XVII. Ueber den Graphitkohlenstoff und die gegenseitigen Beziehungen zwischen Graphit, Graphitit und Graphitoid.

Von

E. Weinschenk in München.

Keiner von den in der Natur vorkommenden elementaren Stoffen dürfte zu so mannigfaltigen und langandauernden Controversen Anlass gegeben haben, wie der Graphit. Ist ja schon der Nachweis, dass derselbe elementarer Kohlenstoff ist, verhältnissmässig spät erst geführt worden, und auch da erhob sich wieder erneuter Streit für und wider diese Anschauung, zumal zu gleicher Zeit etwa dasselbe für den Diamant bewiesen wurde. Weigerte man sich doch anzunehmen, dass der schwarze, weiche, abfärbende Graphit dieselbe Zusammensetzung haben sollte, wie der harte, strahlenprächtige Edelstein.

Während man anfangs den Graphit in seinen verschiedenen Erscheinungsformen bei der geringen Anzahl tauglicher Untersuchungsmethoden, so wie ihn die Natur bot, der Analyse unterzog und desshalb zu den verschiedenartigsten Resultaten über seinen chemischen Bestand gelangte, lernte man erst um die Mitte unseres Jahrhunderts ihn von seinen natürlichen Beimengungen zu sondern, und dadurch wurde der Nachweis seiner elementaren Natur sehr erleichtert.

Die verschiedenen Formen aber, in welchen der Graphit in der Natur vorkommt oder bei technischen Processen entsteht, das sehr verschiedenartige Aussehen, welches er dabei darbietet und die scheinbar verschiedenen chemischen Eigenschaften, die man an ihm beobachtet, boten in der Folgezeit den Anlass zu der Vermuthung, dass die bis dahin unter dem Namen Graphit zusammengefassten Vorkommnisse verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs zugehörten, wie zuerst J. Stingl¹⁾ im Jahre 1873 betonte; derselbe zeigte die unterscheidenden Merkmale der natürlichen Graphit-

1) J. Stingl, Ueber den Graphit. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 6, 394.

vorkommnisse näher und vermuthete, dass mindestens zwei verschiedene Modificationen des Kohlenstoffs unter dem Namen Graphit vereinigt seien. W. Luzi¹⁾ schloss sich diesen Ausführungen an und unterschied die beiden Modificationen durch die Namen Graphit und Graphitit. Inzwischen hatte schon Sauer²⁾ eine Varietät, welche bis dahin mit dem Graphit vereinigt war, unter dem Namen Graphitoid abgetrennt, welche aber nicht als krystallisirter, elementarer Kohlenstoff angesehen werden sollte, sondern als eine sehr kohlenstoffreiche, kohlige Substanz, welche der amorphen Kohle nahe stehen würde. Ferner hatten in der Zwischenzeit Berthelot und Petit³⁾ durch einige Analysen des als »Graphitsäure« bezeichneten Derivates verschiedener Graphite den Nachweis versucht, dass in dem elektrischen Graphit eine weitere, von den in der Natur vorkommenden Varietäten abweichende Modification des Kohlenstoffs vorhanden sei.

Wenn es nun auch nicht a priori von der Hand zu weisen ist, dass ein Element, welches alle übrigen Elemente durch die Mannigfaltigkeit seiner Atomgruppierungen so weit übertrifft, wie dies beim Kohlenstoff der Fall ist, eine grosse Anzahl verschiedenartiger Modificationen besitzt, welche eben dieser Verschiedenheit von Atomgruppen entsprechen, so ist anderntheils heute die Chemie des elementaren Kohlenstoffs, trotz der überwältigenden Fortschritte in der Kenntniss der Kohlenstoffverbindungen, noch äusserst lückenhaft. Jaman könnte vielleicht mit grösserem Rechte, als dies beim Graphit der Fall ist, bei dem amorphen Kohlenstoff eine noch längere Reihe verschiedenartiger Modificationen vermuthen, denn die Unterschiede in dem Verhalten von Kienruss, von Zuckerkohle, von Holzkohle, von Knochenkohle und Retortenkohle sind um vieles bedeutender als diejenigen, welche die Graphitvarietäten darbieten.

Wenn wir zunächst von dem amorphen Kohlenstoff überhaupt absehen, dessen elementare Natur in den meisten Fällen nicht sicher bewiesen erscheint, und uns hier nur mit denjenigen Bildungen beschäftigen, welche man unter dem Begriff des Graphites subsummiren kann, und die sich insgesamt durch krystallinische Beschaffenheit, metallartigen Glanz, schwarze Farbe, äusserst milden Bruch und geringe Härte auszeichnen, so kommen sowohl künstliche als natürliche Varietäten in Betracht, bei welchen beiden eine Reihe von den äusserst grob- bis grossblättrigen zu den in feinsten Vertheilung befindlichen führt, deren krystallinische Natur selbst bei starker Vergrösserung nur schwer erkannt wird.

1) W. Luzi, Beiträge zur Kenntniss des Graphitkohlenstoffes. Zeitschr. f. Naturwissenschaften 1894—1892, **64**, 224. Ref. diese Zeitschr. **24**, 639.

2) A. Sauer, Mineralogische und petrographische Mittheilungen aus dem sächs. Erzgebirge. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1885, **37**, 441. Ref. diese Zeitschr. **12**, 527.

3) Berthelot et Petit, Sur les différents états des carbonés-graphites etc. Compt. rend. **90**, 404.

