Über Kohlenstoff, der bei der Einwirkung von Quecksilber auf CCl_4 , CBr_4 und CI_4 entsteht.

VON G. TAMMANN.

Mit 1 Figur im Text.

Durch Einwirkung von Quecksilberdampf auf die Dämpfe von CCl_4 , bei $600\text{--}700^\circ$ bildet sich HgCl und der Kohlenstoff scheidet sich an den Wänden des Glasrohres ab.

Schließt man die Halogenverbindungen des Kohlenstoffs mit Quecksilber in einen kleinen Raum ein, und erhitzt sie, so werden sie in schnell verlaufenden Reaktionen bei relativ tiefen Temperaturen ($370\text{--}420^\circ$) unter Volumverkleinerung zersetzt und man erhält ein Gemenge der entsprechenden Merkuroverbindung und des in der Halogenverbindung enthaltenen Kohlenstoffs.

Zur Ausführung der Versuche wurden etwa 2 ccm des CCl_4 in ein Glasröhrchen von 9 mm innerem Durchmesser und 100 mm Länge gebracht, das Röhrchen mit Quecksilber gefüllt und in die ebenfalls mit Quecksilber gefüllte Bohrung eines druckfesten Stahlzylinders geschoben. Zwei in die Bohrung des Stahlzylinders geführte Eisenstäbe hielten das Röhrchen im mittleren Teil des Stahlzylinders. Dieser Teil des Zylinders konnte durch ein übergeschobenes Kupferrohr, auf dem sich eine Drahtwicklung befand, durch einen Strom von 6 Amp. auf 600° erhitzt werden. Um ein Verbacken der Verschlußschrauben des Zylinders mit ihren Muttern zu verhüten, waren die Enden des Stahlrohres mit Bleirohr bewickelt, durch das ein Strom kalten Wassers geschickt werden konnte. Der Zylinder kommunizierte durch ein Stahlrohr mit einem U-Rohr aus Stahl, welches mit einer Druckpumpe und einem Manometer verbunden war. Im U-Rohr befand sich Quecksilber, so daß das Öl der Druckpumpe nicht in den zu erhitzenden Zylinder treten konnte. Die Temperatur des Mittelstückes des Zylinders, in dem sich das Röhrchen mit der Halogenverbindung befand, wurde durch ein angepreßtes Thermoelement bestimmt.

Liest man alle 2 Minuten die Temperatur, sowie den Druck ab und zeichnet die Temperatur-Druckkurve, so findet man auf ihr

bei einer bestimmten Temperatur einen Druckabfall oder doch ein Gebiet langsameren Druckanstieges. Offenbar wird die Einwirkung von Quecksilber auf die Halogenverbindungen des Kohlenstoffes bei einer gewissen Temperatur stürmisch. Da die Reaktionswärme nicht erheblich ist und sie bei der guten Leitfähigkeit der das Röhrchen umgebenden Metallmassen schnell abfließt, so überwiegt hier die Volumenabnahme bei der Reaktion die Wärmeausdehnung, und der Druck sinkt während der stürmischen Reaktion. Bei der Reaktion bilden sich Merkuro-Halogenverbindungen und Kohle, die leicht einen Pfropfen bilden, der die stürmisch verlaufende Reaktion hemmt. Zuweilen setzt nach einer Temperatursteigerung um etwa 100° , falls die Reaktion nicht zu Ende verlaufen ist, die stürmische Reaktion nochmals unter Druckabfall ein. Will man sicher sein, daß die ganze Menge des Halogenkohlenstoffes zersetzt wird, so darf man aus diesem Grunde eine nicht zu lange Säule desselben mit dem Hg in Berührung bringen; bei einem inneren Durchmesser von etwa 8 mm des Glasröhrchens darf die Länge der CCl_4 -Säule nicht mehr als 30—40 mm betragen.

Bekanntlich ist die Temperatur des Eintritts einer stürmischen Reaktion in hohem Maße von der Wärmeleitung der Umgebung abhängig. Das zeigt sich auch hier. Obwohl die Temperatur bei verschiedenen Versuchen mit derselben Geschwindigkeit anstieg, so sind doch die Temperaturen des Beginns der stürmischen Reaktion ziemlich verschieden.

