

648. W. Luzi: Zur Kenntniss des Graphitkohlenstoffes.

(Eingegangen am 16. December.)

Schon vor längerer Zeit wurde von einigen Forschern (Schafhütl, Marchand und Brodie) beobachtet, dass Graphit, wenn man ihn in fein pulverisirtem und gereinigtem Zustande mit gewissen Substanzen, wie concentrirter Schwefelsäure, anhaltend kocht, sodann vollständig auswäscht, hierauf trocknet und nun schliesslich glüht, sich eigenartig aufbläht, aufschwillt. Der Graphit geräth hierbei in einen sehr fein vertheilten Zustand, indem kleine, eigenthümliche, wurm- oder moosähnliche Gebilde entstehen.

Die von Schafhütl, Marchand und Brodie aufgefundenen Reagentien, resp. Reagentiengemische, welche Graphit in diesen fein vertheilten Zustand zu versetzen vermögen, sind die folgenden: concentrirte Schwefelsäure, ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure, ein Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumdichromat und schliesslich ein Gemisch von Schwefelsäure und chlorsaurem Kali.

Wie ich fand, bläht sich Graphit auch ganz vorzüglich auf, wenn man ihn mit concentrirter Salpetersäure allein, also ohne Zusatz von Schwefelsäure oder dergleichen, kocht, oder wenn man ihn mit einer Lösung von übermangansaurem Kali in Schwefelsäure erhitzt, sodann auswäscht, trocknet und glüht.

Weiter gelang es mir, zu constatiren, dass zur Erzeugung des aufgeblähten Graphites dieses umständliche und zeitraubende Verfahren überhaupt nicht nothwendig ist. Wenn man z. B. Graphit von Ticonderoga, welcher nicht besonders fein pulverisirt zu sein braucht, auf einem Platinblech mittelst eines Glasstabes mit concentrirter, rother, rauchender Salpetersäure durchfeuchtet, anfeuchtet und hierauf das Platinblech direct in die Flamme eines Bunsenbrenners bringt, zur Rothglut erhitzt, so tritt unmittelbar vorzügliches Aufblähen ein. Nimmt man zu diesem Versuche grössere Graphitstückchen, z. B. erbsengrosse und noch grössere, so erhält man sehr lange, wurmähnliche Gebilde, an welchen man ihre Structur, die bei den nach den bisherigen Methoden hergestellten Producten dieser Art immer verborgen bleibt, vorzüglich studiren kann. Ich habe auf diese Weise Graphitwürmer hergestellt, wie sie so gross nach dem alten Verfahren nicht entstanden; so ist es neuerdings gelungen, solche Gebilde hervorzu- bringen, von denen die einzelnen einen Umfang von über 2 cm und eine Länge von 15 cm hatten.

Sie sind graphitgrau, metallisch-glänzend, wurmähnlich geringelt und charakteristisch und gesetzmässig construirt. Das ganze Gebilde besteht aus dicht nebeneinanderliegenden, im steilen Zickzack verlaufenden, regelmässigen Querfalten und auch in der Längsrichtung zie-

hen sich mehrere, verschieden stark angeprägte, einander parallele Falten hin. Diese Körper sind äusserst leicht, schwimmen auf Wasser, Alkohol und Aether und selbst wenn man sie wochenlang gewaltsam unter Wasser festhält, um sie vollständig zu durchtränken, schwimmen sie beim Entfernen des Hindernisses sofort wieder oben auf. Selbst nachdem sie in einer Flasche auf Wasser wiederholt evacuirt worden waren, sanken sie nicht unter. Ferner sind diese eigenthümlichen, wurmähnlichen Gebilde plastisch und lassen sich vorzüglich in allerlei Formen pressen, schon mit den Fingern kann man sie leicht zusammendrücken.

