

Über eine Graphitbildung

von

Prof. Dr. **Wilhelm Heinisch**.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jänner 1911.)

Es soll im folgenden von einer Graphitbildung gesprochen werden, die sich fortwährend in manchen Bodenarten abspielt, die also ohne besonderen äußeren Druck und ohne besondere Temperaturerhöhung vor sich geht.

Anlaß und Beweis für diesen den bisherigen Anschauungen über Entstehung von Graphit völlig widersprechenden Erklärungsversuch boten ganz eigentümliche, sporadische Graphitfunde auf ziemlich weit voneinander entlegenen Lokalitäten Südsüdostböhmens, nahe der niederösterreichischen Grenze. Doch ehe von diesen interessanten Vorkommnissen graphitischen Kohlenstoffs die einzig möglichen Entstehungsursachen abgeleitet werden können, erscheint es unerlässlich, wenigstens in gedrängter Kürze den gegenwärtigen Stand der Ansichten über die Bildung von Graphit in Betracht zu ziehen.

Nach der wohl am meisten verbreiteten Ansicht setzt die Entstehung von Graphit besonders hohe Temperaturen voraus. Dafür spricht die Bildung von Graphit im Hochofen, ferner die bereits 1849 von Depretz¹ erkannte Umwandlung von Kohle in Graphit durch einen sehr starken elektrischen Flammenbogen und vor allem die Herstellung des künstlichen Graphits. Darüber macht nun Acheson in dem amerikanischen Patente, das ihm für die im elektrischen Ofen aus kohlehaltigem Material bewerkstelligte Graphitdarstellung erteilt wurde, die sehr

¹ Depretz, C. R., 29, 709 (1849).

bemerkenswerte Äußerung, daß die Bildung des Graphits mehr die Natur einer Dissoziation des Kohlenstoffs von seiner Verbindung mit anderen Stoffen sei als die Umwandlung gewöhnlichen Kohlenstoffs zu Graphit.

Borchers¹ ermittelte die Tatsache, daß Zumischung von Eisenoxyd oder Tonerde zu Kohle diese im elektrischen Ofen viel schneller zu graphitieren erlaubt, als wenn solche Zusätze weggelassen werden. Mit anderen Worten: Es ist eine viel geringere Wärmeenergie für die Erreichung der Graphitbildung erforderlich bei Anwesenheit von katalytisch wirksamen Zusätzen. H. Ditz² bespricht die wichtige Rolle, welche solchen Mineralbestandteilen als Katalysatoren bei der Umwandlung von amorphem Kohlenstoff in Graphit zugeschrieben werden muß, und sucht so durch die Annahme einer intermediären Bildung von Carbiden und deren Dissoziation bei Einwirkung von Kohlenoxyden die Entstehung von Graphit zu erklären.

Auch der Druck (bei gleichzeitiger Erhitzung) wird von vielen als wichtiges Agens angesehen für die Bildung von Graphit. Diesbezüglich sei nur auf folgende, durchaus nicht mehr streng pyrogene Graphitbildungen hingewiesen.

Nach Frank³ erhält man beim Leiten von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd über auf 250° erhitztes Calciumcarbid Kohlenstoffausscheidung; sobald man aber höher und unter Druck erhitzt, Graphit.

T. J. Bergmann⁴ erhitzt Acetylen in einem geschlossenen Apparat mit Wasserstoffsperoxydlösung auf etwa 150° und etwa 5 Atmosphären Druck, um künstlichen Graphit darzustellen.

Dabei ist das eine besonders auffallend, wie hier durch den mitwirkenden Druck sich schon die verhältnismäßig niedrige Temperatur von 150° für die Ausscheidung des Kohlenstoffs im graphitischen Zustande als genügend erweist.

¹ H. Ditz, Chem. Zeitung 1904, p. 167 bis 171.

² H. Ditz, ebenda.

³ Frank, D. R. P. 112416, Chem. Ztg., 24, 611 (1900).

⁴ T. J. Bergmann, Chem. Z. Bl., 1898, 1, 1182; Patentbl. 19, 270, D. R. P. 96427, 9, V. 1898; Zeitschr. Acetylen, 1898, 101.

