

## 389. K. A. Hofmann und Ulrich Hofmann: Der Glanzkohlenstoff als Anfang der schwarzen krystallinen Kohlenstoffreihe.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 18. September 1926.)

Als „Glanzkohle“ haben K. A. Hofmann und Curt Röchling<sup>1)</sup> eine besondere Form des krystallinen Kohlenstoffs bezeichnet, die sich aus gasförmigen Kohlenstoffverbindungen oberhalb 650° an unveränderlichen, festen Flächen abscheidet und die durch Hochglanz, Härte und Elastizität, sowie durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien auffällt.

Um Verwechslung mit der natürlichen mineralischen Glanzkohle zu vermeiden, wollen wir den Namen zu „Glanzkohlenstoff“, abgekürzt G.-K., ergänzen, womit auch ausgedrückt wird, daß es sich hier in größter Annäherung um reinen Kohlenstoff handelt.

Nach der hier vorliegenden ausführlichen Untersuchung steht G.-K. am unteren Anfang der krystallinen C-Formen, die sich aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen in endothermer Spaltung an festen Flächen abscheiden, sowohl hinsichtlich der Entstehungs-Temperatur als auch der Ausbildung des krystallinen Zustandes.

Von den niederen Temperaturen (etwa 650° an), wo die Zersetzungsgeschwindigkeit und damit die zeitliche Abscheidungsmenge bemerklich wird, bis zu den Temperaturen typischer Graphit-Bildung (etwa 2500° an) zieht sich eine kontinuierliche Reihe krystalliner Formen hin, die sämtlich das ortho-hexagonale C-Gitter des Graphits aufweisen. Die Größe der Krystallite (darunter verstehen wir die größten, krystallographisch einheitlichen Teile eines Aggregates) nimmt zu parallel und gleichsinnig mit der Bildungs-Temperatur.

Beim Graphit sind die Krystallite bis zu makroskopischen Einheiten entwickelt, und zwar vorzugsweise nach der [002]-Ebene, in der die auffallende Spaltbarkeit eine geringe Härte vortäuscht. In den niederen Entwicklungs-Formen, dem Glanzkohlenstoff und dem Retorten-Graphit, sind die submikroskopischen Krystallite im krystallographischen Sinne regellos, aber besonders bei ersterem gleichmäßig dicht und ohne Poren zusammengelagert. Die Spaltungsebenen der einzelnen Krystallite sind im Aggregat nach allen Richtungen des Raumes orientiert, so daß sie mechanisch nicht mehr zur Geltung kommen und die Härte, Festigkeit und Elastizität dieser krystallinen C-Aggregate nicht mehr stören können.

Trotz der Kontinuität in der Entwicklungsreihe des krystallinen Zustandes und der Bildungs-Temperaturen lassen sich dem mechanisch festen

<sup>1)</sup> B. 56, 2071 [1923].

Gefüge nach Glanzkohlenstoff und Retorten-Graphit vom Graphit selbst, wenigstens in ihren typischen Formen, abgrenzen, und es lassen sich die Temperaturen angeben, wo diese Typen am besten ausgeprägt werden, sowie die Größen der zugehörigen Krystallite bestimmen.

Der Glanzkohlenstoff verdient seine Sonderbenennung insofern, als in seinem typischem Bildungsbereich um  $800^{\circ}$  die Ausbildung der mit der Krystallit-Größe zusammenhängenden Hochglanz-Flächen möglich ist, während in der Zone typischer Retorten-Graphit-Abscheidung um  $1500^{\circ}$  nur hellgrau metallisch mattglänzende Oberflächen zustande kommen.

Auch die bei  $800^{\circ}$  dargestellte Rohrzucker-Kohle läßt röntgenoptisch das Graphit-Gitter erkennen. Ihre Krystallite sind noch kleiner als bei G.-K., und sie sind ungleichmäßig dicht zu porösen Aggregaten gehäuft, weshalb wir sie nicht in obige Reihe stellen wollen, zumal ihre Bildungsweise von ganz anderer Art ist.

### i. Darstellung von „Glanzkohlenstoff“

(mit G.-K. bzw. in der hochglänzenden Form mit H.-G.-K. bezeichnet).

G.-K. scheidet sich aus Gasen ab, die durch chemischen Umsatz oder thermischen Zerfall freien Kohlenstoff liefern, und zwar an allen chemisch unwirksamen, zur Carbid-Bildung nicht befähigten, festen, d. h. nicht schmelzenden, Flächen, bei Temperaturen von  $650^{\circ}$  aufwärts, wenn durch Verdünnung mit indifferenten Gasen und entsprechende Wärme-Verteilung die Abscheidung im Gasraum selbst, d. i. die Ruß-Bildung, vermieden wird.

Damit sich die Kohlenstoff-Krystallite gleichmäßig dicht aufschichten können, muß das Gas mit annähernd konstanter Geschwindigkeit zutreten, und diese darf nicht so groß werden, daß die Flächen-Temperatur unter  $650^{\circ}$  sinkt, weil dann die Abscheidung aufhört. Diese Bedingungen können praktisch erfüllt werden bei unserer früheren<sup>2)</sup> Versuchsanordnung, wo ein und dieselbe Flamme sowohl die Flächen heizt als auch den Kohlenstoff liefert.

Einen Einblick in die Einzelheiten des Vorganges gewinnt man aber nur, wenn man Heizung und Gaszufuhr trennt und die C-Abscheidung an heißen Flächen rein thermisch vor sich gehen läßt. Man heizt das Gefäß von außen und führt ein Gas-Gemisch hinein, das im Innern nicht brennen kann und nur an den heißen Wänden gespalten wird.

Als C-liefernde Verbindungen eignen sich hierbei aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Methan oder Benzin-Dampf, besser als cyclische, wie Benzol oder Naphthalin, weil letztere unter Wärme-Entwicklung<sup>3)</sup>, erstere unter Wärme-Verbrauch zerfallen. Dadurch wird die C-Abscheidung bei Methan u. dergl. rein abhängig von der regulierbaren Heizung der Wände, während bei Benzol u. dergl. die Zersetzung unter Ruß-Bildung nach dem inneren Gasraum zu fortschreiten kann. Durch weitgehende Verdünnung des Benzol-Dampfes mit indifferenten Gasen kann man indes auch H.-G.-K. gewinnen.

<sup>2)</sup> loc. cit., S. 2072.

<sup>3)</sup> Die Bildungswärme aus Diamant und  $H_2$  beträgt für Methan + 18, für Propan + 28, für *n*-Octan + 55 Cal, dagegen für Benzol — 15.5, für Naphthalin — 32 Cal; siehe Eucken, Grundriß d. physikal. Chemie, 2. Aufl., S. 468.

