

# Über die neueren Fortschritte in der Kenntnis und Verwertung des Graphites.

Von Prof. E. Donath und Dr. A. Lang.

## Einleitung.

Im Jahre 1907 hat einer von uns, Ed. Donath, ein Buch veröffentlicht, betitelt „Der Graphit“, eine chemisch-technische Monographie bei Franz Deuticke in Wien und Leipzig, welches die Kenntnis des Graphits, die Anschauungen über dessen Entstehung, seine Reinigung, Untersuchung und Verwendung in den verschiedenen Gebieten der Technik behandelte.<sup>1)</sup> Selbstverständlich sind auch auf diesem Gebiete Fortschritte zu verzeichnen, insbesondere aber hat die Verwendung des Graphits nach mehreren Richtungen wieder zugenommen. Da das Vorkommen des Graphits, speziell in Mitteleuropa, ein verhältnismäßig beschränktes ist, so haben während des Krieges die mitteleuropäischen Fundstätten besonders vergrößerten Wert. Denjenigen, die sich mit der Produktion und Reinigung des Graphits beschäftigen, als auch für diejenigen, die den Graphit in der verschiedensten Art verwenden, wollen wir im folgenden einen kurzen Überblick auf diesem Gebiete geben, da wir durch unsere eigenen Arbeiten, „Zur Kenntnis und zur Untersuchung des Graphits“ usw., veranlaßt waren, mit der einschlägigen Literatur stets in Fühlung zu bleiben.

## I. Physikalische und chemische Eigenschaften des Graphits.

Ausführlichere Untersuchungen haben Roth und Wallasch<sup>2)</sup> über die Verbrennungs- und Umwandlungswärmen einiger Elemente, so auch des Diamants und des Graphits,

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Darstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Graphits findet man in Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Auflage, 1 bis 3 Kohlenstoff.

<sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 1913. Band I, Seite 1753.

durchgeführt. Dieselben haben in der kalorimetrischen Bombe mit Paraffin als Hilfssubstanz Diamant und mehrere Sorten künstlichen und natürlichen Graphits verbrannt. Für 1 g Diamant (Dichte  $6.18^{\circ}$ ,  $3.503$ ) wurden  $7869 \text{ g.-cal.}$  gefunden, in vorzüglicher Übereinstimmung mit Berthelot und Petit, wenn man deren Versuche mit dem jetzt angenommenen Werte für ihre Hilfssubstanz, Naphthalin, neu berechnet. Den hohen Wert, den die französischen Forscher für den allein von ihnen untersuchten Hochofengraphit erhalten haben, konnten die Verfasser nie beobachten. Sie fanden für vier verschiedene Arten anderen Graphits, die durchwegs sehr rein waren, im Mittel  $7854 \text{ g.-cal.}$  pro Gramm, in der Luft gewogen.

Während der Korrektur der diesbezüglichen Arbeit haben die Verfasser noch für drei Arten sehr gut gereinigten Roh-eisen- und Hochofengraphits  $7855$  bis  $7865 \text{ g.-cal.}$  pro Gramm gefunden, so daß sie Berthelots und Petits hohen Wert für erledigt halten. In der vorliegenden Arbeit wurde also, im Gegensatze zu den französischen Angaben, für Diamant eine höhere Verbrennungswärme gefunden als für Graphit.

Um zirka  $3\%_{00}$  kleinere Werte, die die Verfasser für gewisse, anscheinend ebenfalls reine, natürliche Graphite fanden, lassen sich nicht sicher erklären. Mit steigender Feinheit steigt die Verbrennungswärme im ganzen an, was seine Ursache wohl im Fortfalle von sekundären Fehlern hat. Die Verbrennungswärme kam aber in mehreren Fällen nicht über  $7830$  bis  $7835 \text{ g.-cal.}$  hinaus. Die frühere Unterscheidung zwischen Graphit und Graphitit läßt sich auch nach den Verbrennungswärmen nicht mehr aufrecht halten, sie kann auch die erwähnten Differenzen nicht erklären. Für fein verteilten Graphit und für Lampenruß wurde die Benetzungswärme bestimmt. Sie ist bei der Verwendung von Paraffinöl zwar meßbar, aber für die Verbrennungswärme belanglos.<sup>3)</sup>

Prof. Dr. W. A. Roth-Greifswald<sup>4)</sup> gemeinschaftlich mit H. Wallasch haben in einer weiteren Arbeit die verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen auf einige ihrer Eigenschaften geprüft und fanden, wie folgt: Nach K. A. Hofmann<sup>5)</sup> greift

---

<sup>3)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 896—911. 12./4. (25./2.) Greifswald. Phys.-chem. Abt. d. chem. Inst.

<sup>4)</sup> Schrift für Elektrochemie XXI. 1. (1915).

<sup>5)</sup> Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2859. (1913).

konzentrierte und aktivierte Natriumhypochloritlösung wohl Diamant, nicht aber Achesongraphit an. Roth bestätigt diese Erscheinung und sah deshalb von weiteren Versuchen ab. Beim Studium der Diamanten bezüglich der Verbrennungswärme untersuchte er auch fünfzehn verschiedene Sorten Graphit und fand aus den unterschiedlichen Resultaten, daß es verschiedene Arten Graphite geben müsse. Wie sich die Graphite ansonsten unterscheiden, konnte nicht untersucht werden. Weiters sagt Roth wörtlich: „Über die von Le Chatelier und Wologdine<sup>6)</sup> aufgestellte Behauptung, daß alle Graphitarten, nach halbstündigem Schmelzen mit Kali bei dunkler Rotglut, nochmaligem Erhitzen auf Rotglut und mehrfacher starker Kompression ( $5000\text{ kg/cm}^2$ ), schließlich ohne Ausnahme das gleiche spezifische Gewicht von 2.25 bis 2.26 besitzen, spricht unserer Ansicht nach nicht gegen ursprüngliche Verschiedenheiten, die dem Graphit selbst zukommen und nicht durch Verunreinigungen oder Lufträume bedingt zu sein brauchen.“

Die Resultate der Versuche sind zusammengestellt:

Natürliche Arten		Künstliche Arten	
Ceylon . . . . .	7853	Achesongraphit . . . . .	7852
Alibert . . . . .	7854	Hochofengraphit I . . . . .	7857
Bayer. Wald . . . . .	7857	„ II . . . . .	7857
Mittel	7854	Roheisengraphit . . . . .	7859
		Spiegeleisengraphit . . . . .	7858
		Mittel	7857

Das Mittel zwischen beiden Gruppen ist 7856 cal.

Die Graphite mit kleinerer Verbrennungswärme ergaben folgende Werte: Ein zweites Ceylongraphit (derber Gang im Gneis) gab nach verschiedenen Behandlungen mit Säuren allein (*a*) oder nach ein- und zweimaligem Schmelzen mit Soda-Pottasche (*b* und *c*): *a*) 7835, 7834; *b*) 7830, 7832; *c*) 7830. Mittel: 7832. — Der berühmte Graphit von Pargas in Finnland (kristallinische Blättchen in durchscheinendem Calcit) lieferte — allerdings unter Ausschluß eines gänzlich herausfallenden Wertes — *a*) 7833, 7819; *b*) nach Behandeln

<sup>6)</sup> Comptes rendus 146, 49. (1908).

mit  $\text{KNaCO}_3$  7839, 7831. Mittel 7831. — Ein noch schöneres Vorkommen aus der altberühmten Ticonderoga-Mine lieferte einen ähnlichen Wert. Jedenfalls ist nach obigen thermischen Daten die Existenz einer zweiten Graphitart mit kleinerer Verbrennungswärme sichergestellt; die neue Art ist stabiler als die bisher bekannte, der alle künstlichen Sorten angehören.

Auffallenderweise unterscheiden sich die Verbrennungswärmen der beiden Graphitarten, die die Verfasser  $\alpha$ -Graphit (Verbrennungswärme 7830 bis etwa 7840) und  $\beta$ -Graphit nennen wollen, stärker als die vom  $\beta$ -Graphit und vom Diamant (7869). Über das Verhältnis der beiden Graphite zueinander müssen weitere Untersuchungen Aufschluß geben. Die künstlichen  $\beta$ -Graphite sind jedenfalls bei höherer Temperatur, aber kleinerem Drucke entstanden als der  $\alpha$ -Graphit; dies gilt voraussichtlich auch für die natürlichen  $\beta$ -Modifikationen. Ob es noch eine dritte Art oder Gemische von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Graphit gibt, ist noch unbekannt. Jedenfalls gab ein anderer Graphit aus Ticonderoga, der weniger deutlich kristallisiert, aber ebenfalls sehr rein war, eine mittlere Verbrennungswärme, die als absolut sicher gelten kann, da sie von der Art der Vorbehandlung gänzlich unabhängig ist: ohne Reinigung 7849, mit Salzsäure erwärmt 7846, mit Königswasser und Fluorwasserstoff behandelt 7848 und 7848 (zwei nicht ganz sichere Versuche gaben 7843 (HCl) und 7848 (HCl, HNO, HF). Das Mittel ist  $7848 \pm 1$  (4).

Andeutungen dafür, daß die Bezeichnung Graphit ein Sammelbegriff ist, liegen in der Literatur mehrfach vor, stützen sich aber teils auf unsichere Kriterien, wie Verbrennungstemperatur (Moissan), teils auf mehr theoretische Erwägungen (Komplexität des Moleküls). Mit aller Bestimmtheit auf Grund exakter Messungen haben zuerst Day und Sosman den Schluß gezogen, daß der sogenannte Graphit keine einfache und reproduzierbare Substanz ist. Sie maßen den Ausdehnungskoeffizienten von Achesongraphit genau und verglichen ihre Werte mit den bisher für andere Graphit- und Kohlenstoffarten gefundenen. Die Messungen der genannten Forscher bestätigen Days und Sosmans Ansicht und präzisieren sie.

Mit der alten, jetzt wohl allgemein aufgegebenen Unterscheidung in Graphit und Graphitit (Luzi) hat die Trennung

in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Graphit nichts zu tun. Denn nach Luzi sind beide Ceylonese Vorkommen, das mit der hohen und der tiefen Verbrennungswärme, soweit sie sich nach der Beschreibung Luzis identifizieren lassen, echte Graphite, ebenso der Graphit aus Ticonderoga; hingegen sind die Graphite aus dem Gouvernement Irkutsk (Verbrennungswärme 7854) und von Pargas (Verbrennungswärme 7831), also thermisch ganz verschiedene Vorkommen, beide „Graphitite“.

H. E. Boecke<sup>7)</sup> hat über die relative Stabilität von Diamant und Graphit Mitteilungen veröffentlicht. Das Nernst'sche Wärmethorem bietet eine theoretisch sichere Grundlage für die Bestimmung der Stabilitätsbedingungen von Diamant und Graphit. Danach erhält man für die Umwandlungswärme Graphit — Diamant pro Grammatom — 180 cal., an Stelle des positiven Berthelotschen Wertes, beim absoluten Nullpunkte aber — 290 cal. Die Umwandlungsaffinität Graphit in Diamant (das heißt der Unterschied der freien Energien) ist beim absoluten Nullpunkte negativ und wird bei zunehmender Temperatur mehr negativ. Der Graphit ist also bei allen Temperaturen unter Atmosphärendruck stabil, der Diamant instabil. Danach müßte sich bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck, thermodynamisch gesprochen, aller Diamant allmählich in Graphit umwandeln, was jedoch erst bei der Temperatur der Bogenlampe (zirka 3000<sup>0</sup>) mit merklicher Geschwindigkeit geschieht. Für die Synthese des Diamanten läßt sich aus dem Gleichgewichtsschema keine Andeutung herleiten. Die Seltenheit des Diamanten in der Natur gegenüber dem Graphit ist jetzt ohneweiters erklärlich, die relative Häufigkeit des ersteren sogar auffällig. Der Einfluß hohen Druckes auf die bestimmenden Faktoren des Wärmethorems ist unbekannt, infolgedessen läßt sich nicht sagen, ob ein Stabilitätsfeld des Diamanten bei hohem Drucke möglich ist oder nicht.<sup>8)</sup>

Arthur L. Day und Robert B. Sosman<sup>9)</sup> bestimmten den Ausdehnungskoeffizienten von reinem, künstlichem Achesongraphit von der Dichte 2·25. bis 2·26 und fanden  $10^6 \alpha = 0·55 + 0·0032 t$ . Bei — 170<sup>0</sup> erreicht der Graphit die größte

<sup>7)</sup> Chem. Centralblatt 1914. Band II, Seite 197.

<sup>8)</sup> Centralblatt f. Min. u. Geol. 1914, 321—25. 1./6. Halle.

<sup>9)</sup> Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4 490—92 Juli 9/3. Washington. Geophys. Lab. Carnegie Institute.

Dichte. Nach Fizeaus Messungen erreicht Diamant bei  $-42^{\circ}$  die größte Dichte.

D. E. Roberts<sup>10)</sup> stellte Untersuchungen über den Einfluß von Temperatur und Magnetisierung auf den Gleichstromwiderstand des Graphits an. Paramagnetische und diamagnetische Metalle zeigen im magnetischen Felde eine Widerstandszunahme, ferromagnetische eine Abnahme. Da Graphit eine außerordentlich hohe Suszeptibilität besitzt, so erschien es interessant, die Veränderung seines elektrischen Widerstandes im Magnetfelde zu untersuchen. Die Untersuchung wurde mit verschiedenen Graphitproben ausgeführt. Es ergab sich, wie erwartet, eine starke Zunahme im Magnetfelde, deren Größe stark mit der Natur des verwendeten Graphits sich änderte. Ebenso zeigte sich eine starke Abhängigkeit von dem Winkel, den die Kristallachse mit der Feldrichtung bildet. Diese Änderung des Widerstandes mit der Magnetisierung ist bei tiefen Temperaturen wesentlich größer als bei höheren.

Die Umwandlung von amorphem Kohlenstoff in Graphit bespricht W. C. Arsem<sup>11)</sup> (Chemiker-Zeitung 35, 1417). Nach Moissan wird amorpher Kohlenstoff schon allein durch hohe Temperatur in Graphit umgewandelt, nach Berthelot wird reiner Kohlenstoff durch Wärme allein, jedoch nicht in Graphit umgebildet, und nach Acheson ist Graphit das Produkt der Zersetzung von Karbiden infolge der Anwesenheit von Mineralstoffen. So wird zum Beispiel in Achesons amerikanischem Patente Nr. 617.979 vom 17. Jänner 1899 erwähnt, daß ein Gemenge von 97 Gewichtsteilen Koks oder Holzkohle und 3 Gewichtsteilen Eisenoxyd in Graphit übergeführt werden kann. Da das Eisen jedoch nicht allen Kohlenstoff in Carbid umwandeln kann, so wird angenommen, daß es eine katalytische Wirkung ausübt, indem es zunächst ein Carbid bildet, das sich zersetzt, wobei Graphit entsteht und Eisen frei wird, welches neuerdings Carbid bildet usw. Der Verfasser schlägt zur Beseitigung von Zweideutigkeiten folgende Definition vor: Graphit ist die allotropische Form von Kohlenstoff von 2.25 bis 2.26 Dichte; diejenigen Kohlenstoffarten, welche einige der physikalischen Eigenschaften des

---

<sup>10)</sup> Chem. Centralblatt 1913. Band I, Seite 1570.

<sup>11)</sup> Jahresbericht, Chemische Technologie 1911. Band I, Seite 15.

Graphits besitzen, zum Beispiel Farbe, Weichheit und Strich, jedoch ein geringeres spezifisches Gewicht haben, können vielleicht als unreine Graphite, als Mischungen von Graphit mit anderen Kohlenstoffformen angesehen werden. Alle geprüften reinen Formen von Kohlenstoff erreichen beim Erhitzen über 3000° eine endliche Dichte, die durch Zusatz kleiner Mengen mineralischer Stoffe nicht merklich erhöht wird. Das Produkt ist in vielen Fällen Graphit. Reiner Petroleumkoks wird bei der Erhitzung und unter Zusatz mineralischer Stoffe in technisch wertvollen Graphit umgewandelt, während Lampenruß zwar an Dichte zunimmt, aber diejenige des Graphits sowie dessen sonstige physikalische Eigenschaften nicht erreicht, selbst beim Erhitzen mit verschiedenartigen Oxyden. Ähnlich verhalten sich die unreinen Kohlenstoffarten. Geringe Mengen von Mineralstoffen befördern also die Entstehung von Graphit durch Erhitzen von Kohlenstoff nicht, noch verbessern sie dessen Qualität. Zur Erklärung der während der Hitze eintretenden Veränderungen bedarf es noch einer Theorie für die Natur des Graphits und des amorphen Kohlenstoffes.

W. C. Arsem<sup>12)</sup> untersuchte die Umwandlung mehrerer Kohlenstoffformen in Graphit. Das ist die allotrope Form des Kohlenstoffes mit einer Dichte von 2·25 bis 2·26. Alle Arten Kohlenstoff erreichen, wie vorher schon angeführt, beim Erhitzen auf über 3000° in weniger als 15 Minuten eine maximale Dichte, die durch die Gegenwart von geringen Mengen Mineralsubstanz verändert wird. Reiner Petroleumkoks ohne Asche kann leicht in Graphit umgewandelt werden, dagegen bildet aschenfreier Lampenruß selbst bei Gegenwart von verschiedenen Oxyden keinen Graphit. Enthält Anthracitkohle noch Asche, so ist die Umwandlung in Graphit nur eine unvollkommene und abhängig von der Menge der vorhandenen Asche; die höchste erreichte Dichte betrug 2·18 (nach Entfernung eines Teiles der Asche). Gießereikoks, der 10% Asche enthält, graphitiert schon besser (Dichte 2·225). Diamant wird nicht in Graphit umgewandelt, es resultiert ein koksähnliches Produkt von der Dichte 1·915. Amorpher Kohlenstoff stellt keine einheitliche Substanz dar (siehe später), sondern muß als ein Gemenge verschiedener Arten von Kohlenstoffen auf-

---

<sup>12)</sup> Chem. Centralblatt, Jahrg. 1912. Band I, S. 1089.

gefaßt werden, dessen Moleküle aus verschiedenen Atomengen bestehen, und deren Struktur ebenfalls eine verschiedenartige ist (siehe Donath). In den verschiedenen Kohlenstoffarten sind verschiedene Mengen graphitierbarer Moleküle vorhanden.<sup>13)</sup>

Georges Charpie und Andre Cornu<sup>14)</sup> teilten über die Abscheidung des Graphits aus den Eisen-Siliciumlegierungen folgendes mit. Aus den Eisen-Kohlenstofflegierungen wird der Kohlenstoff in Form von Graphit ausgeschieden, wenn die Legierung auf passende Temperatur gebracht wird. Silicium scheint diese Umwandlung des gebundenen Kohlenstoffes in Graphit zu beschleunigen. (Bekanntlich ist diese Tatsache schon lange festgestellt.) Auch bei kohlenstoffarmem Eisen trifft dies zu, wenn der Siliciumgehalt groß genug ist und über 3·5% Silicium liegt. Die zur Umwandlung erforderliche Temperatur darf dann nicht unterhalb 750° liegen und nicht oberhalb einer anderen, deren Höhe von dem Kohlenstoffgehalte abhängt. Der Graphitgehalt wurde auf chemischem Wege durch Auflösen der Legierung in Salpetersäure bestimmt. Diese Erscheinungen stimmen mit den Beobachtungen an den Silicium-Eisenschmelzen gut überein.<sup>15)</sup>

Henry L. Doyle<sup>16)</sup> beschäftigte sich mit der Untersuchung kolloidaler Suspensionen von Graphit. Es wurde zunächst der Einfluß verschiedener Stoffe auf Suspensionen von fein zerriebener Knochenkohle, die 83·5% Asche enthielt, in Wasser und von fein zerriebenem Achesongraphit in Wasser und in Öl untersucht. Natriumoleat macht die Suspensionen in wässriger Lösung stabil, während Zucker und Gelatine nur geringe Wirkung haben. Stoffe, wie NaCl, CuNO<sub>3</sub>/<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, COH, HCL, die von Knochenkohle stark absorbiert werden, begünstigen die Suspensionsbildung nicht. Auch Jod übt weder in Benzol noch in absolutem Alkohol einen günstigen Einfluß aus. Knochenkohle entfärbt eine gesättigte Jodlösung in Wasser fast augenblicklich, während Graphit nur langsam wirkt. Eine

---

<sup>13)</sup> Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3 799—804 November (1./10.) 1911. Schenectady, N. Y. Research Lab. General Electric Co.

<sup>14)</sup> Chem. Centralblatt 1913. Band II, Seite 223.

<sup>15)</sup> Comptes rendus l'Acad. des sciences 156, 1240—43; C. 1913, I 1951. Ebenda 156, 1616—18, 26/5.

<sup>16)</sup> Chem. Centralblatt 1913. Band II, Seite 403/4.



hydrolisierte Ferriacetatlösung hält Knochenkohle und Graphit in Wasser in Suspension. Durch Hinzufügen von Ferrichlorid zu Gelatine, Tannin oder Catechulösung wird keine günstigere Wirkung erzielt. Bessere Catechususpensionen erhält man, wenn man Ammoniak vor dem Erhitzen und nicht nach dem Erhitzen hinzufügt. Reibt man Graphit mit ammoniakalischen Catechulösungen zusammen und schüttelt diese Mischung mit Eisenfeilspäne und Luft, so geht mehr Graphit in die Suspension als durch Catechu allein. Eine gute Graphitsuspension in Wasser erhält man durch Anwendung einer Lösung von Casein in Natriumphosphat. Mit Harz und Schellack wird keine befriedigende Graphitsuspension in Öl gewonnen. Hingegen wirkt hier eine sehr geringe Menge von Wasser und Ferrihydroxyd sehr günstig, ebenso etwas Natriumoleat oder Magnesiumoleat und Wasser. Ein gutes Verhältnis ist  $15 \text{ cm}^3$  Öl,  $0.1 \text{ g}$  Natrium- oder Magnesiumoleat und ein Tropfen Wasser. Durch Erhitzen einer Eisenchloridlösung mit Natriumoleat erhält man eine Eisenseife; durch Zusatz geringer Mengen dieser Eisenseife bilden sich ausgezeichnete Graphit-Ölsuspensionen; Wasser ist hiebei nicht notwendig. Eine sehr schöne Suspension von Graphit in Öl erhält man auch durch Zusatz eines klebrigen Produktes, das durch Erhitzen von Paraffin an der Luft dargestellt wird.<sup>17)</sup>

W. H. Woodcock und Bertram Blount<sup>18)</sup> fanden, daß eine Probe massiven Achesongraphits Schwefelwasserstoff entwickelt, wenn sie gebrochen oder gerieben, besonders stark, wenn sie mit dem Messer gekratzt wurde. Die Probe fühlte sich weich und fettig an, enthielt  $0.11\%$  Gesamtschwefel und  $0.20\%$  Asche, bestehend aus  $0.052\%$  Si,  $0.014\%$  Al,  $0.012\%$  Fe,  $0.029\%$  Ca und  $0.008\%$  Mg. Die angestellten Versuche zeigten, daß der Schwefelwasserstoff nicht okkludiert sein konnte. Ein Teil des  $\text{H}_2\text{S}$ , entsprechend  $0.006\%$  Schwefel, wurde beim Behandeln des zerbrochenen Graphits mit Wasser, ein anderer Teil, entsprechend  $0.058\%$  S, erst beim Behandeln mit verdünnter Säure freigemacht. Die Verfasser schließen daraus, daß die Ursache der Schwefelwasserstoffentwicklung das Vorhandensein eines unbeständigen Sulphides von der Art des  $\text{Al}_2\text{S}_3$  ist, welches durch den Graphit

<sup>17)</sup> Journal of Physical Chem. 17. 390—401 Mai. Cornell Univ.

<sup>18)</sup> Chem. Centralblatt 1914. Band I, Seite 1122.

geschützt wird, bis es durch Brechen oder Kratzen an die Luft gelangt.<sup>19)</sup>

Mit den chemischen Eigenschaften des Graphits beschäftigte sich eingehender der eine von uns, Dr. A. Lang, und veröffentlichte darüber in der „Österreichischen Chemiker-Zeitung“ zwei Abhandlungen.

#### A. Über die Begleitelemente der Graphitsubstanz.

Die Darstellung von chemisch reinem, amorphem Kohlenstoff ist bis jetzt vergeblich versucht worden, denn der Kohlenstoff hält, auf welche Art immer seine Darstellung versucht werden mag, gewisse Begleitelemente hartnäckig zurück, vor allem den Wasserstoff. Ganz analoge Verhältnisse sind beim Graphit anzutreffen, welcher weder als natürliches Produkt, noch auf künstlichem Wege hergestellt, frei von gewissen Begleitelementen ist. Ganz abgesehen von den Aschenbestandteilen finden sich stets gewisse Mengen an Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel vor.

Der Wasserstoff ist hier keineswegs in Form von Wasser, als Konstitutionswasser der mineralischen Bestandteile, zu verstehen, sondern als integrierender Bestandteil der Graphitsubstanz. Die oft in Lehrbüchern vertretene Ansicht, daß der Graphit nach entsprechendem Erhitzen keinen Wasserstoff enthält<sup>20)</sup>, trifft nicht zu, denn in den zahlreichen veröffentlichten Graphitanalysen ist stets eine gewisse Menge an Wasserstoff angegeben, und selbst Moissan erklärt in seinem Buche „Der elektrische Ofen“, daß auch künstliche Graphite, welche unter gewissen Bedingungen hergestellt wurden, geringe Mengen Wasserstoff enthielten. W. Luzi<sup>21)</sup> machte eine kurze Angabe über den Wasserstoffgehalt der Graphite und gibt folgende Analysen an:

	C	H
Graphit von Ticonderoga .	99·87%	0·11%
Desgleichen Kristalle .	89·86%	0·12%
Graphit von Ceylon	99·82%	0·17%
Graphit von Passau	99·93%	0·05%
Graphit aus Sibirien	99·89%	0·10%

<sup>19)</sup> The Analyst 39. 67—69. Februar 1914 (3./12. 1913). Siehe später die Versuche von Lang.

<sup>20)</sup> Siehe Donath „Der Graphit“. Verlag Deuticke, Wien 1904.

<sup>21)</sup> Berliner Berichte 1891, Seite 4085.

Eine nähere Angabe über die Reinigung oder sonstige Behandlung der untersuchten Graphite findet sich in Luzis Angaben nicht; Graphite von so hohem Kohlenstoffgehalte, wie Luzi sie anführt, sind jedoch in der Natur nicht aufzufinden und können auch nur schwer durch Reinigung auf einen so großen Reinheitsgrad gebracht werden. Es wäre also höchstens noch anzunehmen, daß die Graphitanalysen auf Glühverlust umgerechnet wurden. Aus diesen Angaben Luzis ist also keineswegs zu entnehmen, ob der Wasserstoff tatsächlich als integrierender Bestandteil der Graphitsubstanz anzusehen ist oder nicht.

Um diese Frage zu beantworten, kann man zwei Wege einschlagen. Nach der einen Methode glüht man den Graphit in einem tadellos verschlossenen Gefäße in einer gut abgeschlossenen Muffel bei einer Temperatur von 800 bis 830° und bestimmt dann in diesem ausgeglühten Graphit den Wasserstoff. Bei 800° geben alle mineralischen Aschenbestandteile ihr Konstitutionswasser ab, ohne daß sich die Graphitsubstanz dabei verändert. Der Wasserstoff, der nach dem Glühen gefunden wird, ist also als Konstitutionsbestandteil der Graphitsubstanz aufzufassen. Nach einer anderen Methode kann man die Asche durch Behandeln mit Fluß- und Salzsäure wemlösen und bestimmt dann ebenfalls elementaranalytisch den Wasserstoffgehalt. Da die Aschenbestandteile entfernt sind, muß der nun gefundene Wasserstoff ebenfalls Konstitutionswasserstoff des Graphits sein. Letztere Methode ist zur praktischen Ausführung viel zu umständlich und langwierig, und es wurde daher die zuerst angeführte Art der Untersuchung ausgeführt. Wie aus der zugehörigen Zahlentafel zu ersehen ist, sind tatsächlich gewisse, wenn auch oft nur sehr geringe Mengen von Wasserstoff in der Graphitsubstanz vorhanden. Dieselben dürften wohl aus der Ursubstanz, aus welcher der Graphit entstanden ist, herrühren, worauf später noch zurückgekommen werden wird.

Die Schwefelfrage läßt sich nur auf indirektem Wege entscheiden, ob der Schwefel als ein Bestandteil der mineralischen Beimengungen oder als Konstitutionsschwefel vorhanden ist. In den angeführten Graphiten wurde zuerst der Aschenschwefel durch Auskochen einer bestimmten Menge Graphit mit Salzsäure, Verdünnen mit Wasser, Abfiltrieren

und nachherige Fällung mit Bariumchlorid bestimmt. Dann wurde der Gesamtschwefel nach der Methode von Brunck und schließlich auch noch der Gehalt an Eisenoxyd in der Asche bestimmt. Vom Gesamtschwefel wurde der Aschenschwefel subtrahiert, der Rest kann nun als organischer Schwefel oder in Sulfidform an das Eisen gebunden vorhanden sein. Letzteres ist nun viel wahrscheinlicher, und nur wenn ein Überschuß an Schwefel vorhanden ist, das heißt wenn mehr Schwefel vorhanden ist, als das Eisen, welches in der Asche vorhanden ist, als Bisulfid binden kann, wird der Schwefel als integrierender Bestandteil der Graphitsubstanz aufzufassen sein. Wie nun aus der zugehörigen Zahlentafel ersichtlich ist, ist stets ein reichlicher Überschuß an Eisenoxyd vorhanden, das heißt: wenn man die Differenz zwischen Gesamtschwefel und Sulfatschwefel auf Eisenbisulfat umrechnet, so zeigt sich, daß kein Überschuß an Schwefel vorhanden ist, im Gegenteil, es sind in allen Fällen noch überschüssige Mengen von Eisen vorhanden, welche in der Asche natürlich als Eisenoxyd enthalten sind. Es ist also mit großer Sicherheit anzunehmen, daß der Schwefel im Gegensatze zum Wasserstoffe kein integrierender Bestandteil der Graphitsubstanz ist.