Einwirkung von Hg auf CCl_4 :

Druck in kg pro 1 qcm	820	900	1150	1250	1260	2550	2760
Temperatur des Beginns	405	430	418	415	440	380	400

Einwirkung von Hg auf CBr_4 :

Druck in kg pro 1 qcm		900	1010	1020
Temperatur des Beginns		385	390	375

Die Druckabnahme bei der Reaktion von Hg auf CCl_4 beträgt für 4 g CCl_4 90 und 110 kg; bei der Reaktion auf CBr_4 für 3,3 g CBr_4 80 und 85 kg. Eine Volumenänderung von 0,22 ccm im Apparat bringt eine Druckänderung um 100 kg pro 1 qcm hervor. Dementsprechend beträgt die Volumenverkleinerung bei der Zersetzung von 1 g CCl_4 0,055 ccm und bei der von 1 g CBr_4 0,054 ccm.

Der Einfluß der Reaktionswärme macht sich nur bei der Zersetzung des feingepulverten CJ_4 durch Hg geltend, hier steigt bei 220° der Druck plötzlich um 730 kg an. Bei weiterem Erhitzen trat in zwei Versuchen bei 280° einer kleiner Druckabfall von 40 kg

für 6 g CJ_4 ein. Wahrscheinlich wird dieser Druckabfall durch das Schmelzen des gebildeten HgJ verursacht, dessen Schmelzpunkt bei $p = 1$ kg zu 290° angegeben wird. Entsprechend der Volumverkleinerung von HgJ beim Schmelzen würde sein Schmelzpunkt durch Drucksteigerung erniedrigt werden.

Die dem Druckapparat nach seiner Abkühlung entnommenen Röhren sind von einem Gemenge der Merkuroverbindungen, kleinen Quecksilbertröpfchen und fein verteilter Kohle erfüllt. Nach der Zersetzung von CCl_4 und CBr_4 sind auch Spuren eines Gases nicht zu bemerken. Nach der Zersetzung von CJ_4 waren aber einige ccm eines Gases, wahrscheinlich Wasserstoff, im Druckapparat und im Röhren vorhanden.

Der Tetraiodkohlenstoff wurde nach der Methode von ROBINEAU und ROLLIN¹⁾ hergestellt. Zur Befreiung von Jodoform wurde das feuchte rote Pulver in einem auf 100° erhitzten Ballon in trockenem Kohlensäurestrom getrocknet. Hierbei sublimieren erhebliche Mengen von CHJ_3 , während das rote Pulver sich anscheinend nicht zersetzt. Je mehr das CJ_4 von CHJ_3 befreit ist, um so weniger Gas erhält man bei seiner Zersetzung durch Hg . Die Entfernung des CHJ_3 aus dem CJ_4 durch Sublimation ist der Reinigung des CJ_4 durch Umkristallisieren aus $CHCl_3$ oder Petroläther, bei dem immer eine starke Jodabspaltung eintritt, vorzuziehen.

Zur Trennung der Kohle von $HgCl$, resp. $HgBr$ oder HgJ und Hg wurden die Röhren zerbrochen und der kompakte Zylinder, bestehend aus den Reaktionsprodukten, in ein Schiffchen gebracht und im trocknen Stickstoffstrom geglüht. Im Schiffchen bleibt ein schwarzer Zylinder zurück, der aus einer dünnen, glänzenden Haut von Kohle besteht, die feinverteiltes Kohlepulver umschließt. An der Wand des Glasröhrchens scheidet sich also bei der Reaktion die Kohle als Haut ab, im Innern des Rohres aber in Pulverform.

Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge der Kohle, die Spuren von $HgCl$, resp. $HgBr$ und okkludiertem Wasserdampf enthielt, im N_2 -Strom auf 600° erhitzt. Vom Wasser kann die Kohle in dieser Weise nicht völlig befreit werden; es bleiben in der Kohle noch 7–10% H_2O zurück, die bei der Verbrennung der Kohle im Rohr mit P_2O_5 aufgefangen wurden. Die Spuren von $HgCl$, resp. $HgBr$ machten sich als ein leichter Hauch im Verbrennungsrohr nach der Verbrennung bemerkbar.

¹⁾ *Moniteur scientifique* (4) 341 (1894), 8.

Verbrennung von Kohle aus CCl_4 :

0,1313 g Kohle gaben	0,4205 g CO_2	0,2127 g Kohle gaben	0,6079 g CO_2
-0,0140 H_2O	↓	-0,0198 H_2O	↓
-0,0040 Rückstand		-0,0135 Rückstand	
0,1133 C	0,1147 C	0,1794 C	0,1794 C

Die Analyse der Kohle aus CBr_4 ergab wie die erste der Kohle aus CCl_4 ein wenig zu viel C.

Der Rückstand enthielt SiO_2 , CaO und Na_2O neben geringen Mengen Fe_2O_3 , er stammt also aus dem Glase und zu ihm kommt eine geringe Menge Fe. Die Menge des Rückstandes schwankt, je nachdem größere oder kleinere Mengen der kohärenten Häute analysiert wurden, auf die Menge des ursprünglichen Präparates bezogen, ergab er sich zu 2—4%.

