

Besprechungen.

Rudolf Vetter: Beiträge zur Kenntnis der analytischen Eigenschaften der Kohlenstoffmodifikationen und orientierende Versuche über ihre Existenzbedingungen. (Technische Studien, herausgegeben von H. SIMON. Heft 18. Berlin-Oldenburg bei Gerhard Stalling. 1916. 79 p.: auch Dr.-Ing.-Dissertation der Techn. Hochschule, Berlin.)

Verf. beginnt seine interessante Arbeit mit vorläufigen Mitteilungen, in denen er an der Hand der bisherigen Literatur die analytischen Eigenschaften und die Trennung der Kohlenstoffmodifikationen, sowie die Entstehungsursachen der letzteren eingehend bespricht. Er hebt hervor, daß man nicht nur über den molekularen Aufbau von Diamant, Graphit und amorpher Kohle sehr unvollkommen unterrichtet ist, sondern daß man auch von ihrem chemischen Verhalten noch zu wenig weiß, um auf diesem Wege mit Sicherheit die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs kennzeichnen zu können. Deren chemische Natur genügend aufzuklären, ist Verf. bestrebt; es erwies sich aber als hierzu erforderlich, die chemischen Methoden der Unterscheidung und Trennung besser als bisher auszubilden und sich ferner über die Entstehungsbedingungen der einzelnen Modifikationen ein möglichst vollkommenes Bild zu machen. Am genauesten bekannt geworden ist nach den bisherigen Arbeiten der Diamant, der wegen seiner Reinheit und ausgezeichneten Kristallisation für die mineralogische, physikalische und chemische Untersuchung am geeignetsten ist und der andererseits wegen seiner Kostbarkeit am meisten Anreiz zur synthetischen Nachbildung bietet. Viel zahlreicher als beim Diamant, aber sich vielfach widersprechend, sind die analytischen Angaben über den Graphit, seltener wieder die Versuche, die eine Trennung von Graphit und amorphem Kohlenstoff anstreben. Bei der Besprechung des letzteren wird hervorgehoben, daß es sich hierbei vielfach um hochmolekulare Kohlenstoffverbindungen mit außerordentlich wenig Wasserstoff und außerordentlich hohem Äquivalentgewicht handle und daß die Kohlen, je reiner sie sind, desto widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse werden. Der Eindruck, den Verf. von seinen eingehenden Literaturstudien gewonnen hat, ist der, daß trotz aller bisherigen Arbeiten unsere Kenntnisse über die Natur der amorphen Kohle und des Graphits — bei Diamant sind die Verhältnisse günstiger — noch derart lückenhaft sind, daß es durchaus notwendig ist, sich weiter mit ihrer Entstehung zu befassen, sei es auf mehr analytischem Weg, von dem bisher zunächst allein die Rede war, sei es durch Untersuchung der

Existenzbedingungen der Modifikationen des Kohlenstoffs, über die wir uns ebenfalls noch vielfach sehr im unklaren befinden.

Über das Gleichgewicht amorphe Kohle — Graphit läßt sich leider nach unseren heutigen Kenntnissen nichts Näheres feststellen. Daß Graphit die bei den höchsten Temperaturen stabilste Modifikation des Kohlenstoffs ist, ist bekannt. Es ist aber wohl leichter Graphit aus Kohlenstoffverbindungen abzuscheiden, als amorphen Kohlenstoff in Graphit umzuwandeln. Diese Verbindungen müssen aber sehr einfach sein, wie die Karbide, da bei höheren organischen Substanzen stets die Gefahr einer Bildung schwer sich weiter umwandelnder, unter dem Namen „amorpher Kohlenstoff“ zusammengefaßter, sehr sauerstoff- und wasserstoffarmer Komplexe besteht. Tatsächlich ist auch schon häufig Graphit aus Karbiden oder ähnlichen Verbindungen abgeschieden worden, und zwar bei verhältnismäßig niedriger Temperatur. Sehr unsicher ist es, ob Diamant direkt in Graphit übergeht.