Im Innern dieser Körper finden sich äusserst blanke, spiegelnde Flächen. Unter dem Mikroskope (bei schwacher Vergrösserung im auffallenden Lichte beobachtet) sieht man, dass diese Flächen Graphitkrystallen oder wohl vielmehr Krystallspaltungslamellen angehören, an welchen man auch Kanten, die sich unter 60° und 120° schneiden, wahrnimmt. Die Krystallflächen, welche man auch schon mit unbewaffnetem Auge sehr gut beobachtet, sind äusserst blank, vollkommen glatt und reflectiren das Licht ausserordentlich stark, so, dass sie unter dem Mikroskop, im auffallenden Lichte, braun und grünlich erscheinen.

Jenes abgekürzte Verfahren zur Erzeugung des aufgeblähten Graphites, welches also darin besteht, dass man grob pulverisirten Graphit mit concentrirter, rother, rauchender Salpetersäure durchfeuchtet und ihn hierauf sofort oder nach einigen Minuten glüht, wandte ich nun auf eine grosse Zahl von natürlichen Graphiten verschiedener Fundorte an. Dabei ergab sich das höchst überraschende und unerwartete Resultat, dass die bisher ja als vollkommen identisch angesehenen, natürlichen Graphite ganz verschiedenes Verhalten zeigen. Sie zerfallen, gemäss demselben, in zwei scharf getrennte Gruppen. Die Graphite der einen Gruppe geben, nach obigem Verfahren behandelt, die Aufblähungsreaction ganz vorzüglich, d. h. sie schwellen beim Glühen ganz gewaltig, manchmal wohl um das hundertfache ihres ursprünglichen Volumens, an, indem die beschriebenen, charakteristisch und gesetzmässig construirten Gebilde entstehen.

Die Graphite der anderen Gruppe hingegen geben, auf dieselbe Weise behandelt, diese Reaction nicht, sie blähen sich nicht im geringsten auf.

Im Nachstehenden habe ich die von mir auf dieses Verhalten hin untersuchten Graphite zusammengestellt:

1. Gruppe.

1. Graphit von Ticonderoga in New-York.
2. Graphit aus körnigem Kalk von Pfaffenreuth.
3. Feinschuppig-erdiger Ceylongraphit.

4. Grossblättrig-holzähnlicher Ceylongraphit.
5. Ceylongraphit des Handels (gemahlen).
6. Graphit aus Norwegen.
7. Graphit von Buckingham, Quebeck, Canada.

2. Gruppe.

8. Flaserig-grossblättriger Graphit von Passau.
9. Graphit aus Sibirien, nördlich Tungulka, 600 Werst östlich von Turuchansk, Jenisey.
10. Ein anderer Graphit aus Sibirien (näherer Fundort unbekannt).
11. Säulenförmig abgesonderter Graphit von Colfax-County, Neu-Mexico.
12. Graphit aus Chistolithschiefer von Burkhardtswalde, Sachsen.
13. Graphit von Idar(?).
14. Graphit aus dem Fichtelgebirge.
15. reiht sich hieran auch ein künstlicher Graphit, nämlich der elektrische Graphit.

Die Graphite 1—7 geben die Aufblähungsreaction, die Graphite 8—15 geben sie nicht.

Die meisten der Graphite der zweiten Gruppe zeigen gleich beim Befeuchten mit concentrirter Salpetersäure auch sonst noch ein eigenthümliches, von dem der Graphite der ersten Gruppe abweichendes Verhalten. Die Graphitstückchen saugen nämlich die Säure förmlich in sich ein und kleinere zerfallen dabei zu einer Art Schlamm von kleinen Graphitpartikelchen. Untersucht man solchen Graphitschlamm unter dem Mikroskop, so sieht man, dass er aus kleinen Schüppchen besteht. Indessen habe ich auch einige zur zweiten Gruppe gehörige Graphite untersucht, welche diesen Zerfall nicht zeigten, es waren dies die in obiger Zusammenstellung unter No. 11, 13 und 14 angeführten Graphite.

