reaktion Karbid \rightarrow Graphit + Schmelze eintreten kann.

Der ganze Bildungsprozeß kommt daher auf die Spaltung eines festen Karbids hinaus: Solange sich der zuerst ausgeschiedene Zementit in der noch flüssigen Masse befindet, wenn er zerfällt, steigt der gebildte Graphit als Garschaum durch sein geringes spezifisches Gewicht an die Oberfläche, die Form aber der dort sich ansammelnden Graphitschuppen entspricht derjenigen der Zementitlamellen selbst, die in der Flüssigkeit entstanden sind. Erfolgt die Zersetzung von Zementit nachdem die ganze Masse erstarrt und er selbst in das Eutektikum mit Mischkristallen (Ledeburit) eingetreten ist, so erscheint in diesem der Graphit selbst in einer Arteutektischer Verteilung, also in einem sehr feinkörnigen Gefüge, während in übereutektischen Legierungen mit mehr als 4.27% C außerdem noch primärer Garschaumgraphit, der aus großen Zementitkristallen hervorgegangen ist, im Graphiteutektikum auftritt.

Gefügebilder von Eisenkohlenstofflegierungen² lassen deutlich erkennen, daß der Graphit an die Stelle des zuerst ausgeschiedenen Karbids tritt; besonders überzeugend ist auch in einer von zahlreichen Photogrammen begleiteten Untersuchung von HATFIELD³ dargetan, daß die Struktur des Kohlenstoffs und der Raum, den er einnimmt, von der Art und Struktur des Gefügebestandteiles, dem er entstammt, bestimmt wird.

Auch in diesem Falle führt also eine örtlich gebundene Reaktion, die durch ihre Einfachheit zur Lieferung von reinem Kohlenstoff prädestiniert ist, zur Graphitbildung, und damit wird die „Kristallisation“ des Kohlenstoffs aus der Eisenlösung zum vollständigen Analogon der Siliciumkarbidzersetzung. Nicht um eine Kristallisation von Kohlenstoff handelt es sich bei beiden Vorgängen, sondern um die pseudomorphe Ausfüllung des ursprünglich von einer Verbindung eingenommenen Raumes durch eines ihrer Spaltungstücke.

In anderer Weise verläuft die Abscheidung von Kohlenstoff, wenn rasch erstarrtes oder kohlenstoffärmeres Eisen längere Zeit auf 900 bis 1000° gehalten wird. Es sondert sich dann nicht lamellarer Graphit ab, sondern der Kohlenstoff erscheint in Gestalt einzelner rundlicher Staubkörner als „Temperkohle“, die für amorph gilt und im Schliffbild rundliche

¹ *Metall.* 3 (1906), 175.

² Vgl. z. B. GOERENS, *Metallographie*, sowie die schönen Aufnahmen bei HANEMANN, Einführung in die Metallogr. (Berlin) 1915.

³ *Proc. Roy. Soc. A* 85 (1911), 1.

Nester oder Knoten, von Ferrit umgeben, zeigt. Auch die Temperkohle geht aus den Zementitplättchen des Ledeburiteutektikums hervor und nimmt deren Platz ein, wie die Versuche von WUESTR¹ höchst anschaulich zeigen. Aber während beim langsamen Hindurchführen durch das Erstarrungsgebiet Graphit entsprechend dem beim allmählichen Erkalten von außen her erfolgenden Zerfall der Zementitkristalle Schicht um Schicht die Gefügebestandteile aufzehrt, vollzieht sich die Kohlenstoffbildung hier bei der konstanten Temperatur gleichmäßig in der ganzen Masse, und man hat den deutlichen Eindruck, daß es sich um einen Verdichtungsvorgang handelt, bei dem zunächst in molekularer Zerteilung aus der Verbindung ausgetretener Kohlenstoff sich zu dichteren Flocken zusammenlagert, und ein verhältnismäßig großer Raum von seinem geringen Kohlenstoffgehalt entleert wird. Ein chemischer Unterschied zwischen Graphit und Temperkohle besteht jedenfalls nicht; beide sind nur verschiedene Ausbildungsformen derselben Kohlenstoffart, die ihre spezifische Beschaffenheit der Verschiedenheit der Bildungsbedingungen verdanken.

Daß aus kohlenstoffreicheren Eisenlösungen Graphit unmittelbar kristallisiert, ist nicht ausgeschlossen, denn die Schlibfbilder² geben keinen Anhalt, daß auch hier Zementit der primäre Bestandteil ist, der sich erst unter Graphitbildung zersetzt, und es sprechen Anzeichen dafür, daß sich Graphit und Zementit nebeneinander ausscheiden. Da der letztere in dünnen Plättchen kristallisiert, hat er offenbar im Vergleich zu Graphit die größere Kristallisationsgeschwindigkeit, so daß der Kohlenstoff sich an den Grenzflächen und in den Zwischenräumen flächenhafter Kristalle ausscheiden muß, wodurch auch hier eine Lokalisierung durch das Gefüge der erstarrenden Masse herbeigeführt wird.

Ob die Graphitabscheidung aus andern kohlenstoffhaltigen Metallen in derselben Weise wie beim Eisen auf dem Umwege über ein dissoziierendes festes Karbid oder unmittelbar aus der Lösung erfolgt, muß dahingestellt bleiben. Schon nach Beobachtungen von MOISSAN muß aber angenommen werden, daß die Erstarrungsstruktur des Muttermetalls die Ausbildungsform des Graphits bestimmt. Die Graphite aus verschiedenen Metallen, von denen MOISSAN Zeichnungen gibt, erscheinen mehrfach als die übrig gebliebenen Umhüllungen herausgelöster Metallkristalle. Aus schwer schmelzbarem und daher rasch und klein kristallinisch erstarrenden Metallen, wie Vanadin und Platin, wird der Graphit meist in feinteiligen Formen erhalten.

6. Verdampfung von Kohle.

Nach anderer Richtung schließt sich an die Bildung von Graphit aus oder über Siliciumkarbid die Überführung amorpher Kohlenstoffarten in Graphit durch bloße Temperaturerhöhung an.

Derselbe Effekt, der dort auf dem Wege über den Pseudogaszustand erzielt wird, läßt sich theoretisch natürlich erreichen, wenn eine molekulare Zerteilung des Kohlenstoffs durch wirkliche Verdampfung herbeigeführt und die Verdichtung in derselben Weise lokalisiert und zeitlich geregelt wird.

Tatsächlich hat MOISSAN³ gezeigt, daß im Lichtbogenofen — d. h. bei beträchtlich höherer Temperatur, als sie im Achesonwiderstandsofen herrscht, — Zucker- und Holzkohle in Graphit verwandelt wird, ohne daß die katalytische Wirkung karbidbildender Substanzen zu Hilfe zu kommen

¹ *Metallurgie* 3 (1906), 1.

² Vgl. HANEMANN, Figg. 38—42.

³ MOISSAN, Elektr. Ofen; deutsch v. ZETTEL.

braucht, aber diese Umwandlung ist sicher keine unmittelbare von einer festen Substanz zur andern, sondern führt über den Gaszustand.

Es scheint mir das aus gewissen Beobachtungen am Gleichstromlichtbogen hervorzugehen. Der Kohlebogen brennt bekanntlich in der Art, daß Kohlenstoff vom positiven Pol zum negativen übergeführt wird. Die Temperatur des ersteren, die sich bei steigender Stromstärke nicht ändert und daher wahrscheinlich den Verdampfungspunkt der Kohle darstellt, wurde zuerst von VIOLLE¹ zu etwa 3500°, diejenige des negativen zu nur etwa 2700° bestimmt. Ebenso fand REICH², daß der positive Krater stets eins bis zu 700° höhere Temperatur besitzt, als der negative, und auch LUMMER³, der neuerdings die „wahre“ Temperatur des positiven Kraters für Atmosphärendruck zu 4200° abs. ermittelte, bestätigte, daß für gewöhnlich der negative Krater sehr viel weniger heiß als der positive ist. Schon BERTHELOT⁴ stellte nun fest, daß gerade die negative Elektrode beträchtliche Mengen Graphit enthielt, während auf der positiven höchstens Spuren vorhanden waren, die obendrein wahrscheinlich dem Kohlenstoff entstammen, der sich während des Brennens des Bogens ablagert. Durch die hohe Temperatur tritt also keine Umwandlung ein, und nur der verdampfte oder durch Elektronenstoß in den Gaszustand gebrachte Kohlenstoff wird zu Graphit. Hierzu gehört derjenige, der sich oft als pilzartige, feinstschuppige Ablagerung hinter der Spitze der Kathode vorfindet. Er ist dahin nicht durch eigentliche Sublimation gelangt, da sonst auch nach rückwärts auf der Anode eine reichlichere Graphitablagerung erwartet werden sollte, sondern vermutlich durch elektrische Konvektion des äußerst feinen Nebels, der sich durch Verdichtung des Kohlenstoffdampfes unter der Wirkung der zahlreich anwesenden Ionen bereits in nächster Nachbarschaft der Anode bildet. Die Beweglichkeit des Dampfes ist offenbar sehr gering, so daß wirklich gasförmiger Kohlenstoff nur in dünner Schicht über dem verdampfenden Material ausgebreitet sein kann.

Bei den von MOISSAN angewandten Bedingungen hat der Kohlenstoff nun zweifellos einen merklichen Dampfdruck, der natürlich um so größer ist, je feiner verteilt das Material ist. Die Kohle verdampft daher und schlägt sich als wenig flüchtiger Graphit nieder, aber der Sublimationsweg von der Verdampfungs- zur Verdichtungsstelle ist infolge der geringen Beweglichkeit des Kohlenstoffdampfes sehr kurz und die Abscheidung auch hier an den Ort gebunden, an dem sich das Ausgangsmaterial befindet, geradeso wie im Falle der intermediären Karbidzersetzung. Infolgedessen bewahrt nach MOISSAN reine Zuckerkohle unter der Wirkung eines sehr starken Stromes das gleiche Aussehen wie vorher, obgleich sie sich bei näherer Untersuchung als richtiger Graphit erweist. Ebenso bietet Holzkohle, auf dieselbe Weise graphitisiert, den gleichen Anblick wie vor der Erhitzung, indem die Holzstruktur noch deutlich erkennbar ist, doch ist dieser Versuch wegen der im Holz stets vorhandenen Aschenbestandteile, die eine Karbidbildung verursachen können, nicht so beweisend.