Als drittes Begleitelement ist der Stickstoff im Graphit vorhanden, der sich nach der Methode von Lasaigne in jeder Sorte nachweisen läßt. Über den Stickstoffgehalt der Graphite finden sich in der Literatur nur sehr spärliche Angaben. Dies dürfte seinen Grund darin haben, daß der Stickstoff nur in sehr geringen Mengen enthalten ist und sich nicht so leicht wie bei Kohlen oder Koksen bestimmen läßt, weil der Graphit zur Bestimmung des Stickstoffes oxydiert werden muß, was bekanntlich ziemlich schwierig ist, speziell bei der jetzt fast allgemein üblichen Methode nach Kjeldahl oder nach einer der Modifikationen derselben. Um die Kjeldahlisation des Graphits überhaupt durchführen zu können, mußten der Schwefelsäure energische Oxydationsmittel zugesetzt werden. Mit einer Mischung von 30  $cm^3$  Schwefelsäure, 18 g Kaliumsulfat, 1 g Kupferoxyd und 1 g Quecksilberoxyd gelang die Kjeldahlisation, je nach der Schwerverbrennlichkeit der Graphite, in drei bis sieben Tagen. Die Menge des enthaltenen Stickstoffes ist sehr gering; bei Graphiten erdiger

Graphit von	% Wasserstoff vor dem Glühen	% Wasserstoff nach dem Glühen (800°)	% Eisen	% Gesamt- Schwefel	% Aschen- (Sulfat) Schwefel	Gesamt-S. minus Aschen-S.	Verbrauch an Eisen für G. S.—A. S.	Rest an Eisen in %	Stickstoff
Kaisersberg . . . . .	0·21	0·08	0·37	0·03	0·02	0·01	0·0087	0·3613	0·091
Liesingtal I . . . . .	0·71	0·07	3·28	0·18	0·05	0·13	0·1131	3·1669	0·013
Liesingtal II . . . . .	0·48	0·05	3·75	0·16	0·04	0·12	0·1044	3·6456	0·089
Afenz . . . . .	0·54	0·05	4·68	2·44	0·09	2·35	2·0445	2·6355	0·131
Benyo-Vilmos . . . . .	0·67	0·10	3·09	0·36	0·05	0·31	0·2697	2·8203	0·100
Hartgraben (mild) . . . . .	0·55	0·08	0·65	0·09	0·03	0·06	0·0522	0·5978	Spuren
Hartgraben (hart) . . . . .	0·35	0·11	0·56	0·06	0·03	0·03	0·0261	0·5339	"
Kopenhagen . . . . .	0·48	0·05	4·50	0·40	0·19	0·21	0·1827	4·3173	"
Ceylon (Handelsgraphit) . . . . .	0·56	0·10	5·44	0·12	0·04	0·08	0·0696	5·3704	0·062
Ceylon (Marke „Afrika“) . . . . .	0·48	0·05	3·84	0·10	0·02	0·08	0·0696	3·7704	0·043
Ceylon (Marke „Standard“) . . . . .	0·70	0·08	5·68	0·43	0·04	0·39	0·3393	5·3407	0·020
Sibirien . . . . .	0·37	0·11	0·62	0·03	Spuren	0·03	0·0261	0·5939	0·068
Mährisch-Kunstadt . . . . .	0·11	0·07	3·49	3·01	0·22	2·79	2·4273	1·0627	0·102
Böhmen (Schwarzenbergsche) Prima . . . . .	0·18	0·10	1·96	0·37	0·02	0·35	0·3045	0·9555	0·070
Böhmen (Schwarzenbergsche) Quarta . . . . .	0·15	0·10	5·89	5·06	0·04	5·02	4·3674	1·5226	0·182
Korea . . . . .	0·34	0·08	0·74	Spuren	—	—	—	0·7400	0·140
Italien (Marke „Extra“) . . . . .	0·21	0·10	2·52	0·14	0·03	0·11	0·0957	2·4243	Spuren
Italien (Marke „Prima“) . . . . .	0·20	0·09	3·56	0·12	0·05	0·07	0·0600	3·4991	"
Steiermark } genauer Fundort . . . . .	0·44	0·12	0·93	0·09	Spuren	0·09	0·0783	0·8520	"
Steiermark } nicht bekannt . . . . .	0·51	0·08	0·85	0·10	0·03	0·07	0·0609	0·7891	0·021
Steiermark } . . . . .	0·46	0·07	0·46	0·16	0·06	0·10	0·0870	0·3730	Spuren
Leims . . . . .	0·16	0·10	1·30	0·05	0·02	0·03	0·0261	1·2739	0·098
Rußland, Fundort unbekannt . . . . .	0·43	0·13	5·42	4·32	0·11	4·21	3·5627	1·8573	Spuren
Achesongraphit I . . . . .	0·04	0·04	Spuren	0·00	0·00	0·00	—	—	Spuren
Achesongraphit II . . . . .	0·07	0·05	"	0·00	0·00	0·00	—	—	"
Achesongraphit III . . . . .	0·03	0·03	"	Spuren	0·00	0·00	—	—	"
Gußeisengraphit . . . . .	0·00	0·00	0·10	0·00	0·00	0·00	—	0·1000	"
Hochofengraphit . . . . .	0·00	0·00	0·02	0·00	0·00	0·00	—	0·0200	—

Achesongraphit I ist die reinste Qualität, hergestellt aus reinem Siliciumcarbid; der Graphit hat noch die genaue Form der ursprünglichen Kristalle. II ist ebenfalls ein sehr reines Produkt, aus Anthrazit hergestellt, wobei die Form der Anthrazitstücke ebenfalls beibehalten ist. III ist das Handelsprodukt; dasselbe wurde in fein pulverisiertem Zustand von den Achesonwerken bezogen. Gußeisengraphit in gereinigter Form, mit 99·90% Kohlenstoff.

Natur, welche noch gewisse Mengen nichtgraphitischen Kohlenstoffes enthalten, ist der Stickstoffgehalt größer als bei edleren, schwer verbrennlichen Graphiten von blättriger Struktur.

Die vorstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die erhaltenen Resultate. Aus den Beimengungen und der Art ihrer Bindung im Graphit läßt sich wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit auf seine Entstehung schließen, zumindest auf die Ursubstanz, aus welcher der Graphit entstanden sein kann. Die Anwesenheit des Wasserstoffes in der Graphitsubstanz und die Abwesenheit des Schwefels in derselben, dann die nur spurenweise vorhandenen Mengen von Stickstoff deuten auf die organogene Entstehung des Graphits, jedenfalls mit vegetabilischer Ursubstanz hin.

#### B. Verhalten des Graphits, der Retortenkohle und des Kokes in der Alkalischemelze.

Die üblichen Verfahren zur Entaschung von Koks, Kohle und Graphit behufs Untersuchung der Kohlenstoffsubstanz dieser Kohlenstoffmodifikationen bestehen entweder in längerem Erhitzen mit geschmolzenem Alkali oder in Behandlung mit Fluß- und Salzsäure, wodurch in beiden Fällen die Aschenbestandteile in eine lösliche Form gebracht werden. Die Alkalischemelze führt entschieden am raschesten zum Ziele und ist auch oft verwendet worden; speziell beim Graphit zur Darstellung von Graphitsäuren haben Staudenmayer, Luzi, Brodie und andere die verwendeten Graphite durch Schmelzen mit Alkali und nachfolgende entsprechende Behandlung aschenfrei erhalten. Es war und ist auch noch vielfach die Ansicht verbreitet, daß der Kohlenstoff, speziell die Graphitmodifikation desselben, von schmelzendem Kaliumhydroxyd nicht angegriffen wird. Haber und Brunner haben als erste gelegentlich einer elektrochemischen Arbeit gezeigt, daß Kohlenstoffmodifikationen von der Alkalischemelze oxydiert werden. Der besonderen Beobachtung unterzogen die genannten Autoren Koks und Graphit. Haber und Brunner fanden, daß Koks unter Entwicklung von Kohlenoxyd, Graphit aber unter Wasserstoffentwicklung angegriffen wird.

Bei der Nachprüfung dieser Versuche wurden zuerst ganz kleine Mengen von 0.1 bis 0.2 g im Silbertiegel mit Kalium-

hydroxyd geschmolzen und es zeigte sich, daß nach verhältnismäßig kurzer Zeit Graphite, Retortenkohle und Koks mit Hinterlassung von sehr geringen Mengen an unlöslichen Bestandteilen tatsächlich vollständig oxydiert wurden. Bei diesen Schmelzversuchen wird der Silbertiegel sehr stark angegriffen, beim Auflösen der Schmelze in Wasser scheidet sich das Silber in sehr fein verteilter Form aus.

Die während der Schmelze sich entwickelnden Gase können bei der im Silbertiegel ausgeführten Operation nicht so leicht identifiziert oder zwecks quantitativer Untersuchung aufgefangen werden. Die Schmelzversuche wurden deshalb in einer eisernen Retorte mit größeren Mengen wiederholt und die entweichenden Gase mittels eines in Wasser getauchten Zylinders mit oben befindlichem Hahn aufgefangen und nach den üblichen Methoden der Gasanalyse untersucht. In der folgenden Zahlentafel sind die Resultate der durchgeführten Analysen zusammengestellt, und zwar in Rubrik I die Werte, welche erhalten wurden bei noch mit Luft vermengtem Gas, unter Rubrik II die Werte des reinen Gases, nachdem die Reaktion bereits zehn Minuten im Gange und alle Luft bereits vollständig vertrieben war.

	I.				II.			
	Volum-Perzente							
	CO <sub>2</sub>	CO	H	Rest	CO <sub>2</sub>	CO	H	Rest
Böhm. Graphit . .	0·7	0·6	62·2	36·5	0·0	0·1	99·9	0·0
Sibirischer Graphit	0·8	0·8	70·0	28·4	0·1	0·1	99·8	0·0
Ceylongraphit . .	0·0	0·1	87·0	12·9	0·0	0·0	100·0	0·0
Elektr. Graphit . .	0·0	0·0	85·2	14·8	0·0	0·0	100·0	0·0
Hochfengraphit . .	0·0	0·0	46·4	53·6	0·0	0·0	98·0	2·0
Retortengraphit . .	0·0	12·0	76·0	11·0	0·0	0·0	100·0	0·0
Koks . . . . .	0·8	17·0	56·0	26·0	0·0	0·0	100·0	0·0

Aus diesen Daten ist leicht ersichtlich, daß das eigentliche gasförmige Reaktionsprodukt Wasserstoff ist. Die geringen Mengen an Kohlenoxyd in Rubrik I und auch noch in Rubrik II stammen bei Graphiten entschieden von leichter verbrennlichen Beimengungen, bei Koks und Retortenkohle jedoch von diesen selbst her. Weil eben diese Kohlenstoffmodifikationen an der Luft verhältnismäßig leicht verbrennen,

und Luft war ja anfänglich in der Retorte genügend vorhanden, so konnten sich bei der Temperatur der Kalischmelze durch Verbrennung bereits Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bilden. Diese beiden Gase sind also keineswegs Reaktionsprodukte aus der Umsetzung der betreffenden Kohlenstoffmodifikationen mit Kaliumhydroxyd, sondern Verbrennungsprodukte von Koks und Retortenkohle, eventuell bituminöser Beimengungen des Graphits mit der in der Retorte anwesenden Luft, beziehungsweise dem Sauerstoffe der Luft. Die gasförmigen Reaktionsprodukte bei der Kalischmelze mit den verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen sind also einzig und allein Wasserstoff.

Die Reaktion, beziehungsweise die Oxydation des Kohlenstoffes in der Kalischmelze geht sehr rasch vor sich, nur bei Hochofengraphit und elektrischem Graphit muß man die Temperatur etwas höher halten, um die Oxydation zu beschleunigen.

Eine Gleichung, nach welcher die Reaktion verläuft, ist nicht so leicht aufzustellen, denn dieselbe dürfte keine einheitliche sein. In der Schmelze finden sich vor allem große Mengen von Karbonaten und ganz geringe Mengen von Ameisensäurem und oxalsaurem Kali. Auch explosive Körper, wahrscheinlich Kalium-Kohlenoxydverbindungen, dürften sich intermediär bilden, da bei einem der Versuche eine ziemlich heftige Explosion in der Retorte stattfand, welche die vorgelegten Glasgefäße zertrümmerte.

Zusammenfassend wäre also zu bemerken, daß schmelzendes Alkali wohl alle oben besprochenen Kohlenstoffmodifikationen unter Oxydation angreift. Die Reaktionsgeschwindigkeit hierbei ist eine Funktion der Schwerverbrennlichkeit der betreffenden Kohlenstoffmodifikationen; als gasförmiges Reaktionsprodukt tritt nur Wasserstoff auf. Es ist also keineswegs zulässig, Graphit, Kohle, Koks usw. durch die Kalischmelze von mineralischen Beimengungen zu befreien, wenn die ursprüngliche Zusammensetzung der kohligen Substanz und namentlich deren Menge dabei nicht verändert werden soll.

Weiters wurden von A. Lang die Oxydationsprodukte des Graphits eingehender untersucht.

Die sichere Unterscheidung der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen, beziehungsweise Kohlenarten,



wie Retortengraphit, Koks usw.<sup>22)</sup>, ist trotz der nicht wenigen Arbeiten auf diesem Gebiete noch immer schwierig, weil gewisse Eigenschaften derselben nicht hinreichend bekannt sind. Am leichtesten ist der Diamant zu identifizieren auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften und seit es Brodie gelang, Oxydationsprodukte des Graphits herzustellen, ist auf Grund der Eigenschaften derselben auch der Graphit als solcher gut gekennzeichnet. Nachdem Brodie<sup>23)</sup> seine Versuche über Graphitsäuren veröffentlicht hatte, folgten dann in rascher Folge weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete von Stingl<sup>24)</sup>, Gottschalk, Luzi<sup>25)</sup> und insbesondere ausführlich von L. Staudenmayer<sup>26)</sup>, welchem das unstreitige Verdienst gebührt, den kürzesten Weg zur Herstellung der Graphitsäuren, einer wirklich äußerst unangenehmen und teilweise auch nicht ungefährlichen Arbeit, gefunden zu haben.

Graphit ist ein fast allen schwächeren Oxydationsmitteln gut widerstehender Körper, und nur mit Reagenzien, welche alle anderen Kohlenstoffmodifikationen schon zu Kohlendioxyd oxydieren, läßt sich Graphit zu Graphitoxyd, beziehungsweise Graphitsäure oxydieren. Die zuerst verwendeten Oxydationsmittel waren konzentrierteste Salpetersäure und Kaliumchlorat oder ein Gemisch von Salpetersäure mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumchlorat. Aus der anorganischen Chemie ist bekannt, daß derartige Gemische an und für sich schon sehr unbeständig sind, bei dem geringsten Anlasse sich aber unter Entwicklung giftiger Gase explosionsartig zersetzen, woraus das Bestreben aller Forscher erklärlich wird, das Verfahren zur Herstellung von Graphitsäuren durch Anwendung der energischsten Oxydationsmischungen nach Möglichkeit zu vereinfachen. Staudenmayer kam auf wirklich sehr kurzem Wege zum Ziele, indem er die durch Kaliumchlorat und Salpetersäure angebahnte Oxydation des Graphits mit Übermangansäure zu Ende führte, wobei, wie später gezeigt wird, jedoch auch schon die gebildeten Graphitsäuren durch Oxydation teilweise abgebaut werden. Die früheren Verfahren scheinen

---

<sup>22)</sup> Siehe Stahl u. Eisen 1914.

<sup>23)</sup> Ann. d. Chemie u. Pharm. 114. 6—24.

<sup>24)</sup> Berliner Berichte 1873, 391.

<sup>25)</sup> Ztschr. f. Naturwissenschaften 64, 224.

<sup>26)</sup> Berliner Berichte 31, 1481.

diesen Fehler nicht gehabt zu haben, sie sind allerdings viel langwieriger und umständlicher als das Verfahren von Staudenmayer. Die veröffentlichten Resultate von Elementaranalysen der Graphitsäuren sind wenig übereinstimmend, es decken sich aber die Angaben über die wahrscheinliche Existenz zweier Reihen von Graphitsäuren, analog der nach Luzi bekannten Einteilung der Graphite, die zwar in letzterer Zeit bestritten wird, in aufblähbare und nicht aufblähbare (Graphite und Graphitite). Der elektrische Graphit wird stets zur nicht aufblähbaren Modifikation gezählt, obwohl er in seinen Eigenschaften, besonders in Bezug auf die „scheinbar“ geringe Dichte mehr mit den echten Graphiten in schon aufgeblähtem Zustande übereinstimmt. Um auch weiter zu entscheiden, in welche Gruppe Hochofengraphit und Graphit aus Gußeisen eigentlich zu stellen sind und ob tatsächlich verschiedene Graphitsäuren existieren, wurden die folgenden Versuche unternommen.

Für eine einwandfreie Darstellung von Graphitsäuren, beziehungsweise für die spätere Elementaranalyse derselben, ist es vor allem notwendig, die Graphite von den mineralischen Beimengungen zu befreien. Nach früheren Versuchen<sup>27)</sup> ist die Reinigung des Graphits mittels schmelzendem Alkali, wie sie früher üblich war, nicht zulässig, weil die Zusammensetzung des Graphits durch dieses Verfahren verändert werden könnte. Die Graphite wurden deshalb nur durch Behandeln mit Salzsäure, Flußsäure usw. gereinigt. Die Operation muß natürlich so oft wiederholt werden, bis die Graphite die gewünschte Reinheit besitzen. In folgender Zahlentafel sind die Aschenbestimmungen der Graphite, welche zur Graphitsäure-darstellung verwendet wurden, vor und nach deren Reinigung zusammengestellt.

	Vor der Reinigung.		Nach der Reinigung.	
	Glühverlust	Asche	Glühverlust	Asche
	i n P r o z e n t e n			
Achesongraphit I, reinstes Produkt direkt aus Si- liciumcarbid . . . .	99·91	0·09	—	—
Achesongraphit II mit noch erkennbarer Form des Anthrazites . . . .	99·85	0·15	99·88	0·12

	Vor der Reinigung.		Nach der Reinigung.	
	Glühverlust	Asche	Glühverlust	Asche
	in P r o z e n t e n			
Achesongraphit III des Handels . . . . .	99·83	0·17	99·89	0·11
Ceylongraphit . . . . .	62·32	37·68	99·81	0·19
Russischer Graphit . . . . .	12·37	87·63	99·91	0·09
Hochofengraphit . . . . .	10·11	89·89	99·92	0·08
Sibirischer Graphit . . . . .	92·00	8·00	99·89	0·11
Italienischer Graphit . . . . .	51·57	48·43	99·89	0·11
Koreanischer Graphit . . . . .	85·28	14·72	99·84	0·16
Gußeisengraphit . . . . .	—	—	99·90	0·10

Schon die Reinigung der Graphite bis auf die erhaltenen Grenzen ist eine mühsame Arbeit, noch viel schwieriger ist die Darstellung der Graphitsäuren selbst, beziehungsweise ihre Reinigung von den Kalisalzen.

Um nun einen richtigen Vergleich zwischen den Oxydationsprodukten herstellen zu können, mußte ein Oxydationsverfahren verwendet werden, welches unter allen Umständen die gleichen Produkte liefert. Daß Schwefelsäure und Kaliumpermanganat eine zu weit gehende Oxydation hervorrufen, war schon von Georges Charpy<sup>27)</sup> festgestellt worden. Der genannte Verfasser fand, daß konzentrierte Schwefelsäure und Kaliumpermanganat den Graphit in Graphitoxyd verwandeln, bei steigender Temperatur aber einen Teil des Kohlenstoffes zu Kohlendioxyd oxydieren. (Noch stärker wirkt nach Charpy Chrom-Schwefelsäure.) Da die Graphitsäuren jedoch schon leichter oxydierbar sind als der Graphit, so liegt es nahe, daß bei Einwirkung sehr heftiger Oxydationsmittel schon ein Teil der Graphitsäuren durch Oxydation abgebaut wird. Da die Kohlensäure, welche bei der Graphitoxymbildung entsteht, nicht gut quantitativ bestimmbar ist, ebenso nicht die Graphitoxyme selbst, so bleibt nur ein indirektes Verfahren übrig, um zu konstatieren, ob und inwieweit eine weitere Oxydation der Graphitoxyme durch Anwendung zu heftiger Oxydationsmittel stattfindet.

Die Ausbeute an Graphitoxyd ist für die Versuche nicht von Belang, es handelt sich vielmehr nur darum, nicht durch vielleicht schon abgebaute Graphitoxyme oder Beimengungen

<sup>27)</sup> Österr. Chem.-Ztg. 1915, 102.

<sup>28)</sup> Comptes rendus l'Acad. des sciences 148, 920—23.

derselben zu den Graphitoxiden Resultate bei der Elementaranalyse zu erhalten, welche dementsprechend differieren und dann bei Vergleich derselben zu Täuschungen Anlaß geben könnten. Es wurden daher Oxydationsprodukte von sibirischem und Ceylongraphit hergestellt, und zwar in je zwei getrennten Partien unter Einhaltung annähernd derselben Versuchsbedingungen, insoweit dies eben bei der Darstellung von Graphitoxiden möglich ist. Entstehen tatsächlich dabei elementar gleich zusammengesetzte Produkte, so kann man mit Sicherheit schließen, daß keine zu weit gehende Oxydation stattgefunden hat. Folgende Zusammenstellung zeigt die Resultate von Elementaranalysen von Graphitsäuren, erhalten durch zwei Parallelversuche nach der Arbeitsweise mit Übermangansäure.

	Kohlen- stoff	Wasser- stoff	Sauer- stoff
	P r o z e n t e		
Graphit vom Ceylon I, Darstellung .	52·68	1·01	46·31
Graphit von Ceylon II, „ .	56·93	2·01	41·46
Sibirischer Graphit I, „ .	52·32	2·32	45·36
Sibirischer Graphit II, „ .	51·98	2·42	45·60

Aus diesen Resultaten ist zu ersehen, daß tatsächlich schon eine zu weit gehende Oxydation mit abbauender Wirkung auf die Graphitsäuren stattgefunden haben muß. Die Oxydation mit Übermangansäure ist also zur Herstellung von Graphitsäuren, wenn genau übereinstimmende Resultate erhalten werden sollen, nicht geeignet.

Nach wiederholten qualitativen Versuchen wurde schließlich folgendes Verfahren eingeschlagen, welches bei verhältnismäßig kurzer Zeitdauer ganz günstige Resultate liefert (siehe die folgenden Tabellen mit den Parallelversuchen).

In einer großen Porzellanschale wird 1 g des feinst gepulverten und gereinigten Graphits mit 100 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure und 50 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure innig verrührt und sodann in kleinen Mengen (von 1 g bis 2 g) Kaliumchlorat hinzugegeben, bis ein dicker Brei entstanden ist. Es ist dabei zweckmäßig, jede Kühlung zu unterlassen, da bei der langsam steigenden Temperatur die Reaktion viel schneller von statten geht. Die Gefahr einer plötzlichen Zersetzung ist dabei allerdings viel größer als bei Kühlung des

Gemisches, kann aber bei einigermaßen vorsichtigem Arbeiten gewiß vermieden werden. Man überläßt das Gemisch nun ein bis zwei Stunden der Ruhe und bringt es dann auf ein Wasserbad, welches ganz langsam erhitzt wird. Das Oxydationsgemisch wird dabei mit einem Glasstabe beständig gerührt, bis es vollständig dünnflüssig geworden ist und keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Ist das Gemisch erkaltet, so wird noch einmal die halbe Menge an Säuren wie anfänglich hinzugesetzt und die ganze Operation wie das erste Mal wiederholt. Bei Anwendung von 1 g Graphit ist die Oxydation dabei beendet, der ganze Prozeß dauert ungefähr zwölf bis vierzehn Stunden. Folgende Zahlentafel zeigt die Resultate bei je zwei Parallelversuchen, die Werte stimmen hier viel besser überein als bei der Oxydation nach Staudenmayer.

Graphitsäure aus:	Kohlen-	Wasser-	Sauer-
	stoff	stoff	stoff
	P r o z e n t e		
Graphit von Ceylon I, Darstellung .	56·36	1·77	41·85
Graphit von Ceylon II, „	56·44	1·82	41·74
Sibirischer Graphit I, „	51·01	2·01	46·90
Sibirischer Graphit II, „	51·22	1·99	46·79

Für die Versuche wurden nun die bereits bei der Reinigung der Graphite angeführten Sorten verwendet. Es zeigte sich, daß zwei verschieden gefärbte Graphitsäuren als glänzende Blättchen zu erhalten waren, wenn bei Abschluß des direkten Tageslichtes gearbeitet wurde. Die Graphitsäuren von den Achesongraphiten, von Ceylon-, russischem und Hochofengraphit waren rein gelb, alle anderen Graphite gaben grüne Graphitsäuren. Die Farben sind sehr lichtempfindlich und verlieren schon an Intensität, wenn die Graphitsäuren durch Dekantieren gereinigt werden. Die Reinigung ist äußerst schwierig, da bei der Entfernung der gelösten Kalisalze die Graphitsäuren sofort und im höchsten Grade kolloidalen Charakter annehmen<sup>29)</sup> und dann auch das dünnste Filter ver-

<sup>29)</sup> In den früheren Arbeiten wurde die kolloidale Form allgemein als Zersetzungsprodukt schleimigen Charakters, aus dem Oxydationsgemisch herrührend, betrachtet. Aus dem Oxydationsgemisch können sich jedoch nur Kalisalze abscheiden, welche leicht löslich sind; als dunkel gefärbte Kolloide können dieselben gewiß nicht auftreten.

stopfen. Die Anwendung eines Neutralsalzes ist nicht möglich, weil ja bei der Entfernung desselben durch Waschen sofort der kolloidale Zustand doch wieder eintreten würde. Dem Aussehen nach wird man den Graphitsäuren in ihrer ursprünglichen Form kristallinischen Charakter zuerkennen. Weinschenk und Staudenmayer erklären die kleinen, glänzenden Graphitsäureblättchen bloß als Pseudomorphosen nach den Graphitblättchen.

Der chemische Beweis, den Staudenmayer für den amorphen Zustand der Graphitsäuren anführt, ist nicht ganz einwandfrei. Er versetzt die Graphitsäuren mit Ammoniak, wobei ein schleimiger Niederschlag entsteht, jedenfalls die entsprechenden Ammonsalze vorstellend, und dieser Niederschlag ist durch Oxydation mit Permanganat nicht mehr in die ursprüngliche, kristallinisch aussehende Modifikation überführbar. Aus Salzen kann man bekanntlich immer durch Ansäuren mit einer stärkeren Säure die Säure derselben in Freiheit setzen. Würde nun tatsächlich mit Ammoniak ein Graphitsäureammonsalz entstanden sein, so könnte man durch Salzsäure die Graphitsäure einfach wieder in Freiheit setzen; ist aber das Ammonsalz nicht entstanden, so ist es keinesfalls sicher, daß durch eine abermalige Oxydation die Graphitsäure in der ursprünglichen Form sich bilden muß. Außerdem sind wohl zahlreiche Fälle in der organischen Chemie bekannt, wo man aus Salzen organischer Säuren durch Ansäuren oder durch Ansäuern bei Gegenwart oxydierender Mittel keineswegs die organische Säure in ihrer ursprünglichen Form zurückhalten kann. Für die Existenz einer kristallinischen Modifikation der Graphitsäuren dagegen spricht der glänzende, blättchenförmige Zustand, welcher zweifelsohne in einen kolloidalen überführbar ist, in welchem Graphitsäuren aus Graphiten erhalten werden, welche selbst nicht die Spur einer Blättchenform mehr zeigen. Der sibirische Graphit, welcher in geschlämmter Form vorlag, war ein ungemein feines Pulver, trotzdem zeigten die Graphitsäuren deutliche Blättchenform, mit Elementen, welche bedeutend größer waren als die des verwendeten Graphits.

Die ausgewaschenen Graphitsäuren wurden nun im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und dann der Elementaranalyse unterzogen. Wie bereits bekannt, sind die

Graphitoxide ziemlich explosiv, sie zersetzen sich unter Feuererscheinung in Kohlendioxyd, Wasser, geringe Mengen Kohlenoxyd und hinterlassen einen ungemein leichten, rußartigen Rückstand. Um eventuelle Verluste durch die plötzliche Zersetzung bei der Elementaranalyse zu verhindern, wurden die Graphitsäuren mit hochgebranntem Ton verdünnt. Die momentane Zersetzung wurde dadurch stark verhindert, das heißt es explodierten immer nur sehr kleine Partikelchen, so daß die Verbrennung einen normalen Verlauf nahm. In der folgenden Zahlentafel sind die Resultate der Analysen zusammengestellt:

Graphitsäure aus:	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
	P r o z e n t e		
Achesongraphit I .	56·27	1·80	41·43
Achesongraphit II .	56·55	1·91	41·54
Achesongraphit III	56·83	1·93	41·24
Ceylongraphit . . . . .	56·36	1·79	41·85
Russischem Graphit .	56·49	1·42	42·09
Hochofengraphit .	56·63	1·87	41·50
Sibirischem Graphit .	51·09	2·01	46·90
Italienischem Graphit	51·11	2·42	46·47
Koreanischem Graphit .	51·22	2·36	46·42
Gußeisengraphit .	51·31	2·18	46·51

Diese wenigen Versuche zeigen bereits deutlich, daß tatsächlich zwei Reihen von Graphitsäuren existieren, welche sich in Farbe und Elementarzusammensetzung genügend unterscheiden. Die Graphitsäuren bis einschließlich zum Hochofengraphit sind gelb, die anderen grün gefärbt. Auch nach dem Trocknen, wobei die Farben sehr an Intensität verlieren, sind die Farbenunterschiede noch sehr charakteristisch. Die alte Einteilung nach Luzi kann hier nicht oder doch nur unter Vorbehalt herangezogen werden, denn die künstlichen Graphite gaben Oxydationsprodukte mit einer Zusammensetzung analog der aus aufblähbaren, natürlichen Sorten, sind aber selbst nicht aufblähbar. Eine Ausnahmestellung nimmt der Gußeisengraphit (als künstlicher Graphit) ein, denn er steht in seinem Verhalten ganz auf Seite der natürlichen, nicht aufblähbaren Arten. Zieht man die sonstigen Eigenschaften des Graphits zum Vergleiche heran, so kann man folgenden Schluß

ziehen: Die edlen, schwer verbrennlichen Graphite von meist blättriger Struktur, von scheinbar geringer Dichte, geben bei der Oxydation gelbe Graphitsäuren mit höherem Kohlenstoffgehalte und niedrigerem Sauerstoffgehalte als Graphite, welche leichter verbrennlich und von erdiger Beschaffenheit sind.

Die Graphitsäuren unterscheiden sich auch noch insofern untereinander, als die Rückstände bei ihrer Zersetzung bei erhöhter Temperatur verschieden sind; von den gelben Graphitsäuren ist derselbe ungemein fein verteilt, flockig und leicht, von den grünen Graphitsäuren bedeutend dichter und schwerer. Bei weiterer Oxydation durch eines der kräftigen Oxydationsmittel werden die Graphitsäuren dunkler und schmutziger und nehmen schließlich einen erdigbraunen Ton an. Auch beim andauernden Erhitzen auf 120 bis 130<sup>o</sup> vollzieht sich diese Umwandlung. In beiden Fällen findet eine weitergehende Oxydation unter abbauender Wirkung statt. Auch die leichte Zersetzlichkeit wird durch andauerndes Erhitzen stark beeinträchtigt.

Weitere Untersuchungen über die Zersetzungsprodukte und über die Graphitsäuren selbst wurden nicht angestellt, weil nicht hinreichende Mengen reiner Graphitsäuren zur Verfügung standen. Die Herstellung von Graphitsäuren in reinem Zustande in größeren Mengen ist auf dem angegebenen Wege ungeheuer mühsam und langwierig; von großem Interesse dürfte noch das Verhalten von Gußeisengraphit gegen heftig wirkende Oxydationsmittel, wie Übermangansäure und Chromschwefelsäure, sein, weil dasselbe in der technischen Analyse bei der Kohlenstoffbestimmung im Eisen praktische Anwendung findet. Mit eingehenden Versuchen über das letztgenannte, zum Teil schon von anderer Seite bearbeitete Thema wurde bereits begonnen und wird darüber seinerzeit ausführlich berichtet werden.

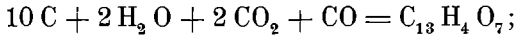
Später veröffentlichte L. Balbiano<sup>30)</sup> ebenfalls eine Studie über die Graphitsäuren. Die Untersuchungen wurden an Graphitsäuren und Graphitoxiden angestellt, welche nach verschiedenen Verfahren aus Ceylon-, Pinerolo- und einem künstlichen Achesongraphit erhalten worden waren. Diese Produkte, welche sich je nach dem benützten Ausgangsmateriale und

---

<sup>30)</sup> Chem. Centralblatt 1916. Band II, S. 562.



Darstellungsverfahren nur der Farbe nach voneinander unterscheiden, aber die gleiche Zusammensetzung besitzen und gemeinsam die Eigenschaft zeigen, beim raschen Erhitzen zu verpuffen, seien nichts anderes (?) als Absorbtiionsprodukte von Graphit, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser, deren Zusammensetzung in den engen Grenzen von  $C_3H_4O_7$  und  $C_{14}H_1O_7$  schwankt. Ihre Bildung und Zersetzung soll sich in folgendem Sinne vollziehen:



Die Produkte besitzen weder Säure- noch Chinoncharakter und wären besser als gelber, grüner und schwarzer Hydrocarboxygraphit zu bezeichnen. Die Zersetzung der Graphitsäuren und Graphitoxysäure in Graphit, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser vollzieht sich unter dem Einflusse von Hitze, Barytwasser, Hydroxylamin, Zinn und Chlor; im letzteren Falle hält der entstehende Graphit Zinn hartnäckig zurück. Die Analysen wurden in der Weise durchgeführt, daß zur Vermeidung der Verpuffung die Produkte zuerst im Vakuum langsam bis auf  $200^{\circ}$  erhitzt, die entweichenden Gase gemessen und darauf die Graphitrückstände verbrannt wurden.<sup>31)</sup>

Gelegentlich einer Arbeit „Zur Frage der Konstitution des Kohlenstoffmoleküls“ untersuchte auch Hans Mayer<sup>32)</sup> den Graphit und dessen Oxydationsprodukte und sagt, wie folgt: Graphit gibt, entgegen den Literaturangaben, Mellithsäure direkt überhaupt nicht oder höchstens spurenweise; dagegen konnte die Oxydierbarkeit der verschiedenen, als Graphitoxysäure oder Graphitsäure bezeichneten Substanzen zu Mellithsäure mit Sicherheit nachgewiesen werden. Oxydation des Diamanten auf nassem Wege (mit stärkster Salpetersäure, Perchlorsäure, Kaliumpermanganat usw.) gelang auf keine Weise. Braunkohle, Steinkohle und Schungit liefern wenig oder gar keine Mellithsäure, letzterer noch am meisten (nach F. Friedl zirka 10%). Wahrscheinlicher als die Vermutung von V. Meyer, daß der Mellith in Braun- und Steinkohlenlagern durch Oxydation des Kohlenstoffes entstanden sei, ist die Annahme, daß sich dieses

<sup>31)</sup> Bull. Soc. Chim. de France 4, 19, 191 bis 203 Juni 2./3. Turin Lab. f. organ. Chem. d. Polytechnik. Dusterbehn.

