

# Zeitschrift für angewandte Chemie

41. Jahrgang S. 273—296

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 13

17. März 1928, Nr. 11

## Die Modifikationen des Kohlenstoffs.

Von Prof. Dr. W. A. ROTH, Braunschweig.

Zusammenfassender Vortrag im Niederrheinischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker, Uerdingen, 13. 12. 1927.

(Eingeg. 26. Januar 1928.)

Wenn ich hier über Kohle spreche, so ist es nicht die Kohle, die nach Tausenden von Tonnen rheinauf, rheinab verfrachtet wird, die Kohle, die Lloyd Georges als den eigentlichen König von England bezeichnet hat, nicht die Kohle, die die Muttersubstanz von unzähligen Stoffen geworden ist, aus der wir Treib- und Schmiernittel, Farb-, Riech- und Arzneistoffe herstellen. Eine neue Bedeutung hat diese Kohle gewonnen durch die Anwendung von physikalisch-chemischen Ideen, durch Hydrierung unter Druck unter Anwendung feinst abgestimmter Katalysatoren, so daß sich auf der alten Kohle eine ganz neue Art von synthetischer Chemie aufbaut. All das ist unendlich wichtig. Die Fundamente unserer wirtschaftlichen Weltgeltung sind schließlich Intelligenz (in Technik und Wissenschaft), Kohle und Eisen.

Wenn ich von den Modifikationen der Kohle spreche, so denke ich auch nicht an die geologische Stufenleiter von der Flammkohle bis zum Anthrazit und seinem ältesten Vertreter, dem Schungit, bei der aus einem mixtum compositum von unendlich vielen und unendlich komplizierten organischen Verbindungen im Laufe der Jahrtausende unter der Mitwirkung von Temperatur, Druck und vielleicht unbekannten Katalysatoren fast reiner Kohlenstoff werden kann. Ich denke auch nicht an die so interessanten Arten von „aktivem Kohlenstoff“, die technisch immer wichtiger, wissenschaftlich immer interessanter werden. Denn die Kohle wird bei ihrer Aktivierung, wie ich zeigen konnte, pro Gramm um 10—30 cal energiereicher, aber chemisch nicht gerade reiner.

Nein, ich möchte mich auf chemisch reinen Kohlenstoff beschränken, oder auf so reinen, daß man die wenigen Verunreinigungen sozusagen nach der Mischungsrechnung hinausdividieren kann, indem man sie in eine hochmolekulare Verbindung zusammenfaßt, deren Verbrennungswärme man nach einer von mir angegebenen, auf  $\frac{1}{2}$  bis 1 Prozent sicher gehenden Regel berechnet, und dann die Mischungsregel anwendet. Das ist ziemlich sicher, sobald die Kohle mindestens 97% Kohlenstoff enthält und der Sauerstoffgehalt nicht zu groß ist.

Auch dieser reine, so allotrope Kohlenstoff hat bekanntlich technische Bedeutung. Ich erinnere an die mit Diamantsplittern oder Carbonadostückchen besetzten Bohrkronen, die es uns erlauben, die Schichtenfolge bis fast auf zwei Kilometer Tiefe abzutasten, so daß wir berechnen können, wo wir die Schächte abzuteufen, wieviel Vorräte an Kohle, an Erz, an Salz wir in unsere Rentabilitätsberechnung einzusetzen haben. Ich erinnere an die Verwendung von Graphit als Schmiermittel, als Kontaktmaterial, vor allem als Elektrodenmaterial.

Und wissenschaftlich ist das Problem der Allotropie des Kohlenstoffs, dem ich mich nebenbei mit meinen

Schülern an die 15 Jahre widmet<sup>1)</sup>, äußerst interessant und äußerst vielseitig. Manchmal erinnert es mich an die Hydra: wenn man einen Kopf abgeschlagen hat, wachsen zwei neue, und die Arbeit kann weitergehen.

Der Kohlenstoff ist das allotropste aller Elemente, der typische Vertreter der vierten Gruppe des periodischen Systems, die die Allotropie zwar nicht gepachtet, aber in den Elementen und Verbindungen am virtuosesten ausgebildet hat.

Wenn man es nicht weiß, würde man doch kaum den harten, durchsichtigen, chemisch kaum angreifbaren Diamanten, den Isolator, und den schwarzen, weichen, leitenden Graphit, der sich durch scharfe Mittel ohne weiteres oxydieren läßt, für atomar identisch halten! Beide müssen, das ahnte man lange, total verschiedenen Kristallaufbau haben. Und beim Graphit kannten wir ihn lange vor der Einführung der Kristallultramikroskope, der Apparate von v. Laue, Bragg, Debye-Scherrer. Denn wenn man Graphit mit den stärksten Oxydationsmitteln, wie Kaliumchlorat und konzentrierter Salpetersäure, behandelt, entstehen neben Strömen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxyd, neben Graphitluren und anderen hochmolekularen, schlecht definierten Verbindungen so bekannte aromatische Stoffe wie Mellithsäure  $C_6(COOH)_2$ . Also muß der Kohlenstoffsechsring im Graphit präformiert sein. Denn daß ein so kompliziertes Gebilde bei der stärksten Oxydation synthetisch neu entstehen soll, ist doch ausgeschlossen. Die längst aus rein chemischen Vorgängen abgeleitete Feinstruktur des Graphits wurde dann später röntgenographisch bestätigt und quantitativ sichergestellt; die Schmierfähigkeit des Graphits erklärte sich zwangsläufig aus dem Feinbau. Da man an den Diamanten chemisch nicht herankam, kannte man seine Tetraederstruktur früher nicht. Beide Strukturen sind sichergestellt, aber energetische Verhältnisse lassen sich aus ihnen kaum ableiten. Denn die „Gitterenergien“ sind kompliziert abgeleitet und mit ziemlichen Fehlern behaftete Größen.