Erdmann¹ erinnert daran, daß er bei der Erhitzung von Dioxynaphthalinen mit Ammoniak auf 150 bis 180°, dann auf 180 bis 250° an dem Kupferringe seines Autoklavs eine deutliche Graphitausscheidung beobachten konnte. Diese Graphitbildung blieb für Erdmann so lange ein Rätsel, bis er in einer späteren Untersuchung auf die katalytische Wirkung, welche dem Kupfer dabei zukommt, aufmerksam wurde. In dieser mit P. Köthner unternommenen Arbeit weist er darauf hin, daß trotz der erst bei 780° liegenden Zersetzungstemperatur des Acetylens es schon bei 400° gelingt, den Zerfall des Gases zu bewirken, und zwar unter Graphitausscheidung, wenn man es bei dieser Temperatur über metallisches Kupfer leitet.

So findet nun auch ihre Erklärung die schon seit 1869 bekannte Reaktion Gruner's,² der beim Leiten von Kohlenoxyd über auf 300 bis 400° erhitztes Eisenerz Graphit erhielt.

Was jedoch an dieser Reaktion besonders auffallend erscheint, ist der Umstand, daß durch Katalyse schon ohne Druck die Graphitbildung bereits bei einer Temperatur einsetzt, die unvergleichlich niedriger ist als jene für pyrogene Prozesse geltenden Temperaturen (z. B. im Hochofen), welche man gewöhnlich zur Graphitausscheidung als unumgänglich nötig erachtet.

Auf dem Versuche Gruner's basierte später Weinschenk³ seine Hypothese über die Bildung der bayrisch-böhmischen Graphitlagerstätten. Darnach sind dieselben am wahrscheinlichsten zurückzuführen auf gasförmige Exhalationen »von nicht allzu hoher Temperatur«, welche »vermutlich aus dem dort anstehenden Granitmassiv ausgegangen sind«. Um dem Einwand wirksam zu begegnen, wieso dabei so wasserhaltige Begleitmineralien wie Kaolin, Nontronit etc. als gleichzeitige Bildungen intakt bleiben konnten, hätte sich aber Weinschenk zu einer noch viel niedrigeren Temperatur verstehen müssen, als sie der Gruner'sche Versuch

¹ Erdmann u. P. Köthner, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 18, 48 (1898).

² Gruner, *C. R.*, 73, 28.

³ Weinschenk, *Abhandlungen d. Ak. d. Wiss.*, II. Kl., XIX. Bd., II. Abt., München 1897.

voraussetzt. Denn die doch nur langsam erkaltenden, ungeheuer großen Granitmassen hätten sicherlich einen ganz anderen Wärmeeffekt auf diese wasserhaltigen Mineralien ausüben müssen, als wenn Proben derselben im Laboratorium einige Stunden lang auf 300 bis 400° erhitzt werden.

Bereits 1884 haben R. Beck und W. Luzi¹ an einem sächsischen Granitvorkommen den Beweis der Entstehung aus kohligen Substanzen erbracht, indem sie zeigten, daß durch die Einwirkung eruptiver Massen auf bituminöse Tonschiefer die kohligen Bestandteile derselben im Kontaktbereiche eine Umwandlung in Graphit erfahren haben.

F. Kretschmer² tritt mit größter Entschiedenheit für den organogenen Ursprung der Graphitlagerstätten ein. Nach ihm wurde aus den Steinkohlen durch fortschreitende Verkohlung Anthracit und aus diesem unter den durch lange Zeiträume wirkenden Druckkräften schließlich Graphit.

Ein wesentlich anderes Bild als z. B. die für eruptiven Ursprungs gehaltenen³ gangförmigen Lagerstätten krystallisierten Ceylongraphits bieten die einen ausgesprochen sedimentären Charakter besitzenden dichten Graphitlagerstätten Steiermarks. Es ist das Verdienst E. Donath's, nachgewiesen zu haben, daß manche obersteierische Graphite eine ganz deutliche Anthracitreaktion geben, »was auf die Gegenwart von noch unverändertem Anthracit als Bildungszwischenglied hinweist«. E. Donath⁴ zeigt auch, daß die Asche der steierischen Graphite sich in ihrer chemischen Beschaffenheit der Steinkohlenasche nähert, und macht darauf aufmerksam, daß fast alle natürlichen Graphite eine ganz deutliche, mitunter starke Reaktion auf Stickstoff geben, der ihren pflanzlichen Ursprung andeutet.