Eine im höchsten Grade charakteristische und eigenartige Reaction, welche zuerst von Schafhäutl¹⁾ beobachtet, von Brodie²⁾ später genauer studirt wurde, bot Stingl und Luzi den Anlass, den Graphit in zwei verschiedene Gruppen zu zerlegen, da eben diese Reaction nur ein Theil der Graphite giebt. Wenn man nämlich bestimmte Graphitvorkommnisse mit einer oxydirenden Flüssigkeit, etwa rauchender Salpetersäure, durchfeuchtet und einer kräftigen Erwärmung über den Siedepunkt dieser Flüssigkeit aussetzt, so tritt plötzlich ein wurmförmiges Aufblähen ein, vergleichbar mit der Bildung der sogenannten Pharaoschlangen, wodurch die ursprünglich dünnen Graphitblättchen sich auf das Hundert- bis Tausendfache ihres ursprünglichen Volumens vergrössern. Bei anderen Graphitvarietäten wiederum bleibt eine derartige Behandlung ohne jeden Erfolg, dieselben verändern sich in keiner Weise. Aber zwischen beiden Reihen steht eine Mittelgruppe, in welcher ein Aufblähen nur theilweise und in sehr geringem Maasse erfolgt.

Wie Luzi mit Recht ausführte, sind beiderlei Graphite deutlich krystallisirt und erscheinen im Mikroskope in hexagonalen Blättchen, wenn sie senkrecht zur Basis beobachtet werden; aber trotzdem ist in ihrer Ausbildung ein charakteristischer Unterschied vorhanden, welcher die Erscheinung des Aufblähens ganz ohne die Annahme complicirter Verwachsungen der aufblähenden Varietäten mit leichter oxydirbaren Stoffen und ohne die Annahme des Vorhandenseins einer besonderen Modification des Kohlenstoffs auf das Einfachste erklärt.

Beim Studium der Graphitlagerstätten des bayerisch-böhmischen Grenzgebirges hatte ich Gelegenheit, sowohl den eigentlichen Graphit, welcher im bayerischen Antheile ausschliesslich vorhanden ist, als den »Graphitit«, welcher den vorherrschenden Bestandtheil der böhmischen Lagerstätten bildet, in zahlreichen Dünnschliffen ganz verschiedenartiger Gesteine zu studiren. Der letztere tritt zumeist nur in winzigen Individuen auf, welche aber krystallographisch gut begrenzt sind, die »Graphitite« erscheinen daher makroskopisch zumeist dicht; senkrecht zur Hauptaxe geschnitten sind die »Graphitit«-Individuen mehr oder weniger gerundet sechseckig, im Querschnitte zeigen sie meist dicklinsenförmigen Umriss und sind stets sehr compact. Im Gegensatze dazu erscheinen die Individuen des Graphites, welche gewöhnlich um vieles grösser sind, im Querschnitte dünnflächig, und sie sind zumeist im Dünnschliffe nach der vollkommenen Spaltbarkeit weitgehend aufgeblättert, kurzum gegenüber der compacten Beschaffenheit der anderen, welche von glatten Rhomboëderflächen begrenzt werden, und in welchen die Spaltbarkeit nur wenig zum Ausdrucke kommt, erscheint bei diesen das ganze Individuum schon im Gestein nach diesen Spaltflächen

1) Journ. f. prakt. Chem. **21**, 453.

2) Ann. Chem. Pharm. 1860, **94**, 6.

zertheilt, während Randflächen so gut wie vollkommen fehlen. Wenn wohlbegrenzte Krystalle die Aufblähungsreaction geben, so sind das stets grössere, meist makroskopisch hervortretende Individuen, ein Verhältniss, welches man ebenso bei anderen, sehr vollkommen spaltbaren Mineralien, z. B. bei den Mineralien der Glimmergruppe beobachtet, die in kleinen, wohlbegrenzten Kryställchen die Spaltbarkeit kaum beobachten lassen, während grössere oder stark zerfaserte Individuen ausserordentlich leicht nach den Spaltflächen zerfallen¹⁾. Dementsprechend geben auch wohlbegrenzte Krystalle von Graphit die Aufblähungsreaction, wenn sie in grösseren Individuen vorhanden sind.

Es sind somit die Graphitite Luzi's insgesamt dichte Varietäten, die Graphite dagegen in der Hauptsache grob- bis feinblättrig und nur selten verhältnissmässig dicht. Hin und wieder kommen auch Graphit und Graphitit zusammen in einem Gestein vor, wo sich dann beide weniger durch ihre Grösse, als durch die oben beschriebenen Eigenschaften im Mikroskope aufs Deutlichste unterscheiden lassen. Wenn man solche Varietäten mit Salpetersäure befeuchtet und erhitzt, so sieht man einzelne, kleine, wurmförmige Gebilde aus der im Ganzen unveränderten Masse hervorsteigen.