Interessanter, aber kaum besser geklärt ist das Gleichgewicht Diamant — Graphit vom Standpunkt der Diamantbildung aus betrachtet. Verf. geht hier aus von den Untersuchungen von BAUR, SICHLING und SCHENKER (N. Jahrb. f. Min. etc. 1916. II. - 145-), gelangt jedoch zu der Ansicht, daß man entweder die Hypothese von BAUR ganz fallen lassen oder oft eine darnach metastabile Bildung des Diamants annehmen müsse, wobei er sich für das letztere entscheidet. Versuche, Graphit oder amorphe Kohle unter hohem Druck und hoher Temperatur in Diamant umzuwandeln, scheinen ihm aussichtslos, etwas günstiger wären die Versuche zur Abscheidung von Diamanten aus Gasen. Bei der Bildung von Diamant in Schmelzflüssen wird festgestellt, daß die Schmelzen stets Elemente enthalten, die zu einer Karbidbildung befähigt sind, und daß es scheint, als ob sich bei allen diesen Schmelzflüssen zur Lösung von Kohlenstoff (MOISSAN, v. HASSLINGER, FRIEDLÄNDER etc.) Karbide bilden, die entweder noch weiteren Kohlenstoff zu lösen vermögen oder bei tieferer Temperatur in kohlenstoffärmere Verbindungen übergehen. Dies ist für die Entstehung von Diamant wichtiger, als die rasche Abkühlung.

Diesem ersten mehr referierenden Teil folgt der zweite experimentierende, bei dem aber bezüglich der Einzelheiten noch mehr auf die Arbeit selbst verwiesen werden muß, als dort. Die ausgeführten Versuche sind folgendermaßen zusammengestellt:

I. Beiträge zur Kenntnis der analytischen Eigenschaften der Kohlenstoffmodifikationen.

A. Zur Charakteristik von Diamant.

1. Die Wirkung verschiedener Schmelzen auf Diamant und Siliciumkarbid (Analyse der verschiedenen Materialien; Einwirkung von Kaliumhydroxyd, Alkalicarbonat, Cyanid,

Cyanat und Rhodanat, Magnesiumchlorid, Natriumwolframat, -molybdat und -borat, Schwefelnatrium und Natriumsulfaten).

2. Trennung von Diamant und Siliciumkarbid.

Faßt man die in diesem Abschnitte beschriebenen Beobachtungen über Diamant kurz zusammen, so ergibt sich, daß er von einer Ätzkalischmelze auch unter Zusatz von Bleioxyd nicht angegriffen wird, während Alkalicarbonate bei Gegenwart von Nitrat schon bei viel tieferer Temperatur als MOISSAN und in neuester Zeit COLOMBA gefunden haben, d. h. gleich über ihrem Schmelzpunkte, darauf einwirken. Auffallend rasch wird Diamant ferner von geschmolzenem Kaliumcyanat zerstört, und auch eine Schmelze von Natriumbisulfat ist im Gegensatz zu den bisherigen Literaturangaben durchaus nicht wirkungslos.

Von beigemischtem Siliciumkarbid läßt sich Diamant durch Schmelzen mit einem Gemisch von Natriumthiosulfat und Natriumfluorid reinigen; denn er ist dagegen vollständig passiv, während Karborundum davon glatt aufgeschlossen wird.

Dieses letztere zeigt außerdem eine geringere Widerstandskraft als Diamant gegen Kalilauge bei Anwesenheit von Bleiglätte und gegen ein Schmelzgemisch von Natriumwolframat und -molybdat.

Als Ergänzung zu den bis jetzt bekannten Eigenschaften von Siliciumkarbid konnte ferner festgestellt werden, daß dasselbe von einer Kaliumcyanatschmelze angegriffen wird, während Kaliumcyanid und Rhodanat sowie geschmolzenes wasserfreies Magnesiumchlorid, Kaliummetall bei 600° und Bariumsuperoxyd bei Rotglut darauf ohne jede Einwirkung sind.

B. Zur Charakteristik von Graphit und amorpher Kohle.

1. Die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure. (Reine Schwefelsäure, Verwendung von Überträgern, Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure).

2. Einwirkung von Kalilauge auf Graphit und amorphe Kohle.

3. Einwirkung von Kohle auf Silber- und Kupfernitrat.

Kurz zusammengestellt ergibt sich aus dem vorstehenden Abschnitte das Folgende:

Durch die Einwirkung von konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilbersulfat ist es möglich, die aus hochorganischen Stoffen entstandenen amorphen Kohlen zu zerstören, während andere, reinere und sicher weniger hochmolekulare Kohlen sowie Graphit unangegriffen bleiben. Diese Methode kann in den Fällen zur Bestimmung des Graphitgehaltes eines Kohlegemisches dienen, wo nach ihrer Anwendung nur deutlich kristallisierter Graphit übrig bleibt.