Je nach der Beschaffenheit der verschiedenen Graphitvorkommnisse, je nach der Art der sie begleitenden Gesteine

¹ R. Beck und W. Luzi, Ber. 24, 1884.

² F. Kretschmer, Österr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1902, p. 458 bis 473.

³ Walther, Zeitschr. d. geolog. Ges., 41, 360 (1889).

⁴ E. Donath, Der Graphit, 1905, p. 163.

haben sich so die verschiedenartigsten Erklärungsversuche über Graphitbildung ergeben. Weinschenk's Hypothese hat vielfach Widerlegung erfahren, so vor allem von Kretschmer, dann von V. Novarese¹ und in bezug auf die bayrisch-böhmischen Graphite in jüngster Zeit auch von O. Stutzer.² Bezüglich der letzteren Graphitvorkommnisse tritt J. Breitschopf,³ indem er sie von bergmännischem Standpunkte als echte Gangvorkommnisse erklärt, zwar noch für die Weinschenk'sche Theorie ein, sieht sich aber gezwungen, eine nachträgliche Graphitveränderung, respektive Umgestaltung durch Wirkungen des mit fremden Mineralsubstanzen beladenen Wassers anzunehmen. Und Stutzer kommt in seiner Kritik der Weinschenk'schen Hypothese zu folgendem Schlusse: »Die Entstehung des Graphites des bayrisch-böhmischen Grenzgebirges ist durch diese Ablehnung der Weinschenk'schen Ansicht natürlich keineswegs geklärt. Müßte man sich zur Zeit eine bestimmte Ansicht bilden, so würden wir uns selbst der alten Anschauung zuwenden, nach der die Graphitlagerstätten umgewandelte organische Sedimente sind. Der Graphitschiefer wie der Graphitgneis dieser Gegend wären dann ebenso wie der sie begleitende Kalkstein in seiner Hauptmasse sedimentärer Entstehung«. Wenn Stutzer dann am Ende seiner Auseinandersetzung der charakteristischen Gangtrümmer im Gneis Erwähnung tut und ihre Struktur »durch ein Wandern des Kohlenstoffes wie beim Retortengraphit« in nicht ganz konsequenter Weise zu deuten sich gezwungen sieht, so wird dadurch der Chemiker unwillkürlich an die Eigenschaften des kolloidalen Graphits erinnert, der bekanntlich von Acheson⁴ aus Graphit zuerst dargestellt wurde mittels einer dreiprozentigen Tanninlösung, dann auch mit wässerigen Strohextrakten.

Wenn schon für ein und dasselbe Graphitvorkommnis solche Widersprüche in den größtenteils mehr auf geologischen, mineralogischen und petrographischen Untersuchungen fußen-

¹ V. Novarese, Neues Jahrb. f. Mineral. u. Geol., 1906, 1, 329.

² O. Stutzer, Zeitschr. f. prakt. Geologie, 1910, 10.

³ J. Breitschopf, Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1910.

⁴ F. Werner, Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Kolloide, 7, 165 (1910).

den Erklärungsversuchen sich ergeben, so sind letztere entweder mangelhaft, weil der Chemismus der Vorgänge in der Natur noch zu wenig erforscht ist oder weil die für manche der bisherigen Ansichten aufgestellten Prämissen einfach unrichtig sind. Verdienen auch die auf Laboratoriumsexperimente sich stützenden Hypothesen ganz gewiß fast immer den Vorzug, so bleibt, sobald die beim kleinen Versuch gemachten Erfahrungen auf die in der Natur sich abspielenden Vorgänge übertragen werden, doch jedesmal dann noch der große Zweifel offen, ob auch dieselben Bedingungen für die Verhältnisse im großen zutreffen, für die aus unzähligen kleinen Ursachen sich zusammenfügenden Dauerreaktionen, die wir gewöhnlich überall da beobachten können, wo die Natur mit den allereinfachsten Mitteln ihre staunenswerten Wirkungen erzielt.

Erscheinen uns nach dem Dargelegten unsere Kenntnisse über die Bildung des natürlichen Graphits noch vielfach unklar, so können wir auf einem zweifachen Wege dem Ziele näher kommen: entweder durch neue Experimente oder durch neue Funde.