7. Umwandlung von Kohle durch Gleichgewichtsreaktionen.

Die Umwandlung von Kohle in Graphit bei den Versuchen von MOISSAN wurde zunächst nur auf ihren Mechanismus hin betrachtet, um

¹ J. J. THOMSON, Elektrizitätsdurchgang durch Gase, (deutsch von MARX, Leipzig 1906) S. 436.

² *Phys. Zeitschr.* 7 (1906).

³ Grundlagen, Ziele und Grenzen der Leuchttechnik (München 1908), S. 193 ff.

⁴ l. c.

den formbestimmenden Faktor, der ihr mit andern Vorgängen gemeinsam ist, hervortreten zu lassen. Energetisch angesehen erscheint sie als isothermer Übergang eines instabilen Gebildes von höherem Dampfdruck in ein stabileres von niederem, der sich ebensogut als Kristallisation eines amorphen Körpers oder Umwandlung einer dimorphen Substanz, wie als Verwandlung einer Form von größerer Oberflächenentwicklung in eine solche von geringerer vollziehen kann.

Derartige Prozesse werden erfahrungsgemäß durch Zwischenschaltung von chemischen Umsetzungen befördert, bei denen der umzuwandelnde Stoff in eine homogene, vom Massenwirkungsgesetz beherrschte Gleichgewichtsreaktion hineingezogen wird, die sich im angrenzenden Gas- oder Flüssigkeitsraum abspielt. Ein Vorgang findet in einem solchen Falle trotz konstanter Temperatur und gleichbleibender Konzentration der reagierenden Bestandteile statt, weil die größere Verdampfbarkeit oder Löslichkeit des einen Körpers die immer erneute Übersättigung der homogenen Phase und die Ausscheidung des weniger flüchtigen oder schwerlöslichen anderen zur Folge hat.

Richtet man auch hier sein Augenmerk hauptsächlich auf den Weg des Vorganges, so wird eine Analogie zu den vorher betrachteten Fällen unverkennbar. Die der umzuwandelnden Substanz unmittelbar anliegende Schicht wird infolge der Dissoziation der sich immer neu bildenden Verbindung leicht übersättigt. Da aber gleichzeitig Keime für die Ausscheidung durch die Berührung mit den festen Bestandteilen übergenug vorhanden sind, tritt jene immer sehr rasch ein, d. h. längst vor Erreichung der metastabilen Grenze und ehe durch Diffusion der Konzentrationsausgleich mit den übrigen Teilen der homogenen Phase erfolgen kann; der Bildungsvorgang des neuen festen Körpers bleibt also auf eine sehr dünne Schicht der anliegenden Gas- oder Flüssigkeitsphase beschränkt.

Man hat es also auch bei dieser Bildungsweise des stabileren Körpers mit einem ausgesprochen lokalisierten Vorgang zu tun, mit anderen Worten: Die chemische Auflösung oder Vergasung einer Substanz durch Vermittlung einer umkehrbaren Reaktion, die nach der Natur des betreffenden Stoffes und den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Ausscheidung auf eine dünne Grenzschicht der homogenen Phase beschränkt bleiben muß, ist ein Mittel, die Bildung eines festen Stoffes örtlich zu binden.

Ein solcher Prozeß, der sonst als „Reifung“, „Alterung“, Kornvergrößerung oder Kristallvergrößerung in die Erscheinung tritt, kann auch am Kohlenstoff angreifen, nur daß gemäß dessen allgemeiner Reaktionsträgheit zur Erreichung hinreichender Geschwindigkeit höhere Temperatur notwendig ist.

Schon die katalytische Graphitisierung von Kohle durch karbidbildende Materialien läßt sich unter diesem Gesichtspunkt ansehen; auch bei der „Garschaumbildung“ auf flüssigem Eisen dürfte die umkehrbare Karbidbildung sicher eine Rolle spielen; besonders werden aber einige schon alte Beobachtungen hiernach verständlich.

BERTHELOT glaubte konstatieren zu können, daß der Kohlenstoff, der aus seinen Verbindungen mit Wasserstoff hervorgeht, die Tendenz hat, amorphe Kohle zu geben, während der an Schwefel, Chlor, vielleicht Sauerstoff, gebundene mehr dazu neigt, Graphit zu bilden. In Wirklichkeit tritt der Kohlenstoff bei der Zersetzung gasförmiger Verbindungen um so eher graphitisch auf, je leichter und schneller die Reaktion umkehrbar ist, d. h. es kommt sowohl auf die Lage, wie die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtes der Reaktion in der Grenzschicht an.

Das Gleichgewicht der Methanspaltung $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$ liegt nach PRING und FAIRLIE¹ für 1200°, 1 Atm. und amorphe Kohle bei 0.36%, CH_4 und stellt sich, wenn man von der rechten Seite der Gleichung ausgeht, auch bei 30—50 Atm. erst nach 2 Stunden ein, wobei das zunächst metastabile Gleichgewicht allmählich auf den Wert 0.24% für Graphit übergeht. Da bei 1500° die entsprechenden Grenzwerte 0.18 bzw. 0.07% sind, und unter gleichen Bedingungen schon nach $\frac{1}{4}$ Stunde erreicht werden, würde bei Rotglut, auf die sich die Beobachtungen BERTHELOTS beziehen, die Umkehrung der Spaltung größer, aber die Einstellungsgeschwindigkeit noch wesentlich geringer sein, so daß bei der Methanzerersetzung unmittelbar nur amorphe Kohle erhalten wird.

Die Reaktion $\text{CS}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{S}^2$ dagegen ist leicht umkehrbar. Bei gewöhnlicher Temperatur liegt das Dissoziationsgleichgewicht auf der Seite der Zerfallprodukte, verschiebt sich aber bei höherer Temperatur zugunsten des Schwefelkohlenstoffs und stellt sich, wie aus den Erfahrungen bei der Darstellung des letzteren folgt, rasch ein; es ist daher einleuchtend, daß man den Kohlenstoff stark graphitisch in dünnen, zusammenhängenden Blättchen erhält.

Dissoziationsverhältnisse und Reaktionsgeschwindigkeit lassen bei den Kohlenstoffverbindungen vielfach die oben besprochenen Wirkungen der Grenzschichtreaktionen erst bei hohen Temperaturen zur Geltung kommen und das ist zum Teil der Grund für die Erfahrung, daß oberhalb 900—1000° viele Kohlenstoffverbindungen sich direkt unter Graphitabscheidung zersetzen, während sie darunter amorphe Kohle liefern.

Handelt es sich um stark endotherme Verbindung, so wird erst bei sehr hoher Temperatur die nötige Umkehrbarkeit erreicht werden; infolgedessen erhielten P. und L. SCHÜTZENBERGER³ bei der Zersetzung von Cyangas (in Gegenwart von Kryolith) nur bei Weißglut Graphit, während bei Rotglut amorphe Kohle entstand.

Auch Versuche, die R. VETTER⁴ zur Umwandlung von amorpher Kohle und über die Graphitbildung aus Karbiden ausgeführt hat, werden hierdurch größtenteils verständlich.

8. Verhinderung der Graphitbildung.

Neben der Beförderung von Reifungsreaktionen gibt es noch einen weiten Weg, auf dem vermutlich hohe Temperatur die Abscheidung von graphitischem Kohlenstoff bei der Zersetzung von Verbindungen begünstigt.

Man erkennt ihn, wenn man die Frage nach den Bildungsbedingungen des Graphits gewissermaßen umkehrt, und untersucht, was in den einzelnen Fällen den Kohlenstoff verhindert, als Graphit, der doch seine stabilste Form darstellt, aufzutreten.

Wofür man nicht überhaupt einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen dem molekularen Zustand der Verbindung und dem der speziellen Abscheidungsform, wie ihn BERTHELOT vermutete, aufstellt, und damit die Angelegenheit auf rein chemisches Gebiet schiebt, wo sie gegenwärtig nur der Spekulation zugänglich ist, könnte man sich einfach auf die Stufenregel berufen und sagen, daß der schwarze Kohlenstoff beim Austritt aus Verbindungen zunächst die amorphe Form als die energetisch nächstliegende annimmt.

Verfolgt man jedoch die Reaktionen, die ausgesprochen amorphe

¹ Journ. Chem. Soc. 101 (1912), 21.

² Vgl. WEIGERT (in ABEGGS Handb.) III, 2 S. 215.

³ C. r. 111 (1891), 774; Ber. 24, Ref. 2.

⁴ Beiträge zu den Kohlenstoffmodifikationen usw. Diss. Charlottenburg 1916.

Kohle liefern, näher, so fällt ein Unterschied in den Abscheidungsbedingungen gegenüber denen, die als charakteristisch für die Graphitbildung erkannt wurden, in die Augen.

Typisch für jene sind einerseits die Verkohlungsprozesse hochmolekularer Substanzen, wie die Zersetzung von Zellulose, Zucker usw., andererseits die Rußbildung bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, — zwei Typen von Reaktionen, zu denen andere nach dem, worauf es ankommt, sich leicht in Beziehung bringen lassen. Die Vorgänge der ersteren Art sind weniger gut zu übersehen und bieten von Fall zu Fall mehr Komplikationen, als daß sie mit den letzteren überall in Parallele gesetzt werden könnten; ein beiden gemeinsames Merkmal ist aber, daß die Bildung des Kohlenstoffs gleichzeitig an vielen weit voneinander getrennten Stellen, vor allem aber seine Verdichtung inmitten eines materiellen Mediums erfolgt. Das hat zunächst allgemein eine disperse Beschaffenheit der Abscheidung zur Folge: der Kohlenstoff tritt in Form von Teilchen auf, deren Größe sich bis zu den molekularen Dimensionen abtufen kann, die aber von vornherein in ihrem Reaktionsraum eine mehr oder minder große Freiheit zu räumlich-körperlicher Entwicklung haben, während die umgebende Materie als Dispersionsmittel wirkt.