<sup>32)</sup> Chem. Centralblatt 1914. Band I, Seite 1544.

Mineral gleichzeitig mit der Kohle oder vor ihr gebildet hat, ähnlich wie in den Mooren Fichtelit, Reten usw. aus den Harzen der mineralisierten Hölzer hervorgehen.<sup>33)</sup>

Im Anschlusse können wir nicht umhin, die Anschauungen zum Ausdrucke zu bringen, welche der eine von uns, Donath, schon vor längerer Zeit über die Konstitution der Kohlenstoffarten ausgesprochen hat.<sup>34)</sup> Zunächst muß vorausgeschickt werden, daß der amorphe, elementare Kohlenstoff bisher überhaupt gar nicht bekannt ist und sich wahrscheinlich noch nie in den Händen eines Forschers befunden hat. Dies hat in der letzten Zeit W. A. Roth gelegentlich seiner Studien über einige physikalische Konstanten der Kohlenstoffarten<sup>35)</sup> ziemlich bestimmt gesagt. Donath hat dasselbe, jedoch schon früher, gelegentlich einer Besprechung des Lehrbuches von Abegg usw. in ähnlicher Weise ausgesprochen. Es entspricht dies auch den Erfahrungen, welche A. Indra, Assistent an der Lehrkanzel für chemische Technologie I. an der Deutschen technischen Hochschule in Brünn, gelegentlich der Durchführung einer Reihe von Experimentaluntersuchungen gemacht hat, die unter dem Titel „Beiträge zur Darstellung und Kenntnis des amorphen Kohlenstoffes“ erscheinen sollten. Indra geriet noch vor der Publikation dieser Arbeit in russische Gefangenschaft und ist bisher seit mehr als eineinhalb Jahren vermißt. Sollte sich, was leider zu befürchten ist, ergeben, daß Indra nicht mehr unter den Lebenden weilt, dann wird Ed. Donath als Vorstand des obgenannten Laboratoriums die Resultate Indras, die von ihm schon größtenteils schriftlich niedergelegt wurden, unter Indras Namen veröffentlichen. Die oben erwähnten Anschauungen Ed. Donaths können im folgenden im Anschlusse an die von Luzi veröffentlichten Resultate und Bemerkungen theoretischer Natur zum Ausdrucke gelangen.

1. Das einzelne Atom des elementaren Kohlenstoffes ist in besonders hohem Grade befähigt, mit anderen gleichen Atomen zu Molekülen von mehr oder minder hoher Atomzahl zusammenzutreten, welche sich jedoch nicht nur durch die

---

<sup>33)</sup> Monatshefte f. Chemie 35, 163—170. 28./2. 1914, 4./12. 1913. Prag Chem. Lab. d. Deutschen Univ.

<sup>34)</sup> Siehe Sammlung Chem. und Chem.-Techn. Vorträge. 3. Band Seite 149.

<sup>35)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 1914. Seite 323.

Größe des Molekulargewichtes, sondern auch durch die Art der Verkettung in Form von Ketten oder von Ringen und durch die mehr oder minder größere Innigkeit der Bindung (mit einer, zwei oder drei Valenzen) voneinander unterscheiden.

2. Die verschiedenen allotropen Zustände des Kohlenstoffes stellen daher Carbonmoleküle dar, welche gleichzeitig im Verhältnisse der Polymerie und Isomerie zueinander stehen.

3. Bisher sind bereits mehrere von solchen allotropen Modifikationen bekannt, es existiert aber zweifellos eine größere Anzahl derselben, und so wie es wenigstens nach Luzis Untersuchungen bestimmt eine größere Anzahl von graphitischen und graphititischen Kohlenstoffformen gibt, so dürften sich auch die verschiedenen amorphen Kohlenstoffe, je nachdem sie aus organischer Substanz, aus einem natürlichen oder künstlichen Karbonat, aus gasförmigen Kohlenstoffverbindungen der verschiedensten Art, oder anderweitig bei verschiedenen Temperaturen und Drucken dargestellt wurden, in ihren Eigenschaften infolge ihrer wahrscheinlich verschiedenen Molekularstruktur sich doch in irgend einer Richtung voneinander unterscheiden.

4. In den amorphen Kohlenstoffformen ist die Atomzahl im Moleküle die größte. Die Bindung der einzelnen Carbonatome ist eine weniger innige und wahrscheinlich kettenförmige, infolgedessen ist das Molekül ein wenig stabiles und wird bei höherer Temperatur und hinreichendem Zutritte von Sauerstoff leicht gesprengt, wobei jedes Carbonatom leicht zu Kohlendioxyd verbrennt. Durch energische Oxydationsmittel auf nassem Wege, wie Kaliumchlorat und konzentrierte Salpetersäure, wird es ebenfalls vollständig oxydiert und gelöst.

5. Durch hohe Temperaturen erfolgt eine Dissoziation dieser hochatomigen Moleküle, wodurch Moleküle von geringerer Atomzahl und gleichzeitig innigerer Bindung und wahrscheinlich mehr geschlossener und schließlich ringförmiger Struktur entstehen. Es sind dies die Graphitite und Graphite, welche aus stabileren Molekülen bestehen; dieselben verbrennen infolgedessen schwieriger und werden auch durch Reagentien sowohl auf schmelzflüssigem wie auch auf nassem Wege schwerer angegriffen, wobei, wenn eine Veränderung erfolgt, jedoch stets Verbindungen entstehen, die eine größere Anzahl von Carbonatomen im Moleküle enthalten.

6. Die Bildung dieser graphitischen Formen wird wesentlich begünstigt, wenn der amorphe Kohlenstoff neben sehr hohen Temperaturen der Einwirkung eines chemisch indifferenten schmelzflüssigen Mediums ausgesetzt wird. Je höher die Temperatur und je länger die Einwirkung dieses Mittels, desto mehr graphitischer Kohlenstoff entsteht. Bei sehr hohen, vielleicht bisher noch nicht angewendeten Temperaturen und hohen Drucken sowie entsprechender Beschaffenheit und lange genug andauernder Wirkung des feurigflüssigen Mediums dürfte wahrscheinlich die Diamantform entstehen; dieselbe stellt wahrscheinlich das Molekül von kleinster Atomzahl und innigster Atombindung dar.

## II. Vorkommen und Statistik.

Eine eingehende, treffliche Schilderung der Graphitlagerstätten findet man in Dr. O. Stutzers Werk „Die wichtigsten Lagerstätten der „Nichterze““, Berlin, Verlag von Gebrüder Bornträger, 1911.

Die neueren Anschauungen über die Bildung des Graphits in der Natur sind in übersichtlicher Form von C. Doelter in dem von ihm herausgegebenen groß angelegten Werke „Handbuch der Mineralchemie“, 1. Band, kritisch zusammengestellt. Ebendasselbst findet man auch vorangestellt eine kurze Übersicht über die Eigenschaften, die Untersuchung und die Verwendung des Graphits von W. Heinisch (Brünn) und R. Amberg (Pittsburg, Pa. M. Ts.).

Aus dem geologischen Vorkommen des Graphits können die verschiedensten Schlüsse gezogen werden, da der Graphit nicht nur mit Eruptivgesteinen, sondern auch mit kristallinen Schiefern, Kalksteinen und sogar mit Quarzit auftritt.

Man muß zwischen Graphit unterscheiden, welcher aus anorganischem Materiale entstanden ist, sowie solchem, welcher aus organischer Grundsubstanz herrührt, bei letzterer inbegriffen solchen aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Besser ist die Einteilung aus Kohle und Organolithen stammenden und solchen aus anderen Kohlenstoffverbindungen gebildeten, letztere wären primäre Bildungen, namentlich aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen, während es sich bei ersteren um Umwandlung bereits vorhandener kohlenstoffhaltiger Mineralien handelt.

O. Stutzer<sup>36)</sup> unterscheidet in geologischer Hinsicht, wie folgt: 1. Sedimentäre Lagerstätten, untergeteilt in kristallinische und dichte Graphitlager; 2. eruptive Lagerstätten, abgeteilt in magmatische, gangförmige und Imprägnation.

Vom Standpunkte des natürlichen Vorkommens kann man folgende Einteilung treffen: 1. Abscheidung aus einem schmelzflüssigen Magma; 2. Entstehung durch Pneumatolyse und Kontaktmetamorphose; 3. Bildung aus Kohle oder aus kohlenstoffhaltigen Sedimentmineralien.

1. Bildung aus Schmelzfluß. Als Beispiel gilt die Abscheidung von Graphit aus Meteoreisen, die Abscheidung gelösten Kohlenstoffes aus geschmolzenem Eisen usw., aber auch aus basischen Schmelzen, jedoch gelingt die Abscheidung auch aus Silikatschmelzen, wie Luzi schon seinerzeit gezeigt hat. Hiezu ist jedoch zu bemerken, daß die Hitze allein Kohle nicht immer in Graphit umwandelt, daß aber aus einer Schmelzlösung sich nicht Kohle, sondern Graphit abscheidet. Graphit direkt durch Erhitzen aus Kohle entsteht nur bei sehr hoher Temperatur, die in der Natur nicht verwirklicht ist.<sup>37)</sup>

2. Pneumatolytische Bildung. Aus dem Pegmatitmagma kann sich ebenfalls Graphit abscheiden, als Beispiele gelten die Vorkommen von Ticonderoga und Ceylon, bei letzterem spielt jedoch auch die Bildung aus gasförmigen Exhalationen mit Pegmatit eine Rolle. Er kommt in Gängen, begleitet von Quarzadern, vor. Über die Bildung des Ceyloner Graphits existieren übrigens gegenteilige Ansichten, doch hält E. Weinschenk die pneumatolytische Bildung als sehr wahrscheinlich, welche Ansicht auch O. Stutzer teilt. Am meisten variieren die Ansichten über die Bildung der bayrisch-böhmischen Graphite. E. Weinschenk ist der Ansicht, daß diese Graphite durch Pneumatolyse entstanden sind, während O. Stutzer und H. L. Barvir der Ansicht einer Bildung durch Kontaktmetamorphose, speziell bei den Graphiten von Schwarzbach aus Südböhmen, sind.

Die dichten, anthrazitähnlichen Graphite Steiermarks hatte E. Weinschenk<sup>38)</sup> als durch Kontaktwirkung von Graniten

---

<sup>36)</sup> Z. prakt. Geolog. 18, 131 (1892).

<sup>37)</sup> Vgl. die Abhandlung von R. Amberg, Doelter „Mineralchemie“ S. 76.

<sup>38)</sup> Z. prakt. Geolog. 5, 286 (1897); 8, 36, 174 (1900).

umgewandelte Kohle erklärt und Ed. Donath<sup>39)</sup> macht aufmerksam, daß die steirischen Graphite mitunter auch kleine Mengen Anthrazit enthalten; daß diese Graphite also aus Organolithen entstanden sind, ist unzweifelhaft, die Umwandlung ist sehr wahrscheinlich durch Dynamometamorphose entstanden. Die bayrischen und böhmischen Vorkommen werden von anderen auch als durch Dynamometamorphose entstanden hingestellt, jedoch ist deren Chemismus wenig aufgeklärt, sogar über den Ausdruck herrschen Meinungsverschiedenheiten.

Die Graphitbildung durch Pneumatolyse ist jedenfalls möglich, da durch Zersetzung von Kohlenstoffverbindungen in Gasform leicht Graphit gebildet werden kann, somit ist die Anschauung Weinschenks sehr wahrscheinlich; viel schwieriger sind die näheren Details, welche dabei mitgewirkt haben, zu erklären, besonders die Feststellung, welche Kohlenstoffverbindungen es waren, aus denen Graphit sich absetzte, ist schwierig.

Abgesehen von den Ansichten in bezug auf das geologische Auftreten und die daraus zu schließende Bildung aus Schmelzfluß oder durch Pneumatolyse und durch Dynamometamorphose ist namentlich der chemische Umwandlungsprozeß besonders wichtig. Bei ganz niederer Temperatur ist offenbar der amorphe Kohlenstoff die stabile Form und wir finden auch Kohle in jenen Gesteinen. Aber Kohle kann, wenn sie vor Verbrennung geschützt wird, auch bei hohen Temperaturen existenzfähig sein, sie bildet sich aber, da sie eine ganz andere Entstehungsweise hat, nur bei niederen Temperaturen. Fraglich ist, ob durch Druckerhöhung allein Kohle in Graphit umgewandelt werden kann.

F. Kretschmer<sup>40)</sup> vertritt gegenüber Weinschenk eine entgegengesetzte Anschauung, nämlich daß aller Graphit durch Druck aus Kohlen oder kohlenstoffhaltigen Organolithen gebildet ist. Die künstliche Graphitdarstellung weist darauf hin, daß derselbe sehr wahrscheinlich zum größten Teil aus Gasexhalationen entstanden ist. Graphit kann sich aus den verschiedenartigsten Kohlenstoffverbindungen gebildet haben und

---

<sup>39)</sup> Ed. Donath, *Der Graphit* (Wien 1904). Siehe später Donath und Langs diesbezügliche Bemerkungen über die steirischen Graphite.

<sup>40)</sup> Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1902, 455, 473.

bei sehr verschiedenen Temperaturen; bei allen Bildungen von Graphit in der Natur dürften verschiedenste wahrscheinlich sein und bei allen dürften größere oder kleinere Temperaturerhöhungen mitgespielt haben.

Endlich könnten noch Schlüsse aus den verschiedensten Synthesen gezogen werden. Der Graphit entsteht bei sehr hoher Temperatur aus Kohle, ferner durch Zersetzung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, wie zum Beispiel durch Einwirkung von Azetylen auf Kohlenmonoxyd oder auch auf Kohlendioxyd. Auch durch elektrische Entladungen auf gasförmige Kohlenwasserstoffe, dann durch Zersetzung von Carbiden bei hoher Temperatur bildet sich ebenfalls Graphit. H. Ditz<sup>41)</sup> weist auf die Möglichkeit hin, daß Kohlenoxyde und Carbide das Material zur Graphitbildung abgegeben haben.

Über eine neue Graphitbildung berichtet W. Heinisch<sup>42)</sup> (Monat. Chem. 32, 225) auf Grund von Beobachtungen, die er an der sogenannten „Ackerkreide“ von Neubistritz in Südböhmen angestellt hat. Es finden sich dort hie und da auf den Äckern graue, mit einer graphitähnlichen Masse in Bezug auf Strich große Ähnlichkeit aufweisende Stücke, die unverkennbar aus Ziegelbrocken und Tonscherben entstanden sind, die der Sachlage nach aus der Zeit der Hussitenkriege stammen, also nur einige Jahrhunderte alt sind. Es konnte festgestellt werden, daß sie etwa ein Viertel ihres Gewichtes an Graphit enthielten. Da es ausgeschlossen erscheint, daß der Graphit in der ursprünglichen Masse schon enthalten war, muß er sich im Laufe des angegebenen Zeitraumes entwickelt haben, und zwar durch Oxydation der vom Ton absorbierten organischen Substanzen. Als Rückstand der Einwirkung von Sauerstoff und Wasser ist reiner Kohlenstoff übriggeblieben, der durch katalytische Einflüsse als Graphit zur Abscheidung kam. Die Entstehung mancher Graphitvorkommen, bei denen die Annahme einer pyrogenetischen Bildung durch die geologischen Verhältnisse ausgeschlossen ist, dürfte auf gleiche Ursachen zurückzuführen sein. Bei der Entstehung des natürlichen Graphits müssen durchaus nicht immer höhere Druckkräfte und Temperaturen von außen einwirken, sondern der-

---

<sup>41)</sup> Chem. Ztg. 1905, 167.

<sup>42)</sup> Jahresbericht Chem. Technologie 1911, I. Band.

selbe Effekt kann erzielt werden durch die in langer Zeitfolge sich summierenden Wirkungen chemisch-physikalischer Molekularkräfte, sobald die in feinporösem Materiale oder Gesteine entweder durch Bakterien oder durch aktivierten Sauerstoff aus pflanzlichen Stoffen schließlich entstandenen überaus kohlenstoffreichen Verbindungen die geeigneten Katalysatoren vorfinden, welche beim Zerfalle der Moleküle den Kohlenstoff in statu nascendi in feinsten, auch für kolloidale Lösung gerade richtiger, geeigneter Verteilung als Graphit hervorbringen helfen.

O. Stutzer<sup>43)</sup> beschreibt die Graphitlagerstätten und reiht sie nach ihren Produktionsmengen. Die erste Stelle unter den Graphit produzierenden Ländern nimmt Ceylon ein, dessen Produktion im Jahre 1906 36.578 *t* betrug. Der Menge, aber nicht dem Werte nach wird Ceylon von Österreich übertroffen, welches 1906 bereits 38.117 *t*, im Jahre 1907 aber 40.425 *t* Graphit förderte. An dritter Stelle folgt Italien mit 9260 *t* im Jahre 1907. Dann kommen Deutschland mit 4844 *t* im Jahre 1908, Indien mit 2472 *t* im Jahre 1907, die Vereinigten Staaten mit 1557 *t* im Jahre 1908, Mexiko mit 1076 *t* im Jahre 1908 und schließlich Japan, Schweden und Kanada mit weniger als 1000 *t*.

Bereits vor längerer Zeit wurde in Roggersing bei Hengersberg in Niederbayern zufällig das Vorkommen graphithaltiger Gesteinschichten mit mehr als 25% Kohlenstoffgehalt festgestellt, ohne daß der Sache zunächst weitere Beachtung geschenkt worden wäre. Neuerdings hat nun ein Herr Ludwig Honold aus Augsburg von den Ortsbewohnern das Grubenfeld, das eine Größe von etwa einem Quadratkilometer hat, erworben. Sobald Lage, Mächtigkeit und Beschaffenheit der Graphitadern genauer festgestellt sein werden, soll eine Gewerkschaft oder Aktiengesellschaft gegründet werden, um den Graphit abzubauen. Erleichtert wird diese Absicht dadurch, daß im nächsten Jahre mit dem Bau einer Lokalbahn nach Hengersberg begonnen wird.<sup>44)</sup>

Die Aufmerksamkeit der Fachwelt auf niederösterreichische Graphitvorkommen wurde durch einen Vortrag erregt, den Herr

---

<sup>43)</sup> Stahl und Eisen 1910. Band I, Seite 528 nach Ztschr. f. prakt. Geologie 1910/17.

<sup>44)</sup> Stahl und Eisen 1910. Band I, Seite 310.



Prof. Dr. F. Becke und Herr Oberbergkommissär Brunbauer in der Wiener mineralogischen Gesellschaft gehalten haben. Er betrifft die bekannten Graphitbaue im Süden des Dunkelsteiner Waldes und bei Marbach an der Donau, wo neue Schürfungen erfolgten. Die Wiederaufnahme der alten Baue und die Eröffnung neuer wurde durch den Bedarf an schuppigem, sogenannten Flinzgraphit verursacht und durch die Entwicklung neuer oder vollkommener Aufbereitungsmethoden begünstigt.<sup>44a)</sup> Prof. Becke stützte sich vornehmlich auf die älteren Berichte von Hinterlechner, F. E. Suess, Dr. H. Tertsch, sowie auf eigene Beobachtungen. Der Vortragende suchte namentlich den Unterschied zwischen dem schuppigen Graphit und dem dichten Graphit (bei den Graphitinteressenten Flinzgraphit und amorpher Graphit) zu demonstrieren, der von derselben Art ist wie der Unterschied zwischen schuppigem Glimmer (Muskowit) und dichtem Glimmer (Serizit). Daher findet man „Flinzgraphit“ überall, wo Graphit als Gemengteil in echten Gneisen auftritt, während kompakte Lager und namentlich die in metamorphen Phylliten auftretenden alpinen Graphite „amorphen Graphit“ liefern.

Dünnschliffe niederösterreichischer Graphitgneise zeigen eine Verteilung und Struktur der Graphitschuppen ganz ähnlich den Biotitschuppen in unseren Schiefergneisen, ihre Bildung dürfte also geradeso durch Metamorphose zu verstehen sein, wie die Entstehung aller übrigen Gemengteile des nun kristallin gewordenen, ursprünglich wohl tonigen oder tonschieferähnlichen Sedimentes. Nichts ist zu sehen, was für spätere „postvulkanische“ Entstehung spricht. Auch im geologischen Auftreten der graphitführenden Gneise, die oft (nicht immer) Marmorzüge begleiten, die selbst sparsam Graphit enthalten, liegt nichts, was auf die Entstehung durch vulkanische Prozesse hindeuten würde.

Die Aufbereitung des Graphits findet in Oberwaltersdorf nach folgendem Verfahren statt:

Der Rohgraphit wird im Steinbrecher roh vorzerkleinert, hierauf im Kollergange naß vermahlen. Die Trübe fließt über Schüttelherde. Hier wird der Sand (Quarz, Feldspat) von den Graphitflocken und Erden (Kaolin und Ton) getrennt. Letztere

---

<sup>44a)</sup> Über letztere berichtete Herr Oberbergkommissär Brumbauer.

fließen in Siebtrommeln (mit feiner Seidengaze bespannt), in welchen die Flocken von den fein zerteilten Erden durch Absieben getrennt werden. Die Flocken werden hierauf getrocknet, dann gewalzt (um etwa noch anhaftende Sandkörner loszulösen) und schließlich durch Siebe in verschiedene Korngrößen zerlegt und im Luftstrome ausgeblasen. Hier wird der letzte Sand ausgeschieden. Hier ergeben sich auch, einerseits nach der Flockengröße, andererseits nach dem Luftwiderstande beim Ausblasen, die verschiedenen Qualitäten.

Die durch die Maschen der Siebtrommel gehenden Erden (nebst dem ganzen Betriebswasser der Aufbereitung) enthalten noch ganz kleine Flocken (unter  $\frac{7}{100}$  mm) und den etwa im Rohmaterial vorhandenen amorphen Graphit. Diese werden durch eine Schlemmanlage geleitet und das Wasser schließlich filtriert dem Flusse zurückgeleitet. Das von uns derzeit verarbeitete Rohmaterial enthält jedoch praktisch gar keinen amorphen Graphit. Auch steht es nicht dafür, die feinen Flocken noch zu gewinnen. Das gewonnene Schlemmprodukt enthält noch zirka 4% (Flocke und Amorphe) und wird als minderwertiger Gießereigraphit verkauft und als Abfallprodukt behandelt.<sup>44b)</sup>

Die Ein- und Ausfuhr von Graphit in Österreich war nach einer Zusammenstellung des Ministeriums für öffentliche Arbeiten im Mai 1913:

Einfuhr:<sup>45)</sup>

Brutto 9111 q im Werte von 473.772 K.

	Meterzentner
Deutsches Reich . . . . .	7074
Großbritannien . . . . .	26
Britisch-Indien . . . . .	975
Sonstige europäische Besitzungen in Afrika . . . . .	266
Vereinigte Staaten von Nordamerika	387

Ausfuhr:

Brutto 136.896 q im Werte von 1,574.304 K.

<sup>44b)</sup> Nach freundlicher brieflicher Mitteilung Prof. Dr. Becke's, für welche ich hiemit meinen wärmsten Dank abstatte.

<sup>45)</sup> Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. Nr. 61, Jahrg. 1913, Seite 361.

	Meterzentner
Belgien . . . . .	2.149
Bulgarien . . . . .	185
Deutsches Reich . . . . .	116.449
Frankreich . . . . .	615
Hamburg . . . . .	6.674
Italien . . . . .	403
Rumänien . . . . .	516
Europäisches Rußland . . . . .	4.377
Schweiz . . . . .	3.468
Vereinigte Staaten von Nordamerika . . . . .	1.900

In Österreich ist im Februar 1917 nach den Wiener Tagesblättern<sup>46)</sup> der Betrieb sämtlicher Graphitbergbaue zum Zwecke einer Erhöhung der Produktion der Bergwerksinspektion der Graphitwerke in Schwarzbach (fürstlich Schwarzenbergsche Graphitwerke)<sup>47)</sup> unterstellt worden. Der Verkauf erfolgt von nun an durch die Graphitabteilung der Österreichischen Kreditanstalt und es darf kein Quantum Graphit ohne Bewilligung dieser Stelle in Versand gebracht werden.<sup>48)</sup> Die Graphitproduktion Österreichs betrug im letzten Friedensjahre 1913 rund 500.000 *g* und entfällt größtenteils auf Böhmen, Steiermark und Mähren. Der Menge nach steht die österreichische Produktion unter allen Ländern an erster Stelle, da Ceylon jetzt nur ungefähr die Hälfte der österreichischen Erzeugung liefert. Der Ceyloner Graphit ist indes viel höherwertiger. Die Produktion Böhmens ging früher in raffiniertem Zustande größtenteils nach Deutschland, Belgien, England und Rußland; von der mährischen Graphiterzeugung wurden etwa 70% ins Ausland abgesetzt. Die steirische Produktion wurde ungefähr zur Hälfte im Inlande verkauft, der Rest ging nach Deutschland, Belgien, Ungarn, Frankreich und der Schweiz.

<sup>46)</sup> „Neue Freie Presse“ 2./2. 1917.

<sup>47)</sup> Über die Fürst Schwarzenbergschen Graphitwerke bei Schwarzbach in Südböhmen hat anlässlich des 100jährigen Bestandes, 1812 bis 28. Sept. 1912, der um die Entwicklung derselben in neuerer Zeit hochverdiente Bergdirektor Nikolaus Herrmann eine Broschüre veröffentlicht, die den Interessenten bestens empfohlen sei.

<sup>48)</sup> Nach einem neueren Bericht, wird der Verkauf nicht ausschließlich an die Graphitabteilung der österreichischen Creditanstalt gebunden sein, es wird vielmehr der legitime Handel auch weiterhin unter Wahrung des Kontrollrechtes des Kriegsministeriums aufrecht erhalten bleiben.

Über Graphitgruben im Gebiete des Deutschen Reiches im Jahre 1913 wird wie folgt berichtet:<sup>49)</sup> Im Berichtsjahre wurden in 20 Betrieben (Bayern) 313 berufsgenossenschaftlich versicherte Personen beschäftigt, die im Laufe des Jahres 204.000 Mark Löhne und Gehälter erhielten; 33 Schächte standen in Förderung und die Jahresförderung von Rohgraphit betrug 12.057 *t* im Werte von 266.000 Mark.

Über die Santa Maria Graphitminen in Mexiko wird in der „Tonindustrie-Zeitung“ (1913, Bd. I, S. 159) folgende Mitteilung gemacht. Da dieses Vorkommen wenig bekannt ist, sei es eingehender besprochen. Im Staate Sonora, etwa 70 *km* südlich von La Colorado, dem westlichen Endpunkte einer Schmalspurbahn, die in Torres an der Sonora-Linie der Süd-Pacifcibahn beginnt, liegen in einer dünnen Gegend des westlichen Mexiko die im Jahre 1867 entdeckten Santa Maria-Gruben, die erträglichsten Graphitlager Amerikas, die der United States Graphit Company mit dem Hauptsitze in Saginaw (Mich.) gehören. Der Graphit kommt dort, wie W. D. Hornaday berichtet, nur amorph vor. Er wird zur Herstellung feuerfester Graphittiegel, der Bleistiftminen, als Schmiermittel und noch zu den verschiedensten anderen Zwecken verwendet. Die Förderung im großen wurde 1895 aufgenommen. Der Boden des Landes besteht im allgemeinen aus verwittertem Granit und den Überresten alter Lawaströme, die über abgerundete Hügelkuppen 6 bis 30 *m* hervorragen. In der Nähe der Graphitgruben ändert sich die Gesteinsart in Sedimentgestein. Um die Mine herum steht Sandstein an und etwas weiter südwestlich schwerer Kalkstein. Die Oberfläche des Bodens ist mit hartem, glasigem Quarzgeröll bedeckt. Augenblicklich wird in zwei Schächten gearbeitet, die als Westschacht und Nordschacht bezeichnet werden. Es kommen ungefähr sieben Graphitlager vor. Im Westschachte liegt nur eines, während im Nordschachte sechs Lager aufgeschlossen wurden. Um die beiden Schächte herum ist alles mit einer feinkörnigen, glasigen Schichte bedeckt, welche in der hellen Sonne einen metallischen Glanz hat.

Das Graphitlager ist an der jetzigen Abbaustelle 3 bis 4 *m* mächtig. Es ist außerordentlich unregelmäßig; scharfe Kurven stoßen dicht aneinander. Wahrscheinlich sind im

<sup>49)</sup> Die chem. Industrie 1915. Seite 27.

Streichenden der Ader mehr Windungen als nach der Tiefe zu, obgleich solche nach beiden Richtungen vorkommen. Wie man erwartet hatte, war die Ader infolge dieser Windungen hie und da ganz abgeschnitten oder bis zu einem schmalen Streifen verringert, an anderer Stelle wieder bedeutend stärker. Eine linsenförmige, abgebaute Graphitmasse erreichte eine Mächtigkeit von 7 m bei einer Breite von 22 m und einer Länge von 45 m. Das Muttergestein ist an den meisten Stellen ein Sandstein, der stellenweise so feinkörnig ist, daß er schiefer-tonartig ist, und an anderen Stellen verhältnismäßig grob. Stellenweise besteht es aus einem weißen Granit, von welchem Gesteinsadern von einer Dicke von  $\frac{1}{3}$  cm aufwärts den Graphit durchziehen. An anderen Stellen kommen kleine, linsenförmige Granitmassen, die etliche Zentimeter lang und  $2\frac{1}{2}$  bis 5 cm dick sind, die von den Adern herausgedrängt wurden, in dem Graphit vor. Die Wände sind gewöhnlich glatt und poliert, der Graphit auf ihnen sieht wie ein feines, glänzendes, schwarzes Email aus. Stellenweise werden linsenförmige Sandsteinmassen, welche den Sandsteinlinsen, die so oft in Kohlenlagern gefunden werden, sehr ähnlich sind, in dem Graphit ausgegraben. Diese Massen erreichen eine Länge von 1 bis 2,5 m bei einer Dicke von 15 bis 20 cm und können leicht aus dem abgebauten Graphit mit Hacken herausgeschlagen werden. Der Graphit hat den gewöhnlichen, schwach metallischen, grau-schwarzen Glanz, welcher für ihn so charakteristisch ist, daß er nur als „graphitisch“ bezeichnet werden kann. Viel Graphit kommt in kleinen Linsen vor, welche durch Rutschen innerhalb des Lagers entstanden sind, als Folge von Störungen des Gesteins durch das Eindringen von Granit. Die Linsen sind zwei und mehr Zentimeter lang können leicht in kleinere Stücke gebrochen werden. Einige der Bruchstücke zeigen ein deutliches, paralleles Gefüge, welches dem der Kohle sehr ähnlich ist, doch mit sehr dicht zusammenliegenden Schichtenlinien. Der Graphit ist so weich und brüchig, daß ein großes Stück mühelos in der Hand zerdrückt werden kann. Er ist bei der Berührung samtweich und glatt. In Anbetracht der Brüchigkeit des Minerals sind fast keine Sprengstoffe nötig. Das meiste Gestein kann mit Hacke und Schaufel abgebaut werden. Die Analyse des durchschnittlichen Graphits ist folgende:

Kohlenstoff (C), ganz graphitisch .	85·75%
Kieselsäure (Si O <sub>2</sub> ) . . . . .	7·60%
Eisenoxyd (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	0·65%
Tonerde (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	5·00%
	<hr/>
	100·00%

Ausgesuchte Proben sollen sogar 95% graphitischen Kohlenstoff aufweisen. Andererseits wird natürlich auch Graphit gewonnen, der unter dem Durchschnitte bleibt.