Wie ich weiter neuerdings feststellte (und zwar an dem feinschuppig-erdigen Graphit von Ceylon und an dem Graphit von Ticonderoga) hat man, um bei den Graphiten der ersten Gruppe die Aufblähungsreaction hervorzurufen, nicht einmal nothwendig, den betreffenden Graphit mit der concentrirten, rothen, rauchenden Salpetersäure zu erhitzen, resp. zu glühen, sondern es genügt, wenn man diese Graphite bei gewöhnlicher Temperatur unter der Säure stehen lässt oder sie auch nur einige Augenblicke in dieselbe eintaucht, hierauf mit Wasser auswäscht, bis das abfließende Wasser nicht mehr sauer reagirt und nun gleich glüht. Hierbei blähen sie sich ganz vorzüglich auf.

Umgekehrt habe ich constatirt, dass die Graphite der zweiten Gruppe selbst durch lange fortgesetztes, anhaltendes Erhitzen mit der

concentrirtesten, rothen, rauchenden Salpetersäure und hierauf folgendes Glühen absolut nicht zum Aufblähen gebracht werden können. So wurde Graphit von Passau sieben Stunden lang auf dem (siedendes Wasser enthaltenden) Wasserbade mit der concentrirtesten Säure erhitzt und hierauf mit derselben geglüht: Es trat dabei nicht das geringste Aufblähen ein. Ferner wurden z. B. der unter No. 9 angeführte Graphit aus Sibirien sowie der unter No. 10 aufgeführte jeder zunächst fünf Stunden mit concentrirter, rother, rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt, sodann wurde von neuem Salpetersäure zugesetzt und zwei weitere Stunden erwärmt, hierauf dreizehn Stunden mit derselben bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und schliesslich abermals zwei bis drei Stunden mit der Säure erhitzt. Als die beiden Graphite nun endlich mit der Säure geglüht wurden, zeigten sie trotz dieser intensiven Salpetersäurebehandlung keine Spur von Aufblähung.

Ich will die beschriebene Aufblähungsreaction der Graphite der ersten Gruppe fernerhin als die »Salpetersäurereaction der Graphite« bezeichnen.

Diese Salpetersäurereaction ist nun derart, dass man sie auch als mikrochemische Reaction benutzen kann. So bekam ich ein mexicanisches Gestein, welches Graphitschüppchen enthielt, deren Durchmesser ungefähr zwischen 0.04 und 0.1 mm lagen. Wie sich herausstellte, gehörte dieser Graphit zu denjenigen der ersten Gruppe. Es war dies mit Leichtigkeit dadurch zu constatiren, dass man den mit concentrirter Salpetersäure befeuchteten und geglühten Graphit unter das Mikroskop brachte, wo man die wurm- und blumenkohlähnliche Aufblähung dann vorzüglich wahrnahm. Behandelt man hingegen ebenso winzig kleine Schüppchen von der zweiten Gruppe angehörigen Graphiten auf die gleiche Weise und betrachtet sie dann unter dem Mikroskop, so sieht man nichts als unregelmässig begrenzte, nicht die geringste Aufblähung zeigende Blättchen und Fetzen.

Dass bei den Graphiten der zweiten Gruppe keine, auch nicht die geringste Aufblähung bei der Salpetersäurebehandlung stattfindet, dass also diese die Salpetersäurereaction nicht im Geringsten geben, wurde überhaupt in jedem einzelnen Falle dadurch festgestellt, dass die nach dem Glühen zurückbleibenden Graphitstückchen und Fetzen — wenn zugänglich, auch mikroskopisch — untersucht wurden. Dabei stellte sich stets heraus, dass der Rückstand nicht die geringste Würmerbildung zeigte, sondern aus einzelnen, vollständig ebenen Blättchen bestand.

