

Geschichte der Kohlenstoff-Werkstoffe

Dr. rer. nat. Dr.phil. Gerd Collin, DECHEMA e.V.,
60061 Frankfurt am Main

Die erste geschichtlich bedeutsame Nutzung des Kohlenstoffs durch den Menschen war die als Schwarzpigment. Der *Homo sapiens sapiens* des Mittelpaläolithikums verwendete Holzkohlestifte als Zeichenwerkzeuge und mit Kienfackelruß angemischte Malpasten als Farbmittel in seinen Höhlenmalereien, deren älteste mit Hilfe der Radiokohlenstoffmethode auf etwa 40.000 Jahre v. Chr. datiert werden.¹



Bild 1: Steinzeitliche Höhlenmalerei mit Schwarzpigmenten (Horse Museum Lexington, KY., Foto G. Collin 2001).

Ägyptische Schreiber verwendeten im 3. Jahrtausend v. Chr. zum Anfertigen ihrer behördlichen Dokumente Papyrusrollen und Rußtusche. Diese war zuvor von Indern und Chinesen als Schreibtusche erfunden worden, wobei man Lam-

penruß durch unvollständige Verbrennung von Pflanzenölen herstellte (Bild 2) und mit natürlichen Dispergiermitteln in Wasser vermischte. Das einfache Schreiben mit Tusche auf Pergament und Papyrus löste die umständliche Keilschrift auf Holz und Stein ab. Rußtusche wurde auch im Mittelalter das bevorzugte Schreibmaterial der Mönche – und mit dem Beginn der Neuzeit Druckerschwärze aus Flammrußen das wichtigste Pigmentmaterial der Buchdrucker.²



Bild 2: Herstellung von Lampenruß in China (Holzschnitt um 2630 v. Chr.).

Heute werden zahlreiche Rußtypen vorzugsweise durch Pyrolyse von Aromatenölen aus Steinkohlenteer und Rückständen der Petrochemie in einer Menge von mehr als 7 Mio. t/a großtechnisch produziert, davon etwa 5 % für Druckfarben und Rußtuschen z. B. für Tintenstrahldrucker, in der Hauptmenge aber zur Verstärkung von Autoreifengummi.³

Eine der wichtigsten allotropen Kohlenstoffmodifikationen ist der Graphit, der in Form von Flözen vor etwa 1 Mrd. Jahren in der Erdkruste entstand. In der LaTène-Zeit versiegelten Kelten mit Naturgraphit aus dem Bayerischen Wald um 500 v. Chr. Tonkrüge zum Lagern und Transport von Wasser und Wein. Spätestens ab 1220 n. Chr. wird Naturgraphit der Lagerstätte Kropfmühl bei Passau bergmännisch gefördert und zu Wagenschmiere, graphit-keramischen Krügen und Töpfen für den Haushalt („Schwarzgeschirr“) und Metallgusstiegeln („Passauer Tiegel“) weiterverarbeitet. – Nahe der mittelenglischen Ortschaft Keswick in der Grafschaft Cumberland entdeckten um das Jahr 1500 per Zufall englische Schafhirten während eines Gewitters ein Naturgraphitflöz. Die Schafe hatten unter Baumwurzeln Schutz gesucht und dabei ihr weißes Fell schwarz gefärbt. Die

Schäfer wussten ihre Zufallsentdeckung in friedlicherer Weise zu nutzen, als von ihrer Königin Elizabeth I. (als Gussformen-Werkstoff für Kanonenkugeln) empfohlen, nämlich zur nebenberuflichen Manufaktur von „Bleistiften“. Man vermutete, der Naturstoff sei eine sehr leichte Form von Blei, das bereits die Römer für Bleigriffel zum Schreiben und Zeichnen benutzten, und nannte ihn nach dem griechischen graphein (schreiben) Graphit. Erst der französische Chemiker Antoine Laurent de Lavoisier wies 1772 durch seine Verbrennungsexperimente nach, dass Graphit und Diamant unterschiedliche Formen des Elements Kohlenstoff sind. Die Kenntnis der Bleistiftfertigung aus Naturgraphit wanderte von Cumberland weiter nach Mitteleuropa. Im Jahre 1761 begann der fränkische Schreinermeister Caspar Faber in Stein bei Nürnberg mit der Serienfertigung des praktischen Schreibwerkzeugs. Im Jahre 1790 folgten Gründungen in Paris durch Nicolas Jacques J. Conté und in Wien durch Joseph Hardtmuth. Sie erfanden das Verpressen von Naturgraphit-Pulver mit feinstgemahlenem Ton als Bindemittel und das anschließende Brennen der daraus gefertigten Minen bei 1000–1200 °C. – Heute fabriziert Faber-Castell in Stein bei Nürnberg und in Brasilien jährlich fast 2 Mrd. Stifte und ist damit Weltmarktführer. Naturgraphit wird über diese Anwendung hinaus mit einer Fördermenge von rund 0,5 Mio. t/a vornehmlich als Rohstoff für eine Vielzahl feuerfester und elektrisch leitfähiger Kohlenstoff-Werkstoffe eingesetzt.⁴

Die wichtigsten Meilensteine der Kohlenstoff-Werkstoffe bis zum 18. Jahrhunderts zielten damit auf die Kommunikation des Menschen durch Malen, Schreiben und Drucken (Tab. 1).⁵