Wäre es uns möglich, eine Graphitbildung festzustellen, die in ihrer Existenz schon an sich den Beweis verkörpert würde, daß sie nur durch einen fortschreitenden Verkohlungsprozeß hervorgegangen sein kann, und würde es nach unseren heutigen Kenntnissen nur eine Art der Erklärung geben für den vorliegenden Umwandlungsprozeß, so müßte dieselbe auch eine neue, fördernde Einsicht in die Entstehung der Graphitmodifikation des Kohlenstoffs überhaupt gewinnen lassen.

Inwieweit mir nun dieser Nachweis gelungen ist, möge im folgenden erläutert werden.

An der Grenze von Südböhmen und Niederösterreich, noch im Bereiche des Waldviertelgranitgebietes mit seinen Torfmooren und Tonlagerstätten, die zur Bereitung von Bauziegeln und billigster Töpferware benutzt werden, findet man, wie z. B. bei Neubistritz, auf den Äckern hie und da harte, dunkelgraue, mit einer graphitartigen Masse in bezug auf Strichfarbe große Ähnlichkeit aufweisende Stücke von mattschwarzer, sandiger Bruchfläche. Man nennt dieselben dort »Ackerkreide«. Bei genauerer Beobachtung läßt sich unschwer erkennen, daß

diese »Ackerkreide« aus Resten von Ziegelsteinen und Tongefäßen entstanden sein muß. Denn bisweilen trifft man auch auf solche Stücke, die noch deutlich die Form des Gefäßes erraten lassen, von dem sie stammen. Ja manche dieser Reste zeigen an der Bruchfläche sogar einen Übergang von der Farbe des gewöhnlichen gebrannten Tons zu der Farbe der Ackerkreide, also den Beginn der Bildung von graphitischem Kohlenstoff. Manche Stücke färben noch sehr wenig ab, meist trifft man jedoch auf weniger harte »Ackerkreide«, welche in ihrer Struktur die größte Ähnlichkeit zeigt mit Stücken von Bauziegeln, abgesehen von der Farbe, welche bei den verschiedenen Funden einen Übergang zeigt von Tiefbraun bis zum Schwarzgrau und zum Tiefschwarz der feuchten Stücke.

Hiebei muß besonders bemerkt werden, daß in der ganzen Gegend sich weder Graphit noch graphithaltiger Ton findet und daß Gefäße mit Graphitzusatz dort überall ganz unbekannt sind. Graphittiegel und Graphitziegel werden bekanntlich immer aus feuerfestem Ton hergestellt, haben dementsprechende, ganz charakteristische, nicht zu verkennende Merkmale, während die sogenannte »Ackerkreide« noch alle Kennzeichen der in dieser Gegend aus Lehm erzeugten billigsten Töpferwaren und Bauziegel ganz unverkennbar aufweist und so z. B. die aus dem Lehm stammenden Verunreinigungen noch sehr deutlich erkennen läßt. Die leichte Brüchigkeit der Stücke, das grobbrüchige Korn der Bruchfläche, die auffallende Ähnlichkeit der Form dieser Tonscherben mit den auf der Drehscheibe hergestellten Tongefäßen, deren Verwendung man in den dortigen bäuerlichen Haushaltungen ganz allgemein beobachten kann, benehmen sehr bald jeden Zweifel über die Herkunft der »Ackerkreide«. Nimmt man dazu noch die Funde solcher Tonscherben, bei denen bereits durch und durch die Umwandlung in Ackerkreide erfolgt ist, die aber noch die Reste jener Glasur zeigen, wie sie für die allerbilligsten Töpferwaren dieser Gegend gebräuchlich ist, so wird wohl niemand mehr auch nur den entferntesten Vergleich mit Graphittiegeln zulassen können. Wenn man dann in dem Ackerboden auch noch solche Tonscherben findet, die auf der Bruchfläche das Vordringen humöser Substanzen erst bis zu einer gewissen Tiefe

zeigen, während andere Stücke schon eine solche, jedoch viel dunkelbraunere Zone aufweisen und dann wieder manche, jedenfalls noch ältere Stücke, schon eine durch und durch schwarzbraune Bruchfläche unter einer bleihaltigen Glasur besitzen, dann besonders sehen wir jeden Einwand mit Sicherheit ausgeschlossen. Der bloße Augenschein läßt sofort erkennen, daß es sich hier um eine Graphitbildung handelt, die noch fortwährend vor sich geht und in den Resten gebrannten eisenhaltigen Bauziegeltons ihre offenliegenden, mit dem Ackerboden verknüpften Entstehungsbedingungen aufweist.