Somit kommen wir zu dem Schlusse, dass die Aufblähungsreaction ausschliesslich dadurch hervorgerufen wird, dass die betreffende Graphitvarietät im Stande ist, die oxydirende Flüssigkeit in grösserer oder geringerer Menge capillar auf Spalttrissen aufzusaugen, wo sie mit grosser Zähigkeit selbst bei verhältnissmässig hoher Temperatur festgehalten wird. Dann aber plötzlich, wenn die Flüssigkeit sich in Folge der Einwirkung der Hitze zersetzt, wird unter dem Einflusse der oxydirenden Dämpfe der Graphit theilweise in Kohlensäure verwandelt, und so entsteht mit einem Schlage innerhalb des Blättchens eine ziemliche Menge von Gasen, welche aus Kohlensäure und den Dämpfen der oxydirenden Flüssigkeit bestehen, und die nun rasch einen Ausweg suchen. Dabei wird der weiche, aber wenig spröde Graphit, welcher neben der sehr vollkommenen Spaltbarkeit nach der Basis eine weitere weniger vollkommene nach dem Prisma besitzt, zu den wurmförmigen Gebilden auseinandergezogen, in welchen so häufig krystallographisch von Basis und Prisma, also von den beiden Spaltformen begrenzte Blättchen als Zwischenböden vorhanden sind. Diese letzteren kann man leicht aus dem Gebilde isoliren und sie geben in gleicher Weise, wie das erste Mal behandelt, hin und wieder kleinere Aufblähungsformen von derselben Structur, wie die zuerst erhaltenen. Und wenn man schliesslich die Behandlung so lange fortgesetzt hat, bis eine weitere Aufblähung nicht mehr eintritt,

1) Eine directe Analogie mit den sogenannten Vermiculiten, welche eine ganz ähnliche Erscheinung zeigen, wie diese Graphitvarietäten, ist aber insofern nicht vorhanden, als bei ersteren das Aufblähen nur bei stark zersetzten Vorkommnissen eintritt.

so besteht das Gebilde auch dann noch aus einem feinfaserigen Mantel und sechsseitigen, grösseren oder kleineren Tafelchen als Zwischenböden, welch letztere compact sind, und von welchen das oxydirende Mittel nicht mehr aufgesogen wird.

Diese verhältnissmässig einfache Deutung der auf den ersten Anblick auffallenden Erscheinung beruht zunächst auf der Anschauung, dass der Graphit durchaus nicht so widerstandsfähig gegen oxydirende Agentien ist, als man im Allgemeinen annimmt, und dass er, zumal in Gegenwart stark oxydirender Gase, schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ziemlich stark angegriffen wird. Die weiter unten angeführte Reihe von Verbrennungen dürfte dies auf's Klarste beweisen. Man braucht also durchaus keine Einlagerungen von leichter verbrennlichen Substanzen zwischen den Graphitlamellen anzunehmen, um die bei der Aufblähungsreaction entstehende Kohlensäure, welche stets nachgewiesen werden kann, zu erklären, sondern nur die Annahme zu machen, dass kleine, compacte Krystalle eines Minerals weniger von Spalttrissen durchzogen sind, als grössere Krystalle oder aufgeblätterte Massen, eine Erscheinung, welche man allenthalben bei gut spaltbaren Mineralien beobachtet. Im Allgemeinen findet man dementsprechend auch, dass grossschuppige Varietäten bei gleicher ursprünglicher Dicke der Blättchen um vieles längere Aufblähungsformen geben als feinschuppige, und man kann beobachten, dass die ersteren, in einen Tropfen rauchender Salpetersäure gelegt, denselben mit grosser Schnelligkeit aufsaugen, während letztere davon nur wenig aufnehmen.

Das Aufblähen einer Graphitvarietät ist somit nicht in einer besonderen Atomgruppierung, sondern in der mehr oder weniger compacten Beschaffenheit der Krystalle begründet, und es liegt daher kein Grund vor, in dem verschiedenen Verhalten der Varietäten des Graphites in dieser Beziehung einen Beweis für das Vorhandensein zweier Graphitmodificationen zu sehen.

Auch die Beobachtung von Moissan¹⁾, dass durch Zersetzung irgend einer Kohlenstoffverbindung oder durch Condensation von dampfförmigem Kohlenstoff entstehender Graphit sich nicht aufbläht, dass dieser aber dann durch Lösen in einem geschmolzenen oder erweichenden Metall leicht in sich aufblähenden übergeführt werden kann, ist nach Obigem nicht als Beweis für das Vorhandensein zweier Graphitmodificationen anzusehen. Die bei den ersten Processen entstehenden Graphitblättchen sind zumeist winzig klein, theils auch sehr compact, die Beschaffenheit des sich aus dem schmelzflüssigen Metall ausscheidenden Graphits ist dagegen, wie allgemein bekannt, ziemlich grossblättrig.

¹⁾ H. Moissan, Préparation au four électrique, de graphites foisonants. *Compt. rend.* **120**, 47. Ref. diese Zeitschr. **27**, 538.

Ein weiterer Beweis für die Nothwendigkeit der Zerlegung der Graphitvorkommnisse in zwei oder drei Gruppen wird in der verschiedenen Beschaffenheit des aus den verschiedenen Graphiten durch Oxydation mit Salpetersäure und chloresurem Kali hervorgehenden Oxydationsproductes, der sogenannten Graphitsäure gesehen. Dieses Product, welches eingehender von Brodie (l. c.), Gottschalk¹⁾, Stingl (l. c.), Berthelot (l. c.) und endlich von Luzi (l. c.) studirt wurde, ist eine eigenthümliche, *H* und *O* enthaltende Kohlenstoffverbindung von saurem Charakter, welche bis jetzt aus keinem anderen Körper als dem Graphit erhalten wurde und daher eine für diesen in höchstem Maasse charakteristische Reaction darstellt. Diese Graphitsäure, dargestellt aus blättrigem, eigentlichem Graphit, besteht aus goldgelben Blättchen, welche im Mikroskope betrachtet, Form, Grösse und Spaltbarkeit der ursprünglichen Graphitblättchen erhalten haben, also wohl Pseudomorphosen nach diesem sind. Dabei sind sie aber zum grossen Theil vollständig einheitlich und geben im convergenten polarisirten Lichte das Axenbild eines optisch einaxigen, negativen, sehr stark doppeltbrechenden Krystalls. Die Graphitsäure ist somit nicht, wie Luzi und Andere vermutheten, rhombisch oder monoklin, sondern hexagonal, ebenso wie der Graphit, aus welchem sie hervorging.