Tab. 1: Meilensteine der Kohlenstoff-Werkstoffe bis zum 18. Jahrhundert

Altertum,	<u>Holzkohle</u> und <u>Ruß</u> werden zur Erzreduktion und als Schwarzpigmente hergestellt und verwendet
Mittelalter	
1565	In Cumberland werden erstmals „ <u>Blei</u> “-Stifte aus Naturgraphit geschnitten
1761	<i>C. Faber</i> beginnt bei Nürnberg die Serienfertigung von „ <u>Blei</u> “-Stiften
1780	<i>A. Lavoisier</i> erkennt <u>Graphit</u> und <u>Diamant</u> als elementare <u>Kohlenstoff</u> -Formen
1790	<i>J. Hardtmuth</i> gründet in Wien eine moderne <u>Bleistiftfabrik</u>

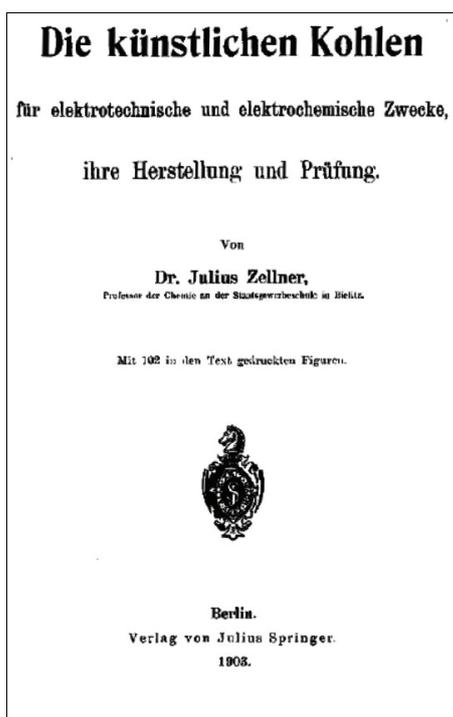
Im Verlauf des 19. Jahrhunderts wurde der graphitische Kohlenstoff zu einem unverzichtbaren Werkstoff der neuen Elektrotechnik und Elektrochemie und damit zu einem wichtigen Wegbereiter der „Zweiten Industriellen Revolution“. Als Begründer der Elektrotechnik gilt Werner (von) Siemens (1816–1892). Er kon-

struierte 1866 die Dynamomaschine mit „Kohlebürsten“ als Gleit- und Leitkontakten. Sie wurde zur Voraussetzung für die industrielle „Starkstromtechnik“. Auf deren Anwendung beruhte unter anderem die elektrische Straßenbeleuchtung mit Kohlebogenlampen, beginnend in Berlin in Konkurrenz zu herkömmlichen, lichtschwächeren Leuchtgas-Laternen.



Bild 3: Elektrische Straßenbeleuchtung mit Bogenlampen in Berlin 1884 (Quelle: Siemens).

Im Jahre 1903 fasste Julius Zellner als Chemieprofessor der österreichisch-schlesischen Staatsgewerbeschule Bielitz die bis dahin entwickelten Methoden zur Herstellung und Anwendung der „künstlichen Kohlen“ für elektrotechnische und elektrochemische Zwecke zu einer vielgelesenen Monographie zusammen. Die vielfältigen Anwendungsformen der graphitischen Kunstkohlen ergaben sich aus der einzigartigen Kombination von Eigenschaften, insbesondere der elektrischen Leitfähigkeit, der chemischen Widerstandsfähigkeit und der hohen Temperaturbeständigkeit sowie der mechanischen Eigenschaften (Bild 4).



- Eigenschaften:
 - gute elektrische Leitfähigkeit
 - hohe chemische und Temperatur-Beständigkeit
 - „wundersame“ Fähigkeit, einen Lichtbogen zu bilden
- Anwendungen in der Elektrotechnik / Elektrochemie:
 - „Lichtkohlen“ für elektrische Bogenlampen
 - Elektroden für elektrolytische und „pyroelektrische“ Zwecke
 - „Elementkohlen“ für Primärelemente (Batterien)
 - Mikrophonkohlen
 - „Kohleziegel“ (Kohlenstoffsteine)
 - Auskleidungen für elektrische Öfen
 - Tiegel für elektrochemische Prozesse und Metallguss
 - Formen für hohe Temperaturen
 - Diaphragmen für Elektrolysen
 - Schweißkohlen
 - Kohlebürsten für Dynamos und Elektromotoren
 - Schleifkontakte für elektrische Straßenbahnen und Eisenbahnen
 - Blitzschutzkohlen für Blitzableiter
 - Maschinenlager ohne Schmierung

Bild 4: „Künstliche Kohlen“ um 1900 (nach Zellner).⁶

Pionier der Elektrochemie wurde Anfang des 19. Jahrhunderts der englische Physiker und Chemiker (Sir) Humphrey Davy (1778–1829). Ihm gelang 1807 die elektrolytische Darstellung von Kalium und Natrium aus ihren Hydroxiden mit Platin als Anode und einem Eisendraht als Kathode. Mit Holzkohlestäben erzeugte er 1810 erstmals einen Lichtbogen: Das „Kohlelicht“ war erfunden! Der französische Physiker Jean Bernard Léon Foucault (1819–1868) ließ 1848 zwischen zwei Kohleelektroden (aus Retortenkohle der Leuchtgas-Fabrikation) einen Lichtbogen überspringen und erfand damit die später von Siemens industriell gefertigte Kohlebogenlampe. Die hierfür benötigten Kohlestifte fertigten die Gebrüder Hardtmuth zunächst in ihrer Wiener Bleistiftfabrik unter Anwendung ihrer Minentechnik und dann ab 1898 in den neuen „Planiawerken für Kohlenfabrikation“ im Ratiborer Vorort Plania (Bild 5). Diese Fabrik wurde von dem Siemens-Konkurrenten AEG und dann von den Berliner Rütgerswerken übernommen und schließlich 1928 mit Siemens fusioniert. Sie wurde die damals größte Kunstkohlenfabrik der Welt (heutiges Nachfolgeunternehmen SGL Carbon Group mit Sitz in Wiesbaden).⁷