Dessen Reinheit läßt sich dann wenigstens qualitativ bestätigen durch Kochen mit konz. Schwefelsäure und Salpetersäure, wenn

nach Verdünnen mit Wasser und Filtrieren beim Waschen mit Ammoniak kein schwarzes Filtrat entsteht.

Ein Beweis dafür, daß die Reaktionsfähigkeit mit Schwefelsäure von rein physikalischen Unterschieden oder solchen in der Struktur der verschiedenen Kohlenmoleküle abhängt, und nicht von Verunreinigungen bedingt wird, die einen mehr oder weniger basischen Charakter der betreffenden Kohle veranlassen könnten, liegt darin, daß sich auch mit Kalilauge genau dieselbe Reihenfolge für die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Kohlenarten aufstellen läßt; nur sind die Unterschiede hier nicht so markant wie bei Schwefelsäure.

Für die feinere Differenzierung der amorphen Kohlen hat sich dagegen eine Reduktion von Silbernitrat in wässriger Lösung als sehr bequem gezeigt. Sie ist viel leichter und rascher ausführbar als die Messung der mittels Hypochlorit gebildeten Kohlensäure oder als die Bestimmung der Ausbeute an Mellithsäure nach H. MEYER.

II. Orientierende Versuche über die Entstehungsbedingungen der Kohlenstoffmodifikationen.

A. Abscheidung von Kohle aus Karbiden und anderen einfachen Kohlenstoffverbindungen.

1. Zersetzung von Karbiden mit Schwefel.

2. Zersetzung von Karbiden mit Metallchloriden. Eisen als Lösungsmittel.

3. Einwirkung von Karbiden auf Cyan- und Rhodanverbindungen.

4. Kohle aus Rhodanat, Ferrocyankalium oder Kohlensäure.

Zusammenfassend läßt sich aus den beschriebenen Reaktionen feststellen, daß eine Graphitbildung aus Aluminium- oder Calciumkarbid bei Wärmegraden, die tiefer als die bekannten Bildungstemperaturen des Graphits liegen, im allgemeinen mit den verwendeten Zersetzungsmitteln nicht möglich war. Einzig Schwefel und Magnesiumchlorid machen davon eine Ausnahme. Eine Begründung dafür läßt sich noch nicht angeben; denn die einzige Möglichkeit, daß nämlich diese Stoffe in geschmolzenem Zustande Lösungsmittel für Kohlenstoff sind, ist nach den im ersten Teil über die Angreifbarkeit von Diamant gemachten Beobachtungen wenigstens für Magnesiumchlorid ausgeschlossen.

Trotzdem scheint dieses wie so viele andere Kristallisationsvorgänge auch die Graphitbildung zu begünstigen, denn aus Ferrocyankalium entsteht ebenso in Magnesiumchlorid eine stark graphithaltige Kohle.

Im übrigen ist der Schluß wohl erlaubt, daß ein Druck bis zu 400 Atm. die Graphitbildung nicht merklich fördert, denn es entstanden in der Bombe nur dann Graphite, wenn die Temperatur zum mindesten diejenige von schmelzendem Eisen erreicht hatte;

bei dieser ist aber auch jederzeit eine Graphitbildung ohne Druck möglich.

Daß Cyanat und Rhodanat mit den Karbiden keine oder nur sehr wenig, Cyanid aber eine acetylenrußartige Kohle abscheidet, war zu erwarten; viel auffallender ist, daß Calciumkarbid und Aluminiumkarbid mit rein anorganischen Reagenzien wie Kupferchlorid oder Eisenchlorür eine leicht zerstörbare, also hochmolekulare amorphe Kohle geben. Es erscheint infolgedessen wahrscheinlich, daß die Reaktion nicht direkt, sondern unter Bildung von organischen Zwischenprodukten verläuft. Leider führten die Bemühungen, bei der Reaktion Kupferchlorid-Calciumkarbid dieselben zu fassen, zu keinem Resultat; doch es dürfte ihre Isolierung eine der Hauptaufgaben weiterer Versuche zur Erforschung der Entstehungsbedingungen von Graphit sein.

B. Versuche zur Umwandlung von amorpher Kohle in eine kristallisierte Form.

1. Versuche in Salzschnmelzen.

C. Versuche zur Darstellung von Diamanten.

1. Nachprüfung der Versuche von MOISSAN.

2. Untersuchung von Calcium- und Aluminiumkarbid.

3. Diamanten aus Karbiden.

Prüfung der unter A dargestellten Kohlen auf Diamant. Thermit-schnmelzen mit Zugabe von Pyrit.