Die Umbildung des Graphits in Graphitsäure erfolgt in der Weise, dass zunächst der Graphit äusserlich sein Aussehen noch behält, während er schon eine tiefgehende Veränderung erlitten hat, indem er Wasserstoff und Sauerstoffaufnahme; das so erhaltene Product zersetzt sich beim Erhitzen fast ebenso heftig, wie die fertige Graphitsäure, und hinterlässt eine leichte, pulverige Substanz, welche zwar noch metallischen Strich hat, aber in ihrer Zusammensetzung dem Graphit selbst fern steht. In einem weiteren Stadium werden die Blättchenschwarzgrün, dann smaragdgrün und endlich gelbgrün und goldgelb, wobei wahrscheinlich eine fortgesetzte Zunahme des Gehaltes an Sauerstoff stattfindet, bis in den goldgelben Blättchen die eigentliche Graphitsäure vorliegt, welche durch weiter fortgesetztes Behandeln mit demselben oxydirenden Gemenge in Mellitsäure übergeht. Diese sämtlichen grünen bis gelben Umwandlungsproducte zersetzen sich beim Erhitzen unter grosser Heftigkeit zu einem Pyrooxyd von schwarzer Farbe, welches um so weniger metallisch glänzenden Strich hat und um so feiner vertheilt ist, je weiter die Oxydation vorgeschritten war. Alle die verschieden grünen bis gelben Oxydationsproducte des Graphits verhalten sich optisch gleich der Graphitsäure, es ist daher, bei der krystallographischen Uebereinstimmung dieser mit dem Graphit selbst, ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass die Graphitsäure in ihrer Molekularstructur dem Graphit sehr nahe steht, und dass

1) F. Gottschalk, Beiträge zur Kenntniss der Graphitsäure. Erdmann's Journ. Chem. 1865, 95, 321.

eine Erkenntniss der ersteren in dieser Beziehung Licht auf den Aufbau des Graphitmoleküls werfen müsste. Die Graphitsäure selbst ist, wenn sie von der Salpetersäure befreit ist, ein äusserst unbeständiger Körper, welcher sich unter der Einwirkung des Lichtes rasch braun verfärbt und beim Trocknen selbst ohne Anwendung erhöhter Temperatur trübe wird. Längere Zeit auf dem Wasserbade mit Kalilauge behandelt, giebt sie eine bräunlich-violette Lösung, aus welcher durch Barytwasser oder Bleiessig eine schwärzlichbraune, schmierige Substanz gefällt wird. Im Uebrigen ist, schon abgesehen von dieser geringen Beständigkeit, die Graphitsäure ein sehr wenig geeigneter Ausgangspunkt für Untersuchungen, weil ein sicherer Nachweis, dass eine einheitliche Substanz vorliegt, ganz unmöglich ist. Das letztere gilt natürlich in noch höherem Maasse für das Pyrographitoxyd, da dieses vollständig opak ist.

Gegenüber diesen Eigenschaften der eigentlichen Graphitsäure soll nach den verschiedenen Autoren die »Graphititsäure« sich zunächst dadurch unterscheiden, dass sie amorph ist, sodann durch die Erscheinung, dass das Pyrographititoxyd ein viel stärkeres Färbungsvermögen besitzt als das Pyrographitoxyd. Dagegen ist zu bemerken, dass ich mir aus einer grossen Anzahl von Graphititen und zwar von Schwarzbach und Krumau in Böhmen, von Kaisersberg in Steiermark, von Turuchansk und den Alibert'schen Gruben in Sibirien, von Graphitit aus langgeglühtem Roheisen, von elektrischem Graphit etc. das entsprechende Oxydationsproduct darstellte und bei mikroskopischer Untersuchung in allen Fällen mit Sicherheit constatiren konnte, dass dasselbe ausschliesslich aus krystallinischen Schuppen bestand, welche allerdings entsprechend der Feinheit der angewandten Graphitsorten sehr geringe Dimensionen besaßen, welche aber in Farbe, Lichtbrechung, Doppelbrechung und Charakter der Doppelbrechung auf das Vollkommenste mit der eigentlichen Graphitsäure übereinstimmten, ganz abgesehen davon, dass überall nach genügend langem Suchen einzelne Blättchen beobachtet wurden, welche das Axenbild eines optisch einaxigen, negativen Krystalls von starker Doppelbrechung gaben. Auch der Unterschied in der Deckkraft und dem Färbungsvermögen zwischen den Pyrooxyden der beiden Gruppen ist äusserst gering und fällt innerhalb der Grenzen subjectiver Anschauung.

Nun geben aber andernteils Berthelot und Petit (l.c.) je eine Analyse von drei Graphitsäurevariätäten und von deren Pyrooxyden: 1) aus Hochofengraphit (wohl der gewöhnliche, grossblättrige und sich stark aufblähende Graphit, welcher aus dem schmelzflüssigen Eisen oder den sogenannten Eisensauen auskrystallisirt); 2) aus natürlichem Graphit (ob blättriger oder dichter, ist durch den Ausdruck »plombagine« nicht klar gelegt, ich vermute aber, da er in Gegensatz zu dem ersteren gestellt wird, dass es sich um eine dichte Variätät handelt); 3) aus elektrischem Graphit.