Die Elektrochemie fand in Deutschland mit Robert Wilhelm Bunsen (1811–1899) ihren herausragenden, anwendungsorientierten Forscher. Dieser führte in

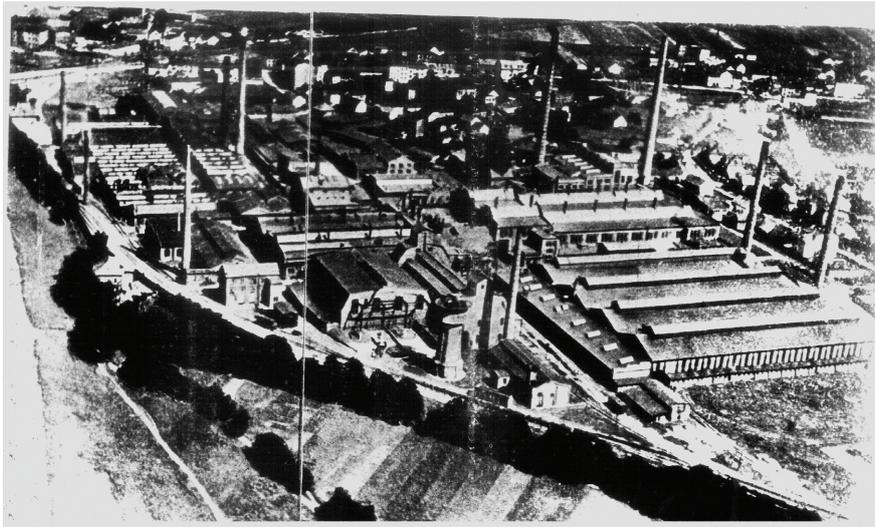


Bild 5: Siemens-Planiawerke in Ratibor (Luftaufnahme 1928, aus dem Archiv der Sigri Elektrographit GmbH Meitingen).

den Jahren 1840/42 Kohleelektroden für galvanische Elemente (Trockenbatterien) ein. Mit diesen elektrolysierte Bunsen 1854 eine Schmelze des Doppelsalzes $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ und gewann dadurch das von Oersted und Wöhler entdeckte „Silber aus Ton“ Aluminium erstmals elektrochemisch. Im Jahre 1883 skizzierte der 20-jährige französische Schüler Paul Héroult (1863–1914) an der Pariser École des Mines in seinem Schulheft zur Elektrolyse einer Tonerde-Schmelzlösung einen Tiegel als Kathode und eine in die Schmelze getauchte Kohlenstoffanode (Bild 6). Im Jahre 1886 produzierten nach diesem Prinzip Héroult und sein amerikanischer Kollege Charles Hall (1863–1914) parallel zueinander Aluminium schmelzflusselektrolytisch.⁸

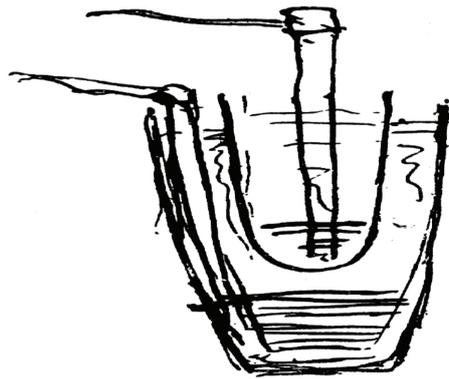


Bild 6: Skizze von Paul Héroult zur elektrolytischen Aluminium-Gewinnung aus Tonerde mit Kohlenstoff-Anode (1883).⁹

Ab 1888 gingen nach dem Verfahren Aluminiumhütten in Nordamerika und Europa in Betrieb, meist in der Nähe stromliefernder Wasserfälle wie den Niagara Falls, dem Rheinfall von Schaffhausen und dem Werk „Froges“ im französischen Alpendepartement Savoie (Bild 7). Kennzeichnend war damals, dass die Arbeiter von Hand die sich stetig verbrauchenden Kohlenstoffanoden genau in der Höhe regulierten. Bild 8 zeigt das Schema einer solchen Elektrolysezelle mit anfangs z. B. 8000 Ampere: Die sich verbrauchenden Kohlenstoffanoden (B) tauchen in ein Schmelzbad aus Tonerde Al_2O_3 in Kryolith Na_3AlF_6 bis knapp oberhalb der sich kathodisch abscheidenden Aluminium-Schmelze (A) bei einer Temperatur von knapp $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Die möglichst niedrige Spannung von z. B. 4 Volt wurde für den regulierenden Arbeiter gut sichtbar mit einer Kohlefadenlampe (8) nach Edison gemessen.¹⁰