Zweckmäßig leitet man durch Benzin vom beginnenden Sdp. 90° einen chemisch indifferenten Gasstrom bei Zimmer-Temperatur und führt diesen durch den durchlocherten Deckel mittels senkrechten Tonrohrs nahe bis zur Mitte des Innenraums eines Porzellan-Tiegels, der im Hempel-Ofen oder im elektrischen Ofen auf 750—800° geheizt wird. Bei niedrigerer Temperatur, bis herab zu etwa 650°, findet zwar die Bildung von G.-K. noch statt, aber zu langsam (ca. 1 mg bei 680° in 4 Stdn. gegen 0.1 g bei 725°). Bei höherer Temperatur kann die Regelmäßigkeit der Abscheidung und damit der Glanz durch zu schnellen Zerfall der Kohlenwasserstoffe gestört werden. Oberhalb 1200° nähert sich der G.-K. dem typischen Retorten-Graphit (1500°).

Als zuführendes Gas eignet sich Stickstoff; ein Gehalt von Sauerstoff bis zu etwa 8% vermindert die Ausbeute naturgemäß, kann aber die Reinheit, insbesondere den Hochglanz, befördern, weil Ruß fortoxydiert wird. Auch Wasserdampf, wie er durch Waschen des zuführenden Gases mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur vor dem Eintritt in die Benzin-Flasche, sich beimengt, wirkt hinsichtlich der Qualität günstig, weil er russige oder sonst lockere C-Abscheidungen aufzehrt nach  $C + H_2O = CO + H_2$ .

In diesem Sinne verbessernd wirkt auch Kohlensäure nach:  $CO_2 + C = 2CO$ , weil pulverige oder lockere Kohlen leichter umgesetzt werden als G.-K. Nach Menge und Beschaffenheit sehr gute Produkte gibt ein schwach angefeuchteter Kohlenoxyd-Strom, weil das unregelmäßige Eindringen von Luft-Sauerstoff verhindert wird. An der C-Abscheidung selbst beteiligt sich das CO in sehr geringem Maße; denn 0.111 g fertiger G.-K. nahm bei 750° im trocknen CO während 3 Stdn. nur um 0.6 mg zu. Wasserstoff hindert die G.-K.-Bildung; nicht auf chemische Weise, weil das Methan-Gleichgewicht unter diesen Bedingungen nicht zur Geltung kommt. Aber die höhere Wärme-Leitfähigkeit von H<sub>2</sub> stört das Temperatur-Gefälle zwischen Wand und innerem Gasraum, so daß sich dort leichter Ruß bilden kann. Bei schnellem Zuleiten von H<sub>2</sub>-Gas werden die Tiegelswände ungleichmäßig abgekühlt, was man aber im Hempel-Gasofen infolge der hiermit verbundenen Vorwärmung des zuströmenden Gases vermeiden kann. Leuchtgas verhält sich wegen seines hohen Wasserstoff-Gehaltes diesem selbst sehr ähnlich und gibt gleichfalls nur bei Vorwärmung brauchbare Produkte.

Sofern die mit G.-K. zu bedeckende Fläche temperatur-beständig und chemisch indifferent ist, beeinflußt sie zwar die innere Struktur der Abscheidung nicht, denn diese wird durch die Temperatur bestimmt; wohl aber kann sie das Aussehen des G.-K. in auffälligster Weise ändern. Glatte Flächen von Porzellan, Quarz, Flußspat, Siliciumcarbid, Diamant, Zinkblende, Gold, weniger gut auch Silber, bedecken sich mit einer hochglänzenden, völlig undurchsichtig schwarzen Schicht, die unter dem Mikroskop glatt poliert erscheint. Weil die C-Krystallite hier etwa 100-mal kleiner sind als die Wellen des Tageslichtes, kommt infolge gleichmäßiger Lagerung reflektierende Spiegelung zustande.

Dieser Hochglanz-Kohlenstoff H.-G.-K. bleibt bis zu etwa  $3 \times 10^{-4}$  cm Dicke an glattem Hartporzellan fest haften und erhöht die Widerstandsfähigkeit der Tiegel gegen Säuren oder Laugen. Dickere Schichten lösen sich wegen der ungleichmäßigen Wärme-Ausdehnung beim Erkalten vom Porzellan ab als beiderseits hochglänzende, tiefschwarze Lamellen, die bis zu  $2 \times 10^{-3}$  cm dick sein können, woraus folgt, daß H.-G.-K. auf eigener Schicht fortwachsen kann, und daß seine Bildung nicht von der besonderen Natur der Fläche, z. B. Porzellan, bestimmt wird.

An rauher Fläche, wie z. B. unglasiertem Porzellan, gebrannter Magnesia oder Asbest, an Elektroden-Retorten-Kohle oder Acheson-Graphit scheidet sich G.-K. in metallisch grau glänzenden, bisweilen platin-ähnlichen Schichten ab, die wir mit Grauglanz-Kohlenstoff G.-G.-K. bezeichnen. Dieser gleicht nach Aussehen und Härte dem typischen Retorten-

Graphit, hat aber dieselbe Feinstruktur (Größe der Krystallite) wie H.-G.-K. von derselben Bildungs-Temperatur, während Retorten-Graphit zufolge seiner höheren, über 1200° gelegenen Bildungs-Temperatur größere Krystallite hat und sich dem grobkrystallinen Graphit nähert.

Daß metallisch grauer und hochglänzender G.-K. sich nur oberflächlich unterscheiden, zeigt sich besonders darin, daß bisweilen beide neben- und auch übereinander geschichtet auftreten und kontinuierlich ineinander übergehen. Durch oberflächliches Ätzen hochglänzender Lamellen (siehe unten) wird der Glanz bis zu metallischem Grau abgestumpft.

Der hellgrau, platin-artig glänzende G.-G.-K. kann sich auch auf glatten Flächen bilden, wenn durch hohe Temperatur, z. B. über 860°, und gleichzeitig durch höhere Konzentration des C-bspaltenden Dampfes die Abscheidungs-Geschwindigkeit so groß wird, daß die Krystallite sich nicht mehr gleichmäßig in der Fläche anordnen können. Von etwa 1200° an zeigt G.-K. alle Eigenschaften des Retorten-Graphites.