Ein weiterer Beweis, dass bei den Graphiten der zweiten Gruppe bei der Salpetersäurebehandlung keinerlei Aufblähung stattfindet, ist auch darin zu sehen, dass diese Graphite nach dem Befeuchten oder nach anhaltendem Erhitzen mit der Säure und folgendem Glühen in

Wasser eingebracht, sofort vollständig zu Boden sinken. Trägt man hingegen die bei der gleichen Behandlung aus den Graphiten der ersten Gruppe entstehenden Würmer in Wasser ein, so sinken diese — wie ja schon vorn ausgeführt — darin nicht unter, sondern steigen infolge ihrer Leichtigkeit momentan an die Oberfläche des Wassers empor, so dass die darunter stehende Flüssigkeit vollständig klar ist. Ein Gemenge von Graphiten der ersten und zweiten Gruppe kann infolgedessen getrennt werden: Man braucht es nur mit Salpetersäure zu glühen und darnach unter Umrühren in Wasser einzutragen, dabei sinkt der beigemengte Graphit der zweiten Gruppe, weil er unverändert geblieben, sofort zu Boden, während der aufgeblähte Graphit der ersten Gruppe, infolge seiner Leichtigkeit, momentan an die Oberfläche steigt. Schöpft man ihn nun ab, so hat man das Gemenge getrennt.

(Es ist wohl überflüssig zu bemerken, dass man die Häufchen, zu welchen die Schüppchen der Graphite der zweiten Gruppe bei dem Glühen mit Salpetersäure durch das Entweichen der letzteren manchmal aufgeworfen werden, nicht mit den durchaus regelmässig und gesetzmässig construirten Würmern verwechseln darf, in welche sich die einzelnen Schüppchen der Graphite der ersten Gruppe bei der gleichen Behandlung verwandeln).

Zur praktischen Ausführung dieser Versuche sei noch das Folgende bemerkt. Man wendet zweckmässig nicht fein, sondern nur grob pulverisirten Graphit an, denn pulverisirt man sehr fein, so werden die entstehenden, wurmähnlichen Gebilde, entsprechend der Winzigkeit der Graphitfragmente, nur klein. Ferner muss man zu dieser Salpetersäurereaction der Graphite die concentrirteste Salpetersäure anwenden, denn nur diese vermag die Würmerbildung hervorzurufen. Es ist dies die rothe, rauchende Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.52—1.54.

Was nun den Mechanismus des Aufblähungsvorganges anbetrifft, so ist dieser noch dunkel. Vor Allem überraschend ist dabei die Geschwindigkeit, mit welcher die Graphite in Berührung mit der Säure aufblähungsfähig werden. In Anbetracht der durchaus regelmässigen, ja gesetzmässigen Structur der wurmähnlichen Gebilde, sowie der Thatsache, dass im Innern der grösseren derselben Krystalle oder Krystallspaltungsstücke, d. h. Flächen und Kanten zu beobachten sind (siehe S. 4086), möchte man vermuthen, dass den Graphitindividuen der ersten Gruppe überhaupt eine etwas andere Molecularstructur eigen ist, als denen der zweiten. Es scheint auch als ob, wenn Graphitkrystalle zum Aufblähen gebracht werden, diese sich senkrecht auf die Basis oder doch senkrecht auf eine hervorragend entwickelte Fläche aufblähen.

Nach Feststellung der Thatsache, dass die in der Natur vorkommenden Graphite in zwei Gruppen zerfallen, handelte es sich um die Beantwortung der Frage, worauf die Verschiedenheiten derselben wohl beruhen könnten, resp. ob diesen aufgefundenen Gegensätzen nicht vielleicht noch andere, seien sie nun morphologischer, physikalischer oder chemischer Natur, parallel gehen.

Es wäre denkbar gewesen, dass vielleicht die Graphite der einen Gruppe nicht oder anders krystallisiren als die der anderen, und man hätte dann vermuthen können, dass die Verschiedenheiten im Verhalten hierdurch bedingt würden. Eine solche Differenz in den morphologischen Eigenschaften der Mitglieder beider Gruppen existirt jedoch nicht.