Unwillkürlich fragt man sich nach dem Alter dieser Ackerkreidefundstücke. Speziell die aus dieser Gegend stammenden können aus folgenden Gründen höchstens einige Jahrhunderte alt sein: Nach einer daselbst allgemein verbreiteten Tradition wurde das alte Bistritz in den Hussitenkriegen zerstört und nachher gründeten sich die Flüchtlinge 2 km nordwestwärts eine für die Verteidigung besser geeignete Stätte in dem jetzt noch bestehenden Neubistritz, wo die Waldungen urbar gemacht und in die Felder verwandelt wurden, auf denen man heute die »Ackerkreide« findet. Zudem läßt die so auffallende Ähnlichkeit der Form dieser Töpfergeschirrfragmente mit den heute noch gebräuchlichen Tongefäßen und die an einzelnen Fundstücken noch erhaltene gegen die Einflüsse der Atmosphärien jedenfalls nur sehr wenig beständige, einfachste Glasur darauf schließen, daß die Zeit für die Bildung der »Ackerkreide« vielleicht nur auf viele Jahrzehnte, aber schwerlich auf mehrere Jahrhunderte abzuschätzen ist. Darauf weist auch hin ihre nicht sehr schwer brüchige Konsistenz und die dadurch bedingte, nicht gar zu lange wahren könnende Beständigkeit bei der häufigen Bearbeitung des Bodens, den Einflüssen von Wasser, Winterfrost etc.

Schon der ausgesprochene Graphitglanz, welchen die Reibfläche solcher bei aufmerksamem Suchen auffindbarer Stücke zeigt, machte mich schon vor vielen Jahren auf diese »Ackerkreide« aufmerksam und, je mehr solcher Funde ich mit der Zeit in Augenschein nehmen konnte, desto mehr kam ich zur Überzeugung, daß man es hier mit einer höchst interessanten Bildung von Graphit zu tun haben müsse, die in

dessen Entstehung uns Licht bringen könnte. Als dann diese Ansicht auch Zustimmung fand seitens der Fachkollegen und Mineralogen, welchen diese Funde demonstriert wurden — denn nur der Beweis ad oculos wirkt hier zunächst überführend — beschloß ich, zur Erbringung eines objektiven Nachweises und zur Begegnung aller eventuellen Zweifel auch noch experimentell festzustellen, daß man in der »Ackerkreide« es wirklich mit einem Graphitvorkommen zu tun habe.

Darstellung von Graphitsäure aus »Ackerkreide«.

Es wurden mehrere Stücke »Ackerkreide« fein zerrieben und längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure erwärmt; dann wurde verdünnt, filtriert, gewaschen, mehrere Tage mit Flußsäure behandelt und am Wasserbade zur Trockne gebracht. Dieser Vorgang wurde wiederholt und so gelang es, von 13·75 g lufttrockener Ackerkreide 3·75 g eines schwarzen Pulvers zu gewinnen, das wohl noch einen ganz erheblichen Glührückstand zeigte, sich aber schon gut zur Darstellung von Graphitsäure eignete. Als das schwarze Pulver in der Porzellanschale zerrieben wurde, färbte es dieselbe genau so mit dem charakteristischen blaugrauen Graphitglanze an, als wenn man feinen Blättergraphit darin zerrieben hätte. Es wurden 0·75 g der gereinigten pulverisierten Ackerkreide nach Staudenmeier (Ber. 31, 1481) in folgender Weise auf Graphitsäure weiter verarbeitet:

30 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure und 20 cm^3 konzentrierte Salpetersäure wurden, gemischt und gekühlt, in einer Porzellanschale mit dem schwarzen Pulver zusammengebracht und hierauf wurden 13·3 g gepulvertes Kaliumchlorat in sehr kleinen Anteilen während einer Stunde unter beständigem Rühren eingetragen. Der Schaleninhalt nahm bald eine laubgrüne Färbung an und wurde noch einen Tag stehen gelassen. Eine kleine, davon entnommene Probe wurde durch viel Wasser gelb. Es wurde nun in Wasser gegossen und durch wiederholte Dekantation gewaschen. Der so erhaltene bräunlichgelbe Rückstand nahm durch Wasserstoffsuperoxyd oder durch Kaliumpermanganat und Schwefelsäure eine hellgelbe Färbung an. Im Wasserbadtrockenschrank ging die gelbe Färbung über