Die Resultate der Analysen der drei Graphitsäuren giebt folgende Tabelle:

	1.	2.	3.
<i>C</i>	62,7	56,2	52,05
<i>H</i>	1,3	1,5	1,55
<i>O</i>	36,0	42,2	46,42

Durch diese Zusammenstellung wäre die Dreitheilung des Graphites so gut wie bewiesen, wenn man nicht die geringe Beständigkeit der Graphitsäure einestheils in Rechnung ziehen müsste, und wenn andernteils eine Möglichkeit vorhanden wäre, die Reinheit der analysirten Substanz zu erweisen. Entgegen stehen diesem Resultate ferner alle Ergebnisse der Untersuchung natürlicher Graphite, von welchen man die grossblättrigen bis schuppigen, eigentlichen Graphite doch wohl für identisch mit dem Hochofengraphit wird erklären müssen. Folgende Analysen von Graphitsäuren mögen zum Beweis hier Platz finden.

Untersucht von	Gottschalk		Stingl		Berthelot u. Petit
Varietät	Graphit		Graphitit		
Localität	Ceylon		Steiermark	Böhmen	?
<i>C</i>	56,99	56,30	55,73	56,23	56,18
<i>H</i>	1,77	1,86	1,87	1,83	1,51
<i>O</i>	41,24	41,84	42,35	41,94	42,26

Diesen Analysen nach sind somit Graphitsäure und Graphititsäure gleich zusammengesetzt, während dagegen wieder eine Analyse von Brodie vorliegt, welche an einer Graphitsäure aus dem mehrfach untersuchten Graphit von Ceylon angestellt wurde und die sich derjenigen von Berthelot und Petit aus Hochofengraphit nähert, sie ergab:

<i>C</i>	64,04
<i>H</i>	1,85
<i>O</i>	37,11

Da ferner der elektrische Graphit von Berthelot und Petitselbst als unrein angegeben wird, halte ich den Beweis gegen die Identität dieser drei Varietäten nicht für erbracht, zumal auch im optischen Verhalten, in der Löslichkeit in Kalilauge etc. vollkommene Analogie zwischen den verschiedenen Varietäten herrscht.

Bemerken möchte ich hier nur noch, dass auch in der Oxydirbarkeit der verschiedenen Graphitvorkommnisse grosse Unterschiede vorhanden sind. Besonders leicht oxydirt werden sehr feinschuppige Aggregate, wenn sie genügend pulverisirt sind, etwas schwerer der sogenannte Hochofengraphit, welcher überhaupt sehr wenig compact ist und daher besonders schöne Aufblähungsformen giebt, noch schwerer die natürlichen blättrigen

Graphite, zumal wenn sie vor der Behandlung nicht aufgebläht wurden, am schwierigsten aber die in winzigen, sehr compacten Krystallen auftretenden Graphite des südlichen Böhmerwaldes. In allen Fällen hat die Graphitsäure die Form des ursprünglichen Materials, die feinschuppigen Varietäten geben feinschuppige Aggregate, die merkwürdigerweise stengligen aus den Alibert-Gruben stenglige etc.

Ein fernerer Unterscheidungsmerkmal zwischen Graphit und Graphitit soll in dem verschiedenen Verhalten gegen schmelzenden Salpeter liegen, wobei der Graphitit unter Aufleuchten verbrennt, der Graphit dagegen kein Aufleuchten hervorbringt. In dieser Beziehung darf wohl nur an den Unterschied zwischen Eisenfeilspähnen und compacten Eisenstücken erinnert werden, um das verschiedene Verhalten der gröber und der feiner schuppigen Varietäten zu erklären.

Luzi untersuchte des Weiteren eine Anzahl von Graphiten und Graphititen, welche sorgfältig gereinigt waren, quantitativ analytisch und constatirte auch hier vollständige Gleichheit. Bemerkenswerth ist dabei, dass alle untersuchten Varietäten einen Gehalt an H ergaben und zwar meist 0,4—0,2%, welcher wohl auf mechanisch festgehaltenen Wasserdampf zurückzuführen ist.

Ferner bestimmte Rammelsberg¹⁾ das specifische Gewicht von Vorkommnissen der beiden Gruppen, er fand:

Graphite	{ Ceylon	2,257
	{ Borrowdale	2,286
	{ Hochofengraphit	2,30
Graphitite	{ Alibert	2,275
	{ Upernivik (Grönl.)	2,298
	{ Arendal	2,321

was, unter Berücksichtigung der allenthalben vorhandenen geringen Unreinheiten, vollständige Uebereinstimmung bedeutet.

Einen Unterschied zwischen den verschiedenen Graphitvarietäten und namentlich auch eine Erklärung für die Aufblähungserscheinung konnte des Weiteren in dem Glühverluste gegeben sein, welcher von Rammelsberg (l. c.) und Mène²⁾ an einer grösseren Anzahl von Graphitvorkommnissen bestimmt wurde. Sie fanden als Glühverlust:

a) Rammelsberg:

Triconderoga	Ceylon	Borrowdale	Alibert	Tunguska
Graphite:			Graphitite:	
3,85	2,56	3,8—5,08	2,53	1,77—2,38

1) C. Rammelsberg, Ueber den Graphit. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873 6, 187.