Will man also Aufschluß über Energiedifferenzen, über Stabilität und Metastabilität haben, so müssen doch die altmodischeren physikalisch-chemischen Methoden aushelfen. Und diese schrumpfen beim Kohlenstoff auf die Einzahl: Bestimmung der Verbrennungswärmen, zusammen. Ein reversibles galvanisches Element läßt sich kaum beim Graphit, sicher nicht bei dem Isolator Diamant herstellen. Dampfdruckbestimmungen lassen sich direkt kaum beim Graphit, sicher nicht beim Diamant durchführen. Denn der Dampfdruck dieser Polyaggre-

<sup>1)</sup> Roth u. Wallasch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 896 [1913]; Ztschr. Elektrochem. 21, 1 [1915]; Dr.-Diss. Braunschweig: A. Oppermann 1921, R. Siebler 1923, W. Naeser 1925; W. Roth u. W. Naeser, Ztschr. Elektrochem. 31, 461 [1925]; Roth, G. Naeser u. O. Doeppke, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1397 [1926]; Roth u. O. Doeppke, ebenda 60, 530 [1927].

gate lässt sich erst bei Temperaturen schätzen (kaum messen), wo aus dem weißen, durchsichtigen Diamant längst schwarzer Kohlenstoff, wahrscheinlich Graphit, geworden ist. Indirekte Dampfdruckbestimmungen, etwa durch Festlegung von Gleichgewichten mit Eisen und Eisenoxyd, lassen sich wegen der komplizierten Nebenreaktionen, wie bekannt, zur Zeit noch nicht machen. Man hatte es früher gedacht, aber das System ist, wie die schönen Arbeiten von Schenck und seinen Mitarbeitern zeigen, viel komplexer, als man früher angenommen hatte.

Also bleibt nur die Thermochemie, und zwar der unentbehrliche H e ß sche Satz, ein Teil des umfassenderen ersten Hauptsatzes, der aber vor den Arbeiten von J. R. Mayer, J. P. Joule und H. Helmholtz entdeckt und scharf formuliert worden war. Denn direkte Umwandlung der einen Kohlenstoffmodifikation in die andere geht erst bei so hohen Temperaturen vor sich, bei denen man zur Zeit noch nicht messen kann. Also ist wieder einmal der H e ß sche Satz der Retter: wenn man zwei Modifikationen des gleichen Stoffes unter Verfolgung der Wärmetönung in ein und denselben Zustand bringt oder in ein und denselben Stoff verwandelt, erhält man die Umwandlungswärme als Differenz der beiden gemessenen Wärmetönungen. Nun kommt es darauf an, eine milde Reaktion zu finden, die beide Modifikationen meßbar und vollständig in ein und denselben, den Ausgangsprodukten möglichst ähnlichen Stoff verwandelt. Wenn ich den Energieunterschied z. B. von Zimt- und von Allozimtsäure finden will, ist theoretisch die gegebene Reaktion, daß ich beide durch partielle Hydrierung in Hydrozimtsäure verwandle; dann ist der Unterschied zwischen den beiden Reaktionswärmen verhältnismäßig groß. Denn die Reaktion ist nicht brutal, sondern sanft. Das gesamte Kohlenstoffgerüst, die Carboxyl-Gruppen bleiben erhalten, nur kleine, verrenkte Gruppen werden dadurch in die gleiche Lage gebracht, daß man statt der Doppelbindung zwei Wasserstoffatome einführt. Noch ist diese Reaktion thermochemisch nie verfolgt worden, theoretisch müßte es gehen, wenn man einen guten Katalysator hat, dessen Wirksamkeit man plötzlich durch Vergiftung abkappt, und den erreichten Hydrierungsgrad irgendwie bestimmt. Die Umwandlungswärme beträfe 25% der kleineren Hydrierungswärme, also eine gute Ausbeute. Berthelot hat bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen einen ähnlichen Weg durch Anlagerung von Brom eingeschlagen, aber da waren die Reaktionsprodukte nur ähnlich, nicht gleich. Da man nun keine milde Reaktion kennt, die bequem geht, bestimmt man die Umwandlungswärme von Allozimtsäure in Zimtsäure dadurch, daß man das ganze Molekül brutal zertrümmert, in der calorimetrischen Bombe zu Kohlendioxyd und Wasser verbrennt. Und dabei beträgt die Differenz nur 6% der kleineren Wärmetönung! Was für die doch wirklich reaktionsfähigen, ungesättigten Zimtsäuren gilt, gilt um so mehr von dem komplizierten, kunstvollen und reaktionsträgen Netzwerk, das wir Diamant und Graphit nennen.

Als einziges Mittel, den Energieunterschied zwischen Kohlenstoffmodifikationen zu messen, bleibt darum die calorimetrische Verbrennung in komprimiertem Sauerstoff, mit dem Erfolg, daß die gesuchte Größe ganze 2% der gemessenen Wärmetönungen beträgt! Daraus folgt, daß man mit äußerster Präzision messen muß.

Tatsächlich ist die Differenz erst dreimal gemessen worden, in der thermochemischen Vorzeit durch Favre und Silbermann, im heroischen Zeitalter der Thermochemie durch Berthelot und Petit und in

der letzten Zeit durch mich und meine Mitarbeiter. Auf die ersten Messungen brauche ich nicht einzugehen; sie sind in Anbetracht der primitiven Methode überraschend gut, haben aber keine Beweiskraft. Auf Berthelots Messungen muß ich eingehen, aber mit Kritik. Denn sie sind aus einer mir noch heute unerfindlichen Ursache absolut falsch, mißweisend. Nach Berthelot und Petit wäre der Graphit instabiler als der Diamant. Dafür könnte man höchstens die erheblich höhere Dichte des Diamanten anführen (3,51 gegen 2,2—2,3). Aber trotzdem war der Befund höchst unwahrscheinlich. Denn Graphit gibt es in jedem Lande, in dem archäische Schichten vorhanden sind. Man kann aus dem Gedächtnis, ohne ein Mineralogiebuch, sofort einige Fundorte herzählen: Ceylon, Madagaskar, Passau, Sibirien, in den Vereinigten Staaten an mehreren Orten, Korea. Nimmt man ein Mineralogiebuch zur Hand, so ist man erstaunt, ein wie häufiges Mineral der Graphit ist: in Finnland, in Österreich, in Bolivien, in Canada, in Japan, in Deutsch-Südost, im Harz und an soundso vielen anderen Stellen hat man ihn gefunden und baut ihn sogar ab.