Über den Ursprung des Graphits wird mitgeteilt, daß sich dieser wahrscheinlich aus Kohle gebildet hat. Die Ursache des Überganges von Kohle in Graphit wird in dem Eindringen des Granits in die Sandstein- und Kohlenlager erblickt. Der Graphit wird mit Gasolinmaschinen an die Oberfläche befördert und dann kurze Zeit in der Sonne zum Trocknen ausbreitet. Wenn der Trockenprozeß beendet ist, wird der Graphit im Freien zu Haufen aufgeschüttet und in Wagen nach La Colorada befördert.<sup>50)</sup>

Die Graphitförderung in Korea<sup>51)</sup> findet vor allem in Japan Absatz. Die koreanischen Lager liefern ein vorzügliches Material, dessen Verwertung aber durch Transportschwierigkeiten und die eigentümliche kommerzielle Lage des Graphitmarktes, der von Londoner, New Yorker und Hamburger Kaufleuten beherrscht wird, etwas behindert wird.<sup>52)</sup>

Was den Graphit von Ceylon anbelangt, veröffentlicht das kaiserlich deutsche Konsulat in seinen Handelsberichten<sup>53)</sup> folgendes: Im Jahre 1911 gaben in Colombo die Preise für Graphit im Berichtsjahre weiter nach und machten in vielen Fällen den Betrieb der Gruben unrentabel. Der Betrieb selbst soll immer schwieriger und komplizierter werden, weshalb Preise, die vor zwölf bis fünfzehn Jahren noch Überschüsse für die Besitzer abgeworfen haben, heute verlustbringend sein dürften. Die Eingebornen müssen daher immer mehr und mehr zur Verwendung von Maschinen und von modernen Einrichtungen übergehen, was sie aber noch nicht

---

<sup>50)</sup> Mining and Engineering World 1912. Band 37, Nr. 23, Seite 1041.

<sup>51)</sup> Wie uns von gut unterrichteter Seite mitgeteilt wurde, haben die Koreanischen und italienischen Graphite auf dem Weltmarkt große Bedeutung erlangt.

<sup>52)</sup> Die chem. Industrie 1912. Seite 817.

<sup>53)</sup> Jahresbericht Chem. Technologie 1912. Band I, Seite 14.

in wünschenswertem Maßstabe tun, da die anhaltend schlechte Marktlage dies den weniger geldkräftigen unter ihnen unmöglich macht oder ihnen wenigstens den Mut nimmt, gerade jetzt größere Summen auszulegen.

Die Ausfuhr von Graphit aus Ceylon betrug: 1902 25.173 *t*, 1903 24.324 *t*, 1904 26.200 *t*, 1905 31.900 *t*, 1906 35.745 *t*, 1907 32.540 *t*, 1908 26.680 *t*, 1909 31.900 *t*, 1910 32.000 *t*, 1911 27.357 *t*. Der Ausfall im Berichtsjahre gegenüber dem Vorjahre ist auf die wesentlich geringere Kauflust der Vereinigten Staaten von Nordamerika zurückzuführen. Von der Ausfuhr des Jahres 1911 entfallen auf Großbritannien 5253 *t*, auf Belgien 2820 *t*, auf Frankreich 239 *t*, auf die Vereinigten Staaten von Nordamerika 10.939 *t* und auf einige andere Staaten noch geringfügigere Mengen von zusammen 90 *t*.<sup>54)</sup>

Über den Graphit von Madagaskar<sup>55)</sup> wird berichtet: Die Lagerstätten von Graphit erstrecken sich fast durch die ganze Länge der Insel, von etwas südlich vom d'Ambreberg im Norden bis nach Ambalavao. Das Mineral besteht in Flockengraphit und kommt in Bezug auf Qualität dem Ceylengraphit nahe. Gegenwärtig werden, wie der amerikanische Konsul in Tamatave, Jas. G. Carter, mitteilt, nur die Lagerstätten im mittleren Teile der Insel sowie an der Ostküste abgebaut, insbesondere in der Umgebung von Tananarivo, Mamjakandrina, Vatomandry, Andevorante, Maevatanana, Betafo, Antsirabe, Ambositra, Fianarantsoa, Fort Carnot und Ambalavao, das heißt auf einer Strecke von ungefähr 250 englischen Meilen.

Die Ausfuhr, die im Jahre 1909 erst 200 *t* im Werte von 60.144 Mark betragen hat, ist von 554 *t* im Werte von 234.000 Mark im Jahre 1910 auf 1281 *t* im Werte von 361.968 Mark im Jahre 1911 gestiegen. In der ersten Hälfte des Jahres 1912 sind bereits 1121 *t* im Werte von 253.033 Mark ausgeführt worden, davon 495 *t* im ersten und 626 *t* im zweiten Vierteljahre. Die Ausfuhr nimmt also beständig zu. Die Produktion hat im Jahre 1911 rund 1500 *t* betragen. Nach der Schätzung des Chefs des Minendepartements hat sie sich im vergangenen Jahre verdoppelt, wird sich 1913 verdreifachen und 1915 auf

---

<sup>54)</sup> Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. 60, 686.

<sup>55)</sup> Die chem. Industrie 1913. Seite 247.

8000 bis 10.000 *t* stellen. Dieser Schätzung ist jedoch die Zahl der am 31. Dezember 1911 gemuteten Lagerstätten, die insgesamt 200 betrug, zu Grunde gelegt, während sie sich bis zum 1. Juli 1912 bereits fast verdoppelt hat.

Die Gewinnung des Graphits bereitet keine Schwierigkeiten; er läßt sich bequem mit der Hand aus den Gesteins-Trümmern auswaschen, wobei man, wenn die Arbeit sorgfältig ausgeführt wird, ein Konzentrat von 80 oder 85% erzielt. Der bisher produzierte Graphit hat allerdings nur durchschnittlich 70 bis 80% enthalten, da das Waschen zumeist von Eingebornen in Pfannen oder Rinnen besorgt wird. Mit Hilfe von geeigneten Apparaten läßt sich das Mineral auf 95 bis 98% konzentrieren. Bisher verwenden von den bedeutenden Produzenten nur die folgenden derartige Apparate: Maison Suberbie and Syndikat Lyonnais in Tananarivo sowie Arton und Allemand in Mamjakandriana, die ihren Geschäftssitz in Antwerpen haben.

Das Ausfuhrgeschäft liegt zumeist in den Händen von europäischen Gesellschaften, die auf der Insel eigene Agenten haben.

Die Käufe werden teils für greifbare Ware gegen bar, teils für Lieferung einer bestimmten Jahresmenge zu einem festen Preise abgeschlossen. Die großen Käufer leisten den Produzenten dabei vielfach Vorschüsse zur Bestreitung der Unkosten. Gewöhnlich verpflichten die Lieferungskontrakte den Produzenten, an keine dritte Person zu verkaufen. Mit einer oder zwei Ausnahmen exportieren indessen die bedeutendsten Produzenten den von ihnen gewonnenen Graphit selbst.

Die Preise des Graphits stellten sich je nach seiner Feinheit und der Größe der Flocken auf 200 bis 700 Francs; 1 *t* fob. Graphit von durchschnittlich 80% wurde zu 350 bis 400 Francs, Graphit von durchschnittlich 88 bis 90% zu 675 Francs verkauft.

Diese Mitteilungen werden durch spätere Angaben fast vollständig bestätigt.<sup>56)</sup>

Während auf Madagaskar die Goldgewinnung, die 1909 noch 3700 *kg* betrug, ständig im Rückgange befindlich ist (1912

---

<sup>56)</sup> Die chem. Industrie 1914. Seite 164.



betrug sie nur noch 1597 *kg*), nimmt die Graphitförderung sehr zu. Die Weltproduktion in der Höhe von 80.000 *t* wurde bisher hauptsächlich durch Ceylon und Böhmen gedeckt. Diesen Ländern dürfte sich in Zukunft Madagaskar mit einer größeren Graphitproduktion anreihen. 1909 wurden die ersten Lager auf der Insel entdeckt und 1910 wurden bereits 553 *t* exportiert. 1911 hatte die Ausfuhr von 1231 *t* bereits einen Wert von fast einer halben Million Francs, für 1912 schätzt man die Ausfuhr auf rund 3000 *t* und hoffte in den nächsten Jahren bis 20.000 *t* liefern zu können, da die Lager außerordentlich groß, leicht zu erschließen und reich an Kohlenstoff sind (80% und nach gutem Auswaschen bis 85%). Bei dem großen Graphitverbrauche der deutschen Industrie erscheinen diese neuen Vorkommnisse eines anscheinend sehr brauchbaren Materials besonders wichtig.

Einer Veröffentlichung des U. S. Geological Survey ist folgende Übersicht über die Gewinnung von Naturgraphit auf der Erde entnommen:<sup>57)</sup>

---

<sup>57)</sup> „Glückauf“ 1913. II. Bd. Seite 1196.

Gewinnungsland	1907 gewonnene Menge sh. t.	Wert \$	1908		1909		1910		
			Menge sh. t.	Wert \$	Menge sh. t.	Wert \$	Menge sh. t.	Wert \$	
Österreich . . . . .	53.013	387.930	48.970	349.118	44.875	320.289	36.520	281.220	
Ceylon . . . . .	36.406	2,889.506	28.916	2,593.160	36.056	3,237.751	35.310	2,577.600	
Italien . . . . .	12.125	61.374	14 235	11.758	12.768	71.148	13.790	74 808	
Deutschland . . . . .	4.409	47.671	5.340	60.264	7.467	64.724	8.174	76.404	
Indien . . . . .	2.725	35.949	3.218	69.814	3.508	60.972	4.761	99.661	
Vereinigte Staaten . . . . .	29.277	296.970	2.587	208.090	8.243	345.509	4.202	335.443	
Mexiko . . . . .	3.530	54.339	1.742	28.426	1.878	25 301	2.571	36.207	
Schweden . . . . .	36	946	73	2.046	29	779	1 526	1.844	
Kanada . . . . .	579	16.000	251	5.565	863	45.999	1.392	74.083	
Norwegen . . . . .	1.543	14.974	1.192	13.005	—	—	882	8.575	
Frankreich . . . . .	138	1.206	—	—	—	—	606	5.353	
Madagaskar . . . . .	—	—	90	6.395	220	—	601	21.218	
Japan . . . . .	115	5.222	195	8.592	136	5.290	162	5.202	
Süd-Afrika . . . . .	—	—	3	—	3	—	40	6.755	
Queensland . . . . .	34	965	22	292	—	—	—	—	
Rußland . . . . .	—	—	94	1.285	—	—	—	—	
Korea . . . . .	—	—	—	48.154	—	75.012	—	56.719	
			zusammen	106.928	3,465.964	116.046	4,252.774	110.537	3,661.094

### III. Aufbereitung und Reinigung.

Ein Verfahren zur Aufbereitung von Graphit von G. Rupprecht<sup>58)</sup> (D. R. P. Nr. 259.424) ist dadurch gekennzeichnet, daß das Rohgut in an sich bekannter Weise auf Herden gewaschen und dann der dadurch vom Schwefelkies und den schweren, fettbaren Gangarten befreite Graphit in ebenfalls an sich bekannter Weise durch ein Ölschmierverfahren von den nicht fettbaren Bestandteilen der Gangart getrennt wird. — Das Gut wird mit einer Ölemulsion innig vermischt und dann unmittelbar auf eine Aufbereitungsvorrichtung, zum Beispiel einen Schüttelherd, gebracht, wo es der Einwirkung von fließendem Wasser ausgesetzt wird. Von dem Wasser werden die eingefetteten Graphitteilchen mitgenommen, während die bis dahin noch vorhandene Gangart, zum Beispiel Glimmer, im Wasser untersinkt und durch die Bewegung der Aufbereitungsvorrichtung in einer den Wasserstrom kreuzenden Richtung abgeführt wird. Die Art der Aufbereitungsvorrichtung und ihre Bauart ist beliebig. Wesentlich ist lediglich, daß sich die getrennte Gewinnung und Abführung von Gut und Gangart erreichen läßt. Besonders zweckmäßig ist die Verwendung von Schüttelherden.

Ein Verfahren zur Aufbereitung von Rohgraphit (D. R. P. Nr. 154.516) ist bereits in dem Buche von Ingenieur A. Haenig, S. 93, beschrieben. Ebenso ein weiteres Verfahren (D. R. P. Nr. 161.722) in demselben Buche, S. 97, so daß wir die beiden Verfahren hier wohl nicht näher zu erörtern brauchen.

Albert Teichmann<sup>59)</sup>, Zeitz, Provinz Sachsen, hat ein Verfahren zur Wiedergewinnung des Graphits aus den Scherben unbrauchbar gewordener Graphittiegel (Patent Klasse 12, Nr. 263.653 vom 25. Juni 1912 (5. September 1913), patentlich geschützt. Die etwa auf Faustgröße zerschlagenen Graphittiegel werden, je nach der Art der Scherben, vier bis zwölf Stunden der Wirkung von Schwefel-, Salz-, Salpetersäure oder einer diesen in Wirkung gleichkommenden Säure ausgesetzt, wodurch der Verband zwischen dem Graphit und den anderen Bestandteilen des Tiegels gelöst wird.

---

<sup>58)</sup> Jahresbericht Chem. Technologie 1913. Band I, Seite 20.

<sup>59)</sup> Chem. Centralblatt 1913. Band II, Seite 1091.

Alsdann wird das Produkt in passenden Öfen, Retorten o. dgl. bis zur Rotglut zum Ausglühen gebracht, wobei die Säure verdampft und der Verband so weit zerstört wird, daß die Stücke ganz mürbe sind. Hierauf läßt man das Material auf Brechwalzen laufen, um die Schlacken abzulösen, die alsdann auf Sieben ausgeschieden werden. Das verbleibende Produkt wird hierauf endlich einem möglichst langen Mahlprozesse mit Zwischenschaltung von Sieben unterworfen, der ein tadelloses Graphitmaterial von den jeweils gewünschten verschiedenen Feinheiten — etwa sechs Sorten Graphit und zwei Sorten Graphitmehl — ergibt. Hiebei ist die Anwendung unbedingt gleicher Geschwindigkeit der Walzen Bedingung.

Albert Teichmann<sup>60)</sup> hat auch weiters ein Verfahren zur Wiedergewinnung des Graphits aus den Scherben unbrauchbar gewordener Graphittiegel patentiert, dadurch gekennzeichnet, daß man schwächere und poröse Tiegelscherben mit Wasser vollsaugen läßt und sie dann plötzlich großer Hitze aussetzt, so daß sie in kurzer Zeit zum Glühen gebracht werden, worauf das Verfahren gemäß dem Hauptpatente auf Walzen und Sieben fortgesetzt wird. (Zusatzpatent zu Nr. 263.653.)

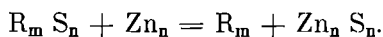
Ed. Donath berichtet über neue Methoden zur Reinigung des Graphits besonders von Schwefel und Eisen.<sup>61)</sup> Die mineralischen Begleiter der natürlichen Graphite können dadurch nachteilig wirken, daß sie verhältnismäßig leicht sintern oder schmelzen, oder daß sie als Metallsulfide an der Luft und beim Erhitzen durch Sauerstoffaufnahme veränderlich sind und dadurch das Gefüge der aus dem betreffenden Graphit dargestellten Objekte lockern. Für hüttenmännische Zwecke ist ein Gehalt an Schwefel auch aus anderen Gründen besonders schädlich. Der Schwefel ist in den Graphiten, wie eine Reihe von Versuchen von Dr. A. Lang (siehe das Vorhergegangene) gezeigt haben, nur in der Form von Sulfiden vorhanden. Eisenoxyd ist insofern ein schädlicher Bestandteil, als es bei entsprechend hohen Temperaturen verbrennend auf den Graphitkohlenstoff einwirkt. Die Reinigung des Graphits von den mineralischen Begleitern kann auf mechanischem

---

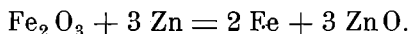
<sup>60)</sup> Chem. Centralblatt 1914. Band II, Seite 1011.

<sup>61)</sup> Chem. Zeitg. 1916. Nr. 81, Seite 579.

oder auf chemischem Wege erfolgen; was darüber bis zum Jahre 1904 durch die Literatur bekannt war, ist in der Hauptsache in Ed. Donaths Buch „Der Graphit“ enthalten. Eine wesentliche Reinigung des Graphits kann nur auf chemischem Wege erfolgen. Es erscheinen in dieser Richtung ab und zu Vorschläge und Beschreibungen von Verfahren, die jedoch weder neu sind noch vollständig befriedigende Resultate geben. Im folgenden seien zwei Methoden beschrieben, welche die Reinigung des Graphits, insbesondere die möglichste Entfernung von Schwefel und Eisen, bezwecken. Das eine dieser Verfahren beruht auf folgender Tatsache: Erhitzt man gewisse Metallsulfide mit einer mindestens dem Schwefelgehalte äquivalenten Menge von Zinkstaub, so verdampft bei einer gewissen Temperatur das Zink und entzieht diesen Schwefelmetallen vollständig den Schwefel nach der Formel:



Der Schwefel befindet sich dann in der Form von Zinksulfid, das in Salzsäure leicht löslich ist. Erhitzt man Eisenoxyd mit Zink, so wird dasselbe nach folgender Gleichung leicht reduziert:



Wenn man also sulfidhaltige und Eisenoxyd enthaltende Graphite mit der äquivalenten, aus der Analyse zu berechnenden Menge von Zinkstaub stark erhitzt, so hat man sämtlichen Schwefel als Zinksulfid und sämtliches Eisen als Metall in der Masse. Behandelt man nun dieselbe mit heißer Salzsäure (jedoch frei von Arsen), so entweicht sämtlicher Schwefel des Zinksulfides als Schwefelwasserstoff und das Eisen löst sich als Eisenchlorür auf. Durch Waschen mit Wasser gehen sämtlich vorhandenes gelöstes Zink und Eisen in Lösung. Der gewaschene und getrocknete Rückstand stellt einen, wie Versuche gelehrt haben, bedeutend oder nahezu vollständig eisen- und schwefelfreien Graphit vor, welcher außer dem durch die Einwirkung der starken Salzsäure auch sonst noch aschenärmer geworden ist, da dadurch auch andere Aschenbestandteile entzogen wurden. Zur Durchführung in kleinerem Maßstabe ist der Graphit mit einer aus dem Schwefel- und Eisengehalte berechneten Menge Zinkstaub und einem kleinen Überschusse desselben gut durchzumischen, die Mischung in

Tontiegel einzutragen, die mit einem in der Mitte eine kleine Öffnung besitzenden Deckel bedeckt werden, und diese Tiegel in einem Flammofen oder auch Muffelofen mit gutem Zuge einzusetzen. Der kleine Überschuß von Zink verdampft hiebei vollständig, in der Ofenatmosphäre später zu Zinkoxyd verbrennend. Die so bei Luftabschluß geglühte Masse wird sodann in Blei- oder Steinzeuggefäßen, die mit einer bleiernen Heizschlange versehen sind, mit starker Salzsäure ausgekocht, nach der Verflüchtigung des Schwefelwasserstoffes (aus dem Zinksulfide) mit gewöhnlichem Wasser entweder durch Dekantation ausgewaschen oder bei größeren Mengen durch Filterpressen ausgepreßt und in denselben ausgesüßt. Bei Verarbeitung größerer Mengen von Graphit wird es sich vielleicht empfehlen, das Glühen der Mischung ähnlich wie bei der Zinkdestillation in Muffeln oder Retorten vorzunehmen, welche mit einer Vorlage verbunden sind, um den Überschuß des zugesetzten und verdampfenden Zinkes zurückzugewinnen.

Die Ergebnisse der bei einigen Graphiten in dieser Weise vorgenommenen Reinigungsverfahren waren folgende:

Ein besonders unreiner Graphit von Kunstadt in Mähren zeigte folgende Zusammensetzung: Glühverlust 32·40%, Eisenoxyd 5%, Schwefel 3·07%. Nach dem Glühen mit Zink und Behandeln mit heißer Salzsäure ergab der Rückstand: Glühverlust 33·13%, Eisenoxyd 0·55% und Schwefel 0·34%.

Ein böhmischer Graphit „Prima Qualität“ gab: Glühverlust 88·20%, Eisenoxyd 1·81% und Schwefel 0·37%; mit Zinkstaub geglüht und mit heißer Salzsäure behandelt wurde ein Produkt von 91·96% Glühverlust, 0·30% Eisenoxyd und 0·01% Schwefel erhalten.

Ceylongraphit, Marke „Standard“: Glühverlust 62·32%, Eisenoxyd 7·97%, Schwefel 0·43%. Nach der Reinigung in vorgeschriebener Weise hatte das Produkt 70·60% Glühverlust, 0·78% Eisenoxyd und 0·22% Schwefel.

Donath hat dann weiter ein Reinigungsverfahren für Graphit versucht, welches in seiner Durchführung etwas einfacher ist und deshalb in manchen Fällen vorgezogen werden wird. Es ist dies namentlich bei Graphiten empfehlenswert, die einen besonders hohen Schwefelgehalt besitzen. Das Verfahren besteht darin, den Graphit mit konzentrierter Natronlauge gut zu vermischen, so daß die Flüssigkeit fast dicklich

ist, und nun nach und nach so lange Permanganatlösung hinzuzufügen, bis auch beim nunmehrigen Erwärmen die Farbe der Lösung nicht mehr verschwindet. Hierbei werden sämtliche Schwefelverbindungen unter Abscheidung von hydratischem Mangansuperoxyd und Bildung der Oxyde der an Schwefel gebundenen Metalle oxydiert. Die Masse wird in eisernen Gefäßen vollständig eingedampft, jedoch so, daß das Natron nicht zum eigentlichen Schmelzen kommt, da sonst Verluste an Graphitkohlenstoff eintreten könnten. Sodann wird die Masse in Steinzeuggefäßen mit roher Salzsäure ausgekocht. Hierbei gehen die entstandenen Metalloxyde und das Mangansuperoxyd unter Chlorentwicklung in Lösung. Durch das Eindampfen mit Natronlauge ist auch eine teilweise Aufschließung der mineralischen Beimengungen erfolgt, welche bei der Behandlung mit Salzsäure und darauffolgendem Auswaschen mit Wasser in Lösung gehen, so daß das gereinigte Produkt auch nicht unwesentlich aschenärmer geworden ist. Ich habe nach diesem Verfahren zwei Graphite mit folgendem Resultate gereinigt:

Ein mährischer Graphit hatte einen Glühverlust von 32·40%, die Asche enthielt 5% Eisenoxyd, 3·01% Schwefel. Nach der, wie beschrieben, durchgeführten Reinigung hatte das erhaltene Produkt einen Glühverlust von 37·30%, der Schwefel war auf 1·42%, der Gehalt an Eisenoxyd in der Asche auf 3·35% gesunken (auf die Gesamtsubstanz bezogen, war der Gehalt an Eisenoxyd ersichtlich noch kleiner). Ein dänischer Graphit mit einem Glühverluste von 37·62%, Schwefelgehalt 0·40%, Gehalt der Asche an Eisenoxyd 6·44%, gab nach der Reinigung ein Produkt von 41·52% Glühverlust, 0·008% Schwefel. Der Gehalt der Asche an Eisenoxyd war 0·61%.

In diesem Falle war der Reinigungserfolg ein bedeutend größerer als in dem vorhergehenden.

#### **Technische Anwendungen.**

Von den neueren Anwendungen des Graphits ist insbesondere die als Antifrikionsmittel hervorzuheben. (Zur Darstellung von Schmiermitteln.)

Obzwar der Graphit schon in verschiedener Weise auch früher als Schmiermittel verwendet wurde, so ist seine An-

wendung in Form von Suspensionen doch erst in neuerer Zeit eine allgemeinere geworden. Namentlich die Knappheit an Schmiermitteln und Mineralölen und Fetten während des Weltkrieges war die Veranlassung, den Effekt der Schmiermittel zu erhöhen und ihre Verwendung deshalb ökonomischer zu machen. Deshalb ist dieser gewissermaßen doch neueren Verwendung eine größere Berücksichtigung gewidmet, da sie voraussichtlich auch später in der Technik nicht nur erhalten, sondern auch vergrößert werden wird.

E. G. Acheson<sup>62)</sup> gelang es 1907, den Graphit auch als „kolloiden Graphit“ herzustellen. Das Verfahren, das sich E. G. Acheson durch das D. R. P. Nr. 191.840 vom 4. April 1907 schützen ließ, besteht in der Behandlung von fein gemahlenem Graphit mit 3 bis 6% Gallusgerbsäure in wässriger Lösung. Zuerst wird zweckmäßig aus dem Graphit und der Gerbsäure ein Teig gebildet und dann unter stetem Umrühren und stetem Kneten weiter mit Wasser versetzt. Bei Benützung von nicht destilliertem Wasser ist die Gegenwart von freier Kohlensäure zu vermeiden, eventuell ist ein Zusatz von Ammoniak nötig. Den so behandelten Graphit nennt E. G. Acheson „defloculated“. Er hält sich wochen- und monatelang in Suspension und geht durch jedes Filter. Er zeigt auch sonst ausgesprochen kolloide Eigenschaften. Durch einen geringen Zusatz von Salzsäure wird er sofort gefällt und läßt sich dann klar filtrieren. Noch besser gelingt dies durch Zusatz von Alaun. Der Niederschlag wird dann ausgewaschen und getrocknet, wodurch man ein sehr feines Pulver bekommt, welches sich gut zur Herstellung von Tiegeln eignet. Das nach obigem Verfahren erhaltene „Graphithydrosol“, das von E. G. Acheson die Bezeichnung „aquadag“ erhielt, soll auch Stahl und Eisen vor Rost schützen. E. G. Acheson gelang es später, das Wasser seines entflockten Graphits durch innige Durchmischung mit Öl zu verdrängen. Durch Zusatz einer kleinen Menge bereits fertiger Ölpaste zum Gemenge von Graphit, Wasserpaste und Öl wird die Zeit der Herstellung bedeutend abgekürzt. Man erhält alsdann den entflockten Graphit in Ölsuspension. Durch weitere Zugabe von Öl wird dann bis auf den gewünschten

---

<sup>62)</sup> Doelter, Mineralchemie. Band I, Seite 72.



Graphitgehalt eingestellt. E. G. Acheson gab diesem als Schmiermittel für Maschinenbestandteile besonders geeigneten Produkte die Bezeichnung „oildag“ (D A G — Abkürzung für „Defloculated Acheson Graphite“).

Diese Untersuchungen und das patentierte Verfahren von Acheson waren es hauptsächlich, welche die Verwendung graphithaltiger Schmiermittel in einer neuen und viel vollkommeneren Form in die Technik einführten.

E. G. Acheson<sup>63)</sup> hatte als Ursache der Bindekraft der europäischen Tone die Gegenwart organischer Substanz erkannt, die beim Ablagern der Tone eine entflokkende Wirkung ausübten und die Bildung kleinster Teilchen verursachten. Die Darstellung eines weichen Graphits führte der Verfasser auf die Anwendung der Entflockung auf solchen Graphit zurück (vgl. D. R. P. Nr. 222.878, C. 1910, II, 252, und D. R. P. Nr. 230.586, C. 1911, I, 439). Mit Hilfe des hiebei erhaltenen Produktes wurden Schmiermittel hergestellt<sup>64)</sup> teils unter Verwendung von Wasser („Aquadag“), teils von Öl („Oildag“) (D. R. P. Nr. 218.218, C. 1910, I, 705), die sich als wertvoll erwiesen.<sup>65)</sup>

Patent Nr. 262.155 vom 27. Februar 1912, Acheson Oildag Company in Port Huron, Michigan, Vereinigte Staaten von Nordamerika. Verfahren zur Herstellung eines entwässerten Gemisches von entflokktem Graphit und Öl.<sup>66)</sup> Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines entwässerten Gemisches von entflokktem Graphit und Öl, darin bestehend, daß man aus einem Gemisch der wässerigen Paste mit Öl das Wasser unter Umrühren der Masse abdampft, und zwar mit der Maßgabe, daß das Entwässern anfänglich bei einer Temperatur vorgenommen wird, die weit unter dem Siedepunkte des Wassers (etwa zwischen 60 bis 85<sup>0</sup>) liegt, und die erst dann gesteigert wird, wenn die Entwässerung derartig fortgeschritten ist, daß eine Flockenbildung nicht mehr zu befürchten ist.

<sup>63)</sup> Chem. Centralblatt, Jahrg. 1912. Band I, Seite 1516.

<sup>64)</sup> Werner, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 161, C 1910, II, 1338.

<sup>65)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1426—1429, 30./12. (6./11.) 1911.

<sup>66)</sup> Die chem. Industrie 1913. Seite 504.

Die zur Erhöhung der Schmierfähigkeit eines Öles erforderliche Menge Graphit beträgt meist nur etwa 0,35% vom Gewichte des Öles; Mischungen mit 5% bis 10% Graphit können daher nachträglich entsprechend verdünnt werden, doch muß das Öl möglichst säurefrei sein.

Charles F. Mabery<sup>67)</sup> (Schmierungen mit Ölen und mit kolloidalem Graphit) berichtet in Fortsetzung früherer Arbeiten<sup>68)</sup> über seine Versuche mit kombinierter Graphitschmierung, erläutert an graphischen Reibungstabellen. Es ergab sich ein erheblicher Vorteil gegenüber der reinen Ölschmierung. Der wahre Effekt der kombinierten Schmierung tritt erst nach Bildung der sogenannten „graphoiden“ Oberfläche ein, das heißt, wenn der Graphit in die Poren der Wellen eingedrungen ist und letztere mit einem dünnen, firnisartigen Belag überzogen hat. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.<sup>69)</sup>

Es sollen nun zunächst die Vorteile der Graphitschmierung nach einem zusammenfassenden Referate<sup>70)</sup> (nach der „Zeitschrift für die gesamte Kälteindustrie“) im folgenden besprochen werden.

Die Graphitschmierung hat zwei wesentliche Vorteile: 1. Die Verringerung der Schmierölaufuhr; 2. die Verbesserung der Reibungsflächen. Die mit Graphitzusatz geschmierten Maschinenteile werden bei Anwendung der unten näher beschriebenen Graphitölemulsion mit einem glänzenden, schwarzen Überzuge versehen, der sehr glatt ist und in die feinsten Vertiefungen (Poren), beziehungsweise Unebenheiten eindringt, diese mit dem Schmierstoffe anfüllt und dadurch den Reibungswiderstand wesentlich verringert. Ein weiterer wichtiger Vorteil des Graphitzusatzes liegt darin, daß die reibenden Teile mit einem Überzuge versehen werden, der von hohen Temperaturen nicht so leicht angegriffen wird, wie dies bei reiner Ölschmierung der Fall ist. Dieser Umstand ist speziell für Verbrennungskraftmaschinen und Dampfmaschinen von Wichtigkeit. Für einen guten Erfolg ist es unbedingt er-

---

<sup>67)</sup> Chem. Centralblatt 1913. Band II, Seite 1526.

<sup>68)</sup> Journ. Franklin Inst., 169, 317, C 1910, I, 1996.

<sup>69)</sup> Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 717—723. September 14./7. Cleveland, Ohio. Case School für angewandte Wissenschaften.