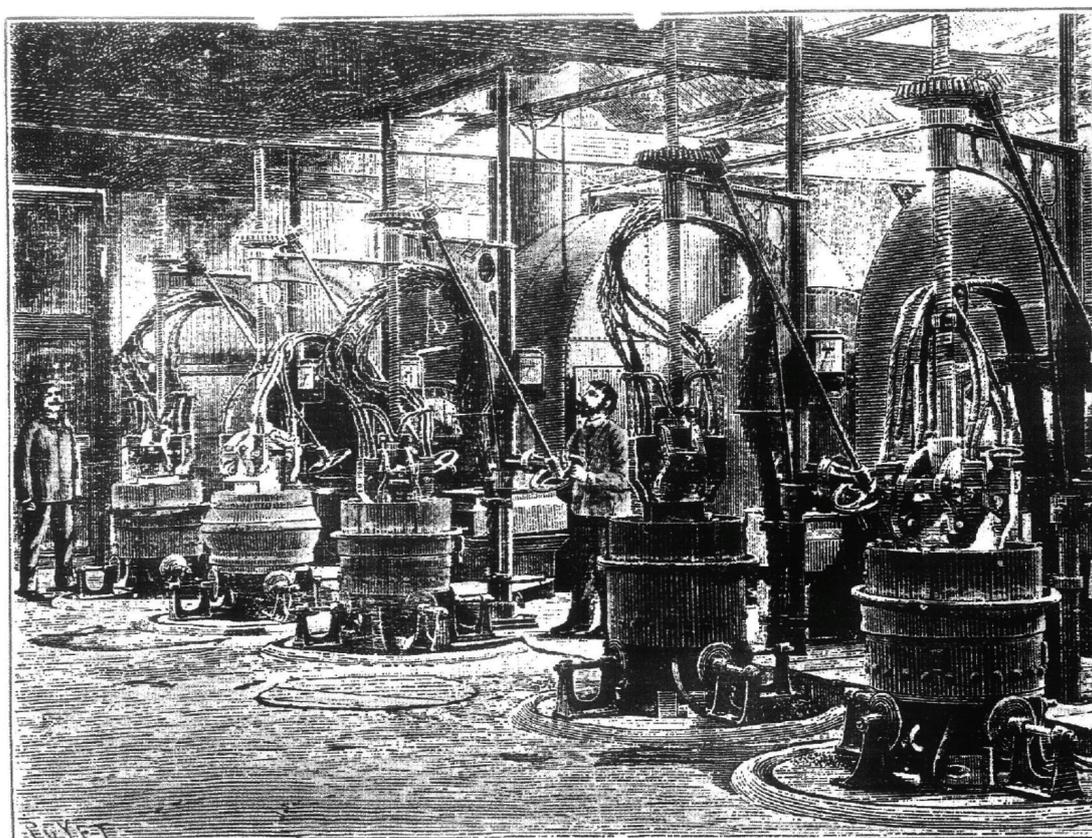
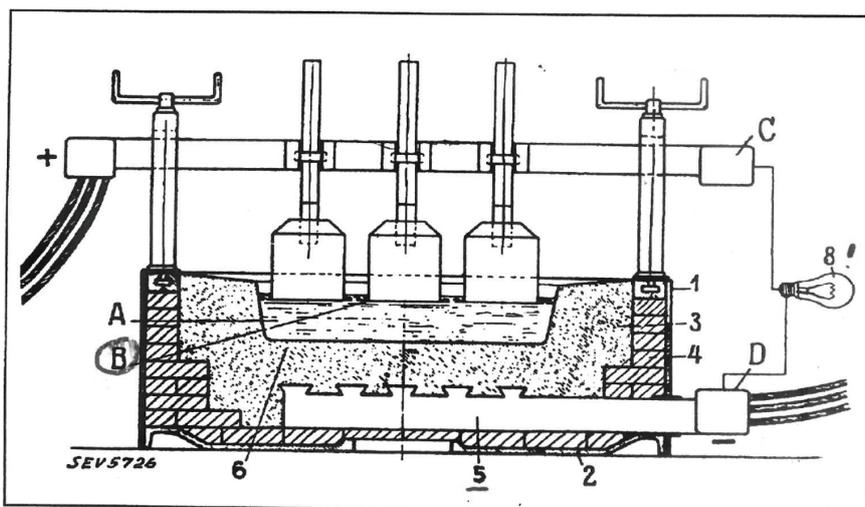


Bild 7: Aluminiumhütte Froges (Holzschnitt 1891).¹¹

Heute werden weltweit etwa 25 Mio. t/a Primäraluminium ausschließlich nach dem weiterentwickelten Hall-Héroult-Verfahren elektrochemisch aus Tonerde produziert, wobei etwa 10 Mio. t/a Kohlenstoffanoden verbraucht werden.



8000-A-Zelle für Aluminiumelektrolyse. (A. I. A. G.)

Bild 8: Schema einer 8000 A-Elektrolysezelle (Neuhausen bis 1918).¹²

Ebenfalls mit Kohlenstoffanoden arbeitete die 1892 von dem amerikanischen Elektrochemiker Hamilton Young Castner (1858–1899) erfundene Chloralkali-elektrolyse nach dem Amalgamverfahren mit Quecksilber als Kathode. Im Jahre 1893 erfand Castner als Verbesserung des Verfahrens die Graphitierung der Kohlenstoffkörper durch elektrische Widerstandsheizung bis etwa 3000 °C im direkten Stromdurchgang (Längsgraphitierung), die auch heute noch zur Herstellung von synthetischem Graphit angewendet wird. Als wichtige Verfahrensvariante erfand 1895 sein amerikanischer Kollege Edward Goodrich Acheson (1856–1931) die „Quergraphitierung“ von Kohlenstoff (Bild 9). In seinem ersten Elektroofen durchströmte z. B. eine Mischung von Koks und Quarzsand als Ausgangsmaterial von oben nach unten quer zu aufheizenden Elektrodenbündeln den Ofen, wurde dann durch Röhren gekühlt und über eine Förderschnecke ausgetragen. Der gebildete Graphit wurde dann ungeformt aus der Mischung abgetrennt. Später und heute werden die zu graphitierenden Kohlenstoff-Werkstoffe z. B. zu Elektroden vorgeformt in den Acheson-Ofen eingebracht und quer zum Stromfluss in eine „Resistormasse“ eingebettet. Auch heute noch werden Castner- und Acheson-Verfahren in Konkurrenz zueinander großtechnisch eingesetzt, u. a. zur Herstellung von etwa 1 Mio. t/a Graphit-Großelektroden für die Produktion von Elektrostahl in Lichtbogenöfen.¹³

UNITED STATES PATENT OFFICE.