Gewisse Graphite der ersten Gruppe, wie der aus körnigem Kalke von Pfaffenreuth und der von Ticonderoga sind ganz oder theilweise in Form guter Krystalle ausgebildet. In den meisten Fällen treten jedoch deutliche makroskopische Krystalle an den Graphitvorkommnissen überhaupt nicht auf und war ich daher auf das Studium von Dünnschliffen angewiesen. Dabei stellte es sich heraus, dass die Graphite beider Gruppen gleich krystallisiren, Dünnschliffe von Passauer Graphit, von sibirischem Graphit und von dem in der vorstehenden Zusammenstellung unter No. 13 angeführten Graphit, also von Mitgliedern der zweiten Gruppe, zeigten genau dieselben hexagonalen Tafeln wie der Graphit von Ticonderoga, von Pfaffenreuth oder wie Dünnschliffe von ceylonischem Graphit, d. h. wie die Graphite der ersten Gruppe.

Des Weiteren sei an dieser Stelle hervorgehoben, dass die Verschiedenheiten nicht auf Abweichungen der Structur der Graphitaggregate beruhen können, denn es stehen krystallinische, parallel- und verworrenblättrige etc. in beiden Gruppen. (Da also bei den Graphiten beider Gruppen dieselben Structurausbildungen vorkommen, so kann der Gegensatz im Verhalten nicht dadurch erklärt werden, dass etwa die erste Gruppe, eben vermöge ihrer Structur, im Stande sei, Nitroverbindungen oder dergl. zu bilden, durch deren explosionsartige Zersetzung dann vielleicht die Würmerbildung hervorgerufen werden könnte.)

Einige specifische Gewichtsbestimmungen, welche ich mit Graphiten der zwei Gruppen vornahm, liessen durchgehende Unterschiede zwischen ihnen ebenfalls nicht erkennen. Indessen ist es wegen der starken Verunreinigungen, welche manche Graphite enthalten und wegen der ausserordentlichen Schwierigkeiten, welche sich ihrer vollständigen Befreiung von mineralischen Beimengungen entgegenstellen, auch schwer möglich, genaue Resultate zu erhalten. Dies zeigt schon der Umstand, dass die von verschiedenen Forschern für Graphite er-

mittelten specifischen Gewichte in den ungemein weiten Grenzen von 1.8 bis 2.3 schwanken.

Eine weitere Möglichkeit wäre die gewesen, dass geringe Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Graphite beständen, so, dass die Graphite der einen Gruppe vielleicht reiner Kohlenstoff wären und die der anderen etwas Wasserstoff und Sauerstoff enthielten oder dergl. Man hätte dann die Verschiedenheiten im Verhalten auf die Differenzen in der Zusammensetzung schieben können. (Diese Möglichkeit war nicht ausgeschlossen, denn das in der Literatur bisher über die chemische Zusammensetzung des Graphites vorliegende Material ist äusserst spärlich. Es ist sonderbar, wie wenig Graphitanalysen ausgeführt worden sind, die meisten sog. Graphitanalysen sind nichts als Aschenbestimmungen und unter der Voraussetzung ausgeführt, dass der verbrennende Antheil des unreinen Graphites reiner Kohlenstoff sei.) Ich habe, um diese Frage zu beantworten, eine Anzahl von Graphitanalysen ausgeführt, deren Ergebnisse im Nachstehenden verzeichnet sind.