Und der Diamant? Ohne Buch kennt man außer Ostindien und den Minas geraes in Brasilien nur die großen Funde in Britisch- und Deutsch-Südwestafrika. Mit Buch wird die Zahl etwas größer (sogar in Europa, in Lappland, hat man einmal wenige Diamanten gefunden!). Aber fast durchweg handelt es sich um sporadische, nicht nutzbar zu machende Funde. Also soll der instabile Stoff häufig, der stabile äußerst selten sein? Das war unwahrscheinlich. Und in der Nähe von 1000° geht der „stabile“ Diamant von selbst in den „metastabilen“ Graphit über, denn aus Diamant wird schwarzer Kohlenstoff. Also müßte sich das Stabilitätsverhältnis innerhalb von weniger als 1000° glatt umkehren? All das war auffallend.

Als ich zu thermochemischen Messungen nach Greifswald berufen war, nahm ich mir sofort vor, das Verhältnis zwischen jenen beiden allotropen Stoffen zu untersuchen, aber es dauerte ein paar Jahre. Denn ehe man bei kleinem Etat Diamanten verbrennt, übt man sich erst durch viele experimenta in corpore vili ein. Denn mit der gewöhnlichen Apparatur, der Hugershoff'schen Makrobombe, die einen Wasserwert von etwa 2800 g hat, benötigt man pro Versuch soviel Substanz, daß 4000 cal entwickelt werden; dazu sind beim Diamanten 0,5 g = 2½ Karat nötig. Wenn auch von den überraschenden Funden in Deutsch-Südwest einige Karat unbrauchbarer Diamanten zu wissenschaftlichen Untersuchungen zurückgestellt worden waren, die billiger abgegeben wurden, so kostete ein Versuch doch an die 50 M. Das war vor dem Kriege<sup>2)</sup>. Nach dem Kriege ergab sich für mich die Notwendigkeit, die alten Zahlen nachzuprüfen, denn ich war mit größerer Erfahrung in Braunschweig auf eine Fehlerquelle gekommen, die ich damals nicht berücksichtigt hatte: jeder Diamant enthält ein wenig Asche, die bei der im Moment der Verbrennung auftretenden Temperatur von über 1800° teilweise verdampfen kann, also mit dem Schälchen nicht zurückgewogen wird und zu einem etwas zu kleinen Resultat führt.

Das war in der Inflationszeit. Deutsch-Südwest war verloren, es bestand nirgends Aussicht, billige Diamanten zu wissenschaftlichen Zwecken zu erhalten. Also blieb nichts anderes übrig, als eine neue Apparatur zu konstruieren, die bei gleicher Genauigkeit, wie die alte Makroapparatur sie gewährleistet, weniger von der

<sup>2)</sup> Roth u. Wallasch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 896 [1913]; Ztschr. Elektrochem. 21, 1 [1915].

kostbaren Substanz verbrauchte. Und das gelang. Es entstand unter Benutzung von Hugershoffs Konstruktionserfahrungen die Mikrobombe<sup>a)</sup>), die die Höhe einer Streichholzschachtel hat und statt 2½ Karat, die ich niemals hätte erschwingen können, nur knapp ½ Karat pro Versuch benötigte.

Wenn man zum erstenmal einen zwar kleinen, aber wohlgebildeten Diamantkristall im Diamantmörser zerkleinert, ist einem wunderlich zumute. — Denn staubfein muß das Verbrennungsgut sein, damit es nach Tränken mit der Hilfssubstanz anbrennt, selbst wenn 30 Atmosphären Sauerstoff darüber stehen. — Der Diamantkristall wehrte sich sogar auffallend wenig gegen diese rohe Behandlung, denn er ist außerordentlich spröde und leicht spaltbar. Noch roher kam man sich vor, als man zum erstenmal auf den elektrischen Knopf drückte, um 2½ Karat dieses Edelsteins zum Flammertode zu bringen. Und auch das war nicht so einfach. Erst mußte eine geeignete Hilfssubstanz ausprobiert werden. Daß eine solche notwendig ist, wußten schon Berthelot und Petit, sie nahmen Naphthalin; die von mir angewandte, Paraffinöl, ist mir aus verschiedenen Gründen lieber.

Auf die rein technischen Einzelheiten und Schwierigkeiten möchte ich nicht eingehen. Das ist Handwerk, sagen wir Kunsthanderwerk, wo jeder Schritt viel Zeit und Mühe gekostet hat. Aber schließlich ging alles; und nun kann ich für meine neueren Zahlen, ob sie nun mit der Makro- oder der Mikrobombe gefunden sind, die Gewähr übernehmen — falls die Substanzen rein sind. Und das ist beim Kohlenstoff nicht immer ganz einfach festzustellen. Aber wenn ich eine beliebige Substanz zur Untersuchung erhalte, die keinen merklichen Dampfdruck hat und nicht leicht oxydabel ist, also ohne weiteren Schutz verbrannt werden kann, dann ist bei drei bis vier Einzelversuchen die mittlere Streuung um das Mittel etwa ½ pro Mille. Höher kommt man nur selten in der Genauigkeit. Graphit und Diamant gehören verbrennungstechnisch zu den gutartigen Substanzen, obwohl sie schwer verbrennen und etwas Asche enthalten, die verstäuben oder verdampfen kann und Filtration oder Eindampfanalysen nötig machen. Bei der Verbrennung von etwa 100 mg Diamant in der Mikrobombe war allerdings die Zahl der Wägungen so groß, daß die Unsicherheit des Resultates hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, daß ich im Institut noch keine Mikrowage hatte, und sich die Unsicherheiten der Einzelwägungen (je 0,05 mg) addieren konnten. Bei der Verbrennung von 2½ Karat in der Makrobombe war das Eindampfen des Bombenwassers (im klassischen Laboratoriumsjargon nach Cicero „sentina“ genannt) unterlassen worden, die Resultate waren darum ein wenig zu klein ausgefallen, die Differenz gegen den Graphit ebenfalls etwas zu klein. Der wahre Wert der Verbrennungswärme ist, mit einer Unsicherheit von 2–3 cal, 7873 cal pro g<sup>b)</sup>.