EDWARD GOODRICH ACHESON, OF MONONGAHELA CITY, PENNSYLVANIA.

MANUFACTURE OF GRAPHITE.

SPECIFICATION forming part of Letters Patent No. 568,323, dated September 29, 1896.

Application filed December 27, 1895. Serial No. 573,523. (Specimens.)

To all whom it may concern:

Be it known that I, EDWARD GOODRICH ACHESON, a citizen of the United States, residing at Monongahela City, in the county of Washington and State of Pennsylvania, have invented certain new and useful Improvements in the Manufacture of Graphite, of which the following is a specification.

My invention relates to the production of graphite from any of the cheap and common forms of carbonaceous materials, such as mineral coal, coke, charcoal, gas-carbon, and carbids and the like; and it has for its object to provide a process or method of cheaply and practically producing pure graphite; and it may be said to consist, generally stated, in

yield of graphite is enormously increased and the product is most satisfactory.

In carrying out my invention I have found it necessary to make use of some sort of an electric furnace, and in the accompanying drawing I have indicated the construction and arrangement of one form which I have found very satisfactory.

The drawing represents a longitudinal vertical section through the center of the furnace A, built, preferably, of fire-brick.

Carbon rods or electrodes B B, to be connected with the source of electric energy D, pass through the end walls of the furnace and conduct the electric current thereto, there being, preferably, a granular carbon core C,

Bild 9: Graphitierung von Kohlenstoff nach Acheson (Patent-Ausschnitt).¹⁴

Die Meilensteine der Kohlenstoff-Werkstoffe im 19. Jahrhundert sind mit der fortschreitenden industriellen Revolution eng verknüpft (Tabelle 2). Weitere Innovationsschübe brachte das 20. Jahrhundert.

Tab. 2: Meilensteine der Kohlenstoff-Werkstoffe im 19. Jahrhundert

1810	H. Davy erzeugt in London mit Holzkohle den ersten <u>Kohle-Lichtbogen</u>
1844	L. Foucault konstruiert in Paris die erste brauchbare <u>Kohle-Bogenlampe</u>
1854	R. Bunsen erzeugt in Heidelberg Aluminium elektrolytisch mit <u>Kohleelektroden</u>
1866	W. Siemens konstruiert die Dynamomaschine für „Starkstrom“ mit <u>Kohlebürsten</u>
1878	J.W. Swan und T.A. Edison erfinden die Glühlampe mit <u>Kohlenstofffasern</u>
1886	Ch. Hall und P. Héroult produzieren Aluminium mit <u>Kohlenstoffelektroden</u>
1892	H.Y. Castner erfindet die Chloralkalielektrolyse mit Hg und <u>Kohlenstoffanoden</u>
1893	H.Y. Castner erfindet die Direkt-(Längs-)Graphitierung von Kohlenstoffkörpern
1895	E.G. Acheson erfindet die <u>Quer-Graphitierung</u> von Kohlenstoffformkörpern
1900	40 <u>Kunstkohlefabriken</u> produzieren in Europa Kohlenstoff-Werkstoffe

Reinster Graphit eignet sich hervorragend als Moderator zur Abbremsung schneller Neutronen für die Kernspaltung von Uran. So konstruierte der italienische Physiker und Nobelpreisträger (1938) Enrico Fermi 1942 in Chicago den ersten funktionsfähigen Atommeiler der Welt mit reinstem Reaktorgraphit als Moderator und Reflektor. Eine bemerkenswerte deutsche Entwicklung der 1950er Jahre zur friedlichen und inhärent sicheren Nutzung der Kernenergie ist der von Schulten in der Kernforschungsanlage Jülich entwickelte heliumgekühlte Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktor mit tennisballgroßen isotropen Graphitkugeln zur Einbettung des Spaltmaterials (Bild 10). Leider wurde das funktionsfähige deutsche Kernkraftwerk nach diesem Verfahren in Hamm-Uentrop mit Thorium als Spaltmaterial nach (zu) kurzer Laufzeit aus politischen Gründen stillgelegt, während in anderen Ländern (Japan, China, Südafrika) diese sicheren Reaktoren zur gleichzeitigen Erzeugung von Strom und Hochtemperatur-Wärme mit von Deutschland geschenktem Know-how im Bau sind.¹⁵

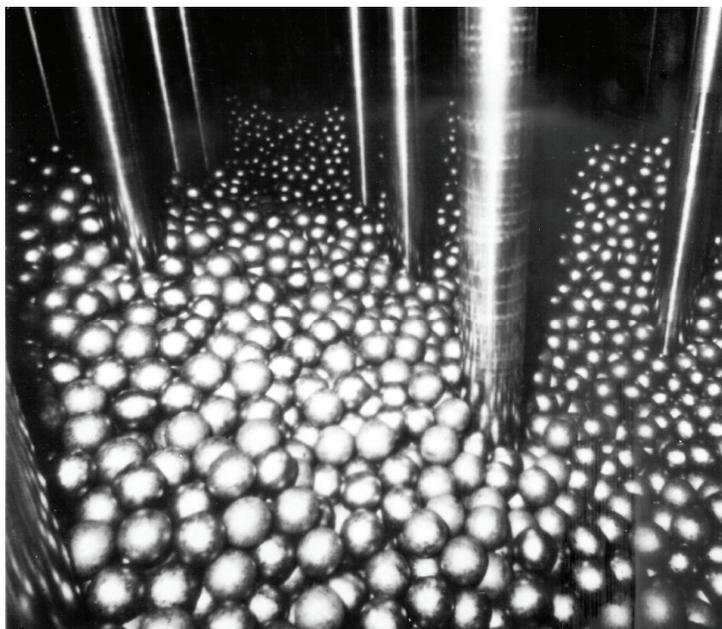


Bild 10: Kugelschüttung eines Hochtemperatur-Kugelhaufenreaktors (BBC).