Die Teilchenvergrößerung selbst kann auf zwei Wegen vor sich gehen:

Erstens werden nämlich kleinere Teilchen, die entfernt voneinander entstanden sind, sich mit anderen gleichartigen zusammenlagern oder flockenartig auseinanderhängen, in derselben Weise, wie es oben für die Bildung der Temperkohle beschrieben wurde, so daß lockere, nicht voll ausgefüllte Strukturelemente der schließlichen Abscheidungsform zustande kommen, und zweitens können Teilchen von gewisser Größe Kohlenstoff vom Momente seines Austritts aus dem gebundenen Zustand an adsorbieren und so durch Anlagerung von Adsorptionsschichten wachsen, wodurch mehr massive, dichte Partikel entstehen.

Die Adsorption seitens der Kohlenstoffteilchen erstreckt sich weiter aber natürlich auch auf alle anderen anwesenden Bestandteile, — die ursprüngliche Verbindung, die Produkte ihrer partiellen Zersetzung und sonst an der Reaktion beteiligte oder nur beigemengte Substanzen. Adsorbierte Fremdstoffe beeinflussen nun, auch wenn sie nachträglich aus dem Produkt verschwinden, nach allen Erfahrungen die Struktur wachsender Teilchen sehr stark, und zwar meist im Sinne einer Zerfaserung oder sonstigen Zerteilung. Infolgedessen werden auch dann, wenn schon reiner Kohlenstoff adsorbiert wird, die Teilchen besondere Wachstumsformen erhalten, und wenn vollends erst nach und nach die von den adsorbierenden Kernen aufgenommenen Substanzen an und in den Partikeln sich unter Kohlenstoffabscheidung und Abgabe von Zersetzungsprodukten spalten, muß das eine erneute Auflockerung dieser selbst nach sich ziehen. Wird daher auch endlich reiner Kohlenstoff erhalten, so müssen doch die verschiedenen Vorgänge eine stark differenzierte und ganz andersartige Beschaffenheit der schließlich vorliegenden Kohle verursachen, als wenn die Abscheidung unter den für die Graphitbildung charakteristischen Umständen eintritt.

Je reiner der Kohlenstoff von vornherein auftritt, je mehr die Dispersionswirkung des Reaktionsmediums eingeschränkt und jene Adsorptionsvorgänge mit ihren Folgeerscheinungen unterdrückt werden, destoweniger wird der Kohlenstoff die bis in die kleinsten Teilchen räumlich disperse und lockere Ausbildungsform annehmen können, die ihm jene Bildungsbedingungen verschaffen.

In dieser Richtung wirkt vor allem hohe Temperatur, indem sie einmal durch Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit einen raschen Verbrauch

der als Dispersionsmittel wirkenden Substanz veranlaßt, und damit eine dichtere Lagerung der Teilchen herbeiführt, und sodann durch Verminderung der Adsorption die aus der Aufnahme von Fremdstoffen durch Kohlenstoffteilchen folgenden Formänderungen aufhebt. Hiermit aber hängt es zusammen, daß der Kohlenstoff bei der Verkohlung von Verbindungen um so graphitischer erhalten wird, bei je höherer Temperatur diese durchgeführt wurde.

Die Überlegungen begegnen sich hier mit Gedanken, die HANS MEYER¹ über die Natur des amorphen Kohlenstoffs ausgesprochen hat und die darin gipfeln, daß man von einem solchen als einer Form des Kohlenstoffs nicht reden kann, sondern daß die verschiedenen Modifikationen, die man so bezeichnet, aus Partikeln von verschiedener Anordnung und Größe bestehen, die durch gegenseitige Adsorption heranwachsen und je nach der Vorgeschichte verschiedene Struktur besitzen.

Zur Begründung meiner Auffassung ziehe ich vorläufig Erscheinungen auf einem anderen Gebiete heran; spezielle Beweise werde ich demnächst beibringen. Die Ausflockung kolloiden Goldes² erfolgt so, daß Amikronen zu Submikronen zusammentreten, die sich hauptsächlich auf Kosten weiterer Amikronen zu größeren, lockeren Teilchen entwickeln. Dieser Koagulation ist die gewöhnliche Rußbildung vollkommen vergleichbar, und man hat sich daher auch deren Verlauf in derselben Weise zu denken. Im Gegensatz dazu wachsen amikroskopische Keime in einem Gold ausscheidenden Reaktionsgemisch langsam zu Submikronen heran, die, wie aus den optischen Verhältnissen hervorgeht, bei gleicher Größe nicht flockenartig locker, sondern dicht und massiv sind. Das Analogon auch hierzu tritt bei der Rußbildung auf, dann nämlich, wenn die Ausscheidung gebundenen Kohlenstoffs vorwiegend an bereits vorhandenen Kohleteilchen erfolgt, diese also unter Umständen eine reaktionsbeschleunigende Wirkung ausüben, und dieser Fall ist sehr wahrscheinlich bei der Zersetzung des Azetylens verwirklicht, dessen bei gewöhnlicher Temperatur langsamer, bei höherer gelegentlich explosionsartiger Zerfall durch Kontaktsubstanzen stark befördert wird und durch ausgeschiedenen Kohlenstoff eine Autokatalyse erfährt. Adsorptionswirkungen sind; da die Zersetzung sehr rasch erfolgt, und sonst nur der wenig adsorbierbare Wasserstoff zugegen ist, stark unterdrückt. Infolgedessen steht der Azetylenruß, obwohl er äußerlich und im chemischen Verhalten charakteristische Eigenschaften amorphem Kohlenstoffs zeigt, in vieler Hinsicht dem graphitischen nahe³, ohne daß es bei ihm jedoch zu vollständig graphitischer Ausbildung kommt, da die Grenzflächenreaktion auf viele diskrete Punkte im Raum verteilt ist: Seine Bildungsweise steht zwischen der örtlich gebundenen Entstehung des Graphits und der eigentlichen, frei im Raum sich vollziehenden Rußabscheidung, und ihr entspricht dann eben der „graphitoide“ Charakter des Azetylenkohlenstoffs.

Fassen wir alles zusammen, so lassen sich die typischen Reaktionen, die die Bildung von Graphit befördern, in drei Gruppen ordnen, die wir als

1. Grenzflächenreaktionen,
2. Reaktionen in situ,
3. Grenzschichtreaktionen

¹ *Monatsh. f. Chemie* 95 (1913), 163.

² Vgl. ZSIGMONDY, *Kolloidchemie* (Leipzig) 1912, S. 99ff.

³ Vgl. MIXTER, *C. B.* 1905, II, 98; VETTER, l. c.; BAUMGARTEN, Dissert. Bern 1912.

genauer unterscheiden können. Zu der ersten Gruppe sind zu rechnen Reaktionen wie die Zersetzung von Azetylen an Kupfer, Kohlenoxyd an Eisen, Kohlenwasserstoffen an erhitzten Flächen u. a.; zur zweiten die Ausscheidung aus Karbiden, gleichviel, ob sie schichtweise oder in der ganzen Verbindung zugleich erfolgt; zur dritten die auch als „Reifungsreaktionen“ zusammenfaßbaren Umwandlungen durch direkte Verdampfung oder umkehrbare chemische Vorgänge.

Das gemeinsame und für die Graphitbildung wesentliche Moment sehe ich darin, daß die Kohlenstoffabscheidung zwar aus molekularer Zerteilung, aber nicht räumlich frei, sondern lokalisiert, vor allem bei vorwiegend flächenhafter Ausgestaltung des Reaktionsortes stattfindet, und daß sie möglichst wenig durch ein Dispersionsmittel beeinflußt und durch Adsorptionsvorgänge gestört wird. Die günstigsten Umstände für das Auftreten von Graphit bietet daher die an Kontaktflächen bei hinreichend hoher Temperatur erfolgende Zersetzung einfacher, sofort reinen Kohlenstoff liefernder Verbindungen.

Über den Fall des Kohlenstoffs hinausgreifend begründet diese Erfahrung eine Erweiterung des Kreises reaktionsbestimmender Faktoren, auf die namentlich dann Rücksicht zu nehmen ist, wenn es sich um die Bildungsformen fester Produkte handelt, die aber auch in rein chemischer Hinsicht von wesentlichem Einfluß auf einen Reaktionsverlauf sein können. Die hier in Betracht gezogenen Reaktionstypen bilden einen Teil von Vorgängen, die in ihrer Gesamtheit ein Gebiet von Erscheinungen konstituieren, das man als „Topochemie“ bezeichnen kann.¹ Es umfaßt Reaktionen, deren Eigenart nach Verlauf und Ergebnis durch den Reaktionsort bestimmt wird, und zwar handelt es sich dabei nicht lediglich um die Hervorrufung bestimmter Bildungsformen fester Stoffe, sondern auch um die Beeinflussung eigentlich chemischer Vorgänge.

Die entwickelte Anschauung von dem Wesentlichen der Bildungsbedingungen des graphitischen Kohlenstoffs wird weiterhin durch die Auffassung, die sich von der Natur des Graphits selbst ergibt, noch näher beleuchtet und vertieft werden. Zunächst sei nochmals festgestellt: Die Bildung von Graphit hängt von den bei der Abscheidung von Kohlenstoff herrschenden Bedingungen ab, unter denen Temperatur und Druck als Zustandfaktoren keine ausschlaggebende Rolle spielen. Dem entspricht auch die Erfahrung, daß amorphe Kohle nachträglich weder direkt in Graphit, noch dieser in jene umgewandelt, oder eine Graphitvarietät in die andere übergeführt werden kann. Wo eine Umwandlung als erfolgt festgestellt wird oder vorgenommen werden kann, führt sie über eine molekulare Aufteilung des festen Stoffes hinweg, d. h. dieser muß zuerst verdampft, gelöst oder in chemische Verbindung gebracht, und seine Abscheidung von da selbständig auf die andere Form gelenkt werden.