Auf den berühmten schwarzen Diamanten aus Brasilien, der ausschließlich zu Bohrkronen verarbeitet wird, gehe ich erst später ein, da er ein Gemisch ist.

Daß der Diamant ein Gruß aus der Tiefe ist, weiß man lange<sup>c)</sup>). Er findet sich nie an primärer Lagerstätte, sondern höchstens an sekundärer, in vulkanischen Schloten, die senkrecht aus der Tiefe aufsteigen, aus dem Magma, in jetzt verwitterten Eruptivgesteinen. Von

<sup>a)</sup> Roth, H. Ginsberg u. R. Lassé, Ztschr. Elektrochem. 30, 417 [1924]; Roth u. R. Lassé, ebenda, S. 607.

<sup>b)</sup> Roth u. W. Naeser, Ztschr. Elektrochem. 31, 461 [1925].

<sup>c)</sup> Vgl. die Zusammenfassung von W. Krenkel, Naturwiss. 15, 549 [1927].

vielen Fundorten, z. B. denen in den vormaligen Deutsch-Südwest, kennt man die sekundäre Lagerstätte nicht genau. Der Diamant ist unter enormem Druck kristallisiert, wie man kristallographisch und geologisch nachweisen kann, worauf auch seine sehr hohe Dichte hinweist.

Auf die künstliche Herstellung von Diamanten möchte ich hier nicht eingehen. Manchmal waren es gar keine. Wenn es welche waren, waren sie teurer, kleiner und durchwachsener als die natürlichen. Die Aussicht, im großen und lukrativ Diamanten herzustellen, halte ich persönlich für so gut wie Null.

Ganz rein sind die natürlichen Diamanten sehr selten, die reinsten sind die brasilianischen und die seltenen ostindischen; die afrikanischen sind immer gelblich, sie kommen aber auch schwarz, rot, blau und grün vor. Wahrscheinlich sind es organische Verunreinigungen und etwas Asche, was sie färbt. Daß sie Eisen enthalten, konnte man bei der Verbrennung deutlich sehen. Mitunter enthalten sie auch Einschlüsse von schwarzen Kohlenstoff, vielleicht von einer späteren Erhitzung her.

Da der Diamant ein einhalbmal so hohes spezifisches Gewicht wie der Graphit besitzt (3,514 gegen 2,22 bis 2,26), muß das unbekannte Stabilitätsgebiet des Diamanten mit steigendem Druck größer werden. Aber andererseits ist der weiche Graphit ganz erheblich leichter kompressibel als der Diamant, der den kleinsten bisher beobachteten Kompressibilitätskoeffizienten besitzt, so daß sich mit sehr hohen Drucken die spezifischen Volumina beider Modifikationen wieder einander nähern, und der Vorteil des Diamanten bei enormen Drucken wieder kleiner werden kann. Auf Spekulationen und Berechnungen möchte ich verzichten. Dazu sind die Kompressibilitäten und die spezifischen Wärmen zu ungenau bekannt, die spezifischen Wärmen unter Druck überhaupt nicht.

Nun zum Graphit, bei dem die Verhältnisse insofern verwickelter liegen, als es mehrere Arten gibt, die sich äußerlich wenig unterscheiden. Ich weiß nicht genau, wieviel Proben ich untersucht habe, sicher Graphite von über 20 Fundorten.

Sprechen wir zunächst von der gewöhnlichen Art. Graphit aus Roh- und Spiegeleisen, aus der Hochofensau, der künstliche Achesongraphit und die meisten natürlichen Vorkommen, alle deutschen, fast alle europäischen gehören hierher, alle sibirischen, z. B. der leider abgebaute von der Alibertmine bei Irkutsk, aus der Faber sein Rohmaterial bezog. Es sind nicht immer archäische Gesteine, in denen diese Art vorkommt; denn auch im Keratophyr von Elbingerode, im hessischen Basalt, findet man diese Graphitart. Ihre Dichte ist stets 2,22, die Verbrennungswärme ist bis auf ein Viertel pro Mille bekannt, 7856 cal pro g, also 17 cal kleiner als die von Diamant. Also ist der Graphit unter normalen Bedingungen stabiler als der Diamant.

Dieser „β-Graphit“, wie ich ihn genannt habe, ändert sich bei den höchsten Temperaturen nicht. Im Achesonofen entsteht er ja bei etwa 3000°; der β-Graphit hat meistens keine hohen Drücke erlebt. Er ist allgemein anerkannt, und die Zahl, wenn sie auch meines Wissens niemals ernstlich nachgeprüft worden ist, ebenfalls allgemein angenommen.

Nun fanden wir bei einigen geologisch sehr alten Vorkommen, die nach den Begleitmaterialien (Gneiß und kristalliner Kalkspat) enorm hohe Drücke ausgehalten hatten und dabei selbst oft deutlich kristallinisch geworden waren, eine höhere Dichte und eine auffallend kleine Verbrennungswärme: 2,26 und 7832 cal pro g. Die Unsicherheit ist 2–3 cal. Sechsmal habe ich mit

ganz verschiedenen Mitarbeitern<sup>a)</sup> diese beiden zusammengehörigen Zahlen gefunden. Der Amerikaner Mixter scheint diese Art vor mir schon einmal in Händen gehabt und verbrannt zu haben („Graphit aus dichtem, kristallinischem Kalkspat“, für den er eine auffällig kleine Verbrennungswärme fand).