Ein weiterer Meilenstein in der Geschichte des Industrie-Kohlenstoffs war 1955 die technische Diamant-Synthese, die General Electric mit dem Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren begann (Bild 11). Graphit wird bei Temperaturen um 3000 °C und Drücken von mehreren 10 kbar entsprechend dem thermodynamischen Zustandsdiagramm in Diamantkristalle umgewandelt. Heute stellt man Hartwerkstoffe unter Verwendung von rund 200 t/a Synthesediamanten nach diesem Verfahren her; das ist mehr als das Zehnfache der Naturdiamant-Förderung.¹⁶

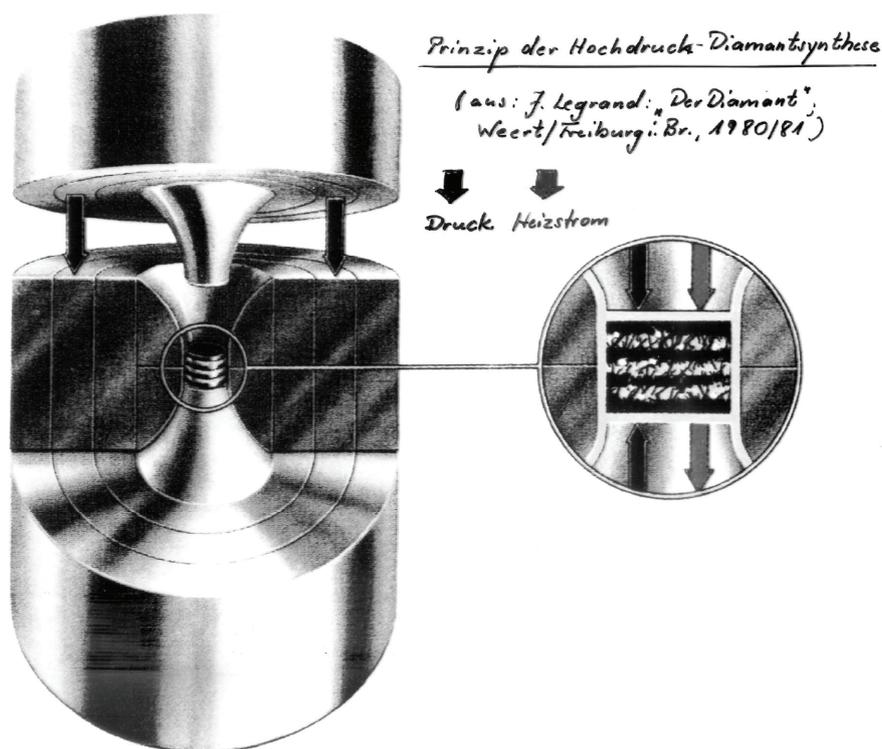


Bild 11: Diamant-Synthese nach dem Hochdruck-Verfahren im belt-Reaktor.¹⁷

Nur ein Jahr nach Produktionsbeginn von General Electric fanden dann die russischen Wissenschaftler Boris Spitsyn und Boris Derjagin 1956 per Zufall (mit einem Acetylen-Schweißbrenner) das Prinzip der Niederdruck-Diamantsynthese aus der Gasphase durch *chemical vapor deposition*, das CVD-Verfahren, in Bild 12 in der Variante eines Mikrowellen-Plasmareaktors von Philips dargestellt. Anwendung finden so hergestellte dünne Diamantschichten z. B. in Fenstern, die auch für Röntgenstrahlen transparent sind (Bild 13). Während das Fenster der amerikanischen Venus-Raumsonde Pioneer 1978 noch aus einem großen transparenten Naturdiamanten unter erheblichem Materialverlust geschnitten werden musste, entsteht heute nach dem CVD-Verfahren ein solches Fenster z. B. für Röntgengeräte aus Methan nahezu formgerecht.¹⁸