in Dunkelbraun. Derselbe Farbenumschlag zeigte sich auch bei einer einige Wochen am Tageslicht unter Wasser stehenden gelassenen Probe. Beim Behandeln der braun gewordenen Substanz mit konzentrierter Salpetersäure und noch rascher beim weiteren Zusatz von etwas chloresäurem Kalium trat wieder Grünfärbung ein und diese ging durch Wasser wieder über in Gelb, kurz, ganz das für die Graphitsäure charakteristische Verhalten! Da dasselbe beweisender ist, als es eine Elementaranalyse sein könnte, so wurde von einer solchen abgesehen; denn bekanntlich ist man noch zu keiner einheitlichen Anschauung über die empirische Formel der Graphitsäure gekommen.

Wie konnte nun der Graphit in dem fein porösen, gebrannten Ton seine Entstehung genommen haben?

Meiner Ansicht nach haben wir es hier mit einer jener Dauerwirkungen zu tun, welchen wir in der Natur so häufig begegnen und wie sie ja auch für das Verständnis der die geologischen Epochen bewirkt habenden Naturerscheinungen von größter Bedeutung geworden sind.

Als Beispiel dafür diene uns nur die Zersetzung mancher Silikate unter dem Einflusse des Wassers und der Atmosphärrillen. Während im Freien im Laufe der Zeiten diese Prozesse mit anscheinender Leichtigkeit sich vollziehen, gelingt es uns im Laboratorium durchaus nicht, selbst bei Anwendung sehr hoher Druckkräfte, eine Zerlegung derselben Silikate durch Wasser herbeizuführen, beziehungsweise ihre Umwandlungsprodukte durch dieselben Agenzien, welche wir als die wirksamen vermuten, darzustellen. Erfolgreicher waren wir schon bei der Herstellung des künstlichen Graphits und daher dürfen wir wohl mit Recht annehmen, daß sich der natürliche Graphit unter ganz besonders einfachen Bedingungen gebildet habe.

Wir haben bereits gesehen, welche große Bedeutung den Katalysatoren bei der Graphiterzeugung zukommt, wo man ihnen geradezu die Bezeichnung von »Graphitbildnern« beigelegt hat. Wir konnten verfolgen, wie durch ihre Mitwirkung die Ausscheidung von graphitischem Kohlenstoff schon bei 150° C. erfolgen kann, wenn noch die Wirkung eines bloß

5 Atmosphären betragenden Druckes hinzukommt, und es ist naheliegend, daß die so erreichten Grenzen für Temperatur und Druck sich noch erniedrigen müssen für die im stetig labilen Zustande einer fortschreitenden Zersetzung sich befindlichen, höchst kohlenstoffreichen Zwischenprodukte der Bildung von »Ackerkreide-Graphit«.

Die Summe der für die Bildung eines bestimmten Endproduktes in Betracht kommenden Energiemengen muß immer dieselbe sein, ob nun die Dauer des Prozesses eine kurze ist, wie z. B. bei der Gewinnung von Graphit aus Kohlenoxyd nach Gruner, oder aber ob bei Verbindungen von gleich großer Zersetzbarkeit die Dauer des Prozesses in einer Unzahl so kleiner Phasen sich abwickelt, daß wir die Wärmetönungen dann gar nicht mehr wahrnehmen können, wie z. B. bei der Entstehung der »Ackerkreide«. Die chemischen und physikalischen Vorgänge, welche die Graphitbildung in der »Ackerkreide« herbeiführten und die sich offenbar über eine große Anzahl von Jahren erstrecken, werden sich kaum an ein und demselben Stück verfolgen lassen. Wir hoffen jedoch, sie an Funden offenbar verschiedenen Alters studieren zu können, und möchten einstweilen nur unsere Vorstellung darüber zum Ausdrucke bringen, wie diese Graphitbildung erklärt werden könne.