Zur sicheren Darstellung von H.-K.-G. mit stärkstem Hochglanz kann folgende Vorschrift dienen: Aus Ameisensäure und konz. Schwefelsäure wird ein gleichmäßiger Kohlenoxyd-Strom von ca. 200 Blasen/Minute = etwa 3.5 l/st entwickelt, mit Natronlauge und Wasser gewaschen, durch Benzin vom beginnenden Sdp. 90° geleitet und, wie weiter oben angegeben ist, in einen glatten Porzellan-Tiegel von etwa 4.5 cm Höhe, 3.7 cm oberer und 1.8 cm unterer Weite geführt. Der Tiegel wird zuvor im Heräus-Ofen auf 750—800° konstant geheizt und vom Beginn der Gaszufuhr an etwa 4 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. So erhält man zwar nur etwa 0.1 g H.-G.-K., aber dieser ist von besonderer Schönheit und Gleichmäßigkeit auf beiden Seiten. Durch erhöhte Strömungs-Geschwindigkeit, durch Einschalten von leichter siedendem Benzin und Steigerung der Temperatur auf 900° wächst <sup>4)</sup> die zeitliche Ausbeute auf mehr als das fünffache, aber die Innenseite des G.-K. ist dann öfters metallisch hellgrau, und es lagern sich darauf auch da und dort graue krystalline Körnchen ab, die als Ansatzpunkte für dendritische Aufwüchse (spießig, faserig, federförmig) wirken (vergl. Grauglanz-Kohlenstoff).

Obwohl diese Beimengungen ihrer inneren Struktur nach mit typischem H.-G.-K. von gleicher Bildungs-Temperatur übereinstimmen, haben wir doch zur näheren Untersuchung nur solche Produkte verwendet, die nach freiwilligem Abblättern von der Tiegelwand beiderseits spiegelnden Hochglanz zeigten und bei 750—800° entstanden. Diese Temperatur liegt vom Bildungsbereich des typischen Retorten-Graphites (etwa 1500°) genügend weit ab, um den Einfluß der Entstehungs-Temperatur auf die in der Einleitung gegebene Entwicklungsreihe des schwarzen krystallinen Kohlenstoffs hervortreten zu lassen.

Wie schon vorhin erwähnt wurde, bedeckt sich Diamant unter obigen Bedingungen mit einer schwarzen, hochglänzenden Schicht, die sehr fest haftet und durch ihre Härte auffällt. Doch besteht diese Schicht nicht aus Diamant, sondern aus H.-G.-K. Da aber die Möglichkeit gegeben schien, durch hohen Druck die Diamant-Bildung bzw. sein Wachsen in dem C-abscheidenden Gas zu erzwingen, wurden besondere Versuche ausgeführt. Die Zufuhr von Kohlenstoff durfte hierbei nur sehr langsam erfolgen bei

<sup>4)</sup> Nach Bone und Coward, Soc. 93, 1197 [1908], verläuft der Methan-Zerfall im Porzellanrohr bei Atmosphären-Druck als heterogene Reaktion erster Ordnung zu  $C + 2H_2$ . Die Geschwindigkeit des Zerfalls ist bei 985° ungefähr 60-mal so groß, als bei 785°, woraus die zum Zerfall erforderliche Aktivierungswärme  $q = 54000$  cal folgt. Näheres hierzu siehe G. M. Schwab und E. Pietsch, Z. El. Ch. 32, 430 [1926].

Temperaturen, wo die spez. Wärme des Diamanten annähernd normal wird und seine Umwandlung in schwarze Kohle bzw. Graphit noch nicht zu befürchten ist, d. h. bei etwa 700—800°.

Mit den bekannten Mitteln ist es nicht möglich, bei solcher Temperatur monatelang einen hohen Druck von etwa 500 Atm. zu halten. Wir fanden aber eine sehr einfache Anordnung, die uns auch für später zu beschreibende Versuche gute Dienste leistete und die eine Entlastung des Verschlusses vom Druck ermöglicht (siehe beistehende Zeichnung).

Es wird ein Mannesmann-Stahlrohr M von 1—1.5 cm innerer Weite, 2—2.5 mm Wandstärke und 1.5 m Länge oben zugeschweißt und unten mit einer Schraubekappe K versehen. Das Rohr wird zu  $\frac{3}{4}$  mit geschmolzenem Hartparaffin gefüllt, zugeschraubt und dann mit dem geschlossenen Ende nach oben senkrecht gestellt, so daß das Paraffin sich in den unteren  $\frac{3}{4}$  sammelt und das obere  $\frac{1}{4}$  im Rohr leer bleibt. Im obersten Ende nahe unterhalb der Verschweißung wird ein Drahtnetz festgedrückt, das die Diamanten enthält.

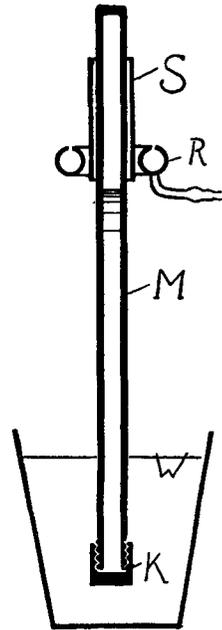
Der Ringbrenner R ist außen 2 cm höher angebracht, als das Niveau des Paraffins innen reicht. Dieses wird durch die äußere Heizung so heiß, daß es Dämpfe von hohem Druck abgibt, die im oberen, etwa 700° heißen Raum unter weiterer Drucksteigerung allmählich weiter gespalten werden. Obgleich durch das Eisen der oberen Rohrwand allmählich Wasserdampf herausdiffundiert, wird infolge der fortdauernden Zersetzung des überhitzten Paraffins der Druck im Innern ziemlich konstant bleiben.

Damit die Rohrwand von außen in der Flamme nicht abbrennt, wird sie mit dem eisernen Schutzrohr S umgeben.

Stellt man das untere, zugeschraubte Ende des Rohres in Wasser, W, so bleibt das Paraffin zu etwa  $\frac{3}{4}$  m Länge innen fest und hält den Druck aus, dem die untere Verschraubung allein keineswegs gewachsen wäre, weil die Drucklinien durch das feste Paraffin hindurch größtenteils in den Seitenwänden des Rohres auslaufen und nicht gerade nach unten wirken können. Die Druckfestigkeit dieser primitiven Vorrichtung wurde erprobt durch Heizen des oberen Rohrendes auf etwa 750° bis zur Zerreißung. Diese erfolgte nach ungefähr 5 Stdn. mit lautem Knall, wobei die Rohrwand etwa in der Mitte des oberen Gasraumes auseinander geschlitzte wurde. Der untere Kappenverschluß blieb unversehrt, wodurch unsere obige Annahme der Druckableitung bestätigt wurde.