III. Entstehung des Graphits in der Natur.

In diesem Zusammenhang komme ich noch einmal auf den natürlichen Graphit zurück, um mit den bisherigen Schlüssen die geologisch-chemischen Folgerungen zu vergleichen, die sich auf seine Bildungsweise aus der Art seines Auftretens ziehen lassen.

Die letztere zeigt große Mannigfaltigkeit, denn Graphit von jeder der über die ganze Erdoberfläche verteilten Fundstätten hat seinen ganz

¹ Vgl. meine auf S. I befindliche Abhandlung über *Disperses Aluminiumhydroxyd*.

bestimmten Charakter. Dennoch besteht eine gewisse Einseitigkeit, insofern analogen geologischen Voraussetzungen und Begleiterscheinungen ähnliche Vorkommnisse entsprechen. Wo sein Vorhandensein am meisten in die Augen fällt und technisch verwertet wird, tritt er lager- oder gangförmig innerhalb der älteren Gebirgsformation in Gneisen, Graniten, Glimmer- und Tonschiefern, körnigen Kalken usw. auf, in solchen Gesteinen also, die sich durch das Fehlen organischer Reste und kristalline Beschaffenheit von den jüngeren Schichtgesteinen unterscheiden. Daneben ersetzt er als integrierender Gemengteil in gewissen archaischen Gesteinen den Glimmer, so daß man „Graphitschiefer“ und „Graphitgneise“ ebenso wie Granite kennt, in denen Graphitblättchen die Stelle von Glimmerschüppchen vertreten, und ist in manchen kristallinen Kalken eingesprengt. Schließlich werden Graphitkörnchen in Gesteinen beobachtet, die durch den Kontakt mit Eruptivgesteinen metamorphosiert wurden.

Was nun die Entstehungsweise des Graphits anlangt, so ist zunächst unzweifelhaft, daß er tatsächlich mancherwärts aus amorphem Kohlenstoff hervorgegangen ist. BECK und LUZI¹ haben an einem Beispiel der letztgenannten Art des Vorkommens gezeigt, daß kohlige Substanz, die sich in obersilurischen Tonschiefern befand, im Kontaktbereich von Granit in Graphit verwandelt wurde, während sie außerhalb desselben unverändert geblieben war. Ebenso ist der Graphit alpiner Lagerstätten, wie der in Steiermark, nachweislich aus organischem Material entstanden, denn er hat das Aussehen der Kohle, der er entstammt, oft völlig bewahrt und ist äußerlich oft nicht von Anthracit zu unterscheiden. Aber auch bei dieser Umwandlung hat man es mit einer Kontaktmetamorphose karbonischer Schichten zu tun, wie WEINSCHENK² an der Hand zahlreicher geologischer Kennzeichen nachgewiesen hat; eine langsame Umbildung von Kohle in Graphit, die etwa der allmählichen Umwandlung von Braunkohle zu Anthracit entsprechen würde, hat jedenfalls nicht stattgefunden. „Vielmehr muß die Graphitbildung hier durch einen einzigen plötzlich wirkenden Umkristallisationsprozeß, welcher in der erhöhten Temperatur des granitischen Gesteins und den von demselben während seiner Kristallisation abgegebenen mineralbildenden Agentien seinen Ursprung hat“ erfolgt sein, und ganz allgemein betont WEINSCHENK³, „daß der Graphit nicht das normale Endglied der Verkohlung ist, denn wo Graphit aus Kohle hervorging, ist dies stets unter anormalen Verhältnissen der Fall, speziell unter jenen der Kontaktmetamorphose“. „Denn zahlreiche Vorkommnisse sind bekannt, in denen Kohlen in den Kontaktzonen von Eruptivgesteinen vorhanden sind und durch diese mehr oder minder tiefgehende Umwandlung erlitten haben.“

Die Umstände, auf welche die Graphitbildung in solchen Fällen zurückgeführt wird, erinnern an die thermischen und chemischen Bedingungen des Achesonprozesses, und es wäre geologisch zu prüfen, ob nicht auch für jene wenigstens mitunter die Mitwirkung karbidbildender Substanzen in Betracht zu ziehen ist, wenn auch noch andere vermittelnde Vorgänge denkbar sind.

Jedenfalls kommt auch bei den geologischen Prozessen die Umwandlung nicht durch alleinige Wirkung von Druck und Temperatur zustande, während sie tatsächlich hier wie dort „in situ“ durch tiefgreifende Wirkungen erfolgt, die man sich kaum anders als über den Zustand molekularer Zer-

¹ Ber. 24 (1891), 1884.

² Abh. Bayr. Akad. (II) XXI, 233 (1900)

³ Grundzüge, I. c.

teilung hinwegführend wird denken können, mit anderen Worten durch eine lokalisierte Reaktion.

Fast noch unmittelbarer führen auf die von uns als wesentlich für graphitliefernde chemische Reaktionen betrachteten Verhältnisse die Anschauungen, die man sich auf Grund geologischer Tatsachen von der Bildung des Graphits in anderen Fundstätten machen muß; sind doch zum Teil dieselben Reaktionen, an denen die hier entwickelte Ansicht gebildet wurde, von geologischer Seite zur Erklärung jener Vorkommen herangezogen worden.

Die Beteiligung organischer Substanz ist nach WEINSCHENK¹ bei der Entstehung der Vorkommnisse von Ceylon, Passau u. a. ausgeschlossen.

Gerade diejenigen Varietäten, die am vollkommensten die typischen graphitischen Eigenschaften zeigen, scheinen sämtlich rein vulkanische Bildungen zu sein. Der grobblättrige, lebhaft metallglänzende Graphit von Ceylon bildet Gänge im Granulit, die graphitführenden Gneise von Passau enthalten das Material nur in den Kontaktzonen des Granits, der berühmte, jetzt abgebaute, feinschuppige Cumberlandgraphit wurde in Gängen, die Porphyre durchsetzen, gefunden, auch der holzfaserähnliche, sibirische Graphit kommt auf Gängen in Syenit vor.

Nach dem geologischen Befund wurde der Graphit den Gesteinen sekundär zugeführt, am wahrscheinlichsten durch vulkanische Gase von nicht allzu hoher Temperatur, die das Nebengestein durchdrangen, und zwar kommen als solche aus chemisch-geologischen Gründen vor allem CO und vielleicht Cyan in Betracht, die beide unter Kohlenstoffabscheidung zerfallen.

Wenn WEINSCHENK, um die Imprägnation des Gesteins mit großen Mengen von Eisen und Manganoxiden, die mancherorts angetroffen wird, zu erklären, annimmt, daß CO mitunter in Gestalt flüchtiger Metallkarbonyle aus der Tiefe emporgedrungen ist, so ist dagegen vom chemischen Standpunkt wohl kaum etwas einzuwenden. Die kohlenstoffliefernde Reaktion ist auch dann die Zersetzung des Kohlenoxyds nach der Gleichung $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$, die, wie oben ausgeführt wurde, auch unter Laboratoriumsbedingungen zu Graphit führen kann; das gleichzeitige Auftreten von CO_2 , das seinerseits Sauerstoff bei höherer Temperatur abgibt, würde die Oxydationswirkungen verständlich machen, die man infolge des Vorkommens von Eisenoxyd- und Manganoxydverbindungen (Nontronit und Mog) in den Gesteinen annehmen muß und ebenso deren immer beobachtete Zerstörung durch Kaolinisierung.

Die Kohlenoxyddissoziation vollzieht sich aber, wie wir oben sahen, als eine ausgesprochene Kontaktreaktion. Es ist daher sehr bemerkenswert, daß auch unter natürlichen Verhältnissen die Abscheidung des Graphits, soweit sie mit dieser Reaktion in Zusammenhang gebracht werden kann, vor allem da beobachtet wird, wo sich Mineralien mit sehr vollkommener Spaltbarkeit fanden, oder eine starke Zertrümmerung infolge des Gebirgsdruckes vorhanden war.

Schuppiger Graphit drängt sich dann auf Poren und Klüften in das Gestein. Speziell in den Graphitgneisen von Passau haben sich die Blättchen des Graphits an den Grenzen der einzelnen Mineralkörner oder in den Spaltungsfugen des Glimmers eingeschoben.

Nichts liegt näher, als die Ursache für diese Erscheinungen in der Katalyse der CO-Zersetzung durch jene Grenzflächen zu sehen. Die vollständige Durchdringung des gefundenen Graphits mit mineralischen Be-

¹ Abh. Bayr. Akad. XXI, 281 (1900).

standteilen, die seine Reinigung zu einer so schwierigen Aufgabe machen, ist nur eine weitere Folge davon, daß die Ausscheidung von Kohlenstoff durch die Kontaktwirkung fester Substanzen erfolgt ist. Die verschiedene Ausbildungsart aber könnte sehr wohl durch verschiedene Beschaffenheit des Kontaktmaterials bedingt sein, das nachträglich entfernt wurde, oder als verunreinigende Beimengung im Graphit blieb.

Wo größere Massen reinen Graphits angetroffen werden, wie auf den Gängen von Ceylon, wird man an eine die Zersetzung befördernde Wirkung durch den zuerst auf den Wänden des Nebengesteins graphitisch ausgeschiedenen Kohlenstoff, also an eine Autokatalysa denken können, obgleich ich selbst für die CO-Spaltung bisher eine solche Beschleunigung nicht konstatieren konnte. Es darf aber nicht vergessen werden, daß in den Spalten und Hohlräumen das CO unter hohem Druck gestanden haben muß; die Form des Graphits, seine großblättrige stengelige Struktur, die Anordnung im Gang selbst, die Imprägnierung des Nebengesteins deuten auf eine Abscheidung unter solchem hin, und ich werde später einen Versuch mitteilen, in dem Kohlenstoff-Abspaltung unter Druck zu typischen Strukturen führt, wie man sie auf Ceyloner Gängen beobachtet.