Die Dichte der Kohle.

Die Dichte verschiedener Kohlepräparate ist bekanntlich recht verschieden.

	Dichte
Holzkohle	1,45—1,53
Lampenruß	1,72—1,79
Gaskohle	1,88
Hornkohle	1,99
Kohle aus Azetylen	1,93—2,15
Graphit	2,10—2,3

H. LE CHATELIER und WOLOGDIN¹⁾ haben gezeigt, daß die dichter Kohlepräparate, welche bei höheren Temperaturen entstanden sind, wie die Kohle aus Azetylen, oder welche längere Zeit, wie die Gaskohle, erhitzt worden sind, Graphit erhalten. Infolge des Graphitgehaltes ist die Dichte dieser Kohlenpräparate größer als die der amorphen Kohle. Andererseits gelang es LE CHATELIER, die Dichte von Holzkohle, Zuckerkohle etc. durch Glühen im Chlorstrom, darauf folgendes Pressen und Erhitzen im Vakuum merklich zu erhöhen. Bei der Holzkohle wird die Dichte 1,6 leicht erreicht und bei wiederholter Behandlung sogar die Dichte 1,7. Bei den Zuckerkohle- und Glühlampenfäden konnte die Dichte 1,74 und beim Kienruß die Dichte 1,81 erreicht werden.

Auf Grund dieser Tatsachen nimmt LE CHATELIER an, daß für alle Arten von Kohle eine und dieselbe Grenzdichte 1,8 besteht, welche bei hinreichender Reinigung und Pressung, sowie bei Abwesenheit von Graphit wirklich hergestellt werden kann.

¹⁾ *Compt. rend.* 148 (1909), 1715.

Nach den im Folgenden mitzuteilenden Erfahrungen hat dieser Satz nicht allgemeine Geltung, sondern muß auf Kohlepräparate, die aus wasserstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen hergestellt wurden, beschränkt werden; denn die Kohle aus den Halogenverbindungen des Kohlenstoffs zeigt eine wesentlich höhere Dichte als 1,8.

Die Dichtebestimmungen wurden nach der Schwebemethode ausgeführt. Als Flüssigkeit dienten Azetylentetrabromid und Alkohol, in deren Mischungen die Kohle gebracht wurde, nachdem sie mit der Atmosphäre ins Absorptionsgleichgewicht gekommen war. Sank die Kohle in der Mischung, so wurde Azetylentetrabromid zugesetzt und die Dichte der Flüssigkeit mit der Mohrschen Wage bestimmt. In dieser Weise wurde fortgefahren bis die Kohleteilchen an die Oberfläche stiegen.

Wenn man durch Verdünnen die Dichte der Mischung stark ändert, so enthalten die Teilchen in ihren Poren schwerere, resp. leichtere Flüssigkeit, wodurch die Dichte der Teilchen zu groß oder zu klein erscheint. Man hat also nach einer Änderung der Dichte der Mischung den Ausgleich der Konzentration in den Kohleteilchen und der Flüssigkeit abzuwarten, bevor man eine Entscheidung trifft, ob die Teilchen selbst schwerer oder leichter als die Flüssigkeit sind.

Es ergaben sich die Grenzdichten für Kohle:

	aus CCl_4	aus CBr_4 und	aus CJ_4
zu	2,27—2,38	2,41—2,60	2,25—2,50
mittlere Dichte	2,32	2,51	2,37

Das Mittel aus den beiden Grenzdichten ist auch die Dichte der Hauptmenge.

Kocht man die Kohle aus CCl_4 , nachdem sie im Stickstoffstrom geglüht war, mehrere Stunden mit Königswasser und glüht sie dann im bedeckten Porzellantiegel, so ergeben sich ihre beiden Grenzdichten zu 2,28 und 2,37, ihre mittlere Dichte, welche auch die Dichte der Hauptmenge ist, zu 2,32.

Der Druck, bei dem die Kohle aus CCl_4 entsteht, hat keinen merklichen Einfluß auf ihre Dichte. Die bei 820, 1260 und 2760 kg pro 1 qcm entstandenen Kohlepräparate hatten innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen dieselben Grenzdichten. Dagegen hat der Hauptteil der Kohle, die durch Wirkung von Quecksilberdampf auf CCl_4 -Dampf bei Rotglut entsteht, indem man beide Dämpfe mittels eines Stickstoffstromes durch ein glühendes Glasrohr leitet, eine bedeutend kleinere Dichte, die zwischen 1,86 und 2,11 liegt.