Nach der anderweitig bekannten Druckfestigkeit des Mannesmann-Rohres muß der Druck im Augenblick der Zerreißung mindestens 600 Atm. betragen haben. Da wir nun in der Folge auf etwa 700°, mithin 50° tiefer, anheizten, wird der dauernd ausgehaltene Druck auf etwa 500 Atm. zu schätzen sein.

Nach durchschnittlicher Heizdauer von 1500 Stdn. war im inneren obersten Teil des Rohres glänzende Kohle abgeschieden, die nach Beseitigung amorpher Beimengungen durch Abrauchen mit Schwefelsäure unserem, bei etwa 700° erhaltenen, G.-K. so sehr glich, daß wir behaupten dürfen, ein Druck von etwa 500 Atm. hat keinen bemerkenswerten Einfluß auf die Natur der aus Gasen abgeschiedenen, krystallinen, schwarzen Kohle. Die oben angebrachten Diamanten zeigten unabhängig davon, ob sie im Kupfer-, Nickel- oder Eisen-Drahtnetz eingebettet waren, nur G.-K.-Besatz, der durch langes Kochen mit Salpeter-Schwefelsäure entfernt werden konnte. Danach zeigten die Diamanten eine schwache Gewichtsverminderung.



Zeichnung I.

Der Diamant wächst demnach auch unter hohem Druck von etwa 500 Atm. und bei 700° in den Kohlenwasserstoff-Gasen nicht weiter.

## 2. Eigenschaften des Glanzkohlenstoffs.

Der auffallende Hochglanz des an glatten Flächen abgeschiedenen H.-G.-K. ist nicht wie bei Krystallflächen durch optisch einheitliche Orientierung bedingt; die Krystallite sind krystallographisch ungeordnet aneinander gebunden, jedoch so gleichmäßig, daß eine quasi polierte Oberfläche zustande kommt. Da die Krystallite etwa 100-mal kleiner sind als die Wellen des sichtbaren Lichtes, kann trotz der ungeordneten Struktur spiegelnder Reflex auftreten, dessen auffallende Stärke wohl zusammenhängt mit dem deutlichen elektrischen Leitvermögen und der Undurchsichtigkeit. Auf glattem Porzellan erscheint ein Überzug von  $2.4 \times 10^{-5}$  cm Dicke noch gleichmäßig tiefschwarz mit stärkstem Glanz<sup>5)</sup>. Durch zu schnelle Häufung der Krystallite auf der Oberfläche (siehe unter 1) entstehen Ungleichmäßigkeiten in der Schichtung, desgleichen durch Anätzen mit Sauerstoff, Wasserdampf oder Kohlendioxyd bei 750°, und der Hochglanz geht über in metallisch grauen, mehr oder weniger lebhaften Schimmer. Dieser ist ja (siehe unter 1) auch dem an rauhen Flächen abgeschiedenen G.-K. von Anfang an eigen.

Das spezifische Gewicht des G.-K. steigt mit der Temperatur seiner Bildung, d. h. mit Annäherung an Retorten-Graphit.

Unsere früheren<sup>1)</sup>, bei 1000—1100° dargestellten Proben hatten das spez. Gew.  $d_4 = 2.07$ . Ein von der I. G.-Fabrik in Oppau bei 1000° aus Methan an einem Quarz-Tiegel abgeschiedener G.-K. mit grauem Schimmer hat nach W. A. Roth<sup>6)</sup> dasselbe spez. Gew. = 2.071 bei 16° ergeben. Für unseren, bei 750° an glatter Porzellanfläche erhaltenen H.-G.-K. fand W. A. Roth 1.878 bei 16° und neuerdings 1.86 für beiderseits hochglänzenden H.-K.-G., mittels feuchtem Stickstoff-Benzin (Sdp. 105°) bei 750—800° am glatten Porzellan-Tiegel hergestellt.

Wir bestimmten von diesem Material das spez. Gew. mit der Schwebemethode in einer Mischung von Bromoform und Tetrachlorkohlenstoff und fanden gleichfalls den Wert  $1.86 \pm 0.02$  bei 16°.

Die Reinheit unserer G.-K.-Proben läßt sich nicht mit absoluter Schärfe feststellen. Zwar sind sie vollkommen frei von Asche, aber sehr kleine Mengen von Wasserstoff, und vielleicht auch von Sauerstoff, können darin noch enthalten sein.

Der G.-K. verbrennt nämlich im Sauerstoffstrom nur sehr langsam, so daß 3—4 Stdn. lang über die im Schiffchen (im üblichen Verbrennungrohr) befindliche Substanz Sauerstoff bei starker Rotglut geleitet werden mußte. Dadurch wird einerseits ein Gewichtsverlust im Kali-Apparat bedingt, sowohl infolge unvollständiger Absorption der durch Sauerstoff äußerst verdünnten Kohlensäure als auch durch Wasserverlust aus der Kalilauge trotz angeschlossenem Kali-Natronkalk-Röhrchen; andererseits wird etwas Feuchtigkeit von dem Sauerstoff zugeführt, obwohl dieser noch besonders mit Phosphorperoxyd getrocknet war.

<sup>5)</sup>  $2.4 \times 10^{-5}$  cm entsprechen in G.-K. immer noch einer Reihe von ca. 1000 Kohlenstoff-Atomen.

<sup>6)</sup> B. 59, 1399 [1926].

Der C-Gehalt bleibt deshalb um 1—1.2 % unter 100, und der scheinbare Wasserstoff-Gehalt erreicht 0.5—0.6 % für H.-G.-K., im feuchten CO-Strom-Benzin (Sdp. 105°) an glattem Porzellan bei 750—800° dargestellt und nachträglich in trockenem H<sub>2</sub>-Strom 4 Stdn. bei 850° geglüht.

Daß der Wasserstoff-Gehalt von 0.5—0.6 % größtenteils nur scheinbar ist und auf konstantem Fehler der Methode beruht, schließen wir daraus, daß die für 0.1 g Substanz erhaltene Wassermenge von 5.7 mg sich nicht änderte bei wechselnden Substanzmengen:

0.0334 g Substanz	→	5.3 mg Wasser,
0.057 g	„	→ 5.9 mg „
0.084 g	„	→ 5.6 mg „

Fast genau denselben scheinbaren Wasserstoff-Gehalt und dasselbe Defizit von rund 1 % im Kohlenstoff-Gehalt fanden wir bei reinstem, metallisch glänzendem, völlig asche-freiem Retorten-Graphit, den wir von Hrn. Koppers aus Essen erhalten hatten.