Die Zersetzung von CO bzw. von Metall-CO-Verbindungen vermag tatsächlich alle Erscheinungen zu erklären, die man an den best untersuchten hierher gehörigen Graphitlagern beobachtet.

Sind aber die fraglichen Lagerstätten in dieser Weise entstanden, so geht auch in der Natur die Bildung der graphitischen Form des Kohlenstoffs auf Vorgänge zurück, bei denen Kohlenstoff aus molekularer Zerteilung, unter Bindung der Reaktion an eine Grenzfläche oder allgemeiner an einen bestimmten Ort abgeschieden wird.

IV. Graphit als Bildungsform des schwarzen Kohlenstoffs.

1. Begriff der Bildungsform.

Mit den Feststellungen im vorausgehenden Abschnitt sind auch für die natürliche Entstehung des Graphits dieselben Voraussetzungen für die Bildung unterschiedlicher Formen als maßgebend erkannt, die bei den Prozessen seiner künstlichen Darstellung in Wirksamkeit treten und letzten Endes entscheiden, ob der schwarze Kohlenstoff als amorphe Kohle oder eben als Graphit in die Erscheinung tritt. Diese beiden Formen mit allen ihren Abstufungen werden dann zu „Bildungsformen“ ein und desselben einfachen Körpers.¹

Unter dem Begriff der Bildungsformen eines Stoffes werden diejenigen Formen zusammengefaßt, die sich in Aussehen und Verhalten wesentlich voneinander unterscheiden, ohne im Verhältnis einer Isomerie zueinander zu stehen, und ihren spezifischen Eigenschaftskomplex nur durch den Bildungsvorgang und die mitwirkenden Faktoren erhalten, nicht aber nachträglich ineinander übergeführt werden können.

Der Mechanismus ihrer Entstehung ist ganz allgemein der, daß ein Stoff in dem Augenblick, wo er aus molekularer Zerteilung in einen festen, beständigen Zustand übergeht, der Einwirkung aller möglichen physikalischen und chemischen Faktoren unterliegt, die auf die Form Einfluß gewinnen können. Solche Faktoren sind, außer Temperatur und Druck, Gegenwart anderer Stoffe, Oberflächenkräfte, Reaktions- und Kristallisationsgeschwindigkeit und viele andere.

Die Neigung, verschiedene Bildungsformen anzunehmen, variiert von Stoff zu Stoff; man kann einem jeden eine bestimmte „molekulare

¹ *Liebigs Ann.* 387 (1912), 86.

Plastizität“ zuschreiben, womit lediglich die Fähigkeit des sich bildenden festen Stoffes, auf die Einflüsse bei der Abscheidung zu reagieren, bezeichnet werden soll. Von einer ganzen Reihe elementarer Stoffe sind eine größere oder geringere Zahl von Bildungsformen studiert worden; besonders instruktive Verhältnisse wurden beim Silber¹, Arsen², Phosphor³ angetroffen.

Diesen Elementen wird der schwarze Kohlenstoff angereicht, indem Graphit, Kohle, Ruß usw. als „Bildungsformen“ von ihm angesehen werden.

Das Wesen auffälliger und charakteristischer Bildungsformen wurde meist in der besondern Art gefunden, in der die Materie in den betreffenden Bildungen zerteilt oder nach der Zerteilung zusammengefaßt ist.

Werden die Arten des Kohlenstoffs unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, so entsteht die Frage, ob nicht auch ihre Besonderheit mit dem Zerteilungszustand in Verbindung zu bringen ist, und ob nicht Ruß, Kohle, Graphit Formen ein und desselben chemischen Stoffes sind, die nur verschiedenen Zerteilungszuständen entsprechen.

Jedenfalls machen die angeführten Überlegungen und Tatsachen wahrscheinlich, daß der Graphit nicht einer bestimmten Stoffart, einer bestimmten Molekülgattung entspricht, und daß er nicht als eine selbständige allotrope Modifikation anzusehen ist, sondern daß er eine bestimmte Bildungsform innerhalb der schwarzen Modifikation des Kohlenstoffs darstellt.

Als solche muß er einen gewissen Spielraum der Eigenschaften besitzen; man hat es in ihm daher mehr mit einem Formtypus als einer bestimmt definierten Kohlenstoffart zu tun, und steht vor der Aufgabe, diesen „Typus Graphit“ zu kennzeichnen, d. h. sein Wesen zu bestimmen und womöglich den Zusammenhang zwischen Form und Bildungsvorgang klarzulegen.

2. Kohlenstoff und die Bildungsformen anderer Elemente.

Die bisherigen Betrachtungen über den graphitischen Kohlenstoff haben folgendes ergeben:

1. Die Eigenschaften selbst ausgesprochener Graphite spielen innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen, so daß Graphit nicht als eine definierte Substanz angesehen werden kann.

2. Ihre Beschaffenheit stuft sich durch zahlreiche Zwischenformen zu den verschiedenen typischen Arten amorphen Kohlenstoffs ab, so daß keine scharfe Trennungslinie zwischen Graphit und einerseits Ruß, anderseits dichter Kohle zu ziehen ist.

3. In allen Fällen, in denen sich ein Einblick in die Bildungsweise gewinnen läßt, scheidet sich der Kohlenstoff aus irgendeiner Art molekularer Zerteilung unter Umständen ab, die sein Auftreten in reinem Zustand begünstigen und eine dichte Lagerung des Verdichtungsproduktes veranlassen, so daß man hierin wesentliche Entstehungsbedingungen der graphitischen Form erblicken muß.

Diese drei Momente sind am besten unter der Vorstellung vereinbar, daß das, was wir Graphit nennen, eine disperse Bildungsform des Kohlenstoffs darstellt, die durch eine besondere

¹ Lieb. Ann. 387 (1912), 1; 390 (1912), 340; 398 (1913), 1. Vgl. auch Zusammenfassung Koll. Z. 12 (1913), 285, woselbst weitere Literatur.

² Lieb. Ann. 400 (1913), 262.

³ Z. Elektrochem. 20 (1914), 110; Ber. 47 (1914), 1088.

Lagerung und wahrscheinlich sogar Form der primären Teilchen ausgezeichnet ist.

Für eine solche Annahme sprechen zuerst Analogiegründe, die sich aus der Erkenntnis ergeben, daß die vor allem instruktiven Bildungsweisen von Graphit sich auf Grenzflächenreaktionen oder andere lokalisierte Vorgänge, die ihrem Wesen nach solchen nahe stehen, zurückführen lassen.

Ganz allgemein nämlich beobachtet man, daß da, wo die Entstehung fester Stoffe an Grenzflächen gebunden ist, disperse Gebilde erhalten werden, daß aber die Art der Dispersität verschieden zu sein pflegt von derjenigen, in der sich etwa der gleiche Stoff in einem homogenen Reaktionsraum entwickelt. Das Charakteristische dabei ist die durch die disperse Beschaffenheit ermöglichte enge Anpassung der Abscheidungsform an den Reaktionsort, die namentlich bei größeren Kontaktflächen zu einer flächenhaften Ausbildung des Reaktionsproduktes selbst, d. h. zu festhaftenden, dichten Beschlägen, abblättrenden Massen oder Häuten führt.

Die hier heranzuziehenden verallgemeinerungsfähigen Erscheinungen sind ausführlich beim Silber, roten Phosphor, Arsen¹ und neuerdings Nickel² studiert worden. Namentlich kann in diesem Zusammenhang auf den Unterschied der Bildungsformen des Silbers hingewiesen werden, das sich inmitten einer Lösung schwarz, glanzlos, pulverig und reaktionsfähig ausscheidet, aber als weißglänzender, leitender und zusammenhaltender, jedoch nachgewiesenermaßen disperser Beschlag auftritt, wenn seine Entstehung an die Grenzflächen der erzeugenden Lösung verlegt wird.

Arsen beschlägt bei der Zersetzung von Arsenwasserstoff die Gefäßwand als blättriger Metallspiegel, der sich allmählich aus einem offensichtlich dispersen Anflug entwickelt, während durch Verdichtung seines verdünnten Dampfes im Gasraum ein rußartiges, mattgraues Pulver erhalten wird. Letzteres ist als Bildungsform identisch mit dem Umwandlungsprodukt gelber Arsenkristalle, das seinerseits stofflich identisch ist mit dem Spiegel und den hexagonalen Kristallen, die sich aus konzentriertem Dampf abscheiden.

Roter Phosphor überzieht bei seiner Bildung durch elektrische oder thermische Zersetzung des Dampfes von weißem die Gefäßwände schließlich mit einer dichten, undurchsichtigen, fast schwarzen und metallglänzenden Haut, deren disperse Beschaffenheit sich ultramikroskopisch in dem noch durchsichtigen ersten Beschlag erkennen läßt, beim Dickerwerden aber in sich krümmenden Schuppen abblättert. Diese zeigen eine geringe Reaktionsfähigkeit im Gegensatz zu den heller, feinkörnigen Präparaten, die sich bei der Ausscheidung aus einem Lösungsmittel oder der Umwandlung von festem, weißem Phosphor bilden.

Bemerkenswert ist, daß ich an dunklen Phosphorhäuten, die in evakuierten Röhren eingeschmolzen waren, vor dem Abblättern ein Rissigwerden beobachten konnte, bei dem teilweise scharf umrandete sechsseitige Blättchen entstanden. Sie glichen ganz einigen der z. B. von MOISSAN gezeichneten Graphitkristalle; ihre Größe variierte je nach der Krümmung der Glasfläche, die der Haut als Unterlage diente, von einem $\frac{1}{2}$ cm bis zu Bruchteilen von 1 mm, und es ist kein Zweifel, daß sie Bruchstücke waren, die allmählichen Spannungsänderungen der Haut ihre Entstehung

¹ l. c. s. o.