Erhitzt man im Druckapparat mit Hg eine Mischung von 1 Mol CCl_4 und 3 Mol PCl_3 und erhält die Temperatur, nachdem sie auf 500° gestiegen ist, noch $\frac{1}{2}$ Stunde bei 500° , so ist der größte Teil des CCl_4 zersetzt worden, während das PCl_3 nicht merklich verändert worden ist. Nach Glühen des Rohrinhaltes im Stickstoffstrom ergibt sich die Dichte der Kohle zu 1,92—2,10.

Erhitzt man Perchloräthan, C_2Cl_6 , mit Hg im Druckapparat, so steigt der Druck zwischen 480 und 510° schneller an als bei tieferer und bei höherer Temperatur. Diese Druckzunahme infolge der Reaktion von Hg auf 9 g C_2Cl_6 beträgt bei 700 kg etwa 50 kg. Der Umsetzung von 1 g C_2Cl_6 mit der äquivalenten Hg-Menge in HgCl und Kohle würde also eine Volumenzunahme von 0,012 ccm entsprechen. Die Dichte der Hauptmenge der gebildeten Kohle betrug 2,16.

Erhitzt man Hexachlorbenzol, C_6Cl_6 , mit Quecksilber, so kann man auf der Temperatur-Druckkurve nicht deutlich ein schnelleres oder langsames Ansteigen bei einer gewissen Temperatur erkennen. Die Reaktion geht offenbar viel langsamer als bei der Einwirkung von Hg auf CCl_4 vor sich. Denn nachdem die Temperatur 2 Stunden bei 500 kg zwischen 550 und 600° gehalten worden war, war etwa $\frac{1}{3}$ von 2,9 g C_6Cl_6 unverändert geblieben. Das geschmolzene HgCl hatte das C_6Cl_6 vor der Wirkung des Hg geschützt. Die Dichte der gebildeten Kohle lag zwischen 2,46 und 2,21.

Besonders langsam vollzieht sich die Einwirkung von Quecksilber auf Schwefelkohlenstoff. Erhitzt man 45 oder 90 Minuten lang auf 550 — 600° , so hat sich nur eine dünne, schwarze Kruste von HgS und Kohle auf der Glaswand gebildet und ein wenig Gas ist entstanden. Erst nachdem 130 Minuten lang bei 500 kg auf 625 bis 640° erhitzt worden war, hatte sich diese Kruste erheblich verdickt, der größte Teil des CS_2 aber war noch unzersetzt geblieben. Die Dichte der Hauptmenge der Kohle aus CS_2 ergab sich zu 2,38.

Alle diese Präparate enthielten geringe Mengen von unbrennbaren Rückständen, die aus dem Glase der Reaktionsröhrchen stammten. Ihr Einfluß auf die Dichte der Präparate kann vernachlässigt werden. Dagegen enthielten sie erhebliche Mengen von H_2O ; bis zu 20%. Auch hier scheint die Gegenwart eines Verdünnungsmittels, in diesem Falle des Überschusses, der sich zersetzenden Kohlenstoffverbindung, die Dichte der gebildeten Kohle zu vermindern.

Die Reaktionswärmen der Spaltung von CCl_4 und CS_2 durch Hg ergeben sich aus den Bildungswärmen:

Gas

Gas

Obwohl die beiden Reaktionswärmen positiv und nicht sehr verschieden sind, unterscheiden sich die Geschwindigkeiten beider Reaktionen doch ganz außerordentlich.

Die Kohle aus CCl_4 absorbiert erhebliche Mengen von Wasserdampf; in mit Wasserdampf gesättigter Luft werden in 4 Stunden 34–36% H_2O aufgenommen, womit die Sättigung erreicht ist. Nachdem die Kohlepräparate aus CCl_4 und CBr_4 3 Jahre lang in mit Korken verschlossenen Gläsern aufbewahrt waren, wurde eine Wiederholung der Bestimmung ihrer Dichte vorgenommen. Die Präparate wurden wieder ausgeglüht und ihre Dichte nach der Schwebemethode in einer mit CaCl_2 getrockneten Mischung von $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ und Toluol ausgeführt.

Für die Kohle aus CCl_4 ergab sich die Dichte zu 2,03–1,96, im Mittel 2,00. Die Dichte hatte also im Laufe von 3 Jahren von 2,32 auf 2,00 abgenommen. Die Aufnahme von Wasserdampf verringert die Dichte der Kohle erheblich. Nach Aufnahme von 36% Wasser betrug die Dichte in feuchten $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ + Toluolmischungen gemessen nur 1,91–1,75, im Mittel 1,83. Bringt man die Kohle in Wasser, so wird sie gut benetzt und quillt gewissermaßen auf; ihre pyknometrisch bestimmte Dichte betrug 1,73–1,75. Nach dem Trocknen dieser Kohleportion im Exsikkator betrug ihre nach der Schwebemethode bestimmte Dichte 1,88.