Merkwürdigerweise ist es schwerer, die Dichte exakt zu bestimmen, als die Verbrennungswärme. Denn der Graphit benetzt sich nicht gut und enthält Spältchen, so daß man sehr lange evakuieren und sehr sorgfältig arbeiten muß. Ich habe solche Graphite von mehreren Stellen auf Ceylon, aus Finnland, von mehreren Punkten des Staates New York und aus Ontario erhalten. Einmal war er auf  $\alpha$ -Quarz aufgewachsen, hatte also keine höhere Temperatur als etwa 570° erlebt. Eine künstliche Umwandlung des weniger dichten  $\beta$ -Graphits in den „ $\alpha$ -Graphit“, wie ich die stabilere Modifikation genannt habe, ist uns nicht gelungen, auch bei einem Druck von 28 Atm. pro qcm nicht. Von dieser Modifikation wird außefallenderweise nie gesprochen; für mich aber ist ihre Existenz sichergestellt. Denn Fehler von 7856—7832 = 24 cal = 3 pro Mille mache ich mit reinen Materialien nicht, und wir haben uns durch Analysen den Rücken gedeckt.

Es ist allerdings auffallend, daß der energetische Unterschied zwischen den so ähnlichen Graphitarten eineinhalbmal größer ist, als der zwischen  $\beta$ -Graphit und dem so ganz anders gearteten Diamant. Einen Zwischenwert, der außerhalb der Versuchsfehler keiner der beiden Gruppen zuzuteilen war, haben wir nur einmal an einem Vorkommnis aus dem Staate New York gefunden. Die Untersuchung von so vielen Sorten sollte mir diesen Zwischentyp noch einmal vor das Thermometer bringen, aber das gelang nicht.

Man sieht, ich fand ganz andere Verhältnisse als Berthelot und Petit. Und wenn meine Resultate auch geologisch-mineralogisch wahrscheinlicher waren als die älteren französischen, so traute ich ihnen doch anfangs nicht; denn der Respekt vor dem genialen Pfadfinder Berthelot war zu groß. Heut bin ich meiner Sache ganz sicher, denn die Franzosen haben nur eine einzige Art Graphit verbrannt, ich über zwanzig. Und meine Wasserwertbestimmung war sicherer als die französische. Wir haben immer häufiger gesehen, daß die Einzelmessungen Berthelots nicht so gut waren, wie man früher glaubte. Auch seine zweite Grundzahl der organischen Thermochemie, die Verbrennungswärme des Wasserstoffs, ist um etwa ein Prozent falsch. Außerdem ist sie mit viel zu wenig Substanz bestimmt worden. Trotzdem wird sie in einigen Ländern immer noch ausschließlich benutzt. Die Grundzahl für die Thermochemie des Fluors ist unter Berthelots und Moissans Händen sogar um 70% zu klein geraten. Deswegen bleibt unsere Bewunderung für den Pfadfinder und Systematiker, für den universal gebildeten Menschen doch bestehen, nur vertuschen wir die Experimentalfehler nicht.

Nun habe ich vor ganz kurzer Zeit endlich eine Art reinen Kohlenstoff erhalten, auf die ich lange fahndete, und mit Herrn Doepe zusammen untersucht: nämlich die Temperkohle. Sie entsteht durch Zerfall des Zementits, ist sammetschwarz, fein verteilt und leichter oxydabel als Graphit. Warum? Der Grund kann in der feineren Verteilung, in der größeren Oberfläche liegen. Meist hält man sie für gewöhnlichen Graphit. Sie konnte aber auch „amorph“ sein. Ich war zweifelhaft und hatte eigentlich eine höhere Verbrennungs-

<sup>a)</sup> Wallasch, Oppermann, Siebler, W. Naeßer und Doepe.

wärme als beim Graphit erwartet, ließ aber zuerst das spezifische Gewicht bestimmen, bei einer so fein verteilten Substanz eine unangenehme Arbeit. Es ergab sich nach langem Abpumpen der adsorbierten Gase 2,26, d. h. die Dichte von  $\alpha$ -Graphit. Also erwarteten wir eine Verbrennungswärme von etwa 7832 cal pro g. Wir fanden einen Rohwert von  $7807 \pm 2$ . Langes Abpumpen im Hochvakuum bei 500° ergab, daß noch 0,32% Gas aus der Luft adsorbiert waren, so daß die wahre Verbrennungswärme genau 7832 cal pro g ist. Hierzu ist zu bemerken, daß feine Verteilung, wenn infolge der kleineren Korngröße die Oberfläche um Zehnerpotenzen wächst, den Energiegehalt, also auch die Verbrennungswärme, um das Produkt aus Oberfläche und Oberflächenspannung erhöht. Wenn also trotz grösster Reinheit, trotz feinster Verteilung eine kleinere Verbrennungswärme gefunden wird als für gewöhnlichen Graphit, so ist damit bewiesen, daß hier die energieärmste Modifikation des Kohlenstoffs, der  $\alpha$ -Graphit, vorliegt; denn Beimengungen von sauerstoffhaltigen Verunreinigungen, die die Verbrennungswärme herabsetzen könnten, sind nach der Entstehung im Eisen ja ganz ausgeschlossen. Wasserdampf und Luft haben wir sorgfältig abgepumpt. Das hohe spezifische Gewicht weist auf Entstehung unter sehr hohem Druck hin. Ein solcher entsteht in der Tat, wenn sich Kohlenstoff aus kohlehaltigem Eisen oder Zementit ausscheidet; sonst wäre Moissan nicht die Herstellung von kleinen künstlichen Diamanten und das kohlenstoffreiche Roheisen gelungen. Bei Zimmertemperatur berechnet sich für die Reaktion  $\text{Fe}^3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$  bei Einsetzung der Dichten 7,40, 7,87 und 2,26 eine Volumenvermehrung von 24,26 ccm auf 26,60 ccm, d. h. um 9,7%, die im festen Eisen beim Temperaturvorgang einen enormen Druck auslösen muß. Zum ersten Male ist damit nachgewiesen, daß nicht nur der gewöhnliche  $\beta$ -Graphit, wie z. B. der Achesographit oder der Hochfengraphit, sondern auch der  $\alpha$ -Graphit künstlich hergestellt werden kann. An der Existenz von  $\alpha$ -Graphit neben dem  $\beta$ -Graphit ist füglich nicht mehr zu zweifeln.