Mikrowellen-Plasma-Verfahren

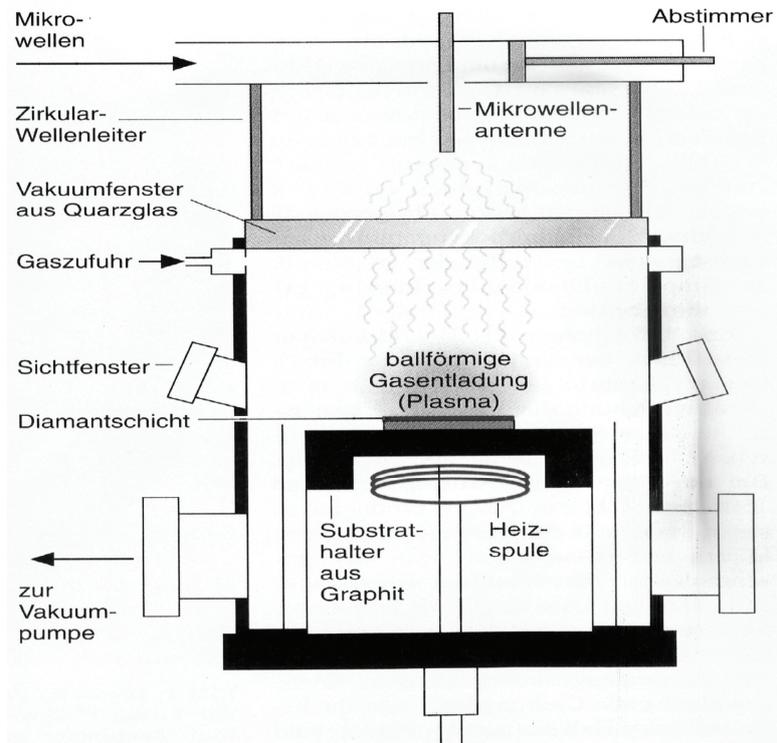


Bild 12: Mikrowellen-Plasmareaktor zur CVD-Diamant-Synthese aus Methan.¹⁹

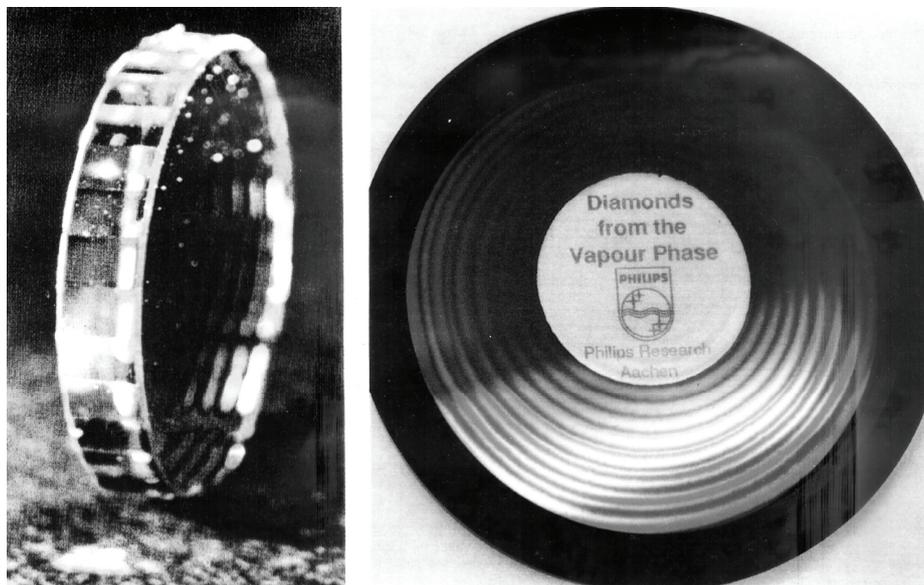


Bild 13: Diamant-Fenster (Quelle: Philips Research, Aachen) – links: aus Naturdiamant (NASA-Raumsonde Pioneer 1978), rechts: CVD-Synthesediamant aus Methan (Philips 1992).

Ebenfalls zufällig entdeckten die beiden australischen Geologen James D. Brooks und Geoffrey H. Taylor 1965, in welcher Weise aus Steinkohlenteerpech thermisch über die Stufe der flüssigkristallinen Carbo-Mesophasen Graphit entsteht. Sie erkannten das Phänomen unter einem Heitzschmikroskop mit gekreuzten Nicols, d. h. mit polarisiertem Licht.²⁰ Diese Entdeckung beflügelte nochmals die industrielle Pechforschung und führte zu neuen Verfahren, graphitische Werkstoffe aus Steinkohlenteerpech herzustellen. Beispiele sind Hochmodulkohlenstofffasern und ohne Bindemittel zu Feinkorngraphit-Formteilen isostatisch verpressbare und sinterfähige Mesophasen-Pulver (Carbosint®). Die damit gefertigten Kohlenstoffkolben führen wegen ihres um etwa 50 % geringeren Gewichts und ihrer selbstschmierenden Eigenschaften zu einem deutlich geringeren Treibstoff- und Schmierölverbrauch, ohne selbst zu verbrennen.²¹



Bild 14: Kohlenstoffkolben für PKW-4-Takt-Motor (Mercedes). (Rechts ein üblicher Aluminium-Kolben; Quelle: Schunk Kohlenstofftechnik GmbH, Heuchelheim.)

Im Jahre 1990 erschlossen der deutsche Astrophysiker Wolfgang Krätschmer und Mitarbeiter mit der Lichtbogen-Synthese von Fullerenen eine neue nanoskalige Kohlenstoffform, deren technische Anwendung noch aussteht. Einer Werkstoff-Anwendung näherstehend, erscheinen die ein Jahr nach Krätschmer 1991 von dem Japaner S. Iijima ebenfalls in einem Lichtbogenreaktor entdeckten Kohlenstoff-Nanoröhren.²²

So hat das 20. Jahrhundert der Geschichte der Kohlenstoff-Werkstoffe mindestens ein halbes Dutzend weiterer Meilensteine zugefügt (Tab. 3).

Tab. 3: Meilensteine der Kohlenstoff-Werkstoffe im 20. Jahrhundert

1942	<i>E. Fermi</i> konstruiert in Chicago den 1. Atommeiler mit <u>Reaktorgraphit</u>
1955	<i>General Electric</i> beginnt die technische Hochdruck- <u>Diamant-Synthese</u>
1956	<i>B. Spitsyn</i> und <i>B. Derjagin</i> erfinden die Niederdruck- <u>Diamant-Synthese</u>
1965	<i>J.D. Brooks</i> und <i>G.H. Taylor</i> entdecken im Pech die <u>Carbo-Mesophasen</u>
1990	<i>W. Krätschmer</i> et al. erfinden die <u>Fulleren-Synthese</u> im Lichtbogen
1991	<i>S. Iijima</i> entdeckt in Tsukuba die <u>Kohlenstoff-Nanoröhren</u>
1996	<i>D. Kehr</i> et al. entwickeln <u>Feinkorn-Kohlenstoff-Werkstoffe</u> aus Carbosint®