Die Analysen wurden nach Art der organischen Elementaranalyse ausgeführt. Die Verbrennung geschah im Sauerstoffstrom. — Erwähnt sei an dieser Stelle über die Analysen nur noch, dass manche Graphite ganz ungemein schwer verbrennen. Von den analysirten Graphiten verbrannten die der ersten Gruppe viel schwieriger als die der zweiten. Graphit von Ticonderoga und Graphit von Ceylon z. B. verbrennen selbst bei stärkstmöglichem Glühen und im schnellen Sauerstoffstrom nur, wenn sie sehr fein pulverisirt sind. Sind sie dies nicht, so verbrennen so geringe Mengen, wie 0.1—0.2 g, selbst bei zweistündigem, starkem Glühen im Sauerstoffstrom nur zum Theil. Diese Graphite sind also viel schwerer verbrennlich als der Diamant. (Pulverisirter Passauer und andere der zweiten Gruppe angehörige Graphite hingegen verbrennen viel leichter, der erstere beispielsweise schon bei halbstündigem Glühen über dem Gebläse, also an der Luft, nicht unbeträchtlich.)

Graphite der 1. Gruppe.

1. Graphit von Ticonderoga in New-York:

Kohlenstoff . . .	99.87 pCt.
Wasserstoff . . .	0.11 »
	<hr/>
	99.98 pCt.

2. Derselbe Graphit:

Kohlenstoff . . .	99.89 pCt.
Wasserstoff . . .	0.08 »
	<hr/>
	99.97 pCt.

3. Graphit von Ticonderoga, und zwar ein Krystall:
 Kohlenstoff . . . 99.86 pCt.
 Wasserstoff . . . 0.12 »

 99.98 pCt.
4. Feinschuppig-erdiger Graphit von Ceylon:
 Kohlenstoff . . . 99.82 pCt.
 Wasserstoff . . . 0.17 »

 99.99 pCt.
5. Derselbe Graphit:
 Kohlenstoff . . . 99.75 pCt.
 Wasserstoff . . . 0.20 »

 99.95 pCt.
6. Grossblättrig-holzähnlicher Graphit von Ceylon:
 Kohlenstoff . . . 99.95 pCt.
 Wasserstoff . . . Spuren

 99.95 pCt.

Graphite der 2. Gruppe.

7. Flaserig-grossblättriger Graphit von Passau:
 Kohlenstoff . . . 99.93 pCt.
 Wasserstoff . . . 0.05 »

 99.98 pCt.
8. Derselbe Graphit:
 Kohlenstoff . . . 99.99 pCt.
 Wasserstoff Spuren, nicht wägbar

 99.99 pCt.
9. Derselbe Graphit:
 Kohlenstoff . . . 99.70 pCt.
 Wasserstoff . . . 0.18 »

 99.88 pCt.
10. Graphit aus Sibirien (näherer Fundort unbekannt):
 Kohlenstoff . . . 99.89 pCt.
 Wasserstoff . . . 0.10 »

 99.99 pCt.
11. Graphit aus Chiastolithschiefer von Burkhardtswalde:
 Kohlenstoff . . . 98.84 pCt.
 Wasserstoff¹⁾ . . . 0.21 »

 99.05 pCt.

¹⁾ Die Erklärung für die 0.21 pCt. Wasserstoff dieses Graphites könnte darin liegen, dass dieser Graphit Einschlüsse von Wasserstoffverbindungen enthält.

12. Elektrischer Graphit:

Kohlenstoff . . .	99.00 pCt.
Wasserstoff . . .	0.30 »
	<hr/>
	99.30 pCt.

Dass sich in dem elektrischen Graphit 0.3 pCt. Wasserstoff fanden, ist nicht zu verwundern, da dieser Graphit bekanntlich aus den Kohlestiften der Volta'schen Lampe entsteht. Da nun die Umwandlung in Graphit nur an den Spitzen der Kohlestifte vor sich geht, ich beim Abschaben des Graphites aber jedenfalls auch etwas von der nicht graphitisirten Kohle mitbekommen habe, so ist, wie gesagt, der Wasserstoffgehalt und der relativ niedrige Kohlenstoffgehalt nicht auffällig, da ja diese aus Retorten- oder Gaskohle gefertigten Stifte etwas Wasserstoff enthalten, wenigstens ist von Violette nachgewiesen, dass durch blosses heftiges und anhaltendes Glühen ursprünglich wasserstoff- (und sauerstoff-) haltige Kohle diese Elemente nicht vollständig verliert. Abgesehen davon, handelte es sich bei dieser Analyse auch nur darum, überhaupt zu constatiren, ob der elektrische Graphit auch wirklich eine graphitische Zusammensetzung besitzt. Dies ist also nach der Analyse zweifellos der Fall.