<sup>70)</sup> Petroleum, Jahrg. 12, Nr. 8, Seite 476.

forderlich, daß der Graphit von allerfeinster Körnung und vollkommen frei von schmirgelnden Bestandteilen, wie Ton, Glimmer, Kieselerdeteilchen usw., ist. Die im Handel vorkommenden Graphite, wie Flockengraphit und Schuppengraphit, sind für gewöhnlich als Zusatz nicht geeignet, da sie sich infolge ihres großen spezifischen Gewichtes leicht absetzen und die Schmiernuten und Schmierrohre leicht verstopfen. Besser geeignet ist der sogenannte Pudergraphit, vorausgesetzt, daß besonders konstruierte Schmiergefäße zur Verwendung gelangen, die eine ununterbrochene Durchmischung des Öles mit dem Graphitzusatze gewährleisten. Da jedoch in den meisten Fällen solche Gefäße nicht vorhanden sind und der Graphit oft nicht die geeignete Schuppenform aufweist, die ein sicheres Ausfüllen der Poren gewährleistet, so hat man versucht, den Graphit gewissermaßen in flüssiger Form dem Schmieröl beizumischen. Der Erfolg war ein vollkommener, um so mehr, als es gelang, den Graphit auf künstlichem Wege von größter Feinheit und feinsten Körnung herzustellen. Dieses Material mit dem Schmieröl zusammen läßt sich zu einer vollständigen Emulsion verarbeiten.

Künstlicher Graphit wurde bisher nur in Amerika fabrikmäßig nach dem Verfahren von Acheson hergestellt. Er wird im elektrischen Ofen bei hoher Stromstärke und Temperatur erzeugt, ist nahezu chemisch rein und besitzt einen Kohlenstoffgehalt von etwa 99,9%. Die Verarbeitung zu Pulver ist so fein, daß die einzelnen Graphitteilchen nach dem Verfahren von Ubbelohde die Brownsche Molekularbewegung ausführen. Dieses Rohmaterial eignet sich besonders zur Herstellung eines Schmiermittels, und darauf abzielende Versuche haben zur fabrikmäßigen Erzeugung einer Schmierölemulsion „Öldag“ geführt. Zur Herstellung einer Schmierölemulsion unter Benützung von Öldag verwendet man gute, säurefreie Mineralöle in mittlerer Preislage, welchen man  $\frac{1}{2}\%$  der Graphitölpaste zusetzt. Am besten mischt man die Schmierölemulsionsmischung in kleinen Gefäßen und nimmt beispielsweise auf 10 kg Schmieröl 50 kg der Öldagpaste, welche gut mit dem Mineralöl zu mischen ist.

Nach den Versuchen, die Prof. Ubbelohde, Karlsruhe, mit Öldag als Zusatzmittel für Schmierstoffe angestellt hat, wird durch den Graphitüberzug insbesondere die sogenannte

„trockene Reibung“ wesentlich herabgesetzt. Es wurden bei Zusätzen von nur 0·35% bis 2% Ölersparnisse bis zu 50% und darüber festgestellt. Wie schon erwähnt, besteht ein weiterer Vorteil der Graphitschmierung darin, daß die Reibungswiderstände verringert werden. In einem Falle wurde festgestellt, daß sich bei einem Lager, welches mit 500 Umdrehungen in der Minute arbeitete, bei einem Lagerdrucke von 8·7 kg der Reibungswiderstand um 40% verringerte, sobald dem Schmieröl  $\frac{1}{2}$ % Öldag zugemischt wurde; die Reibungsarbeit verringerte sich dann weiter innerhalb einer Stunde nach der Graphitzumischung auf etwa 50%.

Es ist noch zu erwähnen, daß sich der Graphitzusatz nicht nur bei den Schmierölen bewährt hat, sondern sich auch mit großem Vorteile bei den Maschinenfetten anwenden läßt.

Nach Ubbelohdes<sup>71)</sup> Versuchen hat man sich die Wirkung des Graphits als Antifrikationsmittel folgendermaßen vorzustellen. Drückt man die konvexe Seite eines Uhrglases auf die weniger stark gekrümmte konkave Seite eines zweiten, die man mit Öl bestrichen hat, so kann man letzteres an der Stelle, an der sich die Gläser am nächsten sind, fast vollständig fortpressen. Der gleiche Vorgang vollzieht sich im Maschinenlager; die Unebenheiten der Oberflächen greifen alsdann ineinander und verursachen die sogenannte trockene Reibung. Befindet sich jedoch ein homogenes Gemenge von Öl und Graphit zwischen den Uhrgläsern, so vermag man dieses nicht fortzupressen; die Graphitteilchen wirken distanzhaltend, sie verhindern die bei zu großer Annäherung der reibenden Flächen auftretende trockene Reibung, welche die Ursache großer Kraftverluste und allmählicher Zerstörung des Lagers ist. Die gefährliche Annäherung tritt für gewöhnlich zunächst nur an einigen Stellen auf und wird veranlaßt durch Vorsprünge (Rauheit) an den Oberflächen der reibenden Wandungsoberflächen, wie auch durch die in der Praxis allgemein vorhandene Exzentrizität von Zapfen und Lager. Diese bewirkt, daß ein schmaler Streifen der Zapfenoberfläche parallel zur Achse des Zapfens der Lagerschale am nächsten liegt. An diesen Stellen, den vorspringenden Unebenheiten

---

<sup>71)</sup> Dr. Kissling, Technologie des Erdöls. Seite 618.

oder an jenem schmalen Streifen kommt die günstige distanzhaltende Wirkung des Graphits zur Geltung, während im übrigen Teile des Lagers trotz der Gegenwart von Graphit reine Ölschmierung bestehen bleibt. Würde aber der Graphit nicht vorhanden sein, so träte an den bezeichneten Stellen trockene Reibung ein.

Ubbelohde kommt auf Grund der von C. H. Benjamin und C. F. Mabery angestellten Versuche zu der Ansicht, daß der in geeigneter Form verwendete Graphit eine außerordentliche Verminderung des Reibungskoeffizienten veranlaßt, und daß damit eine wesentliche Schonung des Lager- und Zapfenmaterials wie eine Verminderung des Schmiermittelbedarfes Hand in Hand geht. Zu dem allen kommt noch die Erhöhung der Betriebssicherheit, so daß man die Maschinenteile unbedenklicher überlasten kann als sonst, ein Vorzug, der bei der Wahl des Schmiermittels für leichte Motore, zumal im Automobil- und Flugmaschinenwesen, sehr ins Gewicht fällt.

Der künstlich hergestellte Graphit kann bekanntlich äußerst rein und sehr feinteilig hergestellt werden, hat aber den Nachteil eines rußähnlichen, amorphen Gefüges, während der natürliche Graphit selbst in seiner nichtflinigen Form und bei noch so feiner Verteilung immer seine schuppige, glättende Struktur beibehält.

Während man nun früher nur aus dem amerikanischen Kunstgraphit ein solches Hilfsschmiermittel herstellen konnte, das hinsichtlich der Feinheit der Suspension und der Aschenfreiheit des Graphits allen berechtigten Anforderungen genügte, ist es in neuester Zeit gelungen, auch den natürlichen Graphit durch eingehende chemische Behandlung in eine Form überzuführen, daß er sich in derselben Weise verwenden läßt wie der künstliche Graphit, aber außer den bereits angegebenen Vorzügen noch den Vorteil hat, aus dem im Inlande in ausreichender Menge zur Verfügung stehenden Naturgraphit hergestellt zu werden. Dieses neue Erzeugnis führt den Namen „Kollag“.

Die wesentlichen Kennzeichen des Kollags sind die kolloidartige Beschaffenheit des in ihm gelösten Graphits und seine Aschenfreiheit. Kollag stellt also eine äußerst haltbare homogene Suspension von aschenfreiem Graphit in Mineralöl dar

und ist mit den vielen anderen auf dem Markte befindlichen Graphitölerzeugnissen nicht verwandt.

Die außerordentlich günstigen Eigenschaften des Kollags als Hilfsschmiermittel sind durch private und behördliche Urteile bestätigt, die ganz wesentliche Ölersparnis festgestellt haben. wobei zu berücksichtigen ist, daß der Ölverbrauch in der Regel schon vor der Anwendung von Kollag äußerst knapp eingestellt worden war. Die kolloidartig feine Verteilung des Graphits im Kollag erlaubt die erfolgreiche Benützung dieses Erzeugnisses in Dochtölern. Dauernd heiß laufende Lager können durch Anwendung von Kollag auf normale Temperatur abgekühlt werden. Kollag wurde in zufriedenstellender Weise zum Einlaufen von Drehspindeln von Automaten und Revolverdrehbänken verwendet. Die vorteilhafte Benützung von Kollag zum Schmieren von Heißdampfmaschinen ist verschiedentlich bestätigt worden.

Hienach gibt Kollag also neben den Vorteilen der Verminderung der Reibungszahl und einer bedeutenden Ölersparnis die Gewähr, daß die Anwesenheit des Graphits keinerlei ungünstige Nebenwirkung ausübt. Entsprechend der Haltbarkeit dieses Schmiermittels sind Verstopfungen der Schmierkanäle, der Tropföler, die Bildung von Kurzschlüsse erzeugenden Niederschlägen auf den Zündkerzen von Motoren usw. ausgeschlossen. Bei der Kleinheit der Teilchen, der Weichheit des angewendeten Graphits und der Abwesenheit mineralischer Aschenbestandteile ist eine mechanische Schädigung auch der empfindlichsten, geschmierten Bestandteile nicht zu befürchten. Kollag eignet sich infolgedessen für jede Lager- und Zylinderschmierung bei Lokomotiven, Dampfmaschinen, Automobilen, Flugzeugen, zum Einlaufenlassen neuer Maschinen, wie Werkzeugmaschinen usw., sowie zum Kühlhalten von Maschinenteilen, die erfahrungsgemäß zum Heißlaufen neigen.

Im folgenden seien nun die Erfahrungen, die man mit der Anwendung dieser neuen Graphitschmiermittel gemacht hat, sowie die Art ihrer Anwendung näher besprochen.

Das königlich preußische Ministerium für Handel und Gewerbe hat ein Merkblatt: „Anleitung zur sparsamen Verwendung von Schmierölen“ herausgegeben und empfiehlt die Anwendung von kolloidartig gelöstem Graphit auf S. 7 dieses Merkblattes, wie folgt:

Absatz 1. Die Verwendung von Rührwerken ist entbehrlich, wenn der Graphit in Form einer sehr innigen Mischung mit Mineralöl geliefert wird, in der er sich längere Zeit schwebend erhält. Am wertvollsten sind solche Graphitölmischungen, bei denen sich der Graphit nahezu im kolloidalen Zustande befindet. Er setzt sich dann selbst bei langem Stehen nicht in nennenswerten Mengen zu Boden. Man kann derartige Präparate in der Weise auf ihre Güte prüfen, daß man sie mehrere Wochen unberührt stehen läßt und dann ein Stück Fließpapier wenige Millimeter tief in die Flüssigkeit eintaucht. Bei einer guten Mischung muß das Papier dann schwarz gefärbt erscheinen. Eine klare Ölschicht darf an der Oberfläche nicht vorhanden sein. Die Graphitölmischung wird dem Schmieröl in Mengen von  $1/2\%$  bis höchstens  $2\%$  zugesetzt.

Absatz 2. Zahlreiche, mit den genannten Mischungen vorgenommene Versuche haben fast durchwegs erhebliche Ölersparnis ergeben, die in vielen Fällen  $50\%$  erreichten. Wenn auch diese Präparate meist ziemlich teuer sind, so fällt ihr Preis bei der geringen Menge der Beimischung doch wenig ins Gewicht. Daher ist auch die Kostenersparnis bei ihrer Verwendung meist recht erheblich. In säurehaltigen Ölen soll sich der Graphit leicht niederschlagen. Das im Handel vorkommende Präparat „Kollag“ entspricht im Gegensatze zu den mechanischen Graphitölgemengen den Anforderungen und den diesbezüglich vorgeschriebenen Prüfungsbedingungen.

Über die Verwendung des „Kollag“ werden folgende Vorschriften veröffentlicht. (Siehe die Broschüre „Kollag“ von E. de Haen in Seelze bei Hannover.)

2 kg „Kollag“ werden mit 20 kg eines säurefreien Maschinenöles gründlich vermischt. Dann gibt man unter ständigem weiteren Rühren noch 80 kg Maschinenöl hinzu und rührt so lange, bis das „Kollag“ gleichmäßig im Öl verteilt ist. Im ganzen werden also 2 kg „Kollag“ mit 100 kg Öl vermischt.

Für Tropf- oder Dochtschmierung ist es zweckmäßig, nur die Hälfte „Kollag“ zu verwenden, also 1 kg „Kollag“ mit 100 kg Maschinenöl zu vermischen, und zwar ebenfalls in der Weise, daß 1 kg „Kollag“ zunächst mit 10 kg säurefreiem Maschinenöl bis zur vollkommenen Gleichmäßigkeit vermischt

wird und erst hierauf die restlichen 90 kg säurefreien Öles unter weiterem Rühren zugegeben werden. Unerlässlich ist ein gründliches Mischen des Öles mit dem „Kollag“.

Was die Mischung mit Schmieröl anbelangt, so wurde gefunden, daß man, um eine möglichst günstige Schmierwirkung zu erzielen, „Kollag“ am zweckmäßigsten in folgenden Verhältnissen anwendet, und zwar für:

Dampfzylinder für Heiß- und Sattdampfmaschinen . . . . .	2%
Zylinder von Kompressoren und Luftpumpen . . . . .	1—1 $\frac{1}{2}$ %
Kreuzkopfführungen, Gleitschienen, Zapfen	2%
Lager an oben genannten Maschinen sowie Transmissionen mit Ringschmierung	2%
Lager mit Dochtölung oder Tropföhlern . . . . .	1%
Lager an elektrischen Maschinen oder anderen schnell laufenden Maschinen	1%

\*

Über die Graphitschmiermittel „Kollag“ und „Oildag“ wurden eingehende Untersuchungen von H. Freundlich veröffentlicht<sup>72)</sup>, welche wegen ihrer technisch-wissenschaftlichen Bedeutung zum großen Teile hier wiedergegeben sind. Die zu den nachfolgenden Versuchen benützten Kollagpräparate 2 bis 6 waren ihm von der Firma E. de Haen<sup>73)</sup> in Seelze bei Hananover zur Verfügung gestellt worden, auf deren Wunsch diese Versuche ausgeführt wurden. Die Graphitoleosole 2 und 3 sind nach den Angaben der Firma normale Betriebsprodukte, Nr. 3 war sehr alt und ausgereift. Präparat 4, 5 und 6 sind Graphithydrosole, aus denen die Oleosole nach einem besonderen Verfahren gewonnen werden, wobei 5 länger als 4 und 6 länger als 5 geschlämmt worden ist. „Oildag“ hatte dem Verfasser die Firma P. Arnheim zu Hamburg zur Verfügung gestellt.

<sup>72)</sup> Mitteilung aus dem phys. chem. Institut der technischen Hochschule in Braunschweig. Nach Chem. Zeitg., Jahrg. 40, 1916. Nr. 49/50, Seite 358.

<sup>73)</sup> Den Alleinverkauf für Österreich-Ungarn hat die Firma Stolle und Kopke in Rumburg, Böhmen, welche ihren Produkten einen Abdruck von Prof. Dr. H. Freundlich, Braunschweig, beilegt.



### Mikroskopische und ultramikroskopische Versuche.

1. Untersuchung der Graphithydrosole. Zu den mikroskopischen Versuchen diente ein Zeißsches Mikroskop mit Ölimmersion; die benützte Vergrößerung betrug etwa 1200. Präparat 4 (auf ein Zwanzigstel verdünnt) zeigte eine beträchtliche Zahl von Teilchen in lebhafter Molekularbewegung. Es ließ sich mit voller Sicherheit erkennen, daß sie nicht kugelig sind, sondern flach mit unregelmäßigen Umrissen, eben schüppchenförmig. Die Teilchen hatten alle möglichen Größen. Eine beträchtliche Zahl hatte, wie mit Hilfe eines Okularmikrometers bestimmt wurde, einen Durchmesser von 1 bis 2  $\mu$ . Die größten Teilchen, die in geringer Zahl zu sehen waren, hatten Durchmesser bis zu 6  $\mu$ . Bei diesen Versuchen ist darauf zu achten, daß die von Perrin zuerst beobachtete Erscheinung ausgesprochen auftritt, das heißt die Teilchen sind zwischen Objektträger und Deckglas nicht gleichmäßig verteilt, sondern ordnen sich infolge der Schwere derart an, daß in der untersten Schichte die meisten und größten Teilchen vorhanden sind, nach oben hin zunehmend weniger und kleinere. Die größten Teilchen finden sich also in der untersten Schichte, und bei einem Vergleiche verschiedener Präparate muß man sich auf gleichliegende Schichten beziehen, etwa auf die untersten.

Präparat 5, ebenfalls auf ein Zwanzigstel verdünnt, zeigte ein durchaus ähnliches Bild, nur war die Zahl der Teilchen viel kleiner, es kam auf das Feld der Ehrlichschen Blende etwa ein Drittel der bei Präparat 4 beobachteten Zahl. Es wurden auch keine Teilchen bemerkt, die einen größeren Durchmesser hatten als etwa 2  $\mu$ . Das gleiche gilt von Präparat 6, nur daß die Zahl der Teilchen noch kleiner war. Zu den ultramikroskopischen Versuchen diente ein Zeißsches Kardiod-Ultramikroskop. Beleuchtet wurde mit einer selbstregulierenden Bogenlampe. Die Vergrößerung betrug etwa 1500.

Präparat 4, 5 und 6 ergaben, auf ein Zwanzigstel verdünnt, folgendes Bild: Auf schwarzem Hintergrunde gelb leuchtende Teilchen in lebhafter Molekularbewegung. Man konnte sehr deutlich zwei Gruppen von Teilchen unterscheiden: sehr stark leuchtende, deren Lichtreflexe sich in einem fort

änderten, und viel lichtschwächere, deren Aussehen sich nicht merklich änderte, und die durchaus sonst beobachteten Submikronen kolloider Lösungen glichen. Unter Umständen war man versucht, noch eine zwischen diesen beiden Gruppen stehende Gruppe zu unterscheiden: stark leuchtende Teilchen mit weniger deutlichen Lichtreflexen. Die stark leuchtenden Teilchen sind nun fraglos diejenigen, die man unter dem Mikroskope sieht; wie man unter diesem bei der Molekularbewegung immer andere Flächen zu sehen bekommt, so wechseln unter dem Ultramikroskope die Lichtreflexe. Die lichtschwachen Teilchen sind dagegen Submikronen, die man unter dem Mikroskope nicht sieht. Bezüglich der Zwischengruppe könnte man schwanken, welcher Gruppe man sie zuzählen soll; Freundlich hat sie bei den nachfolgenden Schätzungen zu den Mikronen gezählt.

Es wurde nun die Zahl der Mikronen neben der der Submikronen abgeschätzt. Das Gesichtsfeld wurde mit Hilfe Ehrlich'scher Blenden,  $1\text{ mm}^2$ , beziehungsweise  $4\text{ mm}^2$  Fläche, abgegrenzt. Um einigermaßen sicher zu gehen, wurde bei einer und derselben Probe eine größere Zahl von Beobachtungen angestellt; es wurden ferner auch verschiedene Proben benützt und gelegentlich durch einen anderen Beobachter die Schätzungen vorgenommen, um zu prüfen, wie groß etwa der willkürliche Fehler ist. Es ergab sich bei Präparat 4 auf 100 Submikronen 28 Mikronen; ein anderer Beobachter erhielt auf 100 Submikronen 30 Mikronen, bei Präparat 5 auf 100 Submikronen 17 Mikronen und bei Präparat 6 auf 100 Submikronen 4 Mikronen.

Die Sole wurden stets wie bei den mikroskopischen Versuchen vorher gründlich geschüttelt.

Eine Umrechnung dieser Ergebnisse auf das Gewicht dürfte recht unsicher sein; die Gestalt der Teilchen ist zu verschieden und zu unregelmäßig. Aber natürlich machen dem Gewichte nach die Mikronen einen wesentlichen Teil des im Sole vorhandenen Graphits aus, weil das Volumen ja sehr stark mit der Größe ansteigt.

Es folgt also aus diesen Versuchen: Es sind in den Graphit-hydrosolen keine Teilchen mit einem größeren Durchmesser als etwa  $6\ \mu$  vorhanden; neben den mikroskopischen Teilchen finden sich auch ultramikroskopische in beträchtlicher Zahl.

Aus dem oben mitgeteilten Zahlenverhältnisse zwischen diesen Teilchenarten geht hervor, daß bei längerer Schlämmung die Zahl der Mikronen merklich abnimmt.

Nachträglich sei noch einiges über die eigentümliche Schlierenbildung bemerkt, die diese Graphithydrosol beim Umrühren zeigen. Es beruht dies wohl nicht bloß darauf, daß die schüppchenförmigen, mikroskopischen Teilchen sich bei der Bewegung der Flüssigkeit mit ihrer Fläche parallel zur Stromrichtung stellen und sich so bei der Reflexion des Lichtes Strömungslinien, die den Gefäßwänden parallel sind, von anders gerichteten Strömungslinien abheben. Auch die ultramikroskopischen Teilchen dürften schüppchenförmig gebildet sein, und für sie gilt deshalb dasselbe wie für die Mikronen; sie beteiligen sich daher gleichfalls an der Schlierenbildung. Hiefür spricht die Tatsache, daß das mikronenarme Präparat 6 die Schlieren sehr deutlich erkennen läßt, ebenso die anderen Präparate, wenn sich die größeren Teilchen nach mehrwöchigem Stehen abgesetzt haben. Die Graphitsole ähneln also in dieser Hinsicht den Vanadinpentoxydsolen, bei denen auch die nichtkugelige Gestalt der Teilchen die Schlieren entstehen ließ. Bei dem Vanadinpentoxydsol war neben der Schlierenbildung eine starke Doppelbrechung vorhanden. Diese beiden Erscheinungen sind aber nicht notwendigerweise miteinander verknüpft; die Graphitsole zeigen keine Doppelbrechung.

2. Untersuchung der Graphitoleosole. Die mikroskopische und ultramikroskopische Untersuchung wurde genau so ausgeführt wie bei den Hydrosolen. Präparat 2 („Kollag“), auf ein Zwanzigstel bis ein Dreißigstel verdünnt, zeigt bei einer Vergrößerung von etwa 1200 unter dem Mikroskope Teilchen verschiedener Größe, die nach ihrem Aussehen den im Hydrosol beobachteten durchaus gleichen; eine kleine Zahl derselben hatte einen Durchmesser von ungefähr  $6\ \mu$ , eine viel größere einen Durchmesser von 1 bis  $2\ \mu$ . Das Öl ist so zähe, daß eine Molekularbewegung nicht sicher zu bemerken ist. In Präparat 3 waren die Teilchen ausgesprochen kleiner, nur wenige mit Durchmessern über  $1\ \mu$ , die meisten mit solchen darunter. „Oildag“, entsprechend verdünnt, ließ Teilchen erkennen, die sich in ihrer Gestalt nicht irgendwie wesentlich von den im „Kollag“ vorhandenen Teilchen unterschieden;

sie waren schüppchenförmig mit unregelmäßigen Umrissen. Auch waren Teilchen von allen möglichen Größen unterhalb  $6\ \mu$  vorhanden, aber die Zahl der größeren Teilchen mit einem Durchmesser von etwa  $6\ \mu$  war unverkennbar größer als bei den Kollagpräparaten.

Bei den ultramikroskopischen Versuchen wurde zuerst das Verhalten des Maschinenöles für sich untersucht. Es zeigte eine gleichmäßige, schön hellblaue Fluoreszenz ohne eine merkliche Zahl größerer Teilchen. Die Graphitoleosole ließen auf diesem lichtblauen Hintergrunde eine Fülle gelb leuchtender Teilchen erkennen. Infolge der Zähigkeit war keine merkbare Molekularbewegung zu erkennen. Die Unterscheidung von Mikronen und Submikronen war deshalb nicht so eindeutig wie bei den Hydrosolen. Aber man hatte doch Teilchen von allen möglichen Lichtstärken und sehr verschiedener Größe der Beugungsringe; die lichtschwachen waren Submikronen, die lichtstarken Mikronen. Ein Unterschied zwischen „Kollag“ und „Oildag“ war hier nicht sicher zu erkennen. Das Ergebnis dieser Versuche ist also, daß auf Grund der mikroskopischen Beobachtung „Oildag“ eine größere Zahl größerer Teilchen enthält als „Kollag“.

Die Beschreibung von H. Freundlichs weiteren Untersuchungen der Sedimentations- und Filtrationsversuche würde hier zu weit führen und es sei nur die schließliche Zusammenfassung der Freundlichschen Abhandlung wiedergegeben.

Zusammenfassung. Wässrige wie ölige Kollagpräparate enthalten reichlich Submikronen, also Teilchen mit einem kleineren Durchmesser als  $500\ \mu\mu$ . Man hat deshalb ein volles Recht, die Kollagpräparate als kolloide Lösungen zu bezeichnen. Außer den Submikronen sind in ihnen noch Mikronen in beträchtlicher Menge vorhanden; die Mehrzahl hat Durchmesser von etwa 1 bis  $2\ \mu$ , es sind aber auch solche mit Durchmessern bis zu  $6\ \mu$  zu beobachten. Das Verhalten beim Absetzen steht damit im Einklange, sowohl das langsame in den öligen Kollagpräparaten wie das schnellere in den wässrigen. Die Teilchen scheinen ihrer Größe nach ganz gleichmäßig abgestuft zu sein. Auch „Oildag“ enthält viel Submikronen neben Mikronen. Auch in ihm sind kaum

Teilchen vorhanden mit einem Durchmesser von über  $6 \mu$ . Aber die Zahl der größeren Teilchen, zwischen 2 und  $6 \mu$ , dürfte etwas größer sein als im „Kollag“. Damit hängt wohl zusammen, daß „Oildag“ den Graphit etwas rascher absetzen läßt und die Filterporen etwas schneller verstopft. Auch hier ist die Teilchengröße in dem in Frage kommenden Bereiche gleichmäßig abgestuft. Legt man den Maßstab an, daß möglichst viel feinste Graphitteilchen erwünscht sind, so liegt der Unterschied zwischen „Kollag“ und „Oildag“ deutlich etwas zu Gunsten des „Kollag“.

Ausführlichere Mitteilungen über die Untersuchung dieser Graphitschmiermittel wurden auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie zu Berlin am 20. und 21. Dezember 1916 gemacht von Prof. Dr. Holde unter Mitwirkung von K. Steinitz.<sup>74)</sup> Dem künstlichen, kolloidal verteilten Achesongraphit („Oildag“ ist das in Öl verteilte Oleosol) hat vor einigen Jahren Dr. Karplus eine aus natürlichem Graphit hergestellte, durch geeignete Anätzung, Stabilisatoren usw. in kolloidale Form gebrachte Modifikation zur Seite gestellt. Dieser von E. de Haen, Chemische Fabrik „List“, zu Schmierzwecken hergestellte Graphit kommt analog dem Achesongraphit als Hydro-sol und als Oleosol, letzteres als „Kollag“, in den Handel. Für die Bewertung dieser feinverteilten sogenannten kolloidalen Graphite, das heißt des „Oildag“ und des „Kollag“, als Schmiermaterial, kommen unter anderen in Betracht neben der Reinheit des benützten Graphits: 1. die Menge des in den Proben enthaltenen Graphits, der natürlich den teuersten Bestandteil der Mischung darstellt, und 2. die Haltbarkeit der Mischungen beim Stehen. Mit diesen Fragen beschäftigt sich bereits eine wertvolle Arbeit von Freundlich. Zu 1. Er bestimmte die Menge des Graphits in den Oleosolen dadurch, daß er die Proben mit Benzol und wenig Eisessig, der als ausflockender Elektrolyt wirkt, behandelte, und nach sechs- bis siebenstündigem Stehen, wobei sich der kolloidal verteilt gewesene Graphit überwiegend absetzen soll, abfiltriert. Der noch nicht abgesetzt gewesene Teil des Graphits soll sich nunmehr filtrieren lassen.

---

<sup>74)</sup> Chem. Zeitg., Jahrg. 41. Nr. 4, Seite 32.

Es hat sich nun gezeigt, daß nicht bei allen Marken des kolloidalen Graphits das Absetzen des Graphits auf diesem Wege immer genügend schnell quantitativ erfolgt oder die Filtration des Restes genügen würde. Deshalb wurde eine grundsätzliche Änderung des Verfahrens versucht. Als sehr geeignet für den gedachten Zweck erwies sich schließlich nach Versuchen des Vortragenden die bloße Filtration des im Benzol gelösten Hydrosols über fein gepulverten Bleicherden, wie Fullererde, Tonsil usw. Diese wirken auch den Submikronen der kolloidalen Graphitoleosole gegenüber wie ein Ultrafilter, wenn auch bei den Erden wohl adsorbierende Wirkungen eine größere Rolle spielen als bei ersteren. Die Filtration der Benzollösung des Oleosols wird unter Absaugen des Graphits auf dem Goochtiigel vorgenommen, welcher eine Schichte fein geschlämmten Asbest und dann eine etwa 0·5 cm hohe Schichte der geglühten Bleicherde erhält. Die Auswaschung muß, nachdem die Hauptmenge des Öles ausgewaschen ist, mit heißem Benzol und dann mit heißem Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform erfolgen, durch welche erst die von den Bleicherden adsorbierten färbenden Bestandteile des Öles wieder aufgelöst werden. Die Brauchbarkeit und Genauigkeit des sehr schnell und ohne weiteres Stehenlassen der zu filtrierenden Lösungen der Oleosole von statten gehenden Verfahrens wurden an einer Reihe Analysen von Handelsprodukten und von künstlichen Mischungen von kolloidalen Graphiten und Ölen erprobt.

Zu 2. Die Haltbarkeit der Oleosole prüfte Freundlich bei den Oleosolen oder ihren Verdünnungen mit anderen Ölen, zum Beispiel schwerem Maschinenöl ( $\eta = 2$ , das heißt zweihundertmal größer als bei Wasser [Sesamöl],  $\eta = 1$ )<sup>75)</sup>, die in 5 cm weiten Standzylindern gestanden hatten, durch Ermittlung des Graphitgehaltes der Proben zu Anfang und nach mehrwöchigem Stehen am Boden und in 19 cm Höhe oder auch durch bloße Beobachtung der äußeren Erscheinungen der Mischungen beim Stehenlassen. Endlich stellte er auch mit solchen schwarzen Mischungen der Oleosole und Sesamöl oder Rizinusöl Filtrationsproben an. Das sich hiebei leichter entmischende Oleosol, durch Schleicher- und Schüllsche Filter Nr. 597 gegossen, gab schneller ein klares Filtrat als

---

<sup>75)</sup> Frisches Sesamöl hat nur eine etwa halb so große Zähigkeit, als sie hier angegeben ist.

das sich nicht so schnell entmischende. Freundlich fand nun bei allen diesen Versuchen merkliche Unterschiede in der Haltbarkeit zu Gunsten des Oleosoles aus natürlichem Graphit, das zum Beispiel im Gegensatz zu „Oildag“ bei vierwöchigem Stehen der Mischung mit schwerem Maschinenöl nach der Graphitbestimmung noch keine Trennung in Graphit und Öl erkennen und auch in Mischung mit dem leicht flüssigen Sesamöl erst nach drei Wochen eine kleine Entmischung (2 mm) am oberen Rande der Flüssigkeit bemerken ließ, während sich der Achesongraphit schon nach einem Tage in dieser Mischung deutlich abzusetzen begann und sich nach drei Wochen weitgehend abgesetzt hatte.

Bei unseren Versuchen verhielt sich im allgemeinen das Oleosol aus natürlichem Graphit beim Stehen in Verdünnung mit anderen Ölen ungünstiger als das Sol des künstlichen Graphits, das sich sowohl schwerflüssigen als leichtflüssigen Mineralölen gegenüber meistens wesentlich beständiger erwies. Dies bestätigten auch Filtrationsversuche. Die Unterschiede zeigten sich weniger in einem bloßen Sedimentieren, das heißt allmählichem Absetzen des Graphits, als im Zusammenflocken und dadurch beschleunigtem Sedimentieren des Graphits. Benützt wurden bei diesen Feststellungen fast ausschließlich säurefreie Öle, so daß eine Beeinflussung der Ergebnisse durch ausgesprochen koagulierend wirkende Elektrolite ausgeschlossen war.<sup>76)</sup> Dem von Freundlich benutzten Sesamöle entsprechend verhielt sich auch die von uns angewendete Mischung von Sesamöl und „Kollag“ beständiger als Oildagmischung. Ein genauer Vergleich mit Freundlichs Versuch ist aber schon deshalb nicht möglich, weil der Säuregehalt, die Konsistenz und auch der allgemeine chemische Charakter solcher Öle, je nach dem Alter und der Aufbewahrung sowie Ursprung wechselnd ist. F. Steimmig von E. de Haen, Chemische Fabrik „List“, Seelze bei Hannover, hat zwar auch bei beiden Oleosolen wiederholt Koagulierungen des Graphits durch die Verdünnungsöle beobachtet, er glaubt aber keine Unterschiede zu Ungunsten von „Kollag“ beobachtet zu haben.