Daß G.-K. im Rahmen unserer Untersuchung als reiner Kohlenstoff gelten darf, schließen wir aus der Unveränderlichkeit nach Gewicht und Aussehen bei mehrstündigem Erhitzen auf 750—800° im trocknen H<sub>2</sub>-Strom. Erst bei 850° und bei feinst gepulvertem G.-K. zeigen einzelne Proben anfangs eine Gewichtsabnahme von 0.5—0.7 mg für 0.11 g Substanz, und dabei tritt an der Wand des Tiegels ein schwacher, brauner Hauch auf. Wir schließen daraus, daß G.-K. bei bzw. nach seiner Herstellung, während der Abkühlung im Gasstrom, Spuren von Kohlenwasserstoffen aufnehmen kann, nach deren Vertreibung das Gewicht bei 850° im trocknen H<sub>2</sub>-Strom konstant bleibt.

Ebenso verhalten sich reinster Retorten-Graphit und die meisten natürlichen Graphite. Dagegen verliert beste Rohrzucker-Kohle von 96 % C-Gehalt bei 850° während 4 Stdn. 9.5 % an Gewicht und bleibt auch von da an nicht völlig konstant.

Für alle feineren Versuche haben wir H.-G.-K., feinst gepulvert, durch nachträgliches Glühen im trocknen H<sub>2</sub>-Strom bei 850° gereinigt. Dieser reagiert hierbei nicht mit dem Wasserstoff unter Bildung von C-H-Verbindungen irgendwelcher Art, wenigstens nicht mit nachweisbarer Geschwindigkeit. Es kann demgemäß seine Entstehung bei 750—850° nicht auf einer reversiblen Reaktion  $C \leftrightarrow nH_2$  beruhen, und die Störungen bei der Bildung in H<sub>2</sub>-reichen Gasen sind anders zu erklären (siehe unter 1). Die Bildung erfolgt bei unserer Versuchs-Anordnung in der Weise, daß die zugeführten Kohlenwasserstoffe thermisch gespalten werden, worauf die C-Atome sich untereinander zu Krystalliten vereinigen, die um so größer ausfallen, je höher die Temperatur der Fläche ist (siehe unter 3). Die Krystallite bilden dann in lückenloser, gleichmäßiger, aber nicht einheitlich kristallographisch geordneter Schicht den H.-G.-K. Durch diesen lückenlosen gleichmäßigen Zusammenschluß der Krystallite wird die Härte, die Elastizität und auch der Glanz bewirkt. Eine irgendwie nachweisbare Porosität hat H.-G.-K. nicht; denn er zeigt auch nach Anätzen durch Glühen an der Luft bei 700° keine (sonst für ungeordnete C-Anhäufungen so charakteristische) Adsorptionskraft.

Nach dem Verfahren von O. Ruff<sup>7)</sup> wurden je 0.1 g feinstgepulverte Kohle mit 10 ccm 1-proz. Phenol-Lösung bei 25° 2 Stdn. geschüttelt und nach 24 Stdn. der Phenol-Gehalt in der überstehenden Lösung mit dem Interferometer bestimmt. Das Adsorptionsvermögen beträgt:

<sup>7)</sup> Z. Ang. 1925, 1165.

Für Gefäß und Stopfen 0.35 %, für Graphit (Ceylon) 0.4 %, nach Glühen bis 11.7 % Abbrand 0.5 %; für Retorten-Graphit 0.7 %, nach Glühen bei 7.65 % Abbrand 0.7 %; für Rohrzucker-Kohle 1.45 %, nach Glühen bis 28 % Abbrand 17.0 %; für G.-K. 0.7 %, nach Glühen bis 23 % Abbrand 0.55 %. Auch teilweises Abglühen an der Luft bei 1000° änderte obige Werte nicht mehr.

Nach Ruff ist nur amorpher Kohlenstoff aktivierbar, graphitischer aber nicht. Unsere Versuche bestätigen diesen Schluß auch quantitativ mit bester Übereinstimmung, und sie zeigen zudem, daß G.-K. zur kristallinen schwarzen Kohle gehört.

Auch gegen Methyleneblau-Lösung sind obige kristalline Formen zum Unterschied von der Rohrzucker-Kohle nicht aktiv und auch nicht aktivierbar.

Hinsichtlich der Oxydierbarkeit steht G.-K. dem Retorten-Graphit am nächsten.

Wasserdampf greift bei 850° nach  $C + H_2O = CO + H_2$  merklich an. Wenn man  $N_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$  mit Wasser von 15° anfeuchtet, so werden in solchem Gasstrom bei 850° in 3 Stdn. mehrere Milligramm G.-K. verzehrt, was indes für die Herstellung von ganz reinem H.-G.-K. vorteilhaft ist (siehe unter 1).

Trocknes Kohlendioxyd bewirkt nach  $C + CO_2 = 2CO$  bei 750° in 3 Stdn. an 0.1114 g H.-G.-K. eine Abnahme von 0.056 g, wobei der Rest mattgrau geätzt wird.

Im trocknen Sauerstoff-Strom liegen die Temperaturen deutlich beginnender  $CO_2$ -Entwicklung (Trübung in der Barytwasser-Vorlage) für die im trocknen  $H_2$ -Strom zuvor bei 850° ausgeglühten Pulver von Rohrzucker-Kohle bei 300°, H.-G.-K. bei 310°, Retorten-Graphit reinst bei 320°, Ceylon-Graphit bei 530°. Die Temperatur starker  $CO_2$ -Entwicklung liegt für die drei erstgenannten bei etwa 400°, für Graphit bei 600°. Hiernach steht H.-G.-K. zwischen Rohrzucker-Kohle und Retorten-Graphit in der Mitte, und alle drei sind entsprechend ihrer niedrigeren Bildungs-Temperatur viel reaktionsfähiger als Graphit.

Gegen flüssige oder geschmolzene Oxydationsmittel zeigt H.-G.-K. eine relativ erhöhte, Rohrzucker-Kohle eine sehr verminderte Beständigkeit.

Die zuvor im trocknen  $H_2$ -Strom bei 850° ausgeglühten Pulver (Korngröße von 0.1—0.05 mm) zu je 0.05 g mit 10 ccm 60-proz.  $NO_3H$  8 Stdn. bei 90°, gaben nach dem Waschen mit Wasser und verd. Ammoniak folgende Gewichts-Abnahmen: 1. Rohrzucker-Kohle 18 %, 2. Retorten-Graphit 8.4 %, 3. H.-G.-K. 6 %, 4. Graphit 1.7 %

Die ammoniakalischen Waschwässer waren bei 1. stark schwärzlich, bei 2. und 3. etwas braun, bei 4. nicht gefärbt.