Der Einfachheit halber sei für diese Betrachtung ein an der Oberfläche des Ackerbodens liegendes oder halb darin steckendes Stück leichtgebrannten, eisenhaltigen Tons gewählt; dasselbe wird einerseits fortwährend gelöste Humussubstanzen aufsaugen, andererseits das Lösungsmittel, das Wasser, immer wieder abdunsten, so daß eine Anreicherung an organischer Substanz die nächste Folge ist. Gleichzeitig aber wird an der Oberfläche und in den feinsten Poren des Tonscherbens Sauerstoff absorbiert und aktiviert. Ob mit oder ohne intermediäre Bildung von Wasserstoffsperoxyd, kann dahingestellt bleiben. Jedenfalls wird Wasserstoff der organischen Humussubstanzen wegoxydiert. Diese oxydablen Substanzen müssen dagegen eine Reduktionswirkung ausüben, welche z. B. auf die katalytisch wirkenden Ferriverbindungen nicht ohne Einfluß bleiben kann. Durch deren fortwährende Reduktion und Wieder-

oxydation, welche im innigsten Kontakte mit den organischen Verbindungen stattfindet, wird ein Abbau derselben bis nahe auf den Kohlenstoff endlich erfolgen müssen. Dieses Element wird endlich beim Zerfall des Moleküls im Entstehungszustande in dem fein porösen Material ganz gleichzeitig auch noch den physikalisch wirksamen, molekularen Anziehungskräften unterworfen sein, die, wie z. B. von den Adhäsions- (Kapillaritäts-) und Kohäsionserscheinungen ja bekannt ist, in der Natur Wirkungen hervorzubringen vermögen, welche wir auch selbst mit unseren stärksten Druckkräften nicht zu erreichen imstande sind. Und so ist der Fall wohl ganz gut möglich, daß bei gegebenen, zutreffenden Bedingungen die Resultierende aus den in ganz demselben Zeitmomente wirkenden, atomistischen und molekularen Anziehungskräften denjenigen Wert erreichen kann, wo sich dann jene, vermutlich zyklische (E. Donath, »Der Graphit«, p. 29) Lagerung der Atome zu Molekülen ergibt, durch deren gesetzmäßige Anordnung graphitischer Kohlenstoff hervorgeht.

Wenn in der »Ackerkreide« also solche Aktivitätsphasen vorherrschen, die ein in demselben Sinne verlaufendes und zu größter Intensität sich steigerndes Zusammenwirken der in der Molekularwelt wirksamen physikalischen und chemischen Anziehungskräfte zur Folge haben, so erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß dann eine Ausscheidung von Kohlenstoff in graphitischem Zustande durch Katalyse aus den zerfallenden Molekülen bereits an Kohlenstoff überreicher Verbindungen zustande kommen kann.

Also nicht etwa eine Umwandlung von bereits gebildetem, amorphem Kohlenstoff in graphitischen Kohlenstoff, die wir ja bekanntlich bisher noch niemals ohne Insspieltretenlassen besonders hoher Energien verwirklichen konnten, schwebt uns zunächst vor, sondern die durch die Experimente von Gruner, Erdmann und Frank bewiesene Tatsache, daß unter Mitwirkung geeigneter Kontaktsubstanzen aus organischen Verbindungen sich ausscheidende Kohlenstoffatome im Momente ihres Freiwerdens zu Molekülen graphitischen Kohlenstoffs zusammentreten können. Dabei tritt ein viel geringerer Energieverbrauch ein als bei den pyrogenen Graphitbildungen, wo

hauptsächlich amorpher, nicht aktiver Kohlenstoff in den stabilen graphitischen Zustand umzuwandeln ist.

Damit wären wir auf dem Boden längst bekannter Tatsachen. Schon Staudenmeier weist darauf hin, »daß beim freien Kohlenstoff« ganz besonders die Tendenz der Kohlenstoffatome, je nach Temperatur und »sonstigen Bedingungen« sich zu verschiedenen Komplexen zu vereinigen, zum Ausdruck kommt (Ch. Z. Bl. 1900, II, 542).

Auch die Wirkung des aktivierten Sauerstoffs, die besonders in der Graphitbildung nach T. J. Bergmann uns sehr wertvolles experimentelles Material liefert für die Begründung unseres Erklärungsversuches, ist aus in der Natur sich abspielenden Prozessen schon lange bekannt. Es sei nur erinnert an die Bildung von Mauersalpeter und auch daran, daß den Bakterien bei der langsamen Verkohlung zellulosehaltiger Substanzen ein bedeutender Einfluß zugeschrieben wird. Nur weiß man noch nicht, bis zu welchen Grenzen sich dieser Einfluß erstreckt, bis zu welchem Grade des Verkohlungsprozesses die Bakterien verantwortlich zu machen sind. Inwiefern ihre Beteiligung bei der Bildung immer kohlenstoffreicherer Verbindungen in der »Ackerkreide« von Belang ist, ob sie sich eventuell bis zu jener letzten Phase erstreckt, wo die höchst kohlenstoffreichen Verbindungen unter den geeigneten Bedingungen unter Ausscheidung von graphitischem Kohlenstoff zerfallen, dies festzustellen, ist Aufgabe des Experimentes, ist jedoch für die Entscheidung unserer Hauptfrage erst in zweiter Linie von Bedeutung.