Für die Kohle aus CBr_4 ergab sich nach ihrer Benetzung mit Wasser die pyknometrisch bestimmte Dichte zu 1,885 und nach dem Trocknen im Exsikkator nach der Schwebemethode zu 1,91.

Durch Adsorption von Wasserdampf nimmt die Dichte der Kohle aus CCl_4 oder CBr_4 stark ab und sinkt infolge von Benetzung mit Wasser nochmals um einen merklichen Betrag. Ob die Abnahme der Dichte im Laufe von 3 Jahren auch bei Abwesenheit von Wasserdampf eintritt, ist nicht festgestellt worden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Dichte einer Kohle, bei deren Bildung sich nicht Wasser gebildet hat, erheblich größer ist als die Dichte der Kohle, bei deren Bildung Wasser entsteht, wie bei der Kohle aus Kohlehydraten und Kohlenwasserstoffen, und daß die die Dichte vermindernde Eigenschaft des Wassers sich nicht nur bei der Entstehung, sondern auch noch nachträglich geltend macht.

Durch Erhitzen auf $2100\text{--}2300^\circ$ nimmt die Dichte der Kohle aus CCl_4 von 2,32 bis auf 1,37 ab. Da die dichte Kohle auf SiO_2 -Dampf einwirkt, so müssen die zu diesen Versuchen dienenden Graphittröhen möglichst von Silikaten befreit werden. Nach längerer Behandlung mit HF gut ausgewaschen, gab ein solches Rohr beim Erhitzen auf 2300° nur noch Spuren von Silikaten ab, die sich auf dem kälteren Rohrende kondensierten. In das ausgeglühte Rohr wurde eine Schicht frisch ausgeglühter Zuckerkohle gebracht, darauf einige durch starkes Pressen hergestellte Stücke der Kohle aus CCl_4 , die mit einer 2 cm dicken Schicht Zuckerkohle bedeckt wurden, um die Oxydation des C aus CCl_4 zu verhindern. Nachdem das Rohr 10 Minuten lang auf 2100° erhitzt worden war, wurde eine Dichtebestimmung der gepreßten Stücke, deren Äußeres sich sehr verändert hatte, nach der Schwebemethode vorgenommen; sie ergab den Wert 1,67. Nach nochmaligem Erhitzen während 10 Minuten auf 2300° derselben Kohle war ihre Dichte auf den Wert 1,37 gesunken. Die besonders dichte Kohle geht also bei höherer Temperatur in eine besonders wenig dichte Kohle über.

Chemische Eigenschaften der dichteren Kohle.

Die dichtere Kohle aus CCl_4 ist reaktionsfähiger als Zuckerkohle.

1. Zuckerkohle reduziert langsam in der Kälte, schneller beim Kochen, eine mit H_2SO_4 angesäuerte Lösung von KMnO_4 , sehr viel schneller reduziert die Kohle aus CCl_4 .

2. Nach DITTE¹⁾ reduziert Zuckerkohle bei gewöhnlicher Temperatur nicht eine Lösung von Jodsäure; bei 180° in zugeschmolzenen Rohr bilden sich CO_2 und J_2 . Kocht man Zuckerkohle in einer Lösung von HJO_3 , so ist weder ein Geruch nach J_2 , noch eine Gasentwicklung wahrnehmbar. Die Kohle aus CCl_4 entwickelte hierbei ein wenig Gas, die Lösung färbte sich gelblich und

¹⁾ *Ann. de chim. et de Phys.* [4] 21 (1870) 5.

der Dampf aus der Lösung war schwach violett gefärbt. Schichtet man auf die Lösung Benzol, so färbt sich dieses in wenigen Minuten schon bei gewöhnlicher Temperatur violett.

3. Die Kohle aus CCl_4 wirkt auf Platin bei hoher Temperatur viel schneller ein als Zuckerkohle. In Pt-Schiffchen wurden 0,2 g Kohle aus CCl_4 7 Stunden lang auf 1400° erhitzt; der mittlere Teil des Pt-Schiffchens und der Pt-Folie, auf dem das Schiffchen lag, waren zum Teil zu Kügelchen zusammengeschmolzen.

4. Sehr auffallend ist die starke Neigung von Stahl, unter dem Einfluß der Kohle aus CCl_4 zu rosten. Die kleine Stahlpresse, in der Pastillen dieser Kohle gepreßt wurden, bedeckte sich, wenn sie nicht sorgfältig gereinigt wurde, schon im Laufe von 24 Stunden mit Rost.