Bei 5 Min. langem Kochen von je 0.02 g mit einem Gemisch von wasser-freier  $SO_4H_2$  und  $NO_3H$  im Verhältnis 2:1 wird 1. vollkommen zerstört, 2. größtenteils, 3. teilweise, 4. nur eben merklich angegriffen.

Gegen  $NO_3H + KClO_3$ , sowie gegen  $NO_3H + KMnO_4$  wird die Reihe der Beständigkeit H.-G.-K. = Retorten-Graphit und beide  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$  von Graphit.

$SO_4H_2$  greift die im Tiegel festhaftende Schicht von H.-G.-K. beim Abrauchen nicht merklich an. Auch losgeblätterte H.-G.-K. wird von siedender  $SO_4H_2$  selbst nach Zusatz von etwas Hg-Sulfat kaum oxydiert. Aber nach feinem Pulvern wird H.-G.-K.<sup>8)</sup> dem Retorten-Graphit ähnlich angegriffen.

<sup>8)</sup> Im nicht gepulverten Zustande wird H.-G.-K. wegen seiner glatten, lückenlosen Oberfläche von obigen Oxydationsmitteln viel langsamer angegriffen; vergl. unsere früheren Angaben, loc. cit., S. 2073.

Je 0.1 g, fein gepulvert, wurden mit 10 g  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und 0.2 g Hg 10 Stdn. im Kjeldahl-Kolben zum beginnenden Sieden erhitzt. Rohrzucker-Kohle verschwand schon in 4 Stdn. vollkommen, die anderen blieben größtenteils erhalten und hatten schließlich abgenommen: Retorten-Graphit 13 %, H.-G.-K. 8.7 %, Ceylon-Graphit 1.6 %

Nach E. Donath<sup>9)</sup> und Lang reduziert nur amorphe Kohle schmelzendes Natriumsulfat zum Sulfid.

Wir schmolzen je 0.05 g der fein gepulverten Proben mit 6 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  im bedeckten Porzellan-Tiegel 35 Min. auf dem Gebläse. In dem wäßrigen Auszug gab Rohrzucker-Kohle sehr starke Sulfid-Reaktion mit Nitroprussidnatrium, während H.-G.-K., Retorten-Graphit und Graphit keine Spur von Sulfid lieferten, mithin nach Donath als kristallin gelten können.

Eine sehr schöne Probe auf Reaktionsfähigkeit von Kohlen fanden wir in dem Verhalten gegen Kaliumcyanat. Dieses wird bei etwa 600° von amorphen Kohlen zu Cyanid reduziert, nicht aber von den kristallinen Formen.

Je 0.06 g, feingepulvert, werden mit 3 g KOCN im bedeckten doppelten Porzellan-Tiegel im gleichfalls bedeckten Heräus-Tiegelofen 3 Stdn. auf 600° erhitzt. Im kalten, wäßrigen Auszug gaben 1. Rohrzucker-Kohle sehr starke Berlinerblau-Fällung, wogegen 2. H.-G.-K., 3. Retorten-Graphit, 4. Graphit nur Spuren blauer Flöckchen erkennen ließen.

Der Gewichtsverlust war bei 1. 15 %, bei 2. 0.2 %, bei 3 2 %, bei 4. 40 %. Bei Wiederholung gab Graphit einen ähnlich hohen Verlust von 42 %, der wahrscheinlich auf dem Abschilfern äußerst feiner, durch das Filter gehender Blättchen beruht.

Nach all diesen Proben ist der Glanzkohlenstoff gegen chemische Agenzien viel beständiger als Rohrzucker-Kohle von gleicher Herstellungs-Temperatur, und er schließt sich hierin eng an den Retorten-Graphit an. Beide sind aber reaktionsfähiger als Natur-Graphit.

Obwohl die Dichte der Zusammenlagerung nach dem spez. Gew. (G.-K. = 1.86, Retorten-Graphit = 2.07, Graphit = 2.12) bei diesen nicht adsorbierenden und demnach nicht porösen Formen wenig verschieden ist, so fällt doch die chemische Reaktionsfähigkeit bei gleicher Pulvergröße vom G.-K. und Retorten-Graphit zum Graphit deutlich ab. Man darf daraus schließen, daß die kleineren Krystallite der ersteren reaktionsfähiger sind als die viel größeren des Graphites, aber viel weniger als in einfach proportionalem Verhältnis.

Viel stärker als durch die Größe der Krystallite wird die chemische Reaktionsfähigkeit beeinflußt durch die Art der Packung der Krystallite in den Aggregaten. Denn Rohrzucker-Kohle ist sehr viel aktiver als G.-K., obwohl, wie am Schluß gezeigt wird, ihre Krystallite nicht viel kleiner sind als die des G.-K.

### 3. Feinstruktur des Glanzkohlenstoffs, gemeinsam mit Prof. Dr. K. Herrmann.

Zur Debye-Scherrer-Aufnahme diente eine Hadding-Metallröhre mit Kupfer-Antikathode, betrieben mit ca. 35000 Volt und 18 Milliamp. Die  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung  $\lambda = 1.54 \times 10^{-8}$  cm wird hierbei so viel stärker als die  $\text{Cu-K}\beta$ -Strahlung, daß diese nicht mehr stören kann. Durchmesser der Kamera 74 mm, Blendenöffnung 1.5 mm. Die untersuchten Kohlearten waren gleichmäßig fein gepulvert, 2 Stdn. im trocknen  $\text{H}_2$ -Strom

<sup>9)</sup> C. 1915, I 506.

bei 800° geglüht; sie wurden in Kollodium-Röhrchen von 1 cm Länge und 1 mm Durchmesser gestopft und dieses auf einer Bleinadel axial vor die Blendenöffnung justiert. Drehen des Röhrchens erwies sich im Laufe der Versuche als überflüssig, weil die Präparate genügend fein gepulvert und homogen waren.

An reinstem Ceylon-Graphit bei 3.5- und bei 4-stdg. Belichtung ergaben unsere Aufnahmen und Ausmessungen auch in den schwächeren Interferenzen sehr gute Übereinstimmung mit den neuesten Bestimmungen von Mark und Hassel<sup>10)</sup>, sowie von Ebert<sup>11)</sup>. Diese Forscher schließen auf eine orthohexagonale Struktur des Elementarkörpers des Graphites mit den Abmessungen  $a = 2.46 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.25 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.79 \text{ \AA}$ . Wir folgen dieser Auffassung und der von den Genannten vorgeschlagenen Indizierung der Netzebenen.