---

<sup>76)</sup> Freie organische Säure braucht auch bei kolloidalem Graphit nicht immer koagulierend zu wirken, sie kann unter Umständen in kleinen Mengen stabilisierend wirken.

Freundlich hatte zufällig nur sedimentierende Proben in Händen und erklärte daher das von ihm beobachtete schnellere Absetzen des künstlichen Graphits im Vergleiche zu „Kollag“ aus der Gegenwart einer im Vergleiche zu Kollaggraphit größeren Anzahl größerer Teilchen der Größenordnung  $1 - 6 \mu$  und darüber — die er im „Oildag“ festgestellt hat und die nach dem Stokesschen Fallgesetze früher zu Boden fallen müssen. Diese Erklärung erscheint nach obigem nicht mehr allgemein für die Beurteilung der Haltbarkeit der Oleosole ausreichend, weil die ursprüngliche Größe der Teilchen des Graphits und die Zähigkeit des jeweils als Verdünnungsmittel benützten Öles, soweit diese nicht sehr hoch ist, für die Absetzgeschwindigkeit des Graphits in den Oleosolen bei koagulierenden Proben nur von nachgeordneter Bedeutung sind.

Die außerhalb der gewöhnlichen Elektrolytwirkung liegenden Einflüsse der Koagulierung des Graphits durch die in der Technik benützten öligen Verdünnungsmittel dürften technisch besonders stark ins Gewicht fallen und die oft widerspruchsvollen Urteile über die Brauchbarkeit der kolloidalen Graphite veranlaßt haben. Die Verschiedenheit des Feinheitsgrades von Kollagproben ergibt sich schon aus den einleitenden Bemerkungen Freundlichs über die verschiedene Schlämzung verschiedener Kollaggraphitproben und aus seinen Messungen der Zahl und Größe der Mikronen. Bedeutend dünnflüssigere Öle als Sesamöl können nach unseren Versuchen dasselbe Graphitoleosol weit länger schwebend halten als zähere Öle. Es tritt also hier der Einfluß der Zähigkeit des Verdünnungsöles auf die Haltbarkeit der Mischung mit dem Oleosol hinter anderen noch zu ermittelnden Faktoren zurück. Die Zähigkeit kann aber, wenn sie sehr hohe Beträge erreicht, wie zum Beispiel bei schweren Maschinenölen ( $\eta = 200$  und darüber), auf das Absetzen auch bei leichter koagulierbaren Proben erheblich verzögernd wirken. Deshalb ergibt sich für die Praxis die Folgerung, daß man im allgemeinen mit zäheren Ölen als Verdünnungsmittel immer haltbarere, die Ölzuführungskanäle weniger verstopfende Mischungen erhalten wird.

Eine von Wa. Ostwald dem Vortragenden vor längerer Zeit zur Verfügung gestellte pastenartige Oildagprobe zeigte



sich in Bezug auf Haltbarkeit der Probe selbst wie auch ihrer Verdünnungen mit beliebigen Mineralölen allen übrigen noch fließenden Proben von „Oildag“ und „Kollag“ überlegen. Die bei Zimmerwärme fließenden Proben „Oildag“ waren teilweise einige Jahre alt und hatten meistens oben das klare Öl und unten den Graphit mit Öl vermengt pastenartig abgesondert, während die Kollagproben gleichmäßiger und unverändert erschienen. Aber auch hieraus lassen sich nicht etwa bestimmte Schlußfolgerungen zu Ungunsten des „Oildag“ ziehen, weil die Vorgeschichte der Proben in Bezug auf Zeit, Bestehen und der Bewegung nicht genau fixiert war. Tatsächlich haben beide Sorten kolloidaler Graphite („Oildag“ und „Kollag“) in die Schmiertechnik vorschreitend mehr oder weniger Eingang gefunden.

Aus den Feststellungen zu 2 ergibt sich folgende Schlußfolgerung für die praktische Untersuchung: Man wird die Graphitoleosole, nachdem ihr Graphitgehalt nach 1 ermittelt ist, auf ihre Haltbarkeit nach gehöriger Durchmischung der Proben stets in Verdünnung mit dem für die Mischung im Betriebe in Frage kommenden Öle und in dem vom Fabrikanten des Graphits vorgeschlagenen Mischungsverhältnisse prüfen müssen. Hiezu genügt bei durchsichtigen Ölen mehrwöchiges Stehenlassen der Mischung in Zylindern und die bloße Beobachtung durch Augenschein, ob und in welchen Mengen sich das Öl absondert. Bei dunklen Ölen muß allerdings die Graphitbestimmung in verschiedenen Höhen (oben und unten) Aufschluß über etwaige Trennungen geben. Die bloße, wiederholt anempfohlene Prüfung der unverdünnten Oleosole auf Haltbarkeit kann wegen der koagulierenden Eigenschaften, welche oft erst die Verdünnungsöle ausüben, nicht genügen. Auf die Gründe des Koagulierens, die bisher irrtümlicherweise nur einem etwaigen Säuregehalte der Öle zugeschrieben wurden, auf die Einzelheiten der Prüfung der Haltbarkeit der Oleosole sowie auf die in Rücksicht auf die Betriebsverhältnisse an die kolloidalen Graphite hinsichtlich Graphitmenge und Haltbarkeit zustellenden Bedingungen soll später eingegangen werden. Zum Schlusse seiner Ausführungen besprach der Vortragende noch allgemein die Frage der Verminderung der Reibung gleitender Flächen durch Graphit und die dadurch herbeizuführende Ölersparnis.

Schließlich sei hier, um alle diesbezüglichen Anschauungen zum Ausdrucke zu bringen, auch noch eine kurze Zusammenfassung der Vorteile, sowie auch theoretische Erörterungen über die Vorgänge bei der kombinierten Graphitölschmierung von Dr. Heinrich Putz und Friedrich H. Putz in Dingers Polytechnischem Journal, 94, 1913, S. 257, wiedergegeben. Eingangs erörterten die Verfasser die Bedingungen, welche ein einwandfreies Öl besitzen soll, und kommen dann auf die Vorteile des neuen Verfahrens zu sprechen. Als besonders schädlicher Fehler, der bei der Schmierung eintreten kann, wird das Trockenlaufen der sich reibenden Maschinenteile bezeichnet, eine Erscheinung, wie sie tatsächlich praktisch nicht vermieden werden kann. Man muß deshalb trachten, dieselbe auf das kleinste mögliche Minimum herabzudrücken. Zwei Körper, welche, theoretisch genommen, vollkommen glatt, also ohne die geringsten Unebenheiten oder Vertiefungen wären, würden bei einer gegenseitigen Berührung keine Reibung ergeben. Derartige Maschinenteile sind nun in Wirklichkeit nicht herzustellen und man muß deshalb trachten, diese Unebenheiten, welche unvermeidlich sind, durch geeignete Schmierung zu beseitigen, das heißt mit anderen Worten, die Vertiefungen mit irgend welchem Materiale auszufüllen. Das Öl hat sich bekanntlich immer als das hiezu geeignetste Mittel erwiesen. Es ergibt sich nun die Frage, weshalb der Graphit leichter diese Vertiefungen ausfüllen soll als Öl und so den Reibungskoeffizienten herabdrückt. Die Frage ist zu verneinen, die Erklärung für die bessere Wirkung des Ölgraphitgemenges ist anderweitig zu finden. Öl, dem ein fester Körper, in unserem Falle Graphit, beigemischt ist, kann zwischen reibenden Metallflächen nicht fortgedrückt oder derart zusammengepreßt werden, daß eine Berührung der Metallflächen stattfindet und trockene Reibung auftreten kann. (Siehe Ubelohde im vorliegenden.) Der Graphit bleibt eben immer zwischen den Reibungsflächen liegen, es entsteht eine ungeheuer feine, aber doch wohl existierende Ölschicht zwischen den Metallteilen, die der Graphit immer in gewisser Entfernung voneinander hält und eine Reibung zwischen den Metallteilen kann nicht stattfinden. Außerdem hat der Graphit noch andere für die Schmierung günstige Eigenschaften, wie Weichheit und Schlüpfrigkeit, so daß er durch kein ähn-

liches Material in diesem Falle ersetzt werden kann. In der gleicher: Abhandlung sagen die Genannten auch, daß der natürliche Graphit dem künstlichen für die besprochenen Zwecke weitaus überlegen ist, weil der letztere nie die Schlüpfrigkeit und Weichheit des natürlichen Graphites erreicht. Die beiden Verfasser behaupten weiters, daß der Achesongraphit in diesem Sinne eigentlich kein richtiger Graphit ist, daß seine Herstellung auf halbem Wege unterbrochen ist, und nennen ihn einen Halbgraphit, weil die Bedingungen und Verhältnisse, unter welchen derselbe hergestellt wird, lange nicht an diejenigen, unter welchen der Naturgraphit entstanden ist, heranreichen. Nach Ansicht der Verfasser wäre der Achesongraphit mit dem steiermärkischen und italienischen Graphit zu vergleichen, welche, wie die Verfasser wörtlich sagen, „durch Glühen von Steinkohle entstanden sind, als der Zentralgranit der Alpen eruptiv emporstieg“. Die letzteren, verglichen mit Ceylongraphit, seien ganz verschiedene Produkte. Ferner wird in dem genannten Artikel die Ansicht ausgesprochen, daß es mehr als drei Modifikationen des Kohlenstoffes geben muß, daß es eine Stufenleiter gibt im Aufbau des Kohlenstoffmoleküls aus einer ganz verschiedenen Zahl von Atomen. (Diese letztere Ansicht ist schon viel früher von Ed. Donath [siehe im vorliegenden] ausgesprochen worden.) Soll jedoch, wie die Autoren weiter ausführen, der Naturgraphit für Schmierzwecke Verwendung finden, so muß derselbe von allen mineralischen Beimengungen vollständig gereinigt werden, wozu nach Ansicht der Verfasser Säuren nicht verwendet werden dürfen.<sup>77)</sup>

Über eine neue Art der Graphitölschmierung berichtete

---

<sup>77)</sup> Der von den Verfassern zum Ausdruck gebrachten Anschauung, als würde sich der steiermärkische und Achesongraphit zum Ceylongraphit wie Nacht zum Tag verhalten, müssen wir auf Grund unserer Erfahrungen mit aller Entschiedenheit entgegentreten. Eine Verallgemeinerung dieses Urteils hinsichtlich der beiden Graphite ist vollständig unzulässig und behalten wir uns vor, auf diesen Gegenstand an einem anderen Orte zurückzukommen. An dieser Stelle sei schließlich noch eine Bemerkung gebracht, welche nach Ubelohde (siehe „Kisslings Chemische Technologie des Erdöls“) wörtlich wiedergegeben ist: „Über die von H. und F. H. Putz geäußerte Ansicht, daß der natürliche Graphit günstiger wirke als der Achesonsche, da er die Oberfläche von Lager und Zapfen poliere, kann man wohl zur Tagesordnung übergehen.“

Ingenieur Otto A. Barleben in Dinglers Polytechnischem Journal, 1916, S. 591: Bei der Schmierung mit Graphit ergibt sich folgende Schwierigkeit. Der fein verteilte Graphit muß dem Öle dauernd in gleichbleibender Menge zugefügt werden, ohne daß dabei eine Trennung des Öles vom Graphit stattfindet. Die Graphitölpumpe des Ingenieurs Otto A. Barleben in Dortmund soll nun diese Schwierigkeit beseitigen. Die einfache und zuverlässige Vorrichtung gewährleistet ein leichtes und bequemes Zusetzen des Graphits zum Schmieröl und rührt die Ölgraphitmischung dauernd um, so daß jedes Ausfallen und Absetzen von Graphit während des Betriebes verhindert wird. Die Pumpe ist so gebaut, daß sie die bisherige Schmiereinrichtung mit dem Melleruptapparate oder der Ölpumpe bestehen läßt. Sie ist leicht auch von unerfahrenen Wärtern zu bedienen und widersteht infolge der Kugelform des Ölgraphitbehälters auch dem höchsten Drucke, so daß ein Platzen infolge Unachtsamkeit des Wärters, falls dieser den Abstellhahn zu schließen vergißt, ausgeschlossen ist. Im wesentlichen handelt es sich um ein kugelförmiges Gefäß, das oben die verschließbare Einfüllöffnung für den Graphit besitzt. Auf der einen Seite tritt das Öl aus der Schmierpresse ein, um durch einen Abstellhahn, mit Graphit gemischt, auszutreten. Die Pumpe bildet einen Sack in der Rohrleitung. Im Innern sind Mischflügel angeordnet, die schwingbar auf ihrer Welle sitzen, so daß sie von der Welle nur aufwärts mitgenommen werden, dann aber plötzlich, wenn der Kippunkt erreicht ist, abwärts schwingen, wodurch ein kräftiges Rühren des Graphits im Öle erreicht wird. Die Pumpe wird vor dem Gebrauche mit Zylinderöl gefüllt, dem 15 bis 20 g Flockengraphit auf das Liter Öl zugesetzt werden. Findet das Einfüllen des Öles während des Betriebes statt, so wird der Abstellhahn am Graphitapparate geschlossen und die Schmierpresse etwas zurückgedreht, um für den einzufüllenden Graphit Platz zu schaffen, der durch die obere Einfüllöffnung eingebracht wird. Nach Abschluß der Füllöffnung wird die Schmierpresse von Hand zwecks vollständiger Füllung des Ölgraphitbehälters gedreht, bis sich Widerstand ergibt, dann öffnet man den Abstellhahn wieder, und die Vorrichtung ist erneut im Betriebe. Die Pumpe wird in zwei Größen geliefert, von  $\frac{1}{2}$  l und 1 l Inhalt. Erstere Größe ist ausreichend für

Maschinen bis 600 PS, die zweite ist für ganz große Maschinen bestimmt. Für jede Maschine ist bloß eine einzige Pumpe und dementsprechend auch eine einzige Schmierpresse erforderlich, die dem Hochdruckzylinder vorgeschaltet werden. Alle anderen Schmierpressen bleiben weg. Für die Zylinderschmierung hat sich am besten Flockengraphit bewährt, da er durch den Dampf mitgerissen wird und sich im Innern entsprechend verteilt. Zum Strecken von gewöhnlichem Maschinenöl empfiehlt sich Pudergraphit. Dieser staubförmige Graphit kann einige Tage in dem Maschinenöle schwebend erhalten werden, wenn man ihn vor dem Beimischen scharf trocknet. Man kann den getrockneten, beziehungsweise geglühten Graphit auch noch mit Seife mischen, ehe man ihn dem Öle zusetzt. Auch durch Behandlung des geglühten Graphits mit Benzol oder Benzin vor der Mischung mit dem Öl erhält man eine dauernde Graphitölmischung.

Sollte sich die eben beschriebene Erfindung tatsächlich bewähren, so würde dadurch eine wesentliche Vereinfachung der Graphitölschmierung für oben genannten Zweck sich ergeben.

Über die Verwendung von Graphit in der Papierfabrikation hat die Aflenzer Graphit- und Talksteingewerkschaft (Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Wien, IX. Sensengasse 10) ein Patent angemeldet, dessen Abschrift wie folgt lautet: Das Verfahren dient zum Grau-, beziehungsweise Schwarzfärben von Papier, Pappe und Textilgut, wobei gleichzeitig mit der Färbung auch eine Füllung des zu färbenden Gutes erzielt wird. Das Verfahren, welches für Papier und Pappe ganz besonders geeignet ist, wird im Wesen derart ausgeführt, daß man dem zu färbenden Gute Graphitpulver einverleibt. Das Graphitpulver wird hiebei den betreffenden Stoffen teils trocken, teils in feiner Aufschwemmung beigegeben. Durch die Verwendung von Graphitpulver zur Färbung an Stelle der bisher verwendeten grauen Erdfarben und künstlichen Farben zeichnen sich die der Erfindung gemäß mit Graphitpulver hergestellten gefärbten Stoffe durch Lichtbeständigkeit aus. Gegenüber der Verwendung von Erdfarben ergeben sich die technischen Vorteile in der Fabrikation, daß die bei Verwendung von Erdfarben infolge des raschen Setzens derselben eintretende Zweiseitigkeit der Papiere bei Verwendung von

Graphitpulver mit Sicherheit vermieden wird. Auch das sogenannte „Melieren“, beziehungsweise Auftreten von Farbflecken wird bei der Verwendung von Graphitpulver hintangehalten. Dabei dient das Graphitpulver als Füllmaterial, welches den damit behandelten Stoff einen geschmeidigen Charakter und bei Papieren eine bessere Satinage gibt. Auch wird das bei Verwendung von Erdfarben oft auftretende Brechen der Farbe vermieden.

In einem Ausführungsbeispiele gibt die eingangs genannte Firma folgendes an: In den Ganzzeugholländer wird je nach der gewünschten Farbennuance 5, 10, 20% oder mehr von Graphitpulver trocken zugegeben oder bei feineren Papieren bei vorheriger Auflösung und Siebung und zusammen mit dem Stoffe vermahlen. Die Zugabe des Graphitpulvers erspart einen weiteren Füllstoffzusatz. Wegen seines geringen spezifischen Gewichtes verteilt sich der Graphit leicht und schnell in der Masse und man erzielt ein durch und durch gleichmäßig gefärbtes Papier, welches sehr lichtbeständig ist. Die Färbung verändert sich auch nicht im Laufe der Fabrikation, weder durch die im Fabrikationswasser enthaltenen Kalk- und Eisensalze, noch auch durch den zum Fällen des Harzes notwendigen Alaun, noch auch durch das Erhitzen auf den Zylindern der Papiermaschine. Das auf diese Weise hergestellte Papier zeigt eine besonders schöne, angenehme, graue Farbe.

Für grau gefärbtes Papier ist die Verwendung von Graphit an Stelle der bisher üblichen Produkte Kohlschwarz und Rebenschwarz von großem Vorteile. In diesem Falle ist die Satinage um die Hälfte besser als bei den früher angeführten bisher üblichen Produkten. Es wird weniger Kraft zum Kalandrieren gebraucht und das Papier erhält trotzdem eine viel bessere Oberansicht. Der Graphit teilt sich leicht und schnell und es erscheint das mit Graphitpulver gefärbte Grau viel geschmackvoller als man es mit Schwarz erzielen kann. Das beim Verwenden von schwarzen Farben auftretende Melieren, welches davon herrührt, daß die harten Stellen der Zellulosefasern das Schwarz leichter aufnehmen als die weniger harten, wird bei dem Färben mit Graphitpulver mit Sicherheit vermieden. Man kann bei dem den Erfindungsgegenstand bildenden Verfahren sowohl halbgebleichte als auch ungebleichte Zellulose verwenden, was sich nicht nur wirtschaftlich vorteilhaft er-

weist, sondern auch im Hinblick auf die Festigkeit ein hochwertiges Produkt ergibt. Der Graphit bindet sich durch eigene Festigkeit. Ein Teil schwindet mit dem Siebwasser, doch bleiben etwa 75% im Papier. Wenn man den Graphit vorher in den Stoff gibt und erst nachträglich leimt, ist das Rendement ein höheres. Während andere Farben leicht abfärben, gleichviel, ob sie mit Leim, Harz oder schwefelsaurer Tonerde gebunden werden, ist Graphit viel beständiger. Der Vorgang ist so, daß zuerst geleimt und nach dem Leimen Graphitpulver der schwefelsauren Tonerde zugesetzt wird. Die äußere Hülle, die jede Faser umgibt, wird durch Leimen angeklebt und durch den Alaun zusammengezogen und gebunden. Graphit ist besser gebunden als andere Farben. Er wird in der Hitze und in der Nässe weniger abfärben und ist auch mehr schweißecht. Auch die gleichzeitige Verwendung von Graphit und Anilinfarben erweist sich als zweckmäßig, da hiedurch die Lichtechtheit derartig gefärbter Stoffe bedeutend erhöht wird.<sup>78)</sup>

#### **Graphitschmelztiegel.**

Bezüglich der Darstellung von Graphittiegeln hat man seinerzeit mehrfach die Anschauung gehabt, daß zur Herstellung erstklassiger Produkte Ceylongraphit angewendet werden soll und hat nach einigen Mitteilungen die österreichischen Graphite in dieser Beziehung sogar hinter die englischen und französischen Graphitflinze zurückgestellt. Die in letzter Zeit gemachten Erfahrungen haben jedoch gelehrt, daß dies nicht zutrifft. Die diesbezüglichen Erzeugnisse, Graphitschmelztiegel, die in Österreich unter anderen von der Firma Josef de Cente (Fabriken feuerfester Produkte und Graphitschmelztiegel in Warth bei Wiener-Neustadt, Niederösterreich, gegründet 1782) hergestellt werden, beweisen, daß sie den aus Ceylongraphit hergestellten nicht nachstehen. Diese Firma hat sowohl aus böhmischem Graphit (Schwarzbach-Stuben) als auch aus obersteirischem Graphit nach einer entsprechenden Aufbereitung, beziehungsweise Reinigung, Gra-

---

<sup>78)</sup> In dem von der Firma herausgegebenen Prospekt wird eine Anzahl von Papiersorten angeführt, bei denen sich ein Zusatz von Graphit als sehr günstig erwiesen hat.

phitschmelztiegel erzeugt, welche über hundert Chargen ausgehalten haben sollen.

Über die Farbe der Graphitschmelztiegel äußerte sich C. Irresberger:<sup>79)</sup> Das Brennen der Tiegel bezweckt die Austreibung allen freien und chemisch gebundenen Wassers, die bei etwa 968° vollständig wird. Fester Kohlenstoff verbindet sich unter 565° nicht mit Sauerstoff, wird aber bei höherer Erwärmung zu Kohlensäure verbrannt. Die Verbrennung trifft zunächst nur die Oberfläche der Tiegel und hinterläßt ein feines, helles Silikathütchen. Viele Verbraucher sind nun der Meinung, dieser Überzug sei ein Zeichen besonders gründlichster Trocknung. Die Erwärmung über 565° hinaus besagt aber gar nichts, denn auch die tiefgrauen Tiegel mußten einer viel größeren Wärme unterzogen werden und die weiße Farbe ist nur ein Beweis der Sauerstoffwirkung, nicht aber genügender Trocknung. Glüht man einen Graphittiegel wochenlang in einer engen, luftdicht abgeschlossenen Muffel selbst bei 1600°, so behält er seine dunkelgaur Farbe. Die Farbe gewährt darum keinen Anhalt für die Güte eines Tiegels. Die Oxydation darf aus Rücksicht auf die Festigkeit der Tiegelwände nicht tiefer als höchstens 1·5 mm getrieben werden. Innerhalb dieser Grenze besteht kein Unterschied in der Güte heller oder dunkler Tiegel, vorausgesetzt, daß sie gleich gut gebrannt und getrocknet sind. Weißgebrannte Tiegel neigen aber lebhafter zur Feuchtigkeitsaufnahme, wie nachstehender Versuch dartut. Zwei Tiegel von gleicher Form und gleicher Zusammensetzung wurden dem Brennofen entnommen. Einer war in einer Schutzhülse gegen die Luft gesichert gewesen und grau geblieben, während der andere an der höchsten Stelle der Muffel untergebracht war und infolge des dort wirkenden Luftstromes ganz hell erschien. Nach dreiwöchigem Ruhen am Boden in der Nähe des Brennofens enthielt der dunkle 1·46% Feuchtigkeit, der helle 1·56%. Dann wickelte man beide Tiegel in nasse Tücher und stellte sie so in die feuchte Töpferei, wo sie 24 Tage blieben. Nach dieser Zeit enthielt der dunkle 5·13%, der helle 6·59% Feuchtigkeit. Schließlich wurden sie vier Stunden

---

<sup>79)</sup> Stahl und Eisen 1913. Band II, Seite 2155 nach Jonathan Bartley, Metal-Industry 1913. Seite 246.



lang über einen laufenden Brunnen gestellt, so daß sie wohl dem Sprühwasser, nicht aber dem laufenden Wasser ausgesetzt waren. Der dunkle enthielt dann 8·62%, der helle aber 11·09% Feuchtigkeit.

Die weißen (hellgrauen) Tiegel überziehen sich infolge ihrer kieselsäurereichereren Oberfläche bei hoher Temperatur schneller mit Glasur. Für den gewöhnlichen Bronze- und Metallgießereibetrieb kommen aber so hohe Temperaturen gar nicht in Frage, und im Stahlgießereibetriebe ist es eine alte Erfahrung, daß bei Überschreitung der Schmelztemperatur die Glasurschichte von hellen Tiegeln schon nach der ersten Schmelzung zuverlässiger abspringt als bei dunklen. Ein weißgebrannter Tiegel bietet demnach keinen Vorteil, er ist aber unter sonst gleichen Umständen teurer, weil bei seiner Herstellung je nach der Größe  $\frac{1}{2}$  kg bis 2 kg Graphit zu Kohlen säure verbrannt wurden und im fertigen Tiegel nicht mehr zur Wirkung kommen.

Das Patent Nr. 44.940 des Hugo Helberger, Gesellschaft mit beschränkter Haftung in München, betrifft ein Verfahren<sup>80)</sup> zur Herstellung eines zum elektrischen Schmelzen von Metallen und anderen leitenden Materialien geeigneten Graphittiegels, beziehungsweise mit Graphit ausgefüllten Tiegels. Die Graphitschmelztiegel, beziehungsweise mit Graphit ausgemauerten Schmelztiegel, die ohneweiters zum Schmelzen von nicht leitenden Materialien an ihrer Innenfläche elektrisch isoliert werden, damit der elektrische Strom nicht durch den Tiegel selbst zur Erhitzung desselben hindurchgeht. Diese Isolierung der Tiegel, die bisher durch Ausfüllung mit einer nicht leitenden Substanz erfolgte, wird nun der Erfindung gemäß dadurch bewerkstelligt, daß die innere Fläche durch chemische Einwirkung entfernt, beziehungsweise nicht leitend gemacht wird. Diese chemische Einwirkung kann auf verschiedene Weise, zum Beispiel dadurch eingeleitet werden, daß gegen den Tiegel, der bekanntlich nicht aus reinem Graphit, sondern aus Gemengen von Graphit und Ton oder ähnlichen bindenden, feuerfesten Materialien zusammengesetzt ist, im glühenden Zustande Luft oder zur Beschleunigung des Verfahrens Sauerstoff eingeblasen

---

<sup>80)</sup> Öst. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. Jahrg. 1912. Nr. 60, Seite 481.

wird. Durch das so erfolgende Ausbrennen des Graphits zu Kohlensäure entsteht eine, lediglich aus feuerfestem Materiale gebildete Schichte, deren Stärke von der Dauer und Intensität der Einwirkung abhängt und selbst Bruchteile von Millimetern betragen kann. Die isolierende Schichte kann des weiteren auch dadurch erhalten werden, daß man die Innenfläche des Tiegels mit schmelzenden Silikaten, die im glühenden Zustande Kohlenstoff aufnehmen, oder mit einem Gemenge von Salpetersäure und chloresurem Kali oder anderen sauerstoffabgebenden Körpern behandelt.

Henry Abelin<sup>81)</sup>, St. Petersburg, beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Widerstandes aus Graphit für schwache Ströme. Es wird auf einem elektrisch nicht leitenden Körper eine dünne Schichte einer Lösung bituminösen Materiales aufgebracht und darauf mit einem Graphitstabe oder Bleistifte ein Strich gezogen, welcher so lange elektrisch erhitzt wird, bis sein Widerstand sich nicht mehr ändert.

Ludwig Kopa<sup>82)</sup> empfiehlt zur Ausführung von Flammenreaktion statt des Platindrahtes ein Graphitstäbchen, das man sich aus einem gewöhnlichen Bleistifte herstellen kann.<sup>83)</sup> Bei den hohen Preisen des Platins wäre auch diese Anwendung des Graphits bemerkenswert.<sup>84)</sup>

## V. Untersuchung und Wertbestimmung.

Ingenieur J. Cibulka beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des verbrennbaren Schwefels im Graphit, welches er seit drei Jahren im Bergwerkslaboratorium zu Schwarzbach in Böhmen mit Erfolg verwendet. (Schwarzbach ist ein großer Graphitbergbau des Fürsten Schwarzenberg.) Für technische Laboratorien, zur Kontrolle der Manipulation ist die Methode von Eschka aus verschiedenen von ihm angeführten Gründen nicht gut geeignet. Cibulka benützt als Grundlage seines Verfahrens die leichte Oxydierbarkeit der schwefligen Säure zu Schwefelsäure. Es ist bekannt, daß die schweflige Säure durch Wasserstoffsuperoxyd schnell oxydiert wird; die

---

<sup>81)</sup> Chem. Centralblatt, Jahrg. 1912. Band I, Seite 1678.

<sup>82)</sup> Chem. Centralblatt 1914. Band I, Seite 188.

<sup>83)</sup> Chem. Zeitg. 37. 1506. 9./12. 1913. Göding.

<sup>84)</sup> Chem. Zeitg., Jahrg. 34. Heft 84, Seite 757.

Reaktion verläuft nach der Gleichung:  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$ . Durch die Röstung des Pyrites im Luft- oder Sauerstoffstrom entsteht Schwefeldioxyd nebst ganz geringen Mengen von Schwefeltrioxyd. Die Arbeitsweise ist die folgende: Die in einem Platinschiffchen abgewogene Graphitmenge, etwa 0.5 g, wird in ein Glasrohr von etwa 18 mm Durchmesser und 30 cm Länge eingeschoben. Das Rohr ist an beiden Enden durch je einen gebohrten Asbestpfropfen hermetisch verschlossen. Ein Ende des Rohres ist mit einem Chlorkalziumröhrchen verbunden, um der Luft oder dem Sauerstoffe das Wasser zu entziehen, das zweite Ende steht mit einem Zehnkugelapparate nach Lunge in Verbindung. In dieser Vorlage befinden sich 20 cm<sup>3</sup> Wasserstoffsperoxyd (von 3%) und 20 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser. Durch eine Luftpumpe wird ein Sauerstoff- oder Luftstrom durchgesaugt, und zwar mit einer solchen Schnelligkeit, daß in einer Sekunde eine bis zwei Blasen den Absorptionsapparat durchstreichen. Die Stelle, wo sich das Schiffchen befindet, wird bis zur Rotglut langsam erhitzt. Es findet dann die Zersetzung des Pyrites statt, und das gebildete Schwefeldioxyd wird in der Vorlage oxydiert. Nach ein bis zwei Stunden ist die Reaktion beendet. Man spült quantitativ den Inhalt des Absorptionsapparates in ein Becherglas aus, setzt einige Tropfen von Methyloranlösung (1:1000) zu und titriert mit  $\frac{n}{10}$ -NaOH bis zur hellgelben Farbe. Da das käufliche Wasserstoffsperoxyd immer sauer reagiert, so muß man die Anfangsacidität, in Kubikzentimeter  $\frac{n}{10}$ -NaOH ausgedrückt, von der Endsumme der verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{n}{10}$ -NaOH in Abzug bringen. 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$ -NaOH entspricht 0.0016029 g Schwefel (O = 16).

Zur Wertbestimmung des Graphits veröffentlicht der diplomierte Ingenieur F. Mayer<sup>85)</sup> in Mannheim seine Erfahrungen, insbesondere hinsichtlich der Bestimmung des Kohlenstoffes. Er kritisiert frühere, zu diesem Zwecke<sup>86)</sup> vorgeschlagene Methoden, und empfiehlt ein Verfahren, das keinen der angeführten Mängel aufweist, besteht in der Bestimmung der Verbrennungswärme des Graphits in der Berthelotschen kalorimetrischen Bombe. Eine Schwierigkeit zeigt sich allerdings auch bei diesem.

---

<sup>85)</sup> Referat aus der Ztschr. f. analytische Chemie 1916. Seite 550.

<sup>86)</sup> Siehe Donaths Buch: „Der Graphit“.