5. Die Kohle aus CCl_4 reagiert mit Si bei tieferer Temperatur als Zuckerkohle. (Siehe folgende Mitteilung.)

Untersuchung der Kohle aus den Haloidverbindungen des Kohlenstoffs im Röntgenlicht.

P. DEBYE und P. SCHERRER¹⁾ haben gefunden, daß Zuckerkohle ein Interferenzbild gibt, das von dem des Graphits nicht wesentlich verschieden ist. Je kleiner die Kohlepartikel sind, desto breiter und verwaschener werden die Interferenzstreifen. Beim Graphit lagen die lichtstärksten Interferenzstreifen bei den Winkeln $\vartheta = 26^\circ$, 43° , 76° und 82° , bei der Zuckerkohle bei $\vartheta = 24^\circ$, 43° und 80° . Die beiden letzten Streifen des Graphits sind bei der Zuckerkohle zu einem breiten Streifen zusammengefloßen. Wenn die Teilchen besonders klein werden, dann treten auf dem Röntgenogramm nur ein oder zwei sehr flache Helligkeitsmaxima in der Nähe des einfallenden Strahles auf.²⁾ Es ist dann nicht möglich, zu entscheiden, ob die Partikel eine kristallinische oder isotrope Struktur haben.

Herr Dr. S. KYROPOULOS machte vergleichende Aufnahmen von Graphit, Zuckerkohle und der Kohle aus CCl_4 , CBr_4 und CJ_4 . Das Röntgenlicht stammte von einer Antikathode aus Pt. Während auf der Graphitaufnahme die oben angegebenen vier Interferenzstreifen sehr deutlich hervortraten, waren auf der Zuckerkohleaufnahme die drei genannten Streifen viel verwaschener und daher undeutlicher, und auf der Kohle aus CCl_4 , CBr_4 und CJ_4 bildeten sich entweder

¹⁾ *Göttinger Nachrichten* 1917, S. 180.

²⁾ P. SCHERRER, *Göttinger Nachrichten* 1918, S. 98.

gar keine deutlich erkennbaren oder höchstens zwei ganz verwaschene Schwärzungsmaxima in der Nähe des einfallenden Strahles.

Eine Entscheidung darüber, ob die Kohle aus den Halogenverbindungen amorph oder kristallinisch ist, ist daher auf Grund dieser Aufnahmen nicht möglich. Jedenfalls ist diese Kohle viel feiner verteilt als Zuckerkohle.

Es wäre also möglich, daß die Kohle aus den Halogenverbindungen des Kohlenstoffes wirklich amorphe Kohle ist, während die anderen früher als amorph bezeichneten Kohlearten nach DEBYE und SCHERER kristallinische Struktur haben. Hiermit stimmen überein die relativ tiefe Temperatur der Entstehung der Kohle aus Halogenverbindungen, durch die die Ausbildung größerer Gitterteile der Kohle von der Grenzdichte 1,8 behindert wird, und die größere Reaktionsfähigkeit der Kohle aus Halogenverbindungen.

Die großen Dichteschwankungen der Kohle von 1,37—2,60 sind eine einzigartige Erscheinung.

Bestimmend für die Dichte der Kohle wird ihre Benetzbarkeit durch die Flüssigkeit sein, die als Hilfsmedium zur Dichtebestimmung benutzt wird, und die Lagerung ihrer Partikel zueinander. Dem Graphit, dessen Plättchen Billionen Atome enthalten, die von der Hilfsflüssigkeit benetzt werden, wird eine bestimmte Dichte 2,3 zukommen. Die Dichte der sogenannten amorphen Kohle, die aus Partikeln mit einigen hundert Atomen geordnet im Graphitgitter besteht, wird aber noch von der Lage dieser Partikel zueinander abhängen. Je nach der Größe der Hohlräume zwischen den Partikeln, die ein gesondertes Teilchen zusammensetzen, wird die Dichte sich ändern. Im großen und ganzen scheint die Struktur dieser Teilchen nicht sehr verschieden zu sein, da die verschiedenen sogenannten amorphen Kohlearten Dichten zeigen, die sich der Grenzdichte 1,8 nähern.