Die Resultate aller dieser von mir ausgeführten Analysen zeigen, dass die analysirten Graphite der ersten Gruppe genau dieselbe chemische Zusammensetzung haben, wie die Graphite der zweiten Gruppe, dass sämtliche reinen Kohlenstoff darstellen. Das verschiedene Verhalten der Graphite der zwei Gruppen hat somit seinen Grund nicht in Verschiedenheiten in der chemischen Zusammensetzung. Die Graphite der beiden Gruppen müssen also zwei verschiedene Modificationen des Kohlenstoffes repräsentiren.

Da das Graphitvorkommniss, welches die meisten schönen und grossen Krystalle liefert, nämlich das von Ticonderoga, zu den Graphiten gehört, welche die Salpetersäurereaction geben, so mögen diese weiterhin als Graphite, diejenigen Vorkommnisse aber, welche diese Aufblähungsreaction nicht geben, als Graphitite bezeichnet werden.

Es ist mir gelungen, einen Weg zur Herstellung von Graphitkryställchen zu finden, auf welchem z. B. die im Granit den Glimmer vertretenden entstanden sein könnten. Ich fand nämlich, dass ein Lösungs- oder Auskrystallisationsmittel für Kohlenstoff schmelzende Silicate sind. Wesentlich scheint dabei mit zu sein, dass etwas Wasser und ein Fluorid den Silicaten beigemengt sind. In einem Versuche wurden z. B. ungefähr ein Theil Kaliglas, ein halber Theil Flussspath und etwas Russ (soviel, dass dadurch die ganze Masse mäusegrau wurde) zusammenpulverisirt und nun das Ganze mit etwas Wasser angefeuchtet, so dass das Gemenge jetzt braunschwarz, fast

schwarz aussah. Diese Masse wurde in einem Porzellantiegel mit möglichst gut schliessendem Deckel etwas festgedrückt und darauf unter einer thönernen Kappe über dem Gebläse ungefähr dreiviertel Stunde erhitzt. Sodann wurde langsam abkühlen gelassen, also die Flamme nicht sofort entfernt, sondern durch geeignetes Reguliren derselben die Temperatur allmählich erniedrigt. Beim Zertrümmern des Tiegels fand sich in demselben eine harte, schwarze, ihrem Aeussern nach an manche Gesteine, wie Basalte oder Phonolithe erinnernde Masse, welche nur am Boden des Tiegels glasig und blasig erstarrt war, während die Hauptmasse schon makroskopisch die grösstentheils krystallinische Ausbildung erkennen liess. Dünnschliffe zeigten, dass die Masse zum Theil glasig, zum Theil krystallinisch erstarrt war, und zwar hatten sich zahllose, lang-säulenförmige, verfilzte Aggregate bildende, doppeltbrechende Krystalle ausgeschieden. In dieser theils glasigen, theils krystallinischen Masse, in welcher auch Gasporen etc. vorhanden sind, fanden sich nun Aggregate von schwarzen, undurchsichtigen Körnchen oder Blättchen, von welchen sich wegen ihrer Kleinheit jedoch selbst mit Hilfe sehr starker Vergrösserungen nicht feststellen lässt, ob sie unregelmässig oder krystallographisch umgrenzt sind, es scheint aber das letztere der Fall zu sein. Ausserdem zeigte sich aber eine kleine Zahl von bedeutend grösseren, schwarzen, vollkommen lichtundurchlässigen, sehr scharfkantigen und überhaupt wohl ausgebildeten, hexagonalen Tafeln von der typischen Form der Graphitkrystalle. Die chemische Natur der angewandten Materialien (Kaliglas, Fluorcalcium, etwas Wasser und Russ) und endlich die schwierige Verbrennbarkeit des das künstliche Silicat färbenden Kohlenstoffes, gestatten keinen Zweifel daran, dass die hexagonalen, schwarzen Tafeln während der Operationen des Schmelzens und Erstarrens des Silicates entstandene Graphitkrystalle sind.