In der folgenden Tabelle sind die stärksten Interferenzen angegeben, die für den Vergleich von Graphit mit den anderen krystallinen, schwarzen Kohlenstoff-Formen wichtig sind; e bedeutet in Millimetern den halben Abstand der Interferenzen bei 74 mm Durchmesser der Kamera,  $\vartheta$  den halben Öffnungswinkel des Interferenz-Kegels.  $\vartheta/2$  ist der Glanzwinkel der betreffenden Fläche (Netzebenen-Schar).

	Unsere Messungen		Mark und Hassel	Ebert	In-dicierung
	e	$\vartheta/2$ (°)	$\vartheta/2$	$\vartheta/2$ (°)	
sehr stark ....	{ 16.25 17.75	{ 12.6 13.75	13° 09'	{ 12.52 13.77	13.15
stark .....	28.75	22.2		21° 54'	
mittelstark ....	{ 34.5 35.5	{ 26.7 27.5	26° 51'	{ 26.56 27.76	27.1
stark .....	53.5	41.5		41° 27'	

Für besten Retorten-Graphit (wie im vorausgehenden 2. Teil) wurden nach 3<sup>1</sup>/<sub>4</sub>-stdg. Belichtung obige vier, beim Graphit stärksten Interferenzen der Lage und relativen Intensität nach unverändert wieder gefunden, woraus die Übereinstimmung<sup>12)</sup> der Raumgitter folgt.

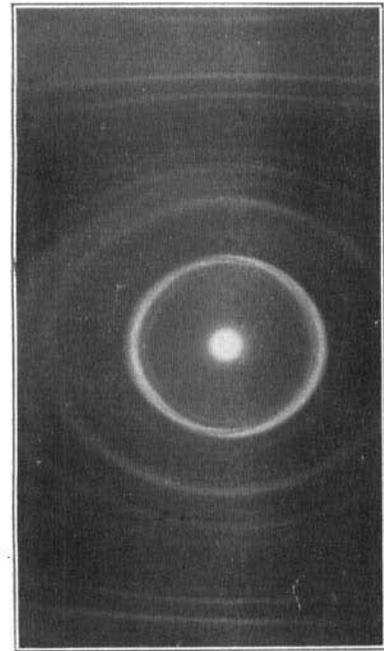
Man sieht aber aus den zu der beigegebenen Tafel vereinigten Photographen sehr deutlich, daß die Interferenzen schon wesentlich verbreitert und verwaschen sind. Daraus folgt, daß hier zur Erzeugung der Interferenzen weniger Netzebenen mit denselben Indices in den Krystalliten zur Verfügung stehen als beim Graphit. Wie bei einem optischen Gitter die Interferenz um so schärfer wird, je mehr Spalte bei gleicher Gitter-Konstante nebeneinander stehen, so werden die Röntgen-Interferenzen um so schärfer, je mehr Netzebenen von gleichem Index in den einzelnen Krystalliten übereinander liegen. Je kleiner die Krystallite werden, um so verwaschener

<sup>10)</sup> Ztschr. f. Physik 25, 317 [1924].

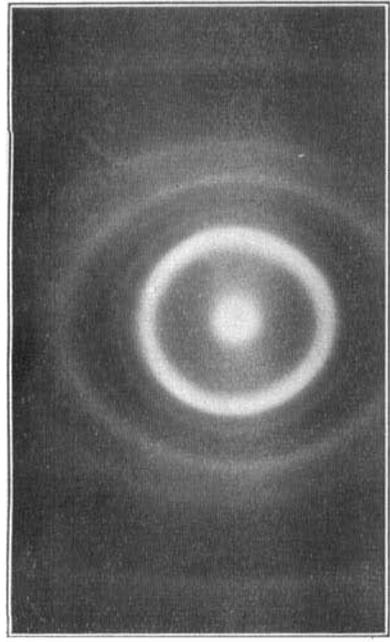
<sup>11)</sup> F. Ebert, Dissertat., Greifswald 1925.

<sup>12)</sup> Daß bei diesen Interferenzen zwei Werte vermessen wurden und aus diesen der Mittelwert eingesetzt worden ist, hat seinen Grund in einer Aufspaltung der Interferenz in ein Duplett, die nach Ebert (loc. cit.) durch einen Richtungseffekt, nicht durch eine Deformation des Raumgitters bedingt ist.

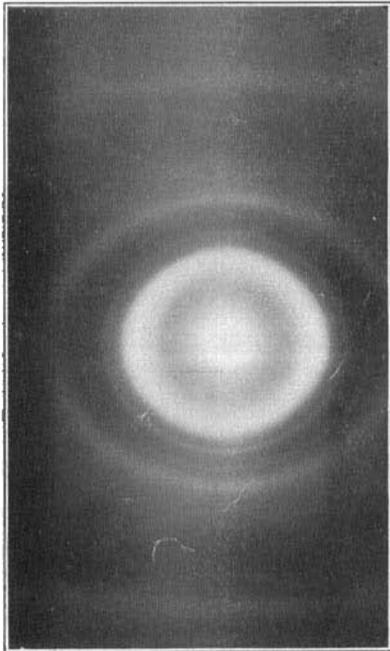
<sup>13)</sup> siehe Debye und Scherrer, Phys. Ztschr. 18, 291 [1917].



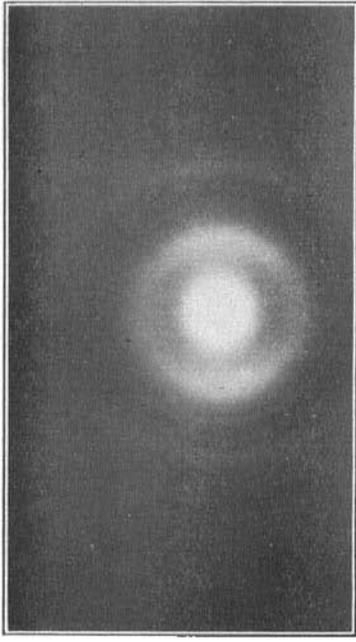
Figur I. Ceylon-Graphit.



Figur II. Retorten-Graphit.



Figur III. Glanzkohlenstoff.



Figur IV. Rohrzucker-Kohle.

wird das Röntgenbild, und bei etwa  $10^{-8}$ -cm-Krystalliten geben die Interferenzen nur noch eine gleichmäßige Schwärzung ohne erkennbare Maxima.