Der Kohle aus den Halogenverbindungen des Kohlenstoffes, die aus sehr viel kleineren Partikeln besteht, als die kryptokristallinische Zuckerkohle, wie aus den betreffenden Röntgenogrammen folgt, wird eine andere Struktur als dieser zukommen. Wenn in ihr die Partikel dichter zu Teilchen gepackt sind als in der Zuckerkohle, so würde das hinreichen, um ihre Dichte über die der Zuckerkohle zu erhöhen. Es kann also nicht mit Sicherheit behauptet werden, daß den Partikeln der Kohle aus CBr_4 eine höhere Dichte zukommt als denen der Zuckerkohle. Sicher ist nur, daß die Partikel der Kohle aus CBr_4 viel kleiner sind als die der Zuckerkohle. Allerdings be-

steht bei dem hohen Dichteunterschied der beiden Kohlearten eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Partikel der Kohle aus CBr_4 dichter sind als die der Zuckerkohle.

Überraschend ist die Dichteabnahme bei Zimmertemperatur, die als Übergang in die gewöhnliche sogenannte amorphe Kohle gedeutet werden kann, auch weil bei dieser Änderung die Dichte von etwa 1,8 erreicht wird, die dieser Kohle eigentümlich ist. Es muß also bei relativ tiefer Temperatur doch noch eine Strukturänderung der Kohle aus den Halogenverbindungen sich vollziehen, die sowohl den Aufbau der Partikel als auch den der Teilchen betreffen kann.

Die starke Abnahme der Dichte bei 2300° bis auf 1,37 braucht ebenfalls nicht auf die Bildung einer besonderen kristallinen Form zurückgeführt zu werden, da ein Wachstum der Teilchen auch eine Volumzunahme bedingen kann.

Die Dichteunterschiede zwischen „amorpher“ Kohle und Graphit im reinen Zustand bestehen dauernd bis etwa 2000° . Bei noch höheren Temperaturen setzt die Graphitbildung infolge des Vorgangs der Rekristallisation ein.

Vor der Erkenntnis der kryptokristallinen Struktur der sogenannten amorphen Kohle hatte man anzunehmen, daß die Dichte des flüssigen Kohlenstoffs kleiner sei als die des Graphits. Die Erfahrungen betreffs der Dichte der Kohle aus den Halogenverbindungen des Kohlenstoffs lehren, daß diese Annahme nicht zuzutreffen braucht. Dadurch würden im Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs¹⁾ Änderungen vorzunehmen sein, die uns die Bildung des Diamants erklärlicher machen.

Bemerkungen über das Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs.

Bekanntlich ist der Diamant bei höheren Temperaturen unter gewöhnlichem Druck nicht beständig, sondern wandelt sich schon bei 1000° merklich in Graphit um.²⁾ Würde die Schmelzkurve des Graphits mit wachsendem Druck zu höheren Temperaturen ansteigen, so müßte der Diamant bei höheren Drucken bei sehr hohen Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Graphits bei $p = 1 \text{ kg}$ beständig sein. Da der einzige Punkt der Umwandlungs-

¹⁾ Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, S. 114.

²⁾ Vogel u. T., *Z. phys. Chem.* **69** (1909) 598.

kurve des Diamants, dessen Lage wir ungefähr angeben können, bei $T = 0$ bei einem relativ niedrigen Druck liegt, bei etwa 6000 kg/qcm, so ist es entsprechend anderen Erfahrungen sehr unwahrscheinlich, daß durch relativ geringe Drucksteigerung das Temperaturgebiet der Beständigkeit des Diamants so sehr erhöht werden sollte, nämlich von 1000 auf vielleicht 4000°. Denn das Eis III, das über 2000 kg stabil ist, wandelt sich unter gewöhnlichem Druck schon bei -100° in das Eis I um.

Diese Schwierigkeit würde sich heben, wenn die Schmelzkurve des Graphits eine fallende, die Dichte des flüssigen Kohlenstoffs also größer wäre als die des Graphits. Dadurch würde das Zustandsfeld des Diamants zu tieferen Temperaturen verschoben werden. Wenn die Schmelzkurve des Graphits die des Diamants nicht über 1500° schneiden würde, so würde das unseren Erfahrungen bezüglich der Umwandlung von Eis III in das gewöhnliche Eis I bei $p = 1$ kg entsprechen.

Allerdings ist der Verlauf der Schmelzkurve des Graphits nicht zu erraten. Sollte die Schmelzkurve des Graphits nicht recht steil abfallen, so wäre es wohl möglich, daß oberhalb 1500° über dem Zustandsfelde des Diamanten das Zustandsfeld einer noch unbekannten Form des Kohlenstoffes liegt, der eine Dichte zwischen der des Graphits und des Diamanten zukommt, ähnlich wie über dem Zustandsfelde des Eises II das des Eises III liegt. Diese Annahme scheint zur Zeit die wahrscheinlichste.