Zum Schluß gibt Verf. noch die folgende kurze Zusammenfassung seiner ganzen Untersuchung:

Im ersten Teile der Arbeit wurde die Beständigkeit von Diamant und Siliciumkarbid gegen eine ganze Reihe von Schnmelzen geprüft und dabei festgestellt, daß Siliciumkarbid gegen Kalilauge, besonders bei Zusatz von Bleioxyd, ein Gemisch von Natriumwolframat und -molybdat und vor allem gegen Natriumthiosulfat viel weniger beständig ist als Diamant.

Mit Hilfe dieser letzteren Schnmelze ließ sich eine quantitative Trennung für Siliciumkarbid und Diamant ausarbeiten, die gestattet, aus einem Gemisch der beiden Körper das Siliciumkarbid sicher zu entfernen, und die bei der Aufarbeitung von Reaktionsprodukten zur Herstellung künstlicher Diamanten gute Dienste leistet.

Ferner zeigte sich, daß gewisse Sorten amorpher Kohle, und zwar die aus hochorganischen Stoffen entstandenen, also sicher hochmolekularen und noch etwas sauerstoff- oder wasserstoffhaltigen, von Schwefelsäure in Gegenwart von Merkurisulfat gelöst werden, während andere, wie Acetylenruß, sich völlig passiv verhalten, und auch Graphit nicht im geringsten angegriffen wird. — Mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure ist es dagegen möglich, qualitativ alle amorphen Kohlen von Graphit zu unterscheiden,

während Kalilauge keine für die Analyse von Graphit und amorphen Kohlen brauchbaren Reaktionen gibt.

Ein weiteres Charakteristikum für amorphe Kohle ist schließlich ihre starke Reduktionswirkung. Sie ist sogar imstande, eine verdünnte wässrige Silber- oder Kupfernitratlösung unter Bildung von Kohlensäure bis zum Metall zu reduzieren und macht dabei äquivalente Mengen von Silber oder Kupfer frei. Diese scheiden sich meist als schöne glänzende Flitter in der Lösung aus. — Mittels dieser Reaktion wurden verschiedene amorphe Kohlen charakterisiert und dabei wieder eine größere Reaktionsfähigkeit der hochmolekularen, weniger reinen Arten festgestellt.

Im zweiten Teile werden Kohlenabscheidungen aus Karbiden, Cyan- und Rhodanverbindungen beschrieben. Die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels ermöglicht dabei auch bei mittlerer Temperatur die Bildung von Graphit. Als besonders günstige Fälle wurden so z. B. aus Aluminiumkarbid bei der Zersetzung in geschmolzenem Schwefel bei 400—500° eine fast theoretische Kohlenausbeute mit 40% Graphitgehalt erzielt und bei Verwendung von wasserfreiem Magnesiumchlorid bei 750° sogar eine zu drei Vierteln aus Graphit bestehende Kohle.

Zum Schlusse wurden noch Versuche unternommen, die gleichfalls auf dem Weg über die Karbide zur Bildung von Diamant führen sollten. Eine solche wurde wahrscheinlich erreicht, als bei der Temperatur einer Thermitmelze Calciumkarbid oder intermediär gebildetes Eisenkarbid auf Pyrit wirkten.

Es ist in dem vorliegenden Aufsatz nicht nur der gegenwärtige Stand der wichtigen in Rede stehenden Frage übersichtlich kritisch dargelegt, sondern es ist auch wohl mancher bisher dunkle Punkt aufgehellert oder doch der Aufklärung näher geführt. Besonders nützlich ist auch im 1. Teil die recht vollständige Zusammenstellung der einschlägigen Literatur. Noch viel besser wäre es aber gewesen, wenn Verf. jedem Zitat die Jahreszahl des Erscheinens der betreffenden Arbeit beigefügt hätte, was er leider durchweg unterlassen hat.

Max Bauer.

Personalia.

Gestorben: Am 6. März d. J. Prof. Dr. Ernst Wilhelm Benecke in Straßburg i. E., der während der Jahre 1879—1884 die Redaktion des Neuen Jahrbuchs f. Min. etc. geführt hat.

Geh. Bergrat Dr. Wilh. Branca, o. Professor für Geologie und Paläontologie an der Universität Berlin tritt von seinem Lehramte zurück.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1917

Band/Volume: [1917](#)

Autor(en)/Author(s): Bauer Max Hermann

Artikel/Article: [Besprechungen. 139-144](#)