² Z. Elektrochem. 1918.

verdankten und nichts mit Kristallformen zu tun hatten, obwohl sie, als Präparat herausgelöst, durchaus für solche gehalten werden konnten.

Das Übereinstimmende und Bezeichnende bei den angeführten Beispielen ist, daß in dem durch die Bildung an der Grenzfläche bedingten Verteilungszustande einzelne Eigenschaften, die der Stoff in seiner kompakten Form zeigt, mehr oder minder modifiziert hervortreten, während diese in einer Zerteilung, wie sie durch die Bildung inmitten eines Mediums zustande kommt, gänzlich zum Verschwinden gebracht werden. Das Wesen des ersteren aber liegt in der dispersen Struktur, und vorwiegend zweidimensionalen Ausbildung der Produkte und einer dadurch hervorgerufenen dichten Lagerung seiner konstituierenden, wahrscheinlich selbst flächenhaft entwickelten Teilchen, während im letzteren Falle die Bildungsbedingungen einen mehr räumlich-körperlichen, porösen Aufbau der einzelnen Partikel eine pulverig lockere Beschaffenheit der ganzen Masse zur Folge haben.

3. Das Wesen des graphitischen Kohlenstoffs.

Ich glaube, daß diese Beispiele in Verbindung mit den festgestellten Eigentümlichkeiten und Bildungsbedingungen des Graphits berechtigen, das Wesen des graphitischen Kohlenstoffs in einer hochdispersen, durch dichte Lagerung seiner Teilchen in vorwiegend flächenhafter Anordnung ausgezeichneten Struktur zu sehen, die die typischen und eigentlichen Eigenschaften des schwarzen Kohlenstoffes mehr oder minder vollständig zur Erscheinung bringt, während sie in dem sogenannten amorphen Kohlenstoff durch die Zerteilungsart weitgehend aufgehoben oder unkenntlich gemacht sind.

Ohne daß auf die Eigenart des letzteren in den Einzelheiten eingegangen wird, was spezieller Untersuchung und Darstellung vorbehalten bleiben muß, soll hier nur angedeutet werden, wie sich diese Auffassung zu denjenigen Merkmalen verhält, die hauptsächlich zu seiner Charakterisierung und Unterscheidung von Graphit dienen.

Die größere Reaktionsgeschwindigkeit, die sich in der leichteren Entzündlichkeit und Angreifbarkeit durch chemische Mittel offenbart, erklärt sich ohne weiteres aus der bis in die letzten Teilchen porösen und lockeren Beschaffenheit der amorphen Kohlenarten; zum Vergleich sei nur auf das Verhalten des aus Ferrooxalat ausgeschiedenen „pyrophorischen“ Eisens etwa gegenüber einem elektrolytischen Eisenniederschlag verwiesen. Zunehmender Dichte geht bekanntlich eine Zunahme der Entzündungstemperatur amorpher Kohlen parallel.¹

Der Mehrbetrag der Verbrennungswärme würde ihren Ursprung in der Vermehrung des chemischen Energiegehaltes um die Oberflächenenergie haben, also gewissermaßen Koagulations- oder Verdichtungswärme sein; sein Wert wird nicht auffallen, wenn man sich der bedeutenden Wärmemengen erinnert, die beim Übergang von manchen feinverteilten Oxyden in dichtere Formen entbunden werden.²

Auch dafür, daß die normale Dichte, die im Werte von LE CHATELIER für den schwarzen Kohlenstoff gegeben sein würde, durch den Zerteilungszustand eine starke Verminderung erfährt, kann ein Beispiel angeführt werden, das den Unterschied von Graphit und amorphem Kohlenstoff nicht auffällig macht. Das oben erwähnte „graue“ Arsen, das seiner

¹ Vgl. ABEGB Handb. III, 2, S. 62.

² Vgl. WÖHLER, *Koll. Z.* 11 (1912), 241.

niedrigen und annähernd konstanten Dichte wegen lange als besondere Modifikation geführt wurde, ist, wie ich mit EHLERS und FRANK¹ nachgewiesen habe, nichts als gewöhnliches metallisches Arsen in einer besonderen, durch seine Entstehungsweise bedingten Zerteilungsform, und der Zahlenwert seines spezifischen Gewichts ist keine Stoffkonstante, sondern gibt nur ein Maß für seine Dispersität. Ebenso würden die Dichten amorpher Kohlen nur „scheinbare Dichten“ sein, die höchstens auf die Struktur der letzten Teilchen, vor allem ihre poröse Beschaffenheit durch unzugängliche Hohlräume, einen Rückschluß gestatten.

Halten wir uns an den Graphit selbst, so bietet die Auffassung zunächst eine volle Erklärung für die mangelnde Definiertheit der einzelnen physikalischen und chemischen Eigenschaften, da die disperse Beschaffenheit für diese einen gewissen Spielraum geradezu verlangt.

Ebenso verständlich wird, daß man vom graphitischen schrittweise zum amorphen Kohlenstoff gelangt, da der Zerteilungszustand alle Stufen zwischen der dichten flächenhaften Lagerung der Teilchen und ihrer mehr räumlichen Ausbildung und Anordnung annehmen kann. Eine scharfe Grenze zwischen beiden ist daher nicht zu ziehen; aber man hat Graphit vor sich, solange der Aufbau aus letzten Partikeln der ersteren Art entspricht. Die Unterscheidung von kristallisiertem oder blättrigem und amorphem Graphit wird verhältnismäßig belanglos, weil die Aggregationsverschiedenheiten, auf die sie sich bezieht, viel gröberer Natur sind, als die Dispersität, die bezeichnend für den graphitischen Zustand ist, während die Anschauung selbst geadesowenig ausschließt, daß der schwarze Kohlenstoff gelegentlich Kristalle bilden kann, deren Eigenschaften denen der dispersen Massen ähneln, wie die Fähigkeit des Silbers, zu kristallisieren mit der Feststellung der dispersen Beschaffenheit des Spiegelsilbers widerlegt wird, das in mancher Beziehung dem kompakten, kristallisierten Metall gleicht.

Weiterhin erscheinen die typischen mechanischen Eigenschaften, die großenteils die praktische Verwertung der Graphite bedingen, als eine unmittelbare Folge ihres besonderen Zustandes. Die geringe Härte, die Unmöglichkeit, größere Blätter zu zerreiben, die Biegsamkeit und Elastizität großer Lamellen, auf der die Verwendung für Schmelztiegel beruht, die nach RICHARDS unerwartet hohe Kompressibilität, die Plastizität mancher Varietäten und ihre fettartige Schlüpfrigkeit, die gewissermaßen nur eine Oberflächenplastizität darstellt, das flüssigkeitsartige Verhalten unter hohem Druck², die auffälligen, z. B. in der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachtenden Nachwirkungen von Druck- und Temperaturänderungen sind geradezu Kriterien einer hochdispersen Struktur. Die so charakteristische Fähigkeit, einen zusammenhängenden, metallglänzenden Strich zu geben, setzt ebenfalls eine feine Zerteilung voraus, und deutet obendrein darauf hin, daß die Teilchen selbst eine flächenhafte Form haben, da nur so die metallische Lichtreflexion zustande kommen kann, während die matte, unzusammenhängende Färbung durch amorphe Kohlen auf die allseitige Zerstreuung des Lichts an feinen runden Partikeln zurückgeht. Die Verwendbarkeit als Schmiermittel für Achsen und namentlich die Eignung zum Ausstrich von Formen für Galvanos, wo bei äußerst geringer Schichtdicke eine zusammenhängende leitende Fläche hergestellt werden muß, weist in dieselbe Richtung.

¹ *Lieb. Ann.* 400 (1913), 268.

² Vgl. THRELFALL, *Proc. Chem. Soc.* 24 (1893), 131.

Die hohe Entzündungstemperatur und Schwerverbrennlichkeit des Graphits, die auf den ersten Blick gänzlich gegen die Annahme einer dispersen Struktur zu sprechen scheinen, lassen sich gerade aus der durch die Form der Teilchen ermöglichten dichten Lagerung erklären, da ein aus übereinander geschobenen submikroskopischen Partikeln gebildeter Körper sich bei der Oxydation verhalten wird wie etwa ein geschlossenes Buch, das ja im Gegensatz zu lockerem Papier sich nur schwer verbrennen läßt. Auch die nur gradweisen Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit gegenüber andren Stoffen werden auf die gleiche Weise verständlich.

Für einzelne der angeführten Wirkungen hat man immer schon eine feinschuppige Beschaffenheit verantwortlich gemacht und die Verschiedenheit in der Verwendbarkeit damit begründet, da sich z. B. für die Herstellung von Bleistiften nicht die großblättrigen Graphite, sondern nur die dichten Varietäten eignen. Daß solche Einflüsse größerer Strukturunterschiede bestehen, ist natürlich nicht zu bezweifeln; jedoch sind nach meiner Ansicht alle die genannten Erscheinungen in erster Linie aus einer tieferliegenden Dispersität herzuleiten, die ihrerseits erst wieder die Grundlage zur Ausbildung jener besonderen Aggregationsformen ist und allein andere Eigentümlichkeiten erklären kann.

Zu letzteren gehören das Adsorptionsvermögen, das auch die großblättrigen natürlichen Graphite gegenüber Schwefelsäure¹, Farbstofflösungen² usw. zeigen, und die schließlich auf dieselbe Grundlage zurückgehende, äußerst vollständige Imprägnation der natürlichen Graphite, mit Fremdstoffen, die z. B. darin hervortritt, daß beim Verbrennen ein Aschenskelett zurückbleibt, das oft bis in die zartesten Details die Form des ursprünglichen Stückes bewahrt. Auch die von GRAHAM³ festgestellte Durchlässigkeit für Gase, sowie das ebenfalls von ihm beobachtete Fällungsvermögen für kolloide Kieselsäure⁴ können in diesem Zusammenhang in Erinnerung gebracht werden, und vielleicht steht auch die auffallend schlechte Benetzbarkeit mit der Kleinheit der letzten Teilchen in Verbindung.