Es gelingt nämlich nicht, eine vollständige Verbrennung zu erzielen. Es bleiben immer Reste unverbrannten Graphits zurück. Um diesem Übelstande abzuhelpfen, haben Berthelot und Petit die zu untersuchende Graphitprobe mit einem leicht verbrennlichen organischen Körper von bekannter Verbrennungswärme gemischt und auf diese Weise gute Resultate erhalten. Mayer wendet zum selben Zwecke Benzoesäure, deren Verbrennungswärme zu 6322 Wärmeeinheiten genau und sicher bekannt ist, an und arbeitet in folgender Weise: Eine aus etwa 0.6 g Graphit und 0.4 g Benzoesäure nach gutem Mischen hergestellte Pastille wird in einem Asbestschälchen oder in einem mit Asbest ausgekleideten Platinschälchen in einer Berthelotschen Bombe verbrannt und so die Verbrennungswärme des Graphits, nach Abzug der auf die Zündung und auf die Benzoesäure entfallenden Kalorien festgestellt. Eine Korrektur muß noch für die aus dem vorhandenen Schwefel gebildete Schwefelsäure angebracht werden.

Dieselbe läßt sich durch Titration in den 10  $cm^3$  Wasser, welche man vor jeder Bestimmung in die Bombe gibt, nach Aufkochen zur Vertreibung der Kohlensäure, durch Titration ermitteln. Für 1  $cm^3$   $\frac{n}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sind 7.06 Wärmeeinheiten abzuziehen. Aus den nun noch verbleibenden Wärmeeinheiten kann man den Kohlenstoffgehalt des untersuchten Graphits aus der Tatsache, daß 1 kg reinen graphitischen Kohlenstoffes beim Verbrennen zu Kohlendioxyd 7900 Wärmeeinheiten entwickeln, leicht berechnen.

Über die Untersuchung und Wertbestimmung des Graphits haben Ed. Donath und A. Lang<sup>87)</sup> ausführlichere Mitteilungen gemacht.

Die Anforderungen, welche man mit Hinsicht auf seine besondere Verwendung an seine morphologische Beschaffenheit sowie Zusammensetzung zu stellen hat, können verschieden sein, aber stets wird man in erster Linie die Anforderung stellen müssen, daß er möglichst viel von der Graphitmodifikation des Kohlenstoffes enthält, die mit ihren spezifischen Eigenschaften, besonders der Unschmelzbarkeit und Schwerverbrennlichkeit, durch keinen anderen Stoff er-

---

<sup>87)</sup> Stahl und Eisen 1914. 48. und 51. Heft, und 1915, Heft 34.

setzt werden kann; zweitens daß er keine oder möglichst wenig Bestandteile enthält, die wie gewisse Schwefelmetalle an der Luft durch Sauerstoffaufnahme veränderlich sind. Für die Zwecke der Erzeugung feuerfester Schmelzgefäße darf er außerdem keine die Schmelztemperatur erniedrigenden größeren Aschenmengen oder Aschenbestandteile enthalten und muß möglichst schwer verbrennlich sein. Für die Zwecke der Bleistifterzeugung und zur Verwendung als Schmiermittel muß er außerdem ganz bestimmte morphologische Eigenschaften besitzen.

Aus dem Vorangegangenen ergeben sich die Wege, welche zur Beurteilung und Wertbestimmung eines Graphits eingeschlagen werden müssen. Zunächst muß qualitativ untersucht werden, ob dem vorliegenden Graphit nicht ein anderer, kohlenstoffreicherer Körper absichtlich zugesetzt wurde. Hierbei können im allgemeinen in Betracht kommen Braun- und Steinkohle, roher und gebrannter Anthrazit, Holzkohle, Kokspulver, sogenannter Retortengraphit und künstlich dargestellter Ruß. Braun- und Steinkohle werden wohl kaum zur Verfälschung des Graphits verwendet werden, wir haben sie auch bei den vielen von uns untersuchten Graphiten des Handels nie angetroffen; dagegen haben wir Zusätze von Kokspulver und Retortengraphit schon gefunden. Bei der Untersuchung von Handelsgraphiten muß sich diese jedoch auf den ganzen Kreis der möglicherweise verwendeten fälschlichen Beimengungen erstrecken, weshalb wir alle genannten Körper in den Gang der Untersuchung einbezogen haben. Die physikalischen Eigenschaften sind zum Nachweise von Beimengungen im Graphit viel zu umständlich und zeitraubend und ermöglichen auch nur mit einiger Sicherheit eine Kennzeichnung des Graphits selbst, nicht aber der Verfälschungen. Der Gang der qualitativen Analyse fußt auf den in der nachstehenden Tabelle angegebenen spezifischen Eigenschaften der eingangs angeführten Stoffe.

Reaktionserscheinungen bei der Prüfung von

Reagens:	Benzolextrakt	Verhalten beim Erhitzen für sich	Kochen mit verdünnter Kalilauge
<b>Graphit</b>	Farblos	Keine Veränderung	Keine Lösung oder sonstige Reaktion
<b>Betortenkohle</b>	Farblos	Keine Veränderung	Keine Lösung oder sonstige Reaktion
<b>Koks</b>	Farblos	Keine Veränderung	Keine Lösung oder sonstige Reaktion
<b>Anthrazit, gebrannt</b>	Farblos	Keine Veränderung	Keine Lösung oder sonstige Reaktion
<b>Anthrazit, ungebrannt</b>	Farblos	Es entweichen sehr geringe Mengen flüchtiger Produkte	Keine Lösung oder sonstige Reaktion
<b>Ruß, künstlich hergestellt</b>	Deutl. Gelbfärbung, mit Fluoreszenz, herührend vom Teergehalt	Keine Veränderung	Lösung schwach gelb
<b>Steinkohle</b>	Deutlich gefärbter Extrakt mit starker Fluoreszenz	Destillationsprodukte: Teer, stets alkalisches Gaswasser und brennbare Gase	Keine Lösung oder sonstige Reaktion
<b>Braunkohle</b>	Hellgelber Extrakt ohne Fluoreszenz	Destillationsprodukte: Teer, meist saures, höchstens neutrales Gaswasser und brennbare Gase	Gelbe bis braune Lösung, aus welcher mit verdünnten Säuren braune Flocken von Huminsäuren fällbar sind
<b>Holzkohle, hoch gebrannt</b>	Extrakt farblos	Keine Veränderung	Hellgelbe Lösung, keine Huminsäuren fällbar
<b>Holzkohle, niedrig gebrannt</b>	Extrakt farblos	Entweichen geringerer Mengen flüchtiger Substanzen	Gelbbraune Lösung mit viel Huminsäuren

Graphit und seiner möglichen Fälschungen.

Kochen mit verdünnter Salpetersäure	Kochen mit konzentrierter Salpetersäure	Kochen mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung	Natriumsulfat-Schmelze
Keine Einwirkung	Keine Reaktion	Keine Reaktion	Keine Reaktion
Keine Einwirkung	Keine Reaktion	Keine Reaktion	Heftige Reduktion zu Natriumsulfid
Keine Einwirkung	Keine Reaktion	Die Permanganatlösung wird entfärbt unter Bildung von Karbonaten	Wie bei Retortenkohle
Keine Einwirkung	Keine, höchstens sehr geringe Einwirkung, Färbung schwach	Die Permanganatlösung wird entfärbt unter Bildung von Oxalsäure in deutlicher Menge	Wie bei Retortenkohle
Keine Einwirkung	Braunrote Lösung, welche sich mit Ammoniak dunkler färbt und mit Chlorkalzium und Bleizuckerlösung braune Niederschläge gibt; Rückstand ist schwarz	Wie bei gebranntem Anthrazit	Wie bei Retortenkohle
Keine Einwirkung	Wie bei Anthrazit	Sehr geringe Einwirkung unter Bildung geringer Mengen Oxalsäure	Wie bei Retortenkohle
Keine Einwirkung	Wie bei Anthrazit	Starke Entfärbung unter Bildung großer Mengen Oxalsäure	Wie bei Retortenkohle
Rotgelbe bis orangefarbene Lösung, im Destillat ist Zyanwasserstoff nachzuweisen	Rotgelbe bis orangefarbene Lösung, im Destillat ist Zyanwasserstoff nachzuweisen	Starke Entfärbung unter Bildung großer Mengen Oxalsäure	Wie bei Retortenkohle
Keine Einwirkung	Wie bei Anthrazit	Rasche Entfärbung der Lösung unter Bildung geringer Mengen Oxalsäure	Wie bei Retortenkohle
Deutliche Einwirkung, Lösung aber farblos, im Destillat viel Zyanwasserstoff nachzuweisen	Wie bei Anthrazit	Rasche Entfärbung unter Bildung geringer Mengen Oxalsäure	Wie bei Retortenkohle

Retortengraphit, beziehungsweise Retortenkohle ist die dichte und harte Kohle, welche sich bei der Leuchtgas-erzeugung in den Gasretorten durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen an den glühenden Retortenwänden bildet. Ihre äußere Beschaffenheit und ihre Zusammensetzung ist verschieden, je nach der Temperatur der Bildung und je nachdem die Retortenkohle von einer unmittelbar dicht an der Retortenwand anliegenden Schichte oder aus von der Retortenwand entfernteren Schichten stammt. Ihr Kohlenstoffgehalt ist nach unseren Bestimmungen sehr hoch, bis über 99%, der Aschen- und Schwefelgehalt sehr gering, so daß Retortenkohle in vielen ihrer Eigenschaften sich dem Graphit am meisten nähert und sich am geeignetsten zu seiner Verfälschung erweist. Als Graphit kann sie nicht angesprochen werden, da sie nicht die Graphitsäurereaktion von Brodie gibt. Im Mikroskope ist sie leicht nachzuweisen, bei starker Vergrößerung sind deutlich kleine Blättchen von einer eigenartigen, gebuckelten Oberfläche zu erkennen. In chemischer Beziehung ist Retortenkohle ziemlich widerstandsfähig. Von verdünnter Permanganatlösung, Kalilauge und konzentrierter Salpetersäure wird sie nicht angegriffen; Natriumsulfat wird beim Schmelzen jedoch heftig reduziert, mit Wasser ausgelaugt, lassen sich in der Schmelze Sulfide ganz leicht nachweisen.

Schwierig ist es, mit Sicherheit den Ruß zu erkennen. Die von uns untersuchten Ruße gaben fast alle an Petroläther ihren Teergehalt ab, der Extrakt war gelb mit deutlicher Fluoreszenz. Ruß, der aus Steinkohlenteerfraktionen<sup>88)</sup> hergestellt wird, gibt grün fluoreszierenden Extrakt, Naphthalinruß fluoresziert blau; diese Erscheinung ist sehr auffallend. Es gibt jedoch auch Ruße, die keinen gefärbten Extrakt geben, zum Beispiel der aus Azetylen und Kohlenoxyd hergestellte. Alle uns zugänglichen Ruße jedoch wurden von verdünnter Permanganatlösung angegriffen unter Bildung von geringen Mengen Oxalsäure. Diese Reaktion trifft stets zu und ist sehr deutlich.

Aus dem Vorangegangenen ergibt sich nun folgender plan-

---

<sup>88)</sup> Die Darstellung von Ruß aus Steinkohlenteerfraktionen erfolgt durch unvollständige Verbrennung in geschlossenen Öfen.



mäßiger Gang zum Nachweise der einzelnen besprochenen Verunreinigungen.<sup>89)</sup> Hierbei muß nochmals bemerkt werden, daß Braun- und Steinkohlen kaum zur Verfälschung der Graphite verwendet werden dürften<sup>90)</sup>, dagegen sind Zusätze von Koks, Retortengraphit und Ruß im Falle eines fälschlichen Zusatzes viel wahrscheinlicher.

Man erwärmt zunächst das fragliche Pulver mit konzentrierter Salpetersäure einige Zeit; tritt keine braunrote Färbung ein, so ist weder Anthrazit, Stein- oder Braunkohle noch Holzkohle vorhanden. Man destilliert die fragliche Substanz einige Zeit mit verdünnter Salpetersäure. Bei Vorhandensein von Braunkohle ist die abfiltrierte Lösung deutlich rotgelb bis braunrot gefärbt und es läßt sich in dieser sowohl Ammoniak als auch Oxalsäure in deutlichen Mengen in bekannter Art nachweisen. Im Destillate kann stets Zyanwasserstoff nach der allgemein bekannten Berlinerblaureaktion nachgewiesen werden. Ist die Prüfung auf Braunkohle negativ ausgefallen, so prüft man auf Steinkohle durch Erhitzen der Substanz im Kugelröhrchen oder in einem kleinen Kölbchen. Bei Gegenwart von Steinkohle treten charakteristisch riechende Destillationsprodukte auf, die fast stets auf befeuchtetes, rotes Lackmuspapier deutlich alkalisch reagieren. Der sicherste Nachweis von Steinkohle ist durch den Benzolextrakt zu führen, der immer gelb bis braun gefärbt ist mit starker Fluoreszenz. Ist beim Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure eine braunrote Färbung eingetreten und hat die Prüfung auf Stein- und Braunkohle ein negatives Ergebnis erbracht; so kann Anthrazit, Holzkohle oder künstlich dargestellter Ruß vorhanden sein. Man versetzt einige Gramm des Graphits mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung und erhitzt eine Stunde am Rückflußkühler. Die Lösung wird über Glaswolle filtriert und mit schwefligsaurem Natrium entfärbt, falls die Entfärbung nicht schon während des Kochens eingetreten ist. Enthält die Lösung größere Mengen Oxalsäure<sup>91)</sup>, so kann

---

<sup>89)</sup> Vgl. auch Ed. Donath und B. M. Margosches, Zur Unterscheidung von Kohlenstoff- und Kohlenarten. Chem. Ind. 1902, Seite 226.

<sup>90)</sup> Im Falle der Verwendung von Braunkohle werden selbstverständlich nur die schwarzen und glänzenden Pechkohlen mit muschligem Bruch in Betracht zu ziehen sein.

<sup>91)</sup> Nach den Untersuchungen von Ed. Donath und H. Ditz „Zur

Anthrazit in gebranntem oder ungebranntem Zustande vorhanden sein. Bei geringen Mengen Oxalsäure kann man mit Sicherheit auf Holzkohle schließen, wenn sich die Permanganatlösung beim Kochen rasch und leicht entfärbt hat. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge gibt Holzkohle eine geringe Gelbfärbung mit sehr wenig Huminsäuren auf Zusatz von Säure. Anthrazit gibt diese Reaktion nicht. Geringe Mengen von Oxalsäure lassen auch auf einen Zusatz von künstlichem Ruß schließen; in diesem Falle entfärbt sich die Lösung aber nicht von selbst. Man zieht mit Petroläther aus; ist Ruß vorhanden, so färbt sich die Lösung infolge der in dieser enthaltenen Teerabkömmlinge gelb. Letztere Erscheinung kann, wie schon früher erwähnt, ausbleiben. Der Zusatz von Ruß ist jedoch an der Verbrennungsprobe ziemlich sicher festzustellen. (Siehe weiter unten.)

Bei der Prüfung auf Oxalsäure verfährt man, wie bekannt, folgendermaßen: Die fragliche Lösung wird mit einigen Tropfen Ammoniak und einem kleinen Überschuße von Calciumchloridlösung versetzt. Um zu erkennen, ob der ausgefallene Niederschlag aus Calciumoxalat besteht, versetzt man mit Essigsäure, in welcher das Calciumoxalat unlöslich ist. Durch den Zusatz von Ammoniak fällt immer etwas Calciumhydroxyd aus, welches sich aber in der Essigsäure leicht löst. Es ist nun wohl darauf zu achten, ob sich dieser Niederschlag unter Entwicklung von Gasbläschen löst; ist dies der Fall, so waren Carbonate vorhanden, die durch den Zusatz von Calciumchlorid in Calciumcarbonat umgesetzt wurden. Die Feststellung, ob sich Carbonate gebildet haben, ist von größter Wichtigkeit, denn im Falle, daß solche vorhanden sind, ist dies der einzige und genaue Beweis, daß dem Graphit Koks<sup>92)</sup> beigemischt war. Sind alle angegebenen Prüfungen bis jetzt

---

Oxydation organischer Substanzen mit alkalischer Permanganatlösung“ (Journal für praktische Chemie, Band 60, Seite 566 bis 576) kann es nahezu als Regel angesehen werden, daß Stoffe, welche noch zwei benachbarte Kohlenwasserstoffreste enthalten, mit alkalischer Permanganatlösung immer Oxalsäure geben. Bei Holzkohle und den fossilen Kohlen sowie Ruß ist dies voraussichtlich der Fall, bei dem bei hoher Temperatur völlig entgasten Hüttenkoks trifft dies nicht mehr zu, wenn er auch noch gewisse Mengen Wasserstoff enthält, weshalb in diesem Fall nur Kohlendioxyd beziehungsweise kohlen-saures Alkali entsteht.

<sup>92)</sup> Hüttenkoks, stark gebrannt.

negativ ausgefallen, so bleibt nur noch übrig zu bestimmen, ob der Graphit nicht vielleicht durch einen Zusatz von Retortenkohle verfälscht ist. Die Retortenkohle widersteht allen diesen bis jetzt erwähnten Reagenzien. Man schmilzt deshalb den fraglichen Graphit mit entwässertem Natriumsulfat im Platintiegel bis zur deutlichen Sinterung, läßt erkalten und laugt mit wenig warmem Wasser aus. Dann versetzt man die Lösung mit Bleiessig; fällt der charakteristische Niederschlag von Schwefelblei aus, so war Natriumsulfid in der Lösung, entstanden durch Reduktion des Natriumsulfates, und der Beweis für die Beimengung von Retortenkohle zum Graphit ist somit erbracht, denn Graphite verschiedener Abstammung waren nach unseren Untersuchungen nicht im stande, Natriumsulfat zu reduzieren. Von den angegebenen Verfälschungsmitteln wird wohl der Koks am meisten anzutreffen sein; Grund dafür ist erstens seine Billigkeit und zweitens die ziemliche Schwierigkeit seines Nachweises. Wir haben uns aus diesem Grunde eingehender mit diesem Falle beschäftigt und verschiedene Versuche ausgeführt. Es herrscht noch vielfach die Ansicht, daß Graphit von schmelzendem Kaliumhydroxyd nicht angegriffen wird, wohl aber Koks. Schon F. Haber und L. Brunner<sup>93)</sup> haben gezeigt, daß sich Graphit in schmelzendem Kaliumhydroxyd unter Entwicklung von Wasserstoff löst, Koks dagegen unter Entwicklung von Kohlenoxyd. Welche Reaktionsstoffe dabei entstehen, ist nicht genau bekannt, das gilt besonders von den sich dabei bildenden Zwischenerzeugnissen; sie sind auch nur von rein wissenschaftlichem Werte. Eine große praktische Bedeutung hat jedoch die Tatsache, daß Koks sich in schmelzendem Kaliumhydroxyd viel rascher löst als Graphit. Es liegt nun auf der Hand, diese Eigenschaften zum Nachweise der genannten Körper zu verwenden; leider stellen sich hier aber gewisse Schwierigkeiten in den Weg. Die Schmelze wird immer in einem Silbertiegel ausgeführt, und dabei ist es nicht leicht möglich, die entweichenden Reaktionsgase zu erkennen. Mit Palladiumpapier ist es allerdings möglich, Kohlenoxyd nachzuweisen, doch gelingt das nicht so leicht über dem hocherhitzten Tiegel, weil das nasse Papier sehr schnell trocknet

---

<sup>93)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie, 1904, 9. Sept., Seite 697/713.

und sofort ankohlt, wodurch eine genaue Beobachtung sehr erschwert wird. Bei reinem Koks gelingt es noch einigermaßen gut, während es bei einer Beimischung von Koks zum Graphit nicht mehr deutlich zu beobachten ist. Sind die angeführten Eigenschaften zum direkten Nachweise des Kokses im Graphit nicht geeignet, so kann man diese aber auf einem anderen Wege sehr gut verwerten. Will man den Zusatz von Koks zum Graphit mit Sicherheit feststellen, so verfährt man folgendermaßen: Man kocht längere Zeit, wie schon beschrieben wurde, mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung am Rückflußkühler und prüft auf die Anwesenheit von Carbonaten in der entfärbten Lösung; sind solche vorhanden, so schmilzt man eine neue Probe des fraglichen Graphits im Silbertiegel mit Kaliumhydroxyd, bis die Menge des zugesetzten Graphits sich zusehends verringert hat. Der Koks, der sich viel schneller löst als der Graphit, ist dabei völlig in Lösung gegangen, während vom Graphit nur geringere Mengen gelöst wurden. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und mit möglichst konzentrierter Salzsäure ausgekocht und gut gewaschen. Der so erhaltene, vom Koks befreite Graphit wird nun abermals mit Permanganatlösung behandelt, welches jetzt mit dem so gereinigten Graphit nicht mehr reagiert. Wir haben diese Untersuchungsmethode mit verschiedenen Graphiten und Kokssorten versucht und stets sehr deutlich und sicher den Koksbeitrag auch bei einem Koksgehalte von 2% nachweisen können.

Aus dem Vorangegangenen ist ersichtlich, daß man alle Zusätze an Fälschungsmitteln zum Graphit feststellen kann. Schwierig ist es jedoch, gebrannten Anthrazit, hochgebrannte Holzkohle und gewisse Rußarten voneinander zu unterscheiden, weil diese drei kohlenstoffreichen Körper in gewissen Richtungen fast genau übereinstimmende Eigenschaften besitzen. Die einzelnen Stoffe in reinem Zustande zu erkennen, ist gewiß nicht schwer, sind diese jedoch dem Graphit beigemischt, so wird sie nur der auf diesem Gebiete geübte Analytiker mit einiger Sicherheit unterscheiden können. Die Anwesenheit einer oder auch aller drei der angeführten Fälschungen im Graphit kann jedoch leicht auf Grund der angeführten Reaktionen bestimmt werden. Außerdem zeigt sich ihre Anwesenheit noch bei der später beschriebenen Verbrennlich-

keitsprobe, so daß jeder Zweifel an möglichen Beimengungen, wenigstens nach den von uns ausgeführten Versuchen, als nahezu ausgeschlossen erscheint.

#### **Quantitative Untersuchung.**

Diese hat sich unbedingt zu erstrecken: erstens auf die Bestimmung des Kohlenstoffes, zweitens des Glühverlustes, drittens des Gesamtschwefels, viertens die Untersuchung der Asche, insbesondere die Bestimmung des Eisenoxydes, unter Umständen die Bestimmung der Alkalien.

#### **Bestimmung des Kohlenstoffes.**

Diese gibt durch Bestimmung des Glühverlustes des vorher scharf getrockneten Graphits keine genauen, mitunter ganz unbefriedigende Ergebnisse. Bei Gegenwart von chemisch gebundenem Hydratwasser beigemengter Silikate muß dieses durch schwaches Glühen bei Luftabschluß (bei 150° entweicht es nach Knublauch noch nicht) bestimmt und von dem Gewichtsverluste nach vollkommener Veraschung abgezogen werden. Graphite des Urkalkes oder von solchen Fundstellen, wo Kalke als begleitende Gesteine auftreten, können kohlen-sauren Kalk enthalten. Diese geben beim Glühen die Kohlen-säure des Kalkes ab und lassen den Kohlenstoffgehalt zu hoch erscheinen. Man sollte in diesem Falle den Graphit vor dem Verbrennen mit verdünnter Salzsäure behandeln, trocknen, durch Wägen den dadurch entstandenen Verlust bestimmen und einen gewogenen Teil des Rückstandes zur Verbrennung verwenden. Bei einem Gehalte an Schwefelkies entweicht beim Verbrennen ein Teil des Schwefels als Schwefeldioxyd; das Eisen wird durch Aufnahme von Sauerstoff in Eisenoxyd verwandelt. Da 240 Teile Schwefelkies ( $\text{FeS}_2$ ) bei der Verbrennung 160 Teile Eisenoxyd hinterlassen, so fällt, wenn hierauf nicht Rücksicht genommen wird, der Kohlenstoff etwas zu hoch aus. Aber nicht nur die Oxydation der Metallsulfide im Graphit macht die Bestimmung des Kohlenstoffes durch Gewichtsverlust beim Glühen ungenau, mitunter ganz unbrauchbar, sondern auch der Gehalt der Graphite selbst an Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und wahrscheinlich an unmittelbar gebundenem Schwefel.<sup>94)</sup>

---

<sup>94)</sup> S. a. G. Auchy, Chem. Centralblatt 1900, I, Seite 627.

Glimmerführende Graphite können durch den beim Glühen als Fluorsilicium entweichenden Fluorgehalt einen geringen, aber wegen seiner Kleinheit meist zu vernachlässigenden Gewichtsverlust erleiden. Manche Graphite hinterlassen beim Verbrennen eine sinternde oder bei hoher Temperatur schmelzbare Asche, die die Kohlenstoffteilchen umhüllt und vor dem Zutritte des Sauerstoffes schützt. Bei solchen liefert die Verbrennung durchaus unrichtige Ergebnisse. In vielen Fällen gelingt die völlige Veraschung eines Graphits schon durch Glühen einer möglichst fein zerriebenen Probe im flachen Platinschälchen in der zum stärksten Glühen erhitzten Muffel eines Probierofens, bis die Asche keine graue Färbung zeigt. G. C. Wittstein<sup>95)</sup> empfahl auch zur Wertbestimmung des Graphits das altbekannte Verfahren, welches Berthier zur Bestimmung des Brennwertes eines Stoffes vorschlug und welches als dozimastische Brennstoffprobe bekannt ist. Die Ergebnisse sind nach Wittstein befriedigend, falls der zu untersuchende Graphit nicht irgendwie erhebliche Mengen von Metallsulfiden, zum Beispiel Pyrit, enthält, da beide Bestandteile sich auf Kosten des Glättesauerstoffes oxydieren und dadurch die Menge des Bleiregulus vermehren. H. Schwarz<sup>96)</sup> empfahl ebenfalls das Berthiersche Verfahren.

Wir haben bei der Bestimmung der Kohlenstoffmenge nach dem dozimastischen Verfahren keine sehr befriedigenden Ergebnisse erhalten, sie waren stets niedriger als die nach Art der Elementaranalyse erhaltenen Größen, während sie nach den Angaben Wittsteins infolge des Vorhandenseins von Metallsulfiden, wie Pyrit, eigentlich größer sein sollten. Diese Abweichung ist uns nicht recht erklärlich, man könnte höchstens annehmen, daß bei größeren Eisenoxydgehalten des Graphits ein kleiner Teil desselben durch den Graphitkohlenstoff zu Eisenoxydul reduziert wird, welches in die Schlacke übergeht.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes im Graphit schlug W. Fr. Gintl<sup>97)</sup> vor, den fein geriebenen, bei 150 bis 180° getrockneten und gewogenen Graphit in ein 10 bis 12 *cm*

---

<sup>95)</sup> Wittstein, Dingers Polytechn. Journ. 1875, Band 216, Seite 45/47.

<sup>96)</sup> Jahrb. f. chem. Techn. 1863, Seite 270.

<sup>97)</sup> W. Fr. Gintl, Jahrb. f. chem. Techn. 1868, Seite 266, nach Wiener Akad. Ber. 1868, Band 57.

langes, etwa 1 *cm* weites, an einem Ende zugeschmolzenes und etwas erweitertes Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glase zu bringen, eine etwa das Zwanzigfache des verwendeten Graphits betragende Menge vorher geglühten, reinen Bleioxydes zuzusetzen und aufs neue zu wiegen. Nachdem mit Hilfe eines Mischdrahtes das Bleioxyd mit dem Graphit möglichst innig gewengt wurde, wird das Röhrchen vor einer Gebläselampe oder in einer guten Lötrohrflamme unter Neigen und Drehen der Röhre erhitzt, bis sein Inhalt völlig geschmolzen und kein Schäumen desselben mehr wahrnehmbar ist. Nach dieser Behandlung, die, wenn man nicht zu große Mengen verwendet hat, etwa zehn Minuten erfordert, läßt man das Röhrchen völlig erkalten und wägt abermals. Der sich ergebende Gewichtsverlust ist Kohlensäure, aus deren Menge sich der Kohlenstoffgehalt berechnet. Das Verfahren liefert selbst bei geringen Mengen gute Ergebnisse. Im allgemeinen genügt es, 0·5 bis 1 *g* Graphit und 1·5 bis 3 *g* Bleioxyd anzuwenden.

Wir selbst haben mit Erfolg diese Bestimmung des Kohlenstoffes besonders in künstlichen, auf elektrischem Wege hergestellten Graphiten, die demnach kein gebundenes Wasser oder sonstige flüchtige Bestandteile enthielten, in der Weise durchgeführt, daß wir sie in dünneren Schichten in einem geräumigen Platintiegel über dem Gebläse glühten, während Sauerstoff durch ein Pfeifenrohr und einen durchlochten Platindeckel, ähnlich wie bei dem Roseschen Verfahren, zur Bestimmung gewisser Schwefelmetalle, darüber geleitet wurde.

Die genaueste Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes einer Graphitprobe erfolgt jedoch nach dem Verbrennungsverfahren im Sauerstoffstrom. Man pulvert den Graphit möglichst fein, zieht, wenn nötig, vorhandene Carbonate mit Salzsäure aus, wägt zirka 0·1 bis 0·2 *g* genau ab und verbrennt nun wie bei Verbrennung organischer Substanzen. Da sehr viele, wohl die meisten Graphite, von Schwefelkies begleitet werden, so muß man im Verbrennungsrohre (außer Kupferoxyd) noch chromsaures Blei vorlegen. Die Kohlensäure wird in Natronkalkröhren aufgefangen. Wegen der Schwerverbrennbarkeit des Graphits ist es zweckmäßig, gar nicht erst unter Luft, sondern gleich von vornherein im Sauerstoffstrom zu erhitzen.

Die Bestimmung des Graphitkohlenstoffes durch Erhitzen mit Chrom-Schwefelsäuregemisch usw., dasselbe Verfahren, nach dem auch die Bestimmung des Graphites im Roheisen erfolgt, ist nicht sehr empfehlenswert.<sup>98)</sup> Alle anderen in der Literatur empfohlenen Methoden stehen an Verlässlichkeit und Genauigkeit hinter den elementaranalytischen zurück.

#### Bestimmung des Schwefels.

Diese kann mit gleich befriedigenden Ergebnissen nach dem langgeübten Verfahren von Eschka oder nach dem neueren, vortrefflichen Verfahren von Brunk<sup>99)</sup> durchgeführt werden. Die erzielten Werte nach beiden Verfahren sind vollständig übereinstimmend. Wir ziehen das von Brunk vor, weil es in kürzerer Zeit ausführbar ist, nehmen jedoch folgende Abänderungen daran vor: Zunächst wird die durch Glühen von Kobaltnitrat erhaltene Masse nicht direkt mit Natriumcarbonat gemischt, sondern vorher mit kochendem Wasser extrahiert, um jede Spur von unzersetztem Nitrat zu entfernen, da die so erzeugte Masse dann gleichmäßiger und rascher wirksam ist. Das Gemisch der zu untersuchenden Substanz wird im Schiffchen noch mit einer Schichte der Masse allein überdeckt. Das mitunter bei leicht verbrennlichen Graphiten oder Gemischen von solchen mit Holzkohlen zu beobachtende Versprühen tritt unter diesen Umständen nicht ein. Das Erhitzen des Schiffchens geschieht nicht von der dem Sauerstoffeintritte entgegengesetzten Seite, wie Brunk angibt, sondern auf derselben Seite, wo der Sauerstoff in das Rohr eintritt. Die Reaktion geht dann in Vertikalschichten gleichmäßig vor sich, ohne daß die Oberfläche zuerst abbrennt, sintert, und so auf den Sauerstoffzutritt zu den mittleren Schichten vielleicht hemmend wirkt. Wir haben diese Erfahrungen bei der Durchführung von sehr zahlreichen Schwefelbestimmungen bei Graphiten gemacht.

An dieser Stelle muß bemerkt werden, daß alle von uns untersuchten Graphite eine geringe Menge von Wasserstoff als solchen in ihrer Substanz enthalten.<sup>100)</sup>

<sup>98)</sup> S. a. J. Widmer, Zeitschrift f. analyt. Chemie 1890, Seite 160/3.