E. BAUER¹⁾ hat aus der Energiedifferenz zwischen Graphit und Diamant nach Bestimmungen von ROTH²⁾ und ihrer Volumdifferenz Δv nach dem Wärmesatz von NERNST den Gleichgewichtsdruck von Graphit und Diamant bei $T = 0$ zu $p = 6200$ kg berechnet.

$$E_{\text{Graphit}} - E_{\text{Diamant}} - \frac{p \Delta v}{43} = 0$$

$$288 \text{ cal. pro Mol} - \frac{p \cdot 2,0 \text{ ccm}}{4} = 0.$$

Zusammenfassend könnte man sich vom Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs die durch Fig. 1 wiedergegebene Vorstellung machen. Dieses Diagramm wird vor allem der Umwandlungsfähigkeit von Diamant in Graphit bei relativ tiefen Temperaturen gerecht und würde auch mit dem geologischen Vorkommen des Diamanten ver-

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 92 (1915), 313.

²⁾ *Berl. Ber.* 46 (1913), 896.

einbar sein. Der Blaugrund, in dem der Diamant eingebettet ist, mag aus einer Tiefe von 20—30 km, entsprechend 6000—9000 kg/qcm Druck, mit einer Temperatur von 1300—1500°, emporgedrungen sein. Durch schnelle Abkühlung auf 1000° kann sich der Diamant als solcher erhalten haben. Immerhin besteht noch ein Bedenken. Der Diamant zeigt bei 1000° schon nach 24 Stunden deutlich den Beginn der Bildung von Graphit, während sein halbflüssiges Muttergestein jedenfalls längere Zeit über 1000° heiß gewesen ist, nachdem es unter den kleinen Druck gelangt, und doch sind im Blaugrund keine Paramorphosen von Diamant noch Graphit gefunden worden. Die Laboratoriumserfahrung hat aber gezeigt, daß bei Entstehung einer neuen Kristallart es darauf ankommt, wie tief zuvor die schon vorhandene Kristallart abgekühlt worden war. Bei einer bestimmten Temperatur wächst mit der Tiefe einer vorhergehenden Abkühlung die Zahl der Umwandlungszentren ganz außerordentlich stark. Dementsprechend könnte ein Diamantkristall, der zuvor nie abgekühlt wurde, bei 1300—1500° sehr viel beständiger sein, als einer, der einmal abgekühlt gewesen ist.

Fig. 1.

Betreffs der künstlichen Darstellung von Diamanten ist zu bemerken: Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt auf den steil verlaufenden Umwandlungskurven mit der Temperatur schnell ab, wie z. B. auf der Umwandlungskurve von Eis I in das Eis II. Andererseits dürften sich bei 1000° Zylinder aus dem bei hohen Temperaturen festesten Material schon bei Drucken von 3000 kg so stark dehnen, daß die beabsichtigte Drucksteigerung auf 6000—10000 kg unausführbar wird. Ob aber bei 1000° die Umwandlungsgeschwindigkeit von Graphit in Diamant eine merkliche ist, steht natürlich ganz dahin. Und sollte auch der Versuch gelingen, so würde man als Produkt nicht große Kristalle erhalten, sondern nur ein feinkörniges Kristallkonglomerat, das als Schleifmittel Verwendung finden könnte.

Es gibt eine Reihe von Berichten, über gelungene Herstellungen von Diamantkriställchen aus Lösungen von Kohlenstoff in flüssigem Eisen oder flüssigen Silikaten.¹⁾ Der Kohlenstoff kann also auch bei gewöhnlichem Druck als Diamant kristallisieren. Die Annahme,

¹⁾ DOELTER, *Handbuch d. Mineralchemie* 1 (1912), 48.

daß beim Abschrecken flüssigen kohlenstoffhaltigen Eisens in demselben ein sehr hoher Druck entsteht, trifft nicht zu, da auch hier die Kristallisation nicht unter Ausdehnung, sondern unter Kontraktion sich vollzieht.

Der Entstehung des Diamanten bei Drucken außerhalb seines Zustandsfeldes steht die Bildung von Eis V bei relativ kleinen Drucken zur Seite. Das Zustandsfeld des Eises V liegt über 3500 kg und doch tritt seine Bildung im reinen Eise I, wenn auch selten, schon bei 2300 kg ein¹⁾ und in Gegenwart von NH_4Cl wird die Bildung von Eis V bei 2300 kg aus dem Eise I ein häufiger eintretendes Ereignis als die von Eis III.²⁾ Daher wäre es wohl möglich, daß bei Gegenwart gewisser, noch unbekannter Stoffe auch die Entstehung von Kristallisationszentren des Diamanten ein häufiges Ereignis werden könnte.

¹⁾ *Göttinger Nachrichten* 1913, 126.

²⁾ DENECKE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 108 (1919), 35.

Göttingen, *Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. November 1920.