2) Compt. rend. 64, 104.

b) Mène:

Passau	Ceylon	Borrowdale	Alibert	Mugrau	Schwarzbach
Graphite:			Graphitite:		
7,30	5,40	4,40	0,72	4,40	4,05

Eine Unterscheidung zwischen Graphit und Graphitit lässt sich auch aus diesen Zahlen nicht geben. Da aber einestheils die Frage interessant schien, welcher Art dieser »Glühverlust« war, und da ferner die Angaben über die Verbrennbarkeit des Graphites überhaupt weit von einander abweichen, indem die einen ihn an der Luft für überhaupt unverbrennbar halten, andere¹⁾ wieder angeben, dass gewisse, gut krystallisierte Vorkommnisse schon in Bunsenbrenner verbrennen, unternahm ich selbst in dieser Richtung eine grössere Anzahl von Versuchen. Dieselben wurden in der Weise durchgeführt, dass theils Rohmaterial, theils Raffinaden, theils endlich durch mehrfach wiederholtes Schmelzen mit *KOH* vollständig gereinigte Graphite in einem Platintiegel nach einander über einem und demselben Brenner bei etwa $\frac{1}{4}$ gelüftetem Deckel zuerst $\frac{1}{2}$ Stunde, dann noch eine Stunde und endlich weitere drei Stunden erhitzt wurden. Die »Glühverluste« waren die folgenden:

A. Graphite.		I.	Ia.	II.	III.
	Varietät:	Ia. Flinz ²⁾	Ders.	Ders. mit	Ders.
	Localität:	Passau	auf 100 ber.	KOH gerein.	aufgebläht
Angewandt		0,5585 g		0,5454 g	0,3462 g ³⁾
Verlust nach $\frac{1}{2}$ St.		9,51 ⁰ / ₀	10,43 ⁰ / ₀	5,37 ⁰ / ₀	11,80 ⁰ / ₀
- - $4\frac{1}{2}$ St.		16,69	18,37	9,70	77,33
- - $4\frac{1}{2}$ St.		56,64	62,40	20,94	94,84
Rückst. nach völliger Verbrennung		8,84		0,07	0,00

		IV.	V.	Va.	VI.
	Varietät:	Grossblättriger	Rohgraphit	Ders. auf 100	Handelswaare
	Localität:	Ceylon	Triconderoga	ber.	Ceylon
Angewandt		0,5448 g	0,5434 g		0,5442 g
Verlust nach $\frac{1}{2}$ St.		8,02 ⁰ / ₀	19,47 ⁰ / ₀	20,20 ⁰ / ₀	27,49 ⁰ / ₀
- - $4\frac{1}{2}$ St.		15,25	25,88	26,84	64,55
- - $4\frac{1}{2}$ St.		49,34	37,44	38,84	70,45
Rückst. nach völ- liger Verbrennung		0,00	3,60		17,79

1) Osann, Mitth. bad. geol. Landesanst. 1892, 2, 376.

2) Als Flinz bezeichnet man im Passauer Gebiete die für die Tiegelfabrikation gereinigten Graphite.

3) Die verhältnissmässig geringe Quantität war durch das grosse Volumen des aufgeblähten Graphits geboten, welcher den Tiegel völlig erfüllte.

	Via.	VII.	VIIa.	VIII.	VIIIa.
				»Fetter«	
Varietät:	Ders.auf400	Rohgraphit	Ders.auf400	Rohgraphit	Ders.auf400
Localität:	ber.	Borrowdale	ber.	Schwarzbach	ber.
Angewandt		0,5544 g		0,5575	
Verlust nach $\frac{1}{2}$ St.	33,43 %	17,55 %	18,28 %	5,51 %	6,44 %
- - $4\frac{1}{2}$ St.	74,87	37,62	39,18	12,27	14,33
- - $4\frac{1}{2}$ St.	85,70	78,03	81,27	37,00	43,34
Rückstand		3,99		44,56	

	B. Graphitite. IX.	IXa.	X.	XI.	XIa.
Varietät:	Rohgraphit	Ders. auf	Ders. mit	Rohgraphit	Ders. auf
Localität:	Krumau	400 ber.	KOH gerein.	Alibert	400 ber.
Angewandt	0,4866 g		0,5290 g	0,5584 g	
Verl. nach $\frac{1}{2}$ St.	44,63 %	25,67	6,04 %	5,38 %	5,56 %
- - $4\frac{1}{2}$ St.	26,23	57,90	23,87	37,50	38,72
- - $4\frac{1}{2}$ St.	45,30	100,00	91,42	94,34	94,34
Rückstand	54,70		0,43	3,45	

	XII.	XIIa.	XIII.	XIIIa.
Varietät:	Harter Rohgraphit	Ders. auf	Rohgraphit	Ders. auf
Localität:	Schwarzbach	400 ber.	Kaisersberg	400 ber.
Angewandt	0,5716 g		0,5447 g	
Verlust nach $\frac{1}{2}$ St.	6,89 %	12,04 %	5,24 %	5,85 %
- - $4\frac{1}{2}$ St.	36,25	63,36	41,81	42,89
- - $4\frac{1}{2}$ St.	57,21 1)	100,00	71,05	79,38
Rückstand	42,79		40,49	