Das 21. Jahrhundert begann mit vielversprechenden Neuentwicklungen unter Anwendung neuer Kohlenstoff-Nanoformen:

- Die nanoskalige elektronenmikroskopische Untersuchung der vielfältigen Industrieruße lässt die Auswahl strukturierter Verstärkerruße für Automobilreifen mit weiter verbesserter Griffigkeit auf Asphaltstraßen und gleichzeitiger Verringerung des Treibstoffverbrauchs erhoffen.²³
- Kohlenstoff-Nanoröhren lassen sich z. B. wie Wollfasern zu Garnen ver-spinnen, aus denen Gewebe gestrickt und gewebt werden können. Diese neuartigen Textilmaterialien sind hochfest und hochelastisch. Die potentielle Anwendungspalette „reicht von kugelsicheren Westen bis zu extrem leichten Flugzeugrumpfen und Textilien für ‚Smart Clothes‘“²⁴.
- Das deutsche Chemieunternehmen Bayer baut zurzeit eine großtechnische Betriebsanlage zur Produktion von Kohlenstoff-Nanoröhren (Baytubes®) mit einer Kapazität von 200 t/a. Als Hauptanwendungsgebiet wird die Verstärkung von Kunststoffen zu Hochleistungs-Verbundwerkstoffen gesehen.²⁵
- Eine aktuelle Neuentdeckung sind atomare Graphen-Kohlenstoffschichten, deren Bedeutung für neuartige Werkstoffe noch zu erforschen ist. Anwendungsvisionen sind Nanotransistoren für die Mikroelektronik, neuartige Flachbildschirme und phototrope Beschichtungen von Fensterscheiben.²⁶

Die weltweit intensivierete Kohlenstoff-Forschung wird auch in Zukunft weitere neue Meilensteine vorbereiten. Die DECHEMA trägt mit ihrem seit 1996 jährlich einmal veranstalteten zweitägigen *European Course on Carbon Materials* zur Vermittlung von Grundlagenwissen über die vielfältigen Kohlen-

stoff-Formen bei. Mehr als 200 junge Wissenschaftler aus zahlreichen europäischen Ländern haben bisher mit Erfolg diese Kurse absolviert.²⁷

Summary: On the history of carbon materials

Technical carbon has a long cultural and industrial history. Charcoal and carbon black was used by stone-age man as colour pigments for cave-painting since ~ 40,000 BC. Since ~ 3,500 BC lamp black was used for manufacturing Indian ink and towards the end of the Middle Age for printer's ink. The electrolytic recovery of aluminium with carbon electrodes was introduced 1886 into the industrial scale, and since 1895 the production of electrographite for dynamos, arc-light, electro-steelmaking etc. The synthesis of diamonds was industrially realized 1955 by the high-pressure process and during the 1990s by CVD low-pressure processes. In 1991 the CVD synthesis of carbon nanotubes was invented. Other new forms of carbon materials are fullerenes and graphene monolayers, of which interesting future applications can be predicted.

- 1 (a) Gerd Collin, „Zur Geschichte des Rußes“, cfi/Ber. DKG 79 (2002), D21. – (b) Gerd Collin, „Zur Geschichte des Rußes“, Erdöl Erdgas Kohle 119 (2003), 95.
- 2 Gerd Collin, „Zur Geschichte des technischen Kohlenstoffs (1)“, Erdöl Erdgas Kohle 116 (2000), 198/199.
- 3 Collin, (wie Anm. 1b), „Geschichte des Rußes“, 119, 97/98.
- 4 (a) Gerd Collin, „Geschichte des Kohlenstoffs“, Vortrag AKK-Jubiläumstagung, Freudenstadt-Lauterbach, 14.4.2005. – (b) Gerd Collin, „Carbon, History“, Ullmann's Encycl. Ind. Chem., Electronic Release, 2007.
- 5 Collin, (wie Anm. 2), „Geschichte des Kohlenstoffs (1), 116, 201.
- 6 Julius Zellner, *Die künstlichen Kohlen für elektrotechnische und elektrochemische Zwecke, ihre Herstellung und Prüfung*, (Berlin 1903).
- 7 (a) Gerd Collin, *Die Geschichte der Elektrodenwerke Ratibor 1895–1945*, (Ratibor 1995); (poln.) „Historia Zakładów Elektrod Węglowych w Raciborzu“, Karbo-Energochemia-Ekologia (1996), Nr.2, 45–49. – (b) Gerd Collin, „100 Jahre technischer Kohlenstoff in Ratibor“, Zeitzeugenber. IV – Chem. Industrie, GDCh-Monogr. 22(2000), 241–268. – (c) Gerd Collin, *Geschichte der Steinkohlenteerchemie am Beispiel der Rütgerswerke*, (Hamburg 2009), S. 64–69, 129/130.
- 8 (a) Gerd Collin, Karlheinrich Wesselborg, Walter Wetzel, „Zur Geschichte des Aluminiums“ – Teil 1: „Silber aus Lehm“ – eine Erfindung des 19. Jahrhunderts“, Aluminium Praxis, (2003), Nr. 9, 19; Teil 2: „Die Technologiegeschichte des Aluminiums“, Aluminium Praxis,

- (2003), Nr. 10, 22. – (b) Collin, „Geschichte der Steinkohlenteerchemie“, (wie Anm. 7c), S. 65/66.
- 9 Hans Joliet (Hrsg.), *Aluminium – Die ersten hundert Jahre*, VDI Klassiker der Technik, Düsseldorf 1988/89, S. 10.
- 10 (a) Joliet, *Aluminium*, (wie Anm. 9), S. 11–17. – (b) Collin, Wesselborg, Wetzel, „Geschichte des Aluminiums“, (wie Anm. 8a), Teil