Ein Effekt, der ebenfalls erst bei einer submikroskopischen Zerteilung ansetzt, ist das eigentümliche Aufblähen, das manche Graphite beim Glühen nach Befeuchtung mit Salpetersäure zeigen, — jene Reaktion, nach der LUZI⁵ die Unterscheidung von Graphiten und Graphititen vornahm, obwohl es durchaus richtig ist, wie WEINSCHENK⁶ schon festgestellt hat, daß diese vor allem bei den großblättrigen Sorten auftritt, bei den dichten aber ausbleibt. Die Erscheinung ist die, daß kompakte Stücke oder einzelne größere Schuppen ihr Volumen enorm vergrößern, indem sie wurmartig sich ringelnde Gebilde von graphitischem Kohlenstoff ausstoßen und zu einem Haufwerk von regelmäßig geformten Einzelindividuen zerfallen. Wenn sich hierbei auch kleine Mengen Kohlendioxyd zu entwickeln pflegen, so liegt hier doch keine eigentliche chemische Reaktion vor, da im ganzen keine Veränderung der Graphitsubstanz herbeigeführt wird, und WEINSCHENK hat auch darin recht, daß die Aufblähungsreaktion zustande kommt, indem kapillar aufgesogene Säure beim Verdampfen die Graphitmasse auseinandertreibt. Es sind jedoch nicht die Schuppen oder Blättchen des ursprünglichen Stückes, die sich zu diesen

¹ VETTER, l. c.

² DONATH u. LANG, *C. B.* 15, II, 1155.

³ *Ann. chim. phys.* [4] 1 (1864), 154.

⁴ Zit. bei VAN BEMMELEN, *Abhandlungen* (Dresden 1910), S. 18.

⁵ l. c.

⁶ *Z. Krist.* 28 (1897), 291.

Graphitwürmern anordnen, sondern deren Material verrät seinen Aufbau aus viel feineren Teilchen durch eine auffallende Plastizität, vermöge deren es sich wie eine weiche Tonmasse ohne jedes Bindemittel in feinste Formen drücken läßt. Seiner hochdispersen Beschaffenheit ist es wahrscheinlich in Verbindung mit der flächenhaften Form der Teilchen zuzuschreiben, daß die Masse durch den Druck des aus dem Inneren kommenden Gases in der charakteristischen Weise zu hautartig zusammenhängenden Gebilden auseinandergezogen wird, statt pulverig auseinander zu fallen. Im übrigen beweist auch die offensichtliche Analogie der ganzen Erscheinung zu Reaktionen, bei denen es sich, wie beim Aufschwellen des Rhodanquecksilbers der Zeolithe, der Bildung der Fasertonerde u. a. unverkennbar um kolloide Zerteilungsvorgänge handelt, daß auch hier Teilchen von Dimensionen, wie sie die Kolloide konstituieren, im Spiele sind. Wenn auch der strukturelle Unterschied der Graphite und Graphitite in den Tiefen jener letzten Dispersität sich noch nicht so genau bezeichnen läßt, so kann doch mit Sicherheit behauptet werden, daß bei letzteren eine dichtere Lagerung der primären Teilchen das Eindringen der vergasbaren Flüssigkeit verhindert, welches WEINSCHENK schon an den sekundären Strukturelementen haltmachen ließ.

Während also die Luzische Reaktion ein morphologischer Umbildungsprozeß ist, dessen Verlauf und Ergebnis sich in derselben Weise wie das sonstige Verhalten aus der eigentlichen Struktur, die der schwarze Kohlenstoff im Graphit angenommen hat, erklärt, und ebenso die modifizierte, unter Umständen bis zum völligen Versagen herabgeminderte Wirkung mancher Substanzen, die im allgemeinen mit dem schwarzen Kohlenstoff reagieren, durch die Lagerungsart verständlich wird, scheint die Bildung von Graphitsäure eine für den graphitischen Kohlenstoff wirklich spezifische stoffliche Veränderung zu bedeuten.

Gewisse Oxydationsmittel, Permanganat in saurer und alkalischer Lösung, Chromsäure, Jod- und Chlorsäure u. a. greifen den Graphit verhältnismäßig leicht an, wobei je nach der Konzentration der Agenzien, der Temperatur und Einwirkungsdauer die Oxydation entweder bis zu einfacheren Substanzen, wie Mellitsäure, Oxalsäure und schließlich Kohlendioxyd gehen kann, oder bei der Bildung jenes eigentümlichen Produktes stehen bleibt, das von verschiedenen Autoren bald Graphitoxyd, bald Graphitsäure genannt wird.

Geht man von verschiedenen Graphiten aus, so erhält man unter gleichen Bedingungen Körper von verschiedenem Aussehen und Verhalten; benutzt man andere Kohlenstoffarten, so verschwindet im allgemeinen mit der Annäherung an amorphe Kohle die Fähigkeit zur Bildung des festen Oxydationsproduktes; indem die Menge gleichzeitig gebildeter löslicher und gasförmiger Substanzen zunimmt. Andererseits aber geben manche Kohlen, die man nach ihren sonstigen Eigenschaften für amorph hält, doch Graphitsäure, während aus solchen von scheinbar durchaus graphitischem Charakter keine zu erhalten ist, und schließlich hängt das Resultat sehr von dem angewendeten Reagens und den Reaktionsbedingungen ab.

Es kann daher nur relative Bedeutung haben, wenn die Graphitsäurebildung beim Behandeln mit Chlorat und Salpetersäure, der von BRODIE zuerst angewandten Mischung, zur Definition des Graphits benutzt wird, obwohl BERTHELOT, gerade um den Unsicherheiten und Willkürlichkeiten der physikalischen Beurteilung zu entgehen, diese Reaktion als Charakteristikum des Graphits aufstellte.

Immerhin liegt der BERTHELOTSchen Definition die experimentelle Erfahrung zugrunde, daß die Oxydation von Graphit durch das BRODIESche Reagens besonders leicht auf der Stufe der Graphitsäure festgehalten werden kann, während sie mit anderen Oxydationsmitteln leicht zu weit geht, und daß diejenigen Kohlenstoffarten, die auch nach den sonstigen physikalischen und morphologischen Kennzeichen als graphitisch angesehen werden, die Bildung von Graphitsäure nach BRODIE beobachten lassen.

Das hat zu der Auffassung geführt, daß die Graphitsäure chemisch in naher Beziehung zur stofflichen Natur des Graphits steht, denn da gleichzeitig und bei weitergehender Einwirkung des gleichen Reagens auch Mellitsäure erhalten wird, liegt die Annahme nahe, daß sie eine hochmolekulare Verbindung sei, die auf dem Wege vom Graphit zur Benzolhexakarbonsäure liegt, vielleicht noch weit ab von den bisher bearbeiteten Gebieten der organischen Chemie. Dem entspricht dann die Auffassung, daß die Eigentümlichkeit des Graphits in seiner molekularen Konstitution begründet ist, mit anderen Worten, daß ein besonderes Graphitmolekül existiert, das sich von denen anderer Kohlenstoffarten unterscheidet.

Zu dieser Anschauung setzt sich die im vorausgehenden zur Anwendung gebrachte Betrachtungsweise in entschiedenem Gegensatz. Die Beziehung des Graphits zur Graphitsäure und ihren Umwandlungsprodukten wird daher zu einem Kernpunkte des Problems des graphitischen Kohlenstoffs.

Ich habe demgemäß teilweise gemeinsam mit P. HAENNI (†) ihre Untersuchung vorgenommen. Die Resultate, deren Wiedergabe in diesem Zusammenhange zu weit führen würde, werden in einem der nächsten Hefte mitgeteilt. An dieser Stelle soll nur erwähnt werden, daß sich sowohl die Bildung von Graphitsäure aus Graphit, wie ihre erneute Überführung in Kohlenstoff nicht nur in volle Übereinstimmung mit den hier vertretenen Ansichten bringen läßt, sondern daß gerade in ihrem Verhalten weitere klare Beweise für die behaupteten Voraussetzungen der Bildung graphitischen Kohlenstoffs gesehen werden müssen: Die Reduktion von Graphitsäure führt zu Kohlen von graphitischen Eigenschaften, sobald die Kohlenstoffabscheidung „lokalisiert“ erfolgt, und es besteht kein chemischer Unterschied zwischen den verschiedenen Formen der schwarzen Modifikation.

V. Das Raumgefüge des Graphits.

Es bleibt nunmehr noch übrig, die Schlüsse aus den hier betrachteten Tatsachen mit dem Ergebnis der Interferenzbeobachtungen zu vergleichen, und festzustellen, wie sich insbesondere die Anschauung von der „topochemischen“ Bildungsweise des Graphits und seine Auffassung als einer dispersen Bildungsform des schwarzen Kohlenstoffs mit den Erkenntnissen über seine Konstitution, die aus der eingangs erwähnten Untersuchung von DEBYE und SCHERRER folgen, vereinigen lassen.

Deren Resultat, soweit es hier in Betracht kommt, ist dies:

Der Graphit besitzt rhomboedrische und zwar trigonale Kristallstruktur; sein Raumgefüge aber hat man sich in folgender überraschend einfachen Weise zu denken:

Die Kohlenstoffatome sind in den Ecken regulärer Sechsecke von 1.45×10^{-8} cm Seitenlänge, die lückenlos die Ebene überdecken, untergebracht. Solche Ebenen folgen in gleichen Abständen von je 3.41×10^{-8} cm aufeinander, und zwar so, daß die C-Atome nicht senkrecht übereinander

liegen, sondern über einem C-Atom zunächst zweimal die unbesetzte Mitte eines Sechsecks kommt, der dann wieder eine Ecke folgt, und so fort.