Aus dieser Zusammenstellung folgt, dass eine Glühverlustbestimmung bei Graphit absolut ohne Werth ist, und dass ferner jeder Graphit in der Temperatur des Bunsenbrenners verbrennt, wobei die Schnelligkeit der Verbrennung nicht nur von der Grösse der Schuppen, sondern ebenso sehr von seiner grösseren oder geringeren Reinheit abhängig ist. Dieses Verhältniss erhellt am klarsten bei Vergleichung der Zahlen unter Ia., II. und III.; der gereinigte Graphit verbrennt um vieles langsamer als der unreine, während dagegen das Aufblähen, welches eine starke Zerkleinerung des Materials hervorbringt, auch eine Beschleunigung der Verbrennung bewirkt. Indessen zeigen die Tabellen sehr wenig Gleichmässigkeit in den Resultaten, was wohl von Zufälligkeiten abhängig ist, wie die ungleich weite Lüftung des Tiegeldeckels oder ungleicher Gasdruck etc. Jedenfalls aber sind zwischen Graphit und Graphitit auch in dieser Beziehung keine grösseren Unterschiede vorhanden, als man sie bei einer und derselben Substanz in verschiedener Vertheilung erwarten darf.

1) Die Verbrennung war nach 3 St. vollendet.

Aus all diesem folgt, dass kein auch noch so geringer Grund vorliegt, zwischen Graphit und Graphitit zu unterscheiden, sondern dass dieselben vielmehr identisch sind.

Es lag nahe, im Zusammenhange mit diesen Untersuchungen auch den Graphitoid Sauer's (l. c.) etwas genauer zu prüfen und seine Stellung zum Graphit zu erforschen, zumal mir bei geologischen Untersuchungen in den Centralalpen ein ganzes Schichtensystem auffiel, welches eine dem Graphitoid durchaus ähnliche Substanz in grosser Menge führt. Ebenfalls mit dem Graphitoid wurde von Sandberger¹⁾ ein Vorkommen im Kalk bei Wunsiedel im Fichtelgebirge identificirt, wo das Mineral sich in kleinen, dichten, schwarzen, mehr oder weniger ründlichen Klümpchen oder auch als Imprägnation des Kalkes selbst findet.

Sauer beschreibt den Graphitoid in der Glimmerschiefer- und Phyllitformation des sächsischen Erzgebirges als Imprägnation oder russähnlichen Anflug auf den Schichtflächen ohne eine Spur einer krystallinischen Structur und giebt an, dass derselbe leicht im Bunsen'schen Brenner verbrennt. Die Analyse, welche Sauer von seinem Mineral giebt, kann für oder gegen die elementare Natur desselben nicht entscheiden, da er 73,85% Asche in demselben fand, und ebenso wenig beweisen die Analysen von Luzi²⁾, welcher gereinigtes Material mit 15,34% und mit 2,48% Asche analysirte und in demselben einen Gehalt von 0,3—0,5 H constatirte, also nur wenig verschiedene Werthe von denjenigen, welche er in eigentlichen Graphiten gefunden hatte, und deren höherer Betrag sich hier mit der äusserst feinen Vertheilung des Materials leicht erklärt. Derartig feine Pulver haben eben die Fähigkeit, hygroskopisches Wasser auch in grösseren Mengen mit äusserster Hartnäckigkeit festzuhalten. Durch die freundliche Vermittelung von Herrn Sauer und Herrn Geheimen Bergrath Credner kam ich in den Besitz einiger Stückchen von dem graphitoidführenden Originalschiefer von Kleinolbersdorf, Sect. Schellenberg, Sachsen, wofür ich den beiden Herren herzlichst Dank sage.

Von dem sog. »Graphitoid« von Wunsiedel erhielt ich von Herrn Apotheker Schmidt daselbst eine grössere Menge Material, wofür ich auch diesem Herrn bestens danke, von dem centralalpinen lag mir von meinen eigenen geologischen Aufnahmen hinreichend Material vor.

Von diesen drei Vorkommnissen zeichnet sich das Vorkommen von Wunsiedel dadurch aus, dass es in compacten Stücken am graphitähnlichsten aussieht; im matten, schwarzen Bruch sieht man stets kleine, flimmernde Graphitblättchen, und sein Strich ist ebenso glänzend, wie derjenige eines guten, weichen Bleistiftes. Die Behandlung mit rauchender Salpeter-

1) F. Sandberger, Graphitoid im körnigen Kalke von Wunsiedel. Neues Jahrb. f. Mineral. 1888, 1, 202. Ref. diese Zeitschr. 17, 309.

2) W. Luzi, Ueber Graphitoid. Berg- u. Hüttenmännische Zeitung 1893, 52, 12.

säure und chlorsaurem Kali ergab Graphitsäure von feinschuppiger Beschaffenheit mit verhältnissmässig zahlreichen grösseren Blättchen, an welchen die volle optische Uebereinstimmung mit der eigentlichen Graphitsäure constatirt werden konnte. Auch die chemischen Eigenschaften derselben sind durchaus die gleichen, so dass an der Identität beider Substanzen nicht zu zweifeln ist. Das spec. Gew. eines reinen Stückchens von »Graphitoid«, welches bei nachheriger Verbrennung keine Spur von Asche hinterliess, wurde zu 2,254 bestimmt; die Uebereinstimmung des Wunsiedler Minerals mit dem Graphit ist daher eine vollständige.

Aus dem erwähnten Schiefer von Kleinolbersdorf, sowie aus einem besonders »Graphitoid«-reichen Schiefer von der Kleinitz im Gross-Venediger-Gebiete wurde durch mehrfach wiederholtes Schmelzen mit *KOH* der »Graphitoid« rein dargestellt. Derselbe erwies sich in beiden Fällen als matter, lockerer, vollkommen schwarzer Staub, in welchem unter dem Mikroskope einzelne metallglänzende, graphitähnliche Blättchen erkannt wurden, welche in dem Vorkommniss von Kleinolbersdorf noch etwas grösser waren als in dem von der Kleinitz.

Durch Oxydation gaben beide, und zwar ungewöhnlich rasch⁴⁾, ein gelbes Oxydationsproduct, welches in optischer und chemischer Beziehung mit der Graphitsäure übereinstimmt, nur dass die Substanz noch viel feinschuppiger ist, so dass an dem Producte aus dem Vorkommniss von der Kleinitz Beobachtungen im convergenten Lichte überhaupt nicht mehr ausgeführt werden konnten. Diese höchst charakteristische Reaction weist somit auf die Identität des Graphitoides mit dem Graphit hin und zeigt jedenfalls, dass der Graphitoid kein amorpher Kohlenstoff ist, mit welchem ihn Sauer vergleicht, sondern dass der Graphitoid vielmehr ein äusserst feinkrystallinisches Aggregat von Blättchen ist, deren ursprüngliche Form hier wie überall durch die Form der Graphitsäure erhalten wurde.

Unter der Einwirkung von rauchender Salpetersäure und chlorsaurem Kali lösen sich nämlich alle Formen von sog. amorphem Kohlenstoff ohne jeden Rückstand auf, wie dies auch Inostranzeff für den Schungit angiebt. Ich untersuchte in dieser Beziehung verschiedene Arten von Cokes, Gaskohle, Knochenkohle, Holzkohle, Kienruss und Zuckerkohle, welche insgesamt vor der Zersetzung einer langandauernden Erhitzung vor dem Gebläse ausgesetzt worden waren, und erhielt dabei durchgängig das Resultat, dass in verhältnissmässig kurzer Zeit die ganze Substanz gelöst und eine klare, braune bis gelblichbraune Flüssigkeit zurückgeblieben war.

4) Ich möchte hier einen Irrthum berichtigen, welcher sich in meiner Beschreibung der »Minerallagerstätten des Gross-Venedigerstockes« findet (vergl. diese Zeitschrift 26, 386). Dass ich damals aus diesen Graphiten keine Graphitsäure erhielt, ist der Verwendung zu wenig concentrirter Salpetersäure zuzuschreiben.

Daher glaube ich berechtigt zu sein, aus der Möglichkeit, den »Graphitoid« in Graphitsäure umzuwandeln, allein schon auf die Identität von Graphit und Graphitoid schliessen zu dürfen. Jedenfalls beweist das Vorhandensein winziger krystalliner Blättchen und Schuppen in all diesen Varietäten, dass es sich hier thatsächlich um sehr fein krystallinische, keinesfalls amorphe Substanzen handelt, deren Erkenntniss bei der vollständig opaken Beschaffenheit des Graphites in so feiner Vertheilung allerdings sehr schwierig erscheint, in den Blättchen der durchsichtigen, stark doppelbrechenden Graphitsäure aber, welche hier, wie überall, die Form des ursprünglichen Minerals wahrt, auf optischem Wege leicht deutlich gemacht werden kann.

Um mich ferner zu überzeugen, ob die Verbrennbarkeit dieser äusserst fein vertheilten Substanzen eine so weit von derjenigen des echten Graphites abstehe, machte ich in derselben Art und Weise wie bei jenen Verbrennungsversuche mit gereinigtem »Graphitoid«, deren Resultat folgendes war.

Localität:	Wunsiedel	Kleinitz	Kleinolbersdorf
Angewandt	0,5074 g	0,5576 g	0,5328 g
Verlust nach $\frac{1}{2}$ St.	33,85	38,60	42,43
- - $1\frac{1}{2}$ St.	75,95	72,54	76,30

nach $1\frac{1}{2}$ bis 2 weiteren Stunden waren die drei Proben ohne Rückstand verbrannt. Ein durchgreifender Unterschied ist daher auch in dieser Beziehung gegenüber dem eigentlichen Graphit nicht vorhanden.

Von einer Elementaranalyse der drei Vorkommnisse glaubte ich unter diesen Verhältnissen absehen zu können, da die drei von dem Vorkommen von Kleinolbersdorf ausgeführten hinlänglich beweisend sind, dass der Graphitoid reiner Kohlenstoff ist. Eine Bestimmung des specifischen Gewichtes erwies sich bei den beiden letzten Vorkommnissen als unthunlich, da die Feinheit ihrer Vertheilung ein genaues Resultat nicht erwarten liess.

Ich glaube in Obigem nachgewiesen zu haben, dass die bisher als Graphit, Graphitit und Graphitoid aufgeführten natürlichen Vorkommnisse, ebenso wie die entsprechenden künstlichen Producte der Hochöfen, der elektrischen Bogenlampe und endlich diejenigen, welche beim Eindampfen der Cyanverbindungen enthaltenden Mutterlaugenrückstände der Sodafabrikation entstehen, insgesamt eine und dieselbe Modification des Kohlenstoffes darstellen, und daher auch alle schlechtweg als Graphit bezeichnet werden müssen. Besonders zu betonen ist, dass ein in hohem Grade bezeichnendes Charakteristikum des Graphitkohlenstoffes in der Eigenschaft liegt, durch Oxydation in die an und für sich noch räthselhafte Graphitsäure überzugehen, welche bis jetzt weder aus anderen Modificationen des Kohlenstoffes noch auch aus Kohlenstoffverbindungen erhalten wurde, und die jedenfalls eine der Molekularstructur des Graphites äusserst nahe stehende Constitution besitzt.