Bei Hochglanz-Kohlenstoff, H.-G.-K., zwischen  $750^{\circ}$  und  $800^{\circ}$  an glattem Porzellan dargestellt und nach dem Pulvern 2 Stdn. bei  $800^{\circ}$  im trocknen  $H_2$  ausgeglüht, zeigt das Photogramm eine weitere Ausbreitung und Verwaschung der Interferenzen; die Krystallite sind noch kleiner als beim Retorten-Graphit.

Erhalten geblieben sind die Interferenzen [002], [111], [312] mit derselben mittleren Lage wie beim Graphit: gemessen z. B. für [002]  $\theta/2 = 13.15^{\circ}$ , woraus die Graphit-Struktur der Elementarkörper folgt.

Die [004]-Interferenz, die beim Retorten-Graphit noch deutlich getrennt erscheint, ist bei H.-G.-K. schon verwaschen und geht in die benachbarte [111]-Interferenz über.

Da besonders [002] und, soweit sich bestimmen läßt, auch [004] denselben Glanzwinkel  $\theta/2$  haben wie Graphit, folgt, daß der Abstand der Sechseck-Ebenen unverändert ist und keine Annäherung an die Diamant-Struktur vorliegt.

Rohrzucker-Kohle (siehe vorn im 2. Teil), 2 Stdn. im trocknen  $H_2$ -Strom bei  $800^{\circ}$  geglüht, gibt, wie das Photogramm nach 3- und desgleichen nach  $4\frac{1}{2}$ -stdg. Belichtung zeigt, noch breitere und unschärfere Interferenzen als H.-G.-K. [004] ist nicht mehr zu erkennen, wohl aber [002], [111], [312]. Hieraus folgt in Übereinstimmung mit Debye-Scherrer, sowie Asahara<sup>14</sup>), daß auch die Rohrzucker-Kohle obiger Bereitung kristallin ist und die Gitter-Struktur von Graphit, Retorten-Graphit, G.-K., H.-G.-K. besitzt; nur sind die Krystallite noch kleiner als bei letzteren.

Die Frage, ob im strengen Sinne des Wortes „amorpher Kohlenstoff“ existiert, lassen wir vorerst noch unentschieden. Unsere hier untersuchten Formen des Glanzkohlenstoffs sind jedenfalls kristallin und haben gemeinsam das Graphit-Gitter.

Die Größe der größten, noch kristallographisch einheitlichen Körper, der Krystallite, kann man nach Scherrer<sup>15</sup>) aus der Verbreiterung der Interferenzen ableiten. Als Maß der Verbreiterung gilt dabei die Halbwertsbreite der Interferenzen, die aus einer Photometer-Kurve des Films entnommen werden kann. Diese Photometrierungen wurden in der Physikalisch-techn. Reichsanstalt ausgeführt.

Hieraus lassen sich die folgenden annähernden Werte für die Dimensionen der Krystallite berechnen: Seitenlänge des als Würfel gedachten Krystallites bei obigem Retorten-Graphit =  $55 \times 10^{-8}$  cm mit 17000 Atomen im Krystall, bei Hochglanz-Kohlenstoff H.-G.-K. =  $38 \times 10^{-8}$  cm mit 6300 Atomen, bei obiger Rohrzucker-Kohle =  $22.7 \times 10^{-8}$  cm mit 1350 Atomen. Für Graphit reicht die Größe der Krystallite bis zu makroskopischen Dimensionen, d. h. die röntgen-optisch einheitliche Ausbildung kann bis zu den Umrissen der sichtbaren Krystallgrenzen gehen, wobei die Entwicklung vorzugsweise nach der [002]-Ebene stattfindet, nach der der Graphit mit der bekannten leichten Verschiebbarkeit zu dünnen Blättchen sich spalten läßt.

Diese Spaltbarkeit fehlt den obigen mikro-kristallinen Formen. Die wohl annähernd kugelig gestalteten Krystallite sind kristallographisch

<sup>14</sup>) Jap. Journ. Chem. 1, 35 [1922]; C. 1923, II 1595.

<sup>15</sup>) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig 1922, S. 387ff.

regellos, aber bei Retorten-Graphit und Glanzkohlenstoff gleichmäßig dicht und ohne nachweisbare Poren zusammengelagert. Hierdurch wird besonders deutlich am H.-G.-K. die nach allen Richtungen gleichmäßig auffallende Festigkeit und Härte bewirkt, zum Unterschied von dem nach [002] leicht abschilfernden Graphit. Obige Struktur des G.-K. kann auch mittels der Drehkrystall-Aufnahme orientierter H.-G.-K.-Lamellen bestätigt werden, wie später gezeigt werden soll.

Da G.-K., sowie Retorten-Graphit aus Gasen an heißen Flächen abgeschieden werden, und eine ähnliche Bildungsweise für viele natürliche Graphite wahrscheinlich ist, kann man eine merkwürdige Beziehung zwischen der Größe der Krystallite und der Bildungs-Temperatur ableiten: Der Glanzkohlenstoff mit der niedersten Bildungs-Temperatur hat die kleinsten Krystallite, der Retorten-Graphit mit höherer B.-T. hat größere und der Graphit mit der höchsten B.-T. makroskopisch große Krystall-Individuen, d. h. je höher die Bildungs-Temperatur ist, um so weiter entwickelt sich das Wachstum der Einzelkryställchen an den Absatzflächen.

Nun haben kürzlich M. Volmer und A. Weber<sup>16)</sup> den Satz aufgestellt, daß für die Größenentwicklung der Einzelkrystalle der Übersättigungsgrad der Lösung bzw. des Dampfes  $\ln \frac{c}{C_\infty}$ , wo  $c$  die vorhandene Konzentration und  $C_\infty$  die der Sättigung bei großen Krystallen bedeutet, maßgebend ist. Mit wachsendem  $\frac{c}{C_\infty}$  nehmen die entstehenden Einzelkrystalle an Größe ab.

Da bei unseren Versuchen die durch den Zerfall des Kohlenwasserstoffs gelieferte Kohlenstoffmenge sicher langsamer mit der Temperatur zunimmt als der Sättigungsdruck des Kohlenstoffs, so nimmt die Übersättigung mit steigender Temperatur ab.

Man kann danach erwarten, daß bei höheren Temperaturen die Zahl der Krystallite pro Gewichtseinheit abnimmt und damit ihre Größe zunimmt, was, wie oben gezeigt wurde, mit unseren Versuchs-Ergebnissen übereinstimmt.

Weitere Versuche über die Bildung von krystallinem Kohlenstoff bei niederen und höheren Temperaturen als den obigen, sowie über die Wirkung chemisch aktiver Flächen (Metalle) sind im Gange.

---

<sup>16)</sup> Ph. Ch. **119**, 277 [1926].