Der amorphe Kohlenstoff ist vom Graphit nicht wesentlich verschieden. Auch in ihm liegen die C-Atome nicht etwa regellos nebeneinander, sondern sind zu Molekülen zusammengefaßt, und ihre Anordnung ist die gleiche wie im Graphit. Dies gilt für Kohlen verschiedenster Herkunft: der Aufbau der Moleküle als solcher bleibt überall derselbe, und es bestehen nur Unterschiede im Umfang des Gefüges.

Allerdings darf man von einem eigentlichen Raumbitter beim amorphen Kohlenstoff kaum sprechen, denn nach den Interferenzbildern können nur verhältnismäßig wenige Atome — oft nur 30! — im Kohlenstoffmolekül vereinigt sein. Aber der Begriff des Raumbitters geht ja bei fortgesetzter Verkleinerung des Kristalls schließlich von selbst in den des Moleküls über, so daß man in amorphen Kohlen nur das mehr oder minder fein pulverisierte Kristallgitter des Graphits vor sich hat.

Die Grundanschauung der vorausgehenden Ausführungen, nach der Graphit und amorphe Kohle nur verschiedene Ausbildungsformen des schwarzen Kohlenstoffs sind, wird also durch die Beobachtungen aufs beste bestätigt.

Den einfachen Sechsring hat man sich wohl als die letzte Einheit in der molekularen Zerteilung des gasförmigen oder „pseudogasförmigen“ Zustandes vorzustellen. Um aus dieser die Bildung von Kohlenstoff auf die graphitische Form zu lenken, kommt es demnach darauf an, durch Aneinanderfügen von Kohlenstoffmolekülen das charakteristische Kristallgitter aufzubauen, d. h. es zu ermöglichen, daß sich die molekularen Sechsringe in einer Ebene lückenlos aneinanderreihen, und darüber weitere gleiche Ebenen, entsprechend gegeneinander verschoben, lagern.

Die Angliederung von Molekülen in der Ebene wird nun zweifellos begünstigt werden, wenn molekularer Kohlenstoff sich an Grenzflächen oder unter Umständen, die den an solchen bestehenden Bedingungen verwandt sind, verdichtet, da die Ausscheidung dadurch gezwungen wird, sich in der Richtung der Flächenausdehnung zu entwickeln. Damit aber erklärt sich nach einer Seite hin das, was oben als eine wesentliche Bildungsbedingung von Graphit erkannt wurde.

Für die Übereinanderschichtung der Ebenen kommt ein weiteres Moment hinzu.

Bei der Anordnung der C-Atome in lückenlos aneinanderhängenden Sechsecken gehen von jedem Atom drei gleichwertige Valenzen aus, die es an das nächstliegende binden. Die vierte aber ist diesen drei Valenzen völlig ungleichwertig; sie ist abwechselnd nach oben und nach unten gegen die unbesetzte Mitte eines Kohlenstoffsechsrings gerichtet und bestimmt, die Aneinanderlagerung der Ebenen zu vermitteln. Da sie obendrein aus doppelt so großer Entfernung (vgl. Seitenlänge des Sechsecks und Abstand der Ebenen!) wirken muß, so sind die durch sie zusammengehaltenen Ebenen nur locker gebunden und leicht zu trennen.

Eine Äußerung hiervon ist die Fähigkeit des Graphits, leicht nach der Fläche, die den Kohlenstoffebenen entspricht, zu spalten; die Spaltbarkeit ist also von Valenzkräften abhängig, oder, um es anders auszudrücken, sie ist in gewissem Sinne eine chemische Eigenschaft. Da die Spaltung Arbeit gegen chemische Kräfte bedeutet, muß Druck dagegen die gegenseitige Bindung der Ebenen unterstützen, und da einerseits Kohlenstoffmoleküle in Ebenen angeordnet, andererseits die Ebenen miteinander verbunden werden müssen, damit die typische Graphitstruktur zustande kommt, so wird wiederum besonders leicht Graphit entstehen, wenn Kohlen-

stoffabscheidung an einer Grenzfläche oder durch einen ähnlichen an den Ort gebundenen Vorgang eintritt, wo sie zugleich gewissermaßen unter Druck erfolgt.

Wir haben es daher bei der Graphitabscheidung mit einem sehr charakteristischen topochemischen Effekt zu tun, insofern chemische Wirkungen infolge der räumlichen Bindung der Reaktion ins Spiel treten.

Außerst merkwürdig ist nun eine Beobachtung, in der DEBYE und SCHERRER eine weitere Bestätigung für die Lockerheit der Bindung zwischen den Kohlenstoffebenen finden: Die Interferenzerscheinungen, soweit sie von der Spaltungsebene abhängen, sind verschieden je nachdem das Graphitpulver lose geschichtet durchstrahlt oder vorher längere Zeit ge-
glüht oder gepreßt wird. In der Tat bedeutet das nichts anderes, als daß es mit verhältnismäßig kleinen mechanischen Kräften möglich ist, den Abstand der Ebenen, die die Moleküle enthalten, zu ändern, und zwar so, daß die Änderung bestehen bleibt, wenn die Kraft zu wirken aufgehört hat.

Die sehr auffällige Wirkung wird vielleicht am ehesten verständlich, wenn man sie als eine Art Dispersitätsverminderung ansieht, und die Annäherung der Ebenen einer Sinterung oder Koagulation vergleicht, d. h. einer Teilchenvergrößerung, die ja auch durch mechanische Näherung kleinerer Strukturelemente herbeigeführt werden kann.

Ist dies richtig, dann wird der Befund von DEBYE und SCHERRER zum Beweis für eine eigenartige disperse Beschaffenheit des graphitischen Kohlenstoffs, die noch im Wirkungsbereich der Valenzkräfte ansetzt. Darin liegt durchaus nichts Ungereimtes. So wie es wahrscheinlich ist, daß bei manchen kolloiden Substanzen, z. B. gewissen Metallhydroxyden, nicht nur die primären Teilchen durch chemische Verkettung vieler Moleküle zustande kommen, sondern chemische Kräfte auch bei dem Aufbau sekundärer Partikel aus den primären noch mitwirken, so stellen hier die Ebenen mit den fest verkoppelten C-Atomen primäre Strukturteile dar, die durch schwächere chemische Kräfte zu den nächstgrößeren Aggregationen zusammengehalten werden.

Diese Umstände bedingen die meiner Ansicht nach zum Wesen des graphitischen Kohlenstoffs gehörende besondere Dispersität, die auch einem gut ausgebildeten Kristall wegen der geringen Festigkeit der Bindung zwischen den Ebenen noch eigen sein würde.

Dispersitätserhöhend wird es wirken, wenn erstens die Ausdehnung der Kohlenstoffebenen beschränkt wird, zweitens die Ebenen selbst entgegen ihrer gegenseitigen Anziehung verschoben werden. Das erstere geschieht durch eine Störung der „Flächenverkettung“, die wohl ohnehin gewöhnlich innerhalb der submikroskopischen Dimensionen halt macht, das letztere durch eine Abschwächung der vierten Valenzen, die nach den Beobachtungen von DEBYE und SCHERRER ja sehr leicht durch verschiedene Faktoren herbeigeführt werden kann. Wo die Abschwächung so groß wird, daß die Ebenen sich überhaupt nicht mehr chemisch anziehen, wird man kein Kristallgitter mehr finden; die graphitischen Eigenschaften brauchen aber dadurch noch nicht aufgehoben zu sein, solange die Ebenen noch in gewissen Ausmaßen auftreten. Erst wenn auch die ebene Anordnung der Moleküle verschwindet, wird sich der graphitische Charakter eines Produktes allmählich in den amorpher Kohle verlieren. Die Graphitbildung beginnt mit der Zusammenlagerung der Kohlenstoffmoleküle in der Ebene und setzt sie voraus; die Entwicklung zum Kristallgitter ist die zweite Stufe bzw. gewissermaßen ein sekundärer Vorgang,

der allerdings eintritt, sobald die C-Atome aus der Ebene ihre Valenzkräfte normal betätigen, jedoch leicht gestört werden kann. Von den früheren Ausführungen braucht daher nichts zurückgenommen zu werden, wenn dieselben auch die Kristallisationskräfte außer Betracht ließen.

Daß größere Dispersitäten, wie sie die verschiedenen Graphitarten unterscheiden, sich über die primäre lagern können, ist hiernach selbstverständlich, Unterbrechung in der Ausbildung der Ebenen durch Anpassung an selbst disperse Grenzflächen, raue Unterlagen usw., Lockerung der Bindung zwischen den Ebenen durch Einlagerung von Schichten adsorbierbarer Substanzen usw. werden ihre ersten Grundlagen sein. Hierzu wird eine der nächsten Mittelungen experimentelle Tatsachen bringen. Schon nach dem Bisherigen aber sind die Voraussetzungen für alle die Erscheinungen, die oben mit der Dispersität des graphitischen Kohlenstoffs in Verbindung gebracht wurden, gegeben, so daß alle Folgerungen, zu denen man einerseits durch die physikalisch-chemische Betrachtung andererseits durch die Kristallultramikroskopie gelangt, in bestem Einklang stehen und sich gegenseitig erklären.

Ihre Verbindung bedeutet einen Fortschritt in der Erkenntnis der Natur des graphitischen Kohlenstoffs, da die Anschauung von einem gewissermaßen „semidisersen“ Kristallgitter, auf das die Beobachtungen von DEBYE und SCHERRER gedeutet werden können, speziell das Verständnis von Einzelheiten im physikalischen Verhalten erleichtern kann; sie wird sich zunächst auch bei der Frage der Graphitsäure, die bisher einigermaßen rätselhaft erscheint, nützlich erweisen.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität. Juni 1918.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juli 1918.