Röntgengraphisch untersucht ist der  $\alpha$ -Graphit noch nicht, von der Temperkohle weiß ich es nicht genau. Beides wollen wir nachholen, sobald uns ein Apparat zur Verfügung steht.

Wie ist es nun mit den anderen Arten von reinem schwarzen Kohlenstoff, die man früher mit „amorph“ bezeichnete? Nach Debye-Scherrer, nach Kohlischütter und anderen Forschern soll es nur eine einzige Art von schwarzem Kohlenstoff geben, den Graphit. Der einzige Unterschied soll in der mehr oder weniger feinen Verteilung liegen. Wird diese extrem fein, so fein, daß keine Graphitinterferenzen mehr im Röntgenbild auftreten, so soll es doch Graphit sein, und die grössere Verbrennungswärme soll ihren Grund nur in dem um Oberfläche mal Oberflächenspannung erhöhten Energieinhalt haben. Ist dieser Schluß bündig? Kann man aus Röntgenbildern, auf denen keine Graphitlinien mehr sichtbar sind, sicher auf Existenz von Graphit schließen? Oder überschätzt man hier nicht in der ersten Entdeckerfreude eine an sich wundervolle Methode? Gewiß gibt es von Graphiten mit deutlichen Linien bis zu schwarzen Kohlenstoffarten ohne jede Graphitinterferenzen jeden Übergang?). Aber muß dies allmähliche Verblassen der Graphitinterferenzen not-

<sup>7)</sup> Neuerdings wieder von G. Asahara, Japan. Journ. Chem. 1, 35 [1922], und Else Koch-Holm, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern, 6, 188 [1927], gefunden. Leider kennen wir die zu diesen Röntgenbildern gehörigen Verbrennungswärmen nicht. Parallel Messungen beider Größen sind geplant.

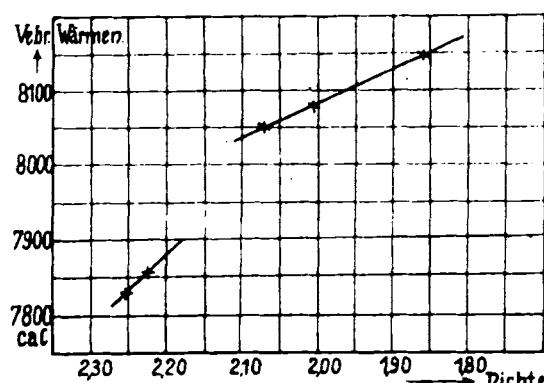
wendig nur auf allmählicher Verkleinerung der Teilchengröße beruhen?

Kann nicht neben der Vergrößerung von Graphitteilchen, die zum stärkeren Auftreten von Graphitlinien führt, auch der andere Vorgang nebenhergehen, daß sich amorphe Kohle mit steigender Temperatur in Graphit umwandelt? Daß man die schöne Röntgenmethode in Grenzfällen überschätzt, haben mir Spezialisten auf dem Gebiet offen zugegeben. Eine Entscheidung ist schwer zu fällen, aber die im folgenden skizzierten Versuche in meinem und meines Kollegen Terres Laboratorium scheinen mir am zwanglosesten dadurch zu erklären zu sein, daß man die Existenz des amorphen Kohlenstoffs wieder annimmt, der sich mit höherer Temperatur, wo die Umlagerungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit größer ist, zu Graphitkristallen umlagert. Ob man schon jemals reinen amorphen Kohlenstoff, frei von Graphitkristallchen, frei von adsorbiertem Material, von Asche in Händen gehabt hat, wage ich nicht zu entscheiden. Drum kann ich auch keine genaue Zahl für seine Verbrennungswärme angeben, nur eine untere Grenze. Und ich bin fest überzeugt, daß wir noch höhere Werte finden werden. Bis jetzt ist die höchste Zahl für sehr reinen Kohlenstoff 8148 cal pro g, also etwa 300 cal höher als beim  $\beta$ -Graphit, 320 cal höher als beim stabileren  $\alpha$ -Graphit. Für reine amorphe Kohle ist die Verbrennungswärme sicher noch höher.

Diesen Wert von 8148 cal habe ich mit Herrn Doepe zusammen bei sehr reiner Glanzkohle\*) gefunden, die K. A. Hofmann bei etwa 800° aus Leuchtgas an glattem Porzellan abgeschieden hatte (spez. Gewicht 1,86). Sobald die Herstellungstemperatur höher ist (z. B. bei Glanzkohle aus Oppau, von Dr. Hochheim bei fast 1000° an Quarz aus Methan abgeschieden), steigt das spezifische Gewicht, sinkt die Verbrennungswärme und werden die Graphitinterferenzen deutlicher. Vereinigen wir die von uns gefundenen Werte für spezifische Gewichte und Verbrennungswärmnen in einem Diagramm:

Kohleart	spez. Gew.	spez.Verbr.-W.
$\alpha$ -Graphit . . . . .	2,258 ± 0,002	7832 cal
$\beta$ -Graphit . . . . .	2,220 ± 0,002	7856 "
Glanzkohle . . . . .	2,07	8051 "
Glaizkohle . . . . .	2,0	8071 "
Glanzkohle . . . . .	1,86	8148 "

so liegen die Werte auf zwei ganz verschiedenen Graden, für uns ein weiterer Beweis dafür, daß wir es bei der Glanzkohle nicht mit einem Aggregat von feinsten Graphitkristallchen zu tun haben; denn deren spez. Gewicht dürfte sich nicht so stark und regelmäßig ändern. Die Annahme eines Gemisches von Graphit und einer anderen Kohlenstoffmodifikation hingegen würde den Zusammenhang von Dichte und Verbrennungswärme sofort erklären.



\*) Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 530 [1927].

Den maximalen Unterschied in den Verbrennungswärmnen (Glanzkohle- $\beta$ -Graphit, 292 cal pro g) ausschließlich als ein Produkt aus Oberflächenspannung und Oberfläche zu erklären, würde entweder zur Annahme außerordentlich großer Oberflächenspannungen oder sehr kleiner Kristallite zwingen. Beide Größen kennen wir nicht, doch läßt sich die Kantenlänge der als Würfel gedachten Kristallite aus dem (keine Graphitinterferenzen mehr zeigenden) Röntgenbild annähernd schätzen. Lägen nur Graphitkristallite vor, so könnte ihre Kantenlänge höchstens  $10^{-7}$  cm betragen. Alsdann wäre eine Oberflächenspannung von 380 Erg pro qcm notwendig, um den Unterschied von 292 cal in der spez. Verbrennungswärme zu erklären. Würde sich die Atomzahl im Kristalliten nur verdoppeln, so würde die spez. Verbrennungswärme bei obiger Oberflächenspannung bereits um 105 cal kleiner werden. Es wäre also bei mehreren Versuchen eine starke Streuung der Verbrennungswärmnen zu erwarten, was wir nicht beobachtet haben.

Werte für die spez. Verbrennungswärme von 8130 und 8140 cal haben wir des öfteren gemessen, z. B. bei Acetylenruß, der sich an einer gut gekühlten Metallplatte niedergeschlagen hatte. Zersetzt man Acetylen durch elektrische Funken, so resultiert ein Ruß, dessen Verbrennungswärme nur wenig größer ist als die des  $\beta$ -Graphits. Das ist natürlich; denn durch die große Zersetzungswärme des Acetylens (etwa 54 kcal pro Mol.) erhitzten sich die nicht gekühlten Kohlenstoffteilchen auf mehrere tausend Grad und gehen fast vollständig in größere Graphitkristalle über.

Unsere Annahme, daß es den so oft totgesagten amorphen Kohlenstoff wirklich gibt, hat kräftige Stützen in ganz andersartigen Befunden. Ruff fand, daß sich Graphit nicht aktivieren läßt, nur „amorpher Kohlenstoff“, als dessen Hauptcharakteristikum er die Aktivierbarkeit aufstellte. Thermisch ist da schwer heranzukommen, weil alle aktivierbaren und aktivierten Kohlen recht unrein sind. In zwei recht mühsamen Versuchsreihen konnte ich mit Herrn W. Naeber und Herrn O. Doepe zeigen, daß die Aktivierung einen kleinen, aber messbaren Energiezuwachs von etwa 30 cal pro g bedingt, der wohl auf Vergrößerung (Aufrauhung) der Oberfläche zurückzuführen ist. Zwischen  $\beta$ -Graphit und unserer bei der tiefsten Temperatur hergestellten Glanzkohle war der Unterschied aber etwa zehn mal so groß.

Eine, wie ich glaube, noch stärkere Stütze unserer bisher etwas ketzerischen Ansicht sind Messungen der spezifischen Wärmnen von Kohlen, die bei möglichst tiefer Temperatur hergestellt worden sind. Solche sind im Institut von Prof. Terres, Braunschweig, von Herrn Biederbeck gemessen worden. Die spezifischen Wärmnen der Kohlen waren bei tieferen Temperaturen soviel höher als die von Graphit oder Koks (die thermisch wenig verschieden sind), daß für mich jeder Zweifel schwindet.

Ging man zu hohen Temperaturen über, so näherten sich die Werte immer mehr denen für Graphit; war eine Kohle erst einmal längere Zeit auf 800° erhitzt, so fand man die gleichen spez. Wärmnen wie beim Graphit, d. h. die amorphe Kohle war Graphit geworden. Leider konnten wir von den nicht erhitzten Kohlen keine Verbrennungswärmnen bestimmen, doch soll das nachgeholt werden. Ich halte es für durchaus möglich, daß die spez. Verbrennungswärmnen noch höher ausfallen als 8150 cal.

Wenn sich die spezifischen Wärmnen von amorpher Kohle und von gewöhnlichem  $\beta$ -Graphit um etwa 300 cal unterscheiden, Reinheit vorausgesetzt, ist die Bestim-

mung der Verbrennungswärme natürlich das einfachste und sicherste Mittel, den Graphitierungsgrad einer Kohlelektrode zu bestimmen. Ich habe es oft gemacht, und auch in der Industrie bürgert sich diese Methode immer mehr ein. Für Alkalichloridelektrolyse muß man möglichst reine Graphitelektroden verwenden. Ich bekam von einer großen Fabrik drei Proben zur Untersuchung, maß genau und konnte nach den Verbrennungswärmern richtig voraussagen, welche Art sich am besten bewähren würde. Meine Voraussage stimmte. Bei der Aluminiumherstellung darf die Elektrode nicht aus reinem Graphit bestehen, da man sonst Polarisation erhielt; andererseits muß ein gewisser Graphitgehalt vorhanden sein, damit die Festigkeit und das Leitvermögen hoch sind, auch aus anderen Gründen. Ich konnte ein Optimum feststellen. Aus der Verbrennungswärme kann man die Lebensdauer der Elektrode abschätzen. Hier spinnen sich also von der Theorie und der Präzisionscalorimetrie immer mehr Fäden zur Praxis.

Zum Schluß noch ein Wort über den Carbonado, den schwarzen Diamanten aus Brasilien, ein in der Technik hochgeschätztes und hochbezahltes Naturprodukt. Unter dem Mikroskop sieht man eine von schwarzbrauner Masse durchsetzte Diamantsubstanz. Die Verunreinigung ist höchstwahrscheinlich schwarzer Kohlenstoff. War das Graphit, so mußte die Verbrennungswärme kleiner sein als die des durchsichtigen Diamanten, wir fanden sie aber<sup>a)</sup> etwas größer, nämlich 7884 gegen 7873 cal, also mußte die Verunreinigung amorpher Kohlenstoff sein. Das war überraschend, denn aus dem Diamant war unter Energieaufnahme ein instabileres Produkt geworden. Ich mache folgenden, wie ich glaube, entscheidenden Versuch. Bei allen Verbrennungen blieb im Platinschälchen

<sup>a)</sup> Roth u. W. Naeser, Ztschr. Elektrochem. 31, 461 [1925]. Roth, G. Naeser u. O. Doepeke, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1397 [1926].

ein unverbrannter Rückstand, der merklich heller war als der Carbonado. Das gleiche trat bei der Behandlung von Carbonado mit heißer, konzentrierter Salpetersäure ein. Diese Rückstände wurden gesammelt und zusammen verbrannt: die Verbrennungswärme war dieselbe wie beim weißen Diamant, 7873 cal.

Manche namhafte Mineralogen bezweifeln unseren Befund und halten die schwarze Beimengung für Graphit; das ist aber nach unseren Zahlen ausgeschlossen, da die Unsicherheit des Resultates nur etwa 2 cal beträgt. Es wäre höchstens möglich, mir aber wenig wahrscheinlich, daß eine ganz hoch molekulare Kohlenwasserstoffverbindung die färbende und die Verbrennungswärme erhöhende Verunreinigung wäre. Aber wie soll die in den Diamanten hineinkommen? Auch konnten wir aus der geringeren Dichte des Carbonado gegenüber dem Diamant den vermutlichen Gehalt an amorphem Kohlenstoff berechnen und leiteten dann nach der Mischungsregel eine mit unseren Bestimmungen übereinstimmende Verbrennungswärme ab. Warum soll in Abwesenheit von Graphitkeimen nicht bei hoher Temperatur eine ein wenig Wärme verbrauchende Reaktion vor sich gehen? Vom absoluten Nullpunkt ist man bei den Temperaturen, wo sich der Diamant verfärbt, weit genug entfernt!

Ich bin am Ende. Es waren zum Teil recht theoretische Auseinandersetzungen, die aber doch den Weg zur technischen Anwendung wiesen. Und ich glaube, daß solche Messungen in der Reinkohle verarbeitenden und verwendenden Industrie noch recht wichtig werden können. Oft muß ja die Theorie vorangehen. Die hier notwendige Präzisionscalorimetrie bietet im Prinzip keinerlei Schwierigkeiten; es sind nur ein gutes Thermometer, einige Übung und sehr genaues analytisches Arbeiten erforderlich. Die Messungen können von geschulten Kräften in jedem gut eingerichteten Laboratorium vorgenommen werden.

[A. 17.]

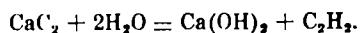
## Über die Acetylenentwicklung aus Calciumcarbid mit Wasser, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff in flüssigem und gasförmigem Zustande.

Von Dr. ERNST BIESALSKI und Dr. HENDRIK VAN ECK,  
teilweise mitbearbeitet von Dr. Hermann Hagenest.

Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 24. Januar 1928.)

Allgemeines: Zu den chemischen Reaktionen, die sich durch einen auffallend stürmischen Verlauf auszeichnen, gehört unter anderen die Einwirkung von Wasser auf Calciumcarbid im Temperaturbereich von ungefähr 1–100° nach dem bekannten Vorgang:



Die Neigung zu einem derartigen Ablauf ist so groß, daß man die geringsten Mengen von Wasserdampf mit dem Carbid nachweisen kann, und daß demzufolge selbst schnelles Pulversieren in verhältnismäßig trockener Zimmerluft eine Umwandlung von 10–12 Gewichtsprozenten des so behandelten Carbides hervorruft.

Warum dann der Wasserstoff des dem Wasser analogen Schwefelwasserstoffs nicht annähernd eine derartige Acetylenentbindung hervorruft, ist nicht ohne weiteres ersichtlich, desgleichen nicht, warum Halogenwasserstoff, schließlich auch Ammoniak unter gewöhnlichen Verhältnissen so gut wie wirkungslos bleiben.

Stellt man das Thema etwas weiter, so ergibt sich zwangslässig auch die Fragestellung nach dem Verhalten des

Carbidkohlenstoffs gegenüber freiem Halogen und Schwefel. Letzteres wird in einer zweiten Abhandlung zur Darstellung kommen.

Wiewohl nun die angezogenen Reaktionen hier und da bearbeitet worden sind, erscheint doch niemals in der ganzen Literatur eine ausdrückliche Fragestellung in obigem Sinne. Da zugleich manche der schon vorhandenen Untersuchungen unvollständig oder zu knapp gehalten sind, ergibt sich somit der Zweck und Gang unserer Arbeit aus dem Gesagten.

### I. Die Einwirkung von Wasserdampf auf Calciumcarbid bei 130–450°.

Es interessierte uns fürs erste, einen kurzen Einblick in die Verhältnisse zu tun, bei denen auch Wasser eine stürmische Acetylenentwicklung nicht mehr hervorzurufen vermochte. Beispielsweise ergibt Wasser, wie ein Probeversuch lehrt, in Form von Eis in einem fest abgeschlossenen Kölben nach Kühlung mit Kohlensäureschnee kein Acetylen, wenn man Carbid hinzu-