Schließlich wäre wohl auch noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß je nach gegebener Variation in den zur gänzlichen Graphitbildung erforderlichen Bedingungen auch Übergangsglieder von amorphem Kohlenstoff zu Graphit ihre Entstehung nehmen könnten, welche vielleicht die Reaktion von beiden geben. Eines der interessantesten Mineralien ist in dieser Beziehung der an den Graphit in so vielfacher Hinsicht erinnernde Inostranzeff'sche Schungit,¹ für den auch Weinschenk den phytogenen Ursprung zugibt. Es würde sich

¹ Hintze, Handbuch der Mineralogie.

wohl verlohnen, diese schwer zu erlangende Kohlenstoff-modifikation etwa nach der sorgfältigen Methode Charpy's¹ nochmals auf Graphitreaktion zu prüfen.

Der wie bei der Ackerkreidebildung sich in statu nascendi als feinstes Pulver ausscheidende Graphit wird sich besonders geeignet erweisen, Pseudolösungen, genannt kolloidale Lösungen, zu bilden, sobald er mit den schwach alkalisch reagierenden wässrigen Extrakten der in den oberen Bodenschichten sich zersetzenden Pflanzenreste in Berührung kommt. Daß kolloidaler Kohlenstoff durch jedes Filter geht, ist zuerst von Acheson für Graphit und später für Ruß von M. W. Spring² gezeigt worden. Auf diese Art kann also äußerst fein verteilter Graphit auf wässrigem Wege weite Strecken durch poröses Gestein transportiert werden, bis er, am weiteren Vordringen gehindert, sich ablagert.

Acheson wies auch hin auf die lange Haltbarkeit kolloidalen Graphits und auf seine leichte Ausflockung durch sauer reagierende Flüssigkeiten, wodurch voraussichtlich wichtige Gesichtspunkte sich noch ergeben für die Erklärung mancher natürlicher Graphitlager, der Graphitinfiltrationen des angrenzenden Gesteins und mancher ganz unvermittelt auftretender nestförmiger Graphitvorkommnisse.

Zu diesen Schlüssen bin ich geführt worden, als ich, geleitet von dem Bestreben, das von mir in der »Ackerkreide« festgestellte Graphitvorkommen auf möglichst einfache Weise zu erklären, die bisherigen experimentellen Forschungsergebnisse über künstliche Graphitbildung damit in Verbindung brachte.

Während aber alle bisher über Entstehung von natürlichem Graphit aufgestellten Ansichten darin übereinstimmen, daß sie entweder sehr hohe Temperaturen oder hohe Druckkräfte annehmen, die von außen einwirkten, hat sich mir aus der einzig möglichen Erklärung der Graphitbildung in der »Ackerkreide« die schon durch deren Vorkommen sich beweisende Schlußfolgerung ergeben, daß bei der Entstehung von natür-

¹ Charpy, C. R. 1909, 1, 921.

² M. W. Spring, Recueil des tr. ch., 28, 125 (1909).

lichem Graphit höhere Druckkräfte und Temperaturen durchaus nicht immer von »außen« einwirken müssen, sondern daß derselbe Effekt erzielt werden kann durch die in langer Zeitfolge sich summierenden Wirkungen chemisch-physikalischer Molekularkräfte, sobald die in fein porösem Material oder Gestein entweder durch Bakterien oder durch aktivierten Sauerstoff aus pflanzlichen Stoffen schließlich entstandenen überaus kohlenstoffreichen Verbindungen die geeigneten Katalysatoren vorfinden, welche beim Zerfall der Moleküle den Kohlenstoff in statu nascenti in feinsten, auch für kolloidale Lösung gerade richtig geeigneter Verteilung, als Graphit, hervorbringen helfen.