<sup>99)</sup> Zeitschrift f. angew. Chemie 1905, 17. März, Seite 448 und 29. Sept. Seite 1560/2.

<sup>100)</sup> Die Frage nach dem Gehalte an Wasserstoff als wesentlichem Bestandteil der Graphite ist im vorliegenden bereits behandelt worden.



### Bestimmung und Untersuchung der Graphitasche.

Die Menge der Asche sowohl als auch ihre qualitative Zusammensetzung ist für die Beurteilung des Graphits von großer Bedeutung. In dem Maße, als der Aschengehalt steigt, sinkt nicht nur der Gehalt an dem eigentlich wertvollen und durch nichts ersetzbaren Bestandteil, dem graphitischen Kohlenstoffe, sondern es nimmt in den meisten Fällen die Feuerbeständigkeit ab, weil die Asche des Graphits meistens qualitativ in ihren Bestandteilen so beschaffen ist, daß bei den hohen Temperaturen, denen die Graphittiegel ausgesetzt sind, zumindestens eine Sinterung der Asche erfolgt. Dies wird ein jeder bestätigen, der sich mit der Veraschung von vielen Graphiten im Laboratorium beschäftigt hat.

Die Untersuchung der Asche wird am geeignetsten nach den bekannten Vorschriften für Tonalysen ausgeführt.

### Bestimmung der Verbrennlichkeit des Graphits.

Obzwar der Graphit schon so häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen war, so liegen über seine Verbrennlichkeit in der Luft bei verschiedenen Temperaturen keine Untersuchungen vor, wenigstens nicht in der uns zugänglich gewesenen Literatur. Es heißt im allgemeinen, daß er beim Glühen unter Luftzutritt sehr schwer verbrennt, im Sauerstoffstrome, je nach der Temperatur, mehr oder minder rasch. Blättriger Graphit soll schwerer verbrennen, dichter wieder leichter als Diamant. Durch Zumischung von fein verteiltem, metallischem Silber, aus Chlorsilber auf nassem Wege reduziert, wird nach Stolba<sup>101)</sup> die Verbrennung nicht verändert. Nach Luzi soll es bekanntlich zweierlei Arten von Graphiten geben, die er Graphit und Graphitit nennt. Sie sollen sich durch ihr Verhalten gegen Salpetersäure und durch die aus ihnen darstellbaren Graphitsäuren unterscheiden, was Dr. E. Weinschenk bestreitet. Nach Luzi soll der Graphitit auch schwerer verbrennlich sein als der Graphit.

Nach Moissan sind die Verbrennungstemperaturen einiger Graphite im Sauerstoffe folgende:

Graphit von Ceylon . . .	665°
„ „ Schwarzbach	620°

---

<sup>101)</sup> Chem. Centralblatt 1888, I., Seite 301.

Graphit aus Zuckerkohle . . . .	660°
„ „ Platin kristallisiert . .	675°

Mit Bezug auf die Verbrennlichkeit kann man freilich nur ein relatives Maß anwenden, wobei man natürlich die am schwersten verbrennliche Graphitart zu Grunde legt. Wir haben die Verbrennlichkeit einiger Graphitsorten auf folgende Weise untersucht: Eine bestimmte Menge Graphit, am besten 0.25 g, wird im elektrischen Ofen im Quarzrohre verbrannt und der Glühverlust nach dreißig Minuten bestimmt, wobei die Temperatur mit einem Widerstandspyrometer gemessen wurde. Man beginnt bei 700° (unter Umständen noch niedriger) und steigert bei jedem Versuche die Temperatur um 100°. Es ist dabei genau darauf zu achten, daß der Luftstrom konstant<sup>102)</sup> und bei allen Versuchen gleich bleibt. Folgende Zahlen stammen von ihrer Zusammensetzung nach genau bekannten Graphiten:

1. Graphit von Ceylon (Marke Standard) mit einem Kohlenstoffgehalte von 59.10% (Glühverlust 63.62%).

Der Glühverlust betrug:

bei 700°	14.22%	das sind	22%	vom Gesamtglühverluste,
„ 800°	27.97%	„ „	44%	„ „
„ 900°	33.43%	„ „	52%	„ „
„ 1000°	38.59%	„ „	60%	„ „
„ 1100°	40.00%	„ „	63%	„ „
„ 1200°	61.52%	„ „	97%	„ „
„ 1300°	59.84%	„ „	94%	„ „

Bei 1300° war die Asche schon so stark gesintert, daß dadurch die Verbrennung des Kohlenstoffes gehindert wurde.

2. Ein mährischer Graphit von Kunststadt mit einem Kohlenstoffgehalte von 27%, Schwefel 3%, ergab folgende Werte:

Der Glühverlust betrug:

bei 700°	29.75%	das sind	91%	vom Gesamtglühverluste,
„ 800°	32.11%	„ „	99%	„ „
„ 900°	32.44%	„ „	100%	„ „

<sup>102)</sup> Dies gelingt am besten durch Verwendung eines der im Laboratorium gebräuchlichen Gasometer, indem man darauf achtet, daß der Wasserstand stets konstant bleibt und auch die gleiche Anzahl von Luftblasen in der Sekunde im Tropenzähler aufsteigt.

3. Ein Graphit unbekannter Herkunft, der nach unseren Untersuchungen mit Kokspulver vermengt war (Kohlenstoff 61·49%), verhielt sich folgendermaßen:

Der Glühverlust betrug:

bei 700°	23·41%	, das sind	41%	vom Gesamtglühverluste,
„ 800°	40·03%	„ „	70%	„ „
„ 900°	43·32%	„ „	77%	„ „
„ 1000°	44·12%	„ „	78%	„ „
„ 1100°	56·61%	„ „	100%	„ „

Bei diesem Graphit zeigte die Asche bei 1100° bereits schwache Sinterung, der Kohlenstoff war jedoch schon vollständig verbrannt.

4. Ein Retortengraphit mit 99·05% Glühverlust ergab folgende Werte:

Der Glühverlust betrug:

bei 600°	5·59%	, das sind	5·6%	vom Gesamtglühverluste
„ 700°	13·44%	„ „	13·6%	„ „
„ 800°	74·05%	„ „	74·8%	„ „
„ 900°	99·05%	„ „	100·0%	„ „

Der Aschengehalt ist so niedrig, daß er wohl kaum einen Einfluß auf die Verbrennlichkeit haben dürfte.

Retortenkohle ist, wie ja wohl bekannt ist, nicht schwer verbrennlich; der Grund, weshalb sich diese bis 900° bei den angeführten Versuchen erhalten hat, ist bei den vorhandenen Bedingungen auf den großen Kohlenstoffgehalt zurückzuführen; die zur Verbrennung nötige Luftmenge war nicht vorhanden, der Kohlenstoff konnte deswegen nicht rascher verbrennen. Eine Steigerung der Luftzufuhr ist nicht zulässig, weil alle Versuche, was Einwage, Zeitdauer und Luftstrom anlangt, unter genau denselben Verhältnissen ausgeführt werden müssen.

Koks mit 89·53% Glühverlust (harter schlesischer Koks) war bei 800° schon vollständig verbrannt. Der Verlust ist:

bei 700°	68·19%	, das sind	77%	vom Gesamtglühverluste,
„ 800°	89·53%	„ „	100%	„ „

5. Ein geschlämmter sibirischer Graphit ergab folgende Werte:

Der Glühverlust betrug:

bei 700°	18·36%	,, „	20·0%	vom Gesamtglühverluste,
,, 800°	77·75%	,, „	84·5%	,, „
,, 900°	92·00%	,, „	100·0%	,, „

6. Bei einem Schwarzenbergischen (böhmischen) Graphit, der mit „Prima“ bezeichnet war, betrug der Gesamtverlust:

bei 700°	9·87%	,, „	11·2%	vom Gesamtglühverluste,
,, 800°	11·94%	,, „	13·6%	,, „
,, 900°	17·48%	,, „	20·0%	,, „
,, 1000°	58·70%	,, „	66·0%	,, „
,, 1100°	89·19%	,, „	100·0%	,, „

Eine etwas einfachere Methode<sup>103)</sup>, die Verbrennlichkeit von Graphit zu bestimmen, wird folgendermaßen ausgeführt: Für die Zwecke der Tiegelerzeugung wird der Graphit bekanntlich mit einem Drittel feuerfesten Tones gemischt. Um den praktischen Anwendungen nahestehende Werte zu erhalten, wurde auch bei unseren Versuchen der Graphit mit der oben genannten Beimengung gut gemischt und in einer kleinen Presse, wie sie zur kalorimetrischen Heizwertbestimmung für Kohlen Anwendung findet, in kleine, etwa 3 g schwere Zylinder gepreßt. Diese Zylinder wurden gewogen und nun in einem Gastiegelschmelzofen während einer Stunde einer Temperatur von 1500° bis 1600° ausgesetzt. Die Graphitziegelchen lagen dabei so, daß sie den Flammen vollständig ausgesetzt waren, so wie es zum Beispiel Graphittiegel bei Schmelzen sind. Nach einer Stunde wurde der Ofen abgestellt und die Ziegelchen nach dem Erkalten gewogen. Dabei wurden folgende Glühverluste festgestellt:

- |  |        |              |
|--|--------|--------------|
| 1. Graphit von Ceylon . . .  | 14·56% | Glühverlust, |
| 2. Graphit von Mährisch-Kun-<br>stadt . . . . .                                | 27·00% | ,, „         |
| 3. Ein Graphit unbekannter<br>Herkunft, dem Koks beige-<br>mengt war . . . . . | 42·00% | ,, „         |

<sup>103)</sup> Ein ähnliches Verfahren hat Bischof vorgeschlagen; er mengt den Graphit mit Kieselsäure.

4. Retortengraphit . . . . .	81.00%	Glühverlust,
5. Sibirischer Graphit, ge- schlämmt . . . . .	34.70%	„
6. Böhmischer Graphit (Schwar- zenberg) . . . . .	24.70%	„
7. Böhmischer Graphit, ge- mengt mit 10% Koks . . . . .	31.70%	„
8. Koreanischer Graphit . . . . .	22.09%	„

Auch die Festigkeit der gebrannten Graphitzylinder läßt einen Schluß auf die Eignung des Graphits für die Tiegelherstellung und ähnliche Verwendungsgebiete, wo es auf die Festigkeit des hohen Temperaturen ausgesetzten Materiales ankommt, ziehen. Es zeigt sich dabei, daß Graphite mit hohem Kohlenstoffgehalte manchmal nur geringere Festigkeit besitzen als solche mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte. Der Ceylontgraphit zum Beispiel zeigt eine außerordentliche Festigkeit, auch wenn er lange Zeit hohen Temperaturen ausgesetzt war; Beimengungen anderer kohlenstoffreicher Stoffe setzten seine Festigkeit aber beträchtlich herab, wie weiter gezeigt werden wird. Diese Festigkeit ist jedenfalls von dem Gehalte an Alkalien in der Asche abhängig, welche als Flußmittel die Masse verkitten und so den Flammen auch den Zutritt in das Innere des geformten Körpers verwehren. Bricht man die gebrannten Graphitzylinder entzwei, so erkennt man leicht, welcher von den geprüften Graphiten am widerstandsfähigsten ist. — Der Einfluß des Eisenoxydes und der anderen Bestandteile der Asche auf die Verbrennlichkeit des Graphits ist nicht genau bekannt und wird in einer späteren Arbeit ausführlich untersucht werden. Soviel jedoch ist sicher, daß der Gehalt an Eisenoxyd die Feuerbeständigkeit erniedrigt. Der graphitische Kohlenstoff reduziert das Eisenoxyd bei höherer Temperatur zu Oxydul unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenoxyd. Jeder Graphit, der Eisenoxyd als Aschenbestandteil besitzt, zeigt beim Glühen in tadellos geschlossenem Tiegel einen gewissen höheren oder niederen Glühverlust, der bei weiterem Glühen nicht mehr zunimmt.

Von dem Zeitpunkte an, in dem alles Eisenoxyd zu Oxydul reduziert ist, bleibt das Gewicht gleich. Die oxydierende Wirkung der Eisenoxydes ist ziemlich bedeutend; Acheson-

graphit (künstlicher Graphit), der, mit Eisenoxyd vermenget, in luftdicht verschlossenem Tiegel zehn Minuten lang am Gebläse geglüht wurde, verlor dabei in dieser kurzen Zeit über 14% an Gewicht. Mit Salzsäure ausgelaugt, gaben alle von uns untersuchten Graphite in der Lösung neben Ferrichlorid auch Ferrochlorid in großen Mengen.

Eingangs wurde der Weg angegeben, auf welchem man die dem Graphit vielleicht beigemengten kohlenstoffreicheren Materialien erkennen kann. Es handelt sich nun auch darum, festzustellen, welche dieser Beimengungen die Güte des Graphits bezüglich seiner Feuerbeständigkeit vermindern. Der Graphit (es wurde wieder der bereits angeführte Ceylongraphit, Marke „Standard“, verwendet) wird der Reihe nach mit je 10% Koks, Azetylenruß, Retortenkohle, Anthrazit und Holzkohle gemengt. Jeder dieser Mischungen wurde dann, wie bei den früheren Versuchen, ein Drittel ihres Gewichtes feuerfester Ton beigemischt und in der Presse zu kleinen Zylindern geformt. Wie bei den früheren Versuchen, setzt man den so behandelten Graphit eine Stunde im Gastiegelschmelzofen der vollen Flammenwirkung (1500°) aus. Der Glühverlust gibt wieder das deutlichste Bild der verschiedenen Feuerbeständigkeit des verfälschten Graphits. Folgende Zahlen zeigen am besten, wie stark die Güte des sonst vorzüglichen Graphits beeinträchtigt wird. Der Glühverlust betrug:

bei Ceylongraphit (rein) . . . . .	15%
„ „ gemengt mit Koks . . . . .	21%
„ „ „ „ Retortenkohle . . . . .	29%
„ „ „ „ Anthrazit . . . . .	53%
„ „ „ „ Azetylenruß . . . . .	33%
„ „ „ „ Holzkohle . . . . .	49%

Gewisse Graphite von Obersteiermark zeigten an manchen Stellen noch ein etwas anthrazitisches Aussehen. Weinschenk, dem wir viele wertvolle Beiträge zur Kenntnis der Graphitlagerstätten verdanken, sagt darüber in der zweiten seiner Abhandlungen: „Zur Kenntnis der Graphitlagerstätten, Alpine Graphitlagerstätten“<sup>104)</sup> bei Besprechung der Graphit-

---

<sup>104)</sup> Aus den Abhandlungen der königlich bayerischen Akademie der Wissenschaften 1894.

vorkommen zwischen Rottenmann und St. Michael ob Leoben in Steiermark:

„Der hier vorkommende Graphit ist entweder von ziemlich milder, erdiger Beschaffenheit, eine schwarze, glanzlose Masse, in welcher die mikroskopische Untersuchung neben dem vorherrschenden, staubartig fein verteilten Graphit einzelne Individuen derjenigen Mineralien zu beobachten gestattet, welche in den umgebenden Gesteinen die Hauptbestandteile bilden und die auch hin und wieder zu größeren, steinigen Partien innerhalb dieser Bildungen zusammentreten und dann besonders gern allseitig von glänzenden Harnischen begrenzt sind. Oder aber der Graphit bietet den Anblick echter Anthrazite dar; die kohlenartige Struktur ist äußerlich völlig erhalten geblieben und die Ähnlichkeit mit Anthrazit ist sehr häufig eine so vollkommene, daß zahlreiche derartige Vorkommnisse bei der technischen Untersuchung direkt für Anthrazit erklärt wurden, und daß die Abnehmer sich auch heute<sup>105)</sup> noch weigern, diese oft sehr graphitreichen Gesteine im Naturzustande zu übernehmen, da eine Unterscheidung von Anthrazit nach dem äußeren Ansehen selbst dem Geübten tatsächlich unmöglich erscheint. Bei genauerer Untersuchung aber lassen sich überall mit Sicherheit die Eigenschaften des Graphits in diesem Materiale nachweisen, auf welchen auch schon das metallartig kalte Anfühlen dieser Gebilde hinweist, welches der hohen Wärmeleitungsfähigkeit des Graphits zuzuschreiben ist. Diese Varietäten von Graphit sind ungewöhnlich hart und meist so in ihrem ganzen Gefüge zermalmt, daß es nur selten gelingt, größere Stufen desselben zu fördern, sondern daß er zumeist schon in der Grube zu grobem Grus zerfällt.“

Es könnte nun dadurch bei äußerer Beurteilung solcher Graphite leicht die Anschauung hervorgerufen werden, daß dieselben an und für sich irgendwie bemerkenswerte Mengen von Anthrazit enthalten oder solche dem natürlichen Stoffe zugesetzt wurden und diese sonst so vorzüglichen, namentlich durch ihre sehr geringen Gehalte an Schwefel und Eisenoxyd sich auszeichnenden Graphite eine unrichtige Beurteilung erfahren könnten. Wir haben deshalb diese Frage eingehender

---

<sup>105)</sup> Bezieht sich auf 1897.

geprüft und vorläufig fünf Graphite aus den Freiherrn Mayr von Melnhofschcn Graphitbergbauen in Obersteiermark genauer untersucht. Nach unserer eingangs erwähnten Versuchen haben wir für Anthrazit folgende Reaktionen angegeben:

1. Beim Erhitzen für sich entweichen sehr geringe Mengen flüchtiger Produkte.

2. Beim Kochen mit konzentrierter Salpetersäure erhält man eine braunrothe Lösung, die sich mit Ammoniak dunkler färbt unter gleichzeitiger Abscheidung von Eisenhydroxyd und mit Chlorcalcium und Bleizuckerlösung braune Niederschläge gibt.<sup>106)</sup>

3. Permanganatlösung wird beim Kochen reduziert unter Bildung von Oxalsäure in deutlichen Mengen.

4. Natriumsulfat gibt beim Erhitzen bis zur Sinterung eine Masse, deren Lösung mit Bleiazetat schwarzes Schwefelblei ausfällt.

Nur wenn alle diese vier Reaktionen eintreffen, besonders aber die unter 2 angeführte, kann man auf das Vorhandensein von Anthrazit schließen.

Zunächst wollen wir bemerken, daß wir bei der Prüfung mit Kaliumpermanganat auf Oxalsäurebildung nicht, wie dies allgemein üblich ist, den Überschuß von Permanganat mit Natriumbisulfit oder schweflicher Säure reduzieren, sondern hiezu eine Lösung von ameisensaurem Natron verwenden. Wendet man nämlich einen größeren Überschuß an Permanganat an, so benötigt man dann auch entsprechende Mengen von Bisulfit, die zu Sulfat oxydiert werden. Prüft man nun das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat mit Chlorcalcium auf das Vorhandensein von Oxalsäure, so kann auch bei Abwesenheit der letzteren eine Ausscheidung eines Niederschlages von Calciumsulfat erfolgen. Bei Anwendung von Natriumformiat ist das nicht möglich, da die Ameisensäure von Kaliumpermanganat zu Kohlensäure oxydiert wird, deren Entweichen beim Ansäuern mit Essigsäure deutlich zu beobachten ist.

---

<sup>106)</sup> Diese Reaktion tritt beim Anthrazit besonders deutlich gegenüber den anderen Reaktionen auf.



Von den fünf untersuchten obersteirischen Graphiten blieben bei dreien alle Reaktionen, auch die Natriumsulfidbildung, in der Sulfatschmelze vollständig aus; bei den anderen zweien trat die Reaktion mit Salpetersäure und die Oxalsäurebildung mit Kaliumpermanganat nicht ein, dagegen gaben sie mit Natriumsulfat eine Schmelze, bei welcher Sulfidbildung nachweisbar war. Die genaue Untersuchung der Reste der Durchschnittsproben, welche nicht fein gepulvert waren wie der für die chemische Analyse verwendete andere Teil, ergab nun deutlich das Vorhandensein sehr kleiner, wenn auch nicht zahlreicher in der Probe verteilter Holzfäserchen. Einzelne Stücke dieser beiden Graphite, die also keine Holzfäserchen enthielten, gaben, zerrieben mit Natriumsulfat, eine Schmelze, deren Lösung nicht eine Spur einer Sulfidbildung zeigte. Wurde weiter einem der anderen vollständig einwandfreien Graphite 1% eines Anthrazites zugesetzt (auf 20 g Graphit 0.2 g Anthrazit), so gab dieses Gemisch mit Natriumsulfat eine Schmelze, deren Lösung mit Bleiazetat einen reichlichen Niederschlag von schwarzem Schwefelblei gab. Auch die beiden anderen Reaktionen — Verhalten gegen konzentrierte Salpetersäure sowie gegen Kaliumpermanganat (Oxalsäurebildung) — traten dabei deutlich auf. Daraus ist ersichtlich, daß ein Vorhandensein selbst von 1% Anthrazit oder ein nachträglicher Zusatz in dieser Menge noch mit Sicherheit nachzuweisen ist. In dem erwähnten obersteirischen Graphit können deshalb, wenn man nicht annimmt, was nach unseren Anschauungen und nach unseren weiteren Versuchen zweifellos der Fall ist, daß die wahrnehmbare Reduktion in der Natriumsulfatschmelze von geringen Mengen sonstiger organischer Verunreinigungen herrührt, nur so geringe Mengen anthrazitischer Substanz vorhanden sein, daß diese für die Beurteilung des vorliegenden Graphits gar nicht in Betracht kommen können. Wir haben den in Frage stehenden Graphit eingehend untersucht und dabei folgende Ergebnisse erhalten:

Der Graphit gehört nach Luzi in die nicht aufblähbare Gruppe.

Hygroskopisches Wasser (getrocknet bei 110°)	2.82%
Glühverlust, bestehend aus graphitischem Kohlenstoff, Wasserstoff, ge-	

bundenem Konstitutionswasser der Asche und sonstigen flüchtigen Stoffen . . . . .	80·43 %
Asche . . . . .	16·75 %

Die nähere Zusammensetzung ergibt sich auf folgenden Zahlen:

Flüchtigkeit . . . . .	2·82 %
Gebundenes Wasser, bei 800° abgegeben . . . . .	1·44 %
Kohlenstoff . . . . .	78·08 %
Gebundener Wasserstoff . . . . .	0·10 %
Schwefel . . . . .	0·09 %
Stickstoff . . . . .	0·08 %
Kieselsäure . . . . .	11·28 %
Eisenoxyd . . . . .	0·27 %
Aluminiumoxyd . . . . .	4·68 %
Mangan (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	0·02 %
Calciumoxyd . . . . .	0·09 %
Magnesiumoxyd . . . . .	0·07 %
Alkalien (K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O) . . . . .	0·21 %

Der auf 800° erhitzte Graphit hat folgende Zusammensetzung:

Asche . . . . .	17·89 %
Kohlenstoff . . . . .	82·05 %
Wasserstoff . . . . .	0·10 %

Die nähere Zusammensetzung der Asche entspricht folgenden Zahlen:

Kieselsäure . . . . .	67·40 %
Aluminiumoxyd . . . . .	28·34 %
Eisenoxyd . . . . .	1·63 %
Mangan (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	0·09 %
Calciumoxyd . . . . .	0·55 %
Magnesiumoxyd . . . . .	0·42 %
Alkalien (K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O) . . . . .	1·28 %

Verbrennlichkeit des Graphits. Zur Bestimmung der Verbrennlichkeit wurden jeweilig 0·25 g des Graphits im elektrischen Ofen bei um je 100° steigenden Temperaturen verbrannt, und zwar stets genau dreißig Minuten, nach welcher Zeit der Glühverlust bestimmt wurde. Der Luftstrom wurde auf drei Blasen je Sekunde gehalten.

Folgende Glühverluste wurden erhalten :

Bei	600 <sup>0</sup>	6%,	das sind	7%	des Gesamtglühverlustes,
„	700 <sup>0</sup>	9%,	„	11%	„
„	800 <sup>0</sup>	12%,	„	14%	„
„	900 <sup>0</sup>	49%,	„	59%	„
„	1000 <sup>0</sup>	52%,	„	60%	„
„	1100 <sup>0</sup>	80%,	„	96%	„
„	1200 <sup>0</sup>	83%,	„	100%	„

Bei letzter Temperatur war noch keine Sinterung der Asche zu bemerken, diese tritt erst oberhalb 1550<sup>0</sup> ein.

Tiegelglühbeständigkeit<sup>107)</sup> Der Graphit wurde mit genau einem Drittel gebranntem, feuerfestem Ton gut vermengt und dann in einer Presse in 3 g schwere Zylinder gepreßt. Diese Graphitzylinder wurden dann während einer Stunde im Gebläseofen einer Temperatur von etwa 1500 bis 1600<sup>0</sup> ausgesetzt.

Als Vergleichsgraphite wurden folgende Sorten verwendet:

Graphit von Ceylon, Marke „Standard“, mit einem Glühverluste von . . . . .	62·23%
Koreanischer Graphit mit einem Glühverluste von . . . . .	85·28%
Italienischer Graphit, Marke „Extra“, mit einem Glühverluste von . . . . .	51·57%
Sibirischer Graphit mit einem Glühverluste von . . . . .	92·00%

Die Glühverluste betragen nach der oben angegebenen Zeit:

Steirischer Graphit (ungeglüht)	26 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ,	d. s.	32 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	} vom Gesamt- glüh- verlust
„	(geglüht)	25 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ,	30 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	
Sibirischer	„	58 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ,	63 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	
Italienischer	„	19 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ,	38 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	
Koreanischer	„	22 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ,	26 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	
Ceylon-	„	14 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ,	22 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	

Der untersuchte steirische Graphit kann mit Rücksicht auf die Ergebnisse der eingehenden Untersuchung als ein in

<sup>107)</sup> Wir bezeichnen als solche das Verhalten des Graphites im Gemisch mit feuerfestem Ton bei hohen Temperaturen und direkter Flammeneinwirkung.

jeder Hinsicht zu den hochwertigen Graphiten gehörendes Material angesehen werden.

Die Umstände, welche hiebei in Betracht gezogen wurden, mögen wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Der verhältnismäßig hohe Kohlenstoffgehalt des Materiales.
2. Die äußerst geringen Mengen an Schwefel und an Eisenoxyd.
3. Die Zusammensetzung der Asche; diese sintert erst oberhalb 1550°.
4. Schwerverbrennlichkeit im Vergleiche mit anderen guten Graphiten.
5. Seine Tiegelglühbeständigkeit, welche sich den besten Graphitsorten nähert.

Als Ergänzung zu den früher gebrachten Unterscheidungsreaktionen für die verschiedenen Kohlenarten gegenüber Graphit wären schließlich noch die charakteristischen Unterschiede von natürlichen und künstlichen Graphiten selbst anzuführen. Die mineralischen, als Asche erscheinenden Begleiter der Graphite können kaum als zutreffendes Unterscheidungsmerkmal aufgefaßt werden, da die technisch verwerteten künstlichen Graphite zwar bedeutend geringere Mengen, aber doch noch immer Asche enthalten, herrührend aus dem zur Herstellung verwendeten Materiale, gewöhnlich Anthrazit, und es finden sich in der Natur bekanntlich auch Graphite von ähnlich niedrigem Aschengehalte wie bei den künstlichen. Die Graphite, welche aus Schmelzflüssen oder durch gewisse chemische Umsetzungen dargestellt werden können, besitzen allerdings nur Spuren von Asche, kommen jedoch für praktische Verwendung nicht in Betracht. Ebenso enthalten fast alle Graphite, künstliche wie natürliche, bestimmbare Mengen an Wasserstoff. Stickstoff ist in allen natürlichen Graphiten, aber nicht in allen künstlichen enthalten.<sup>108)</sup> Künstliche Graphite sind im Gegensatze zu natürlichen jedoch ganz oder fast ganz schwefelfrei. Wir haben in einem einzigen Materiale mittels Erhitzens mit Natriummetall durch die Sulfidbildung gerade noch Spuren davon nach-

---

<sup>108)</sup> Siehe Ed. Donath, Der Graphit. Verlag Deuticke, Leipzig und Wien 1904.

weisen können. Der Grund hiefür ist wohl der, daß bei der Darstellung des elektrischen Graphits der in dem Ausgangsmateriale enthaltene Schwefel infolge der hohen Temperaturen und der dadurch eingeleiteten Prozesse sich vollständig verflüchtigt. Das vollständige Ausbleiben der Reaktion auf Schwefel würde daher als ein Kennzeichen für den künstlichen Graphit anzusehen sein.

Im Gegensatze zu diesen unseren Erfahrungen jedoch stehen die Mitteilungen von W. H. Woodcock und Bertram Blount.<sup>109)</sup> „Eine Probe massiven Achesongraphits entwickelte Schwefelwasserstoff, wenn sie gebrochen oder gerieben, besonders stark, wenn sie mit dem Messer gekratzt wurde. Die Probe fühlte sich weich und fettig an, enthielt 0·11% Gesamtschwefel und 0·20% Asche, bestehend aus 0·052% Si, 0·014% Al, 0·012% Fe, 0·029% Ca und 0·008% Mg. Die angestellten Versuche zeigten, daß der Schwefelwasserstoff nicht okkludiert sein konnte. Ein Teil des H<sub>2</sub>S, entsprechend 0·006% S, wurde beim Behandeln des zerbrochenen Graphits mit Wasser, ein anderer Teil, entsprechend 0·058% S, erst beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure freigemacht. Die Verfasser schließen daraus, daß die Ursache der H<sub>2</sub>S-Entwicklung das Verhalten eines unbeständigen Sulfides von der Art des Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ist, welches durch den Graphit geschützt wird, bis es durch Brechen oder Kratzen an die Luft gelangt.“

Solange diese Beobachtungen nicht von anderer Seite bestätigt werden, halten wir unsere vorher gemachte Behauptung, daß das vollständige Fehlen des Schwefels ein Kennzeichen für den künstlichen elektrischen Graphit sei, aufrecht. Nach unserer Anschauung ist es ja immerhin möglich, daß das von den früher genannten Forschern untersuchte Material nicht ein technisch ganz gelungenes Erzeugnis darstellte und deshalb keine normale Beschaffenheit hatte. Die völlige Klärung dieser Frage ist demnach noch ausstehend. Weiter kann zur Unterscheidung von natürlichem und elektrischem Graphit das verschiedene Verhalten gegen Lösungen gewisser Farbstoffe, also ihre Absorptionsfähigkeit, dienen. Darüber sind bereits einige Beobachtungen mitgeteilt worden.

---

<sup>109)</sup> Chem. Centralblatt 1904, I. Band. Seite 1122. — The Analyst 39, Seite 67/9.

Henri Louis Dejust<sup>110)</sup> fand, daß gereinigter und un- gereinigter natürlicher Graphit Lackmustinktur, Indigoschwefel- säure und Rotwein zu entfärben im stande ist. Graphit be- sitzt nach Dejust auch die Eigenschaft, p-Phenylendiamin- lösung bei Luftzutritt braun zu färben.

Wir haben zehn natürliche Graphite verschiedener Her- kunft auf ihr Verhalten gegen blaue und rote Lackmuslösung und Alkaliblaulösung untersucht; diese Lösungen wurden von allen verwendeten Graphiten in verschiedenen Graden ent- färbt.<sup>111)</sup> Von drei elektrischen Graphiten wurden bei zweien gegen die genannten Farbstofflösungen gar keine Entfärbungs- fähigkeit wahrgenommen, während der dritte auf Alkaliblau- lösung ebenfalls gar nicht einwirkte, jedoch rote Lackmus- lösung in gerade noch bemerkbarer Weise entfärbte. Weiter wurde ebenfalls festgestellt, daß die natürlichen Graphite eine p-Phenylendiaminlösung braun färben, was der früher ge- nannte Forscher auf Oxydationswirkung durch den Graphit zurückführt. Die drei künstlichen Graphite verhielten sich gegen p-Phenylendiaminlösung indifferent. Wir glauben daher in den im vorhergehenden mitgeteilten Beobachtungen doch hinreichende Anhaltspunkte zur Unterscheidung von natür- lichen und künstlichen Graphiten gegeben zu haben.

---

<sup>110)</sup> Comptes rendus de l'Acad. des sciences 1907, Band 144, 10. Juli, Seite 1264/5.

<sup>111)</sup> Zur Anwendung gelangten immer gleiche Mengen der Graphitproben und der genannten Farbstofflösungen.

---