Bei diesem Versuche kamen die Silicate während des Glühens nicht über einen sehr strengflüssigen Zustand hinaus.

Die Erzeugung von Graphitkrystallen gelang auch beim Zusammenschmelzen eines mit Wasser etwas angefeuchteten Gemenges von (eisenfreiem) Natronglas (6 g), farblosem Flussspath (3.5 g) und Gasruss (d. h. Russ, welcher durch Ueberhalten eines kalten Gegenstandes über die leuchtende Gasflamme gewonnen worden war).

Die im Vorstehenden angeführten Versuche, welche erweisen, dass amorpher Kohlenstoff innerhalb eines geschmolzenen und erstarrenden Silicatmagmas in wohlgebildete Graphitkryställchen übergehen kann, sind vielleicht auch im Stande, ein gewisses Licht auf eine jüngst von R. Beck und mir beobachtete natürliche Entstehungsweise von Graphit zu werfen. Wir haben nämlich neuerdings sicher nachgewiesen, dass schön krystallisirte Graphitkryställchen in Gesteinen auftreten, welche durch den Contact mit alten Eruptivgesteinen meta-

morphosirt wurden¹⁾. Es finden sich in Sachsen (in den Sectionen Pirna und Kreischa) obersilurische Thonschiefer und Kieselschiefer, welche sehr reich an Kohleteilchen sind, und welche theilweise im Contactbereich von Granit und Hornblendegranit liegen. Innerhalb dieses Contactbereiches sind die Thonschiefer und Kieselschiefer in Chistolithschiefer und Quarzite umgewandelt worden. Wie nun die näheren mikroskopischen und chemischen Untersuchungen lehrten, ist bei dieser Contactmetamorphose die ehemalige amorphe, kohlige Substanz, welche die ursprünglichen Thonschiefer und Kieselschiefer in reichlicher Menge enthielten, in wohl ausgebildete Graphitkryställchen verwandelt worden.

649. H. v. Pechmann: Zur Kenntniss des Acetondicarbonsäureäthers.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 21. Dezember.)

In Anbetracht des immer noch wogenden Streites über die Constitution des Acetessigäthers kann bei dem so ähnlichen Acetondicarbonsäureäther die Frage aufgeworfen werden, ob er wirklich als das, was sein Name ausdrückt, nämlich als ein Keton von der Formel $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ oder als eine Hydroxylverbindung, d. h. als β -Oxyglutaconsäureäther, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ aufzufassen sei.

In den folgenden Zeilen wird auf einige Thatsachen aufmerksam gemacht, durch welche, wie mir scheint, die Richtigkeit der auch in früheren Publicationen angenommenen Ketonformel dargethan wird.

Vor längerer Zeit haben Dünschmann und v. Pechmann²⁾ einige Metallverbindungen des Acetondicarbonsäureäthers beschrieben, darunter dessen Mono- und Dikaliumsalz. Zunächst möchte ich nachträglich darauf hinweisen, dass schon die Existenz des Dikaliumacetondicarbonsäureäthers für die Ketonformel spricht. Denn während dieselbe die Fähigkeit des Esters, zwei Metallatome aufzunehmen, voraus-

¹⁾ R. Beck und W. Luzi, Neues Jahrbuch für Mineral. Geol. und Paläontol. 1891, II, 28; R. Beck und W. Luzi, diese Berichte XXIV, [1891], 1884.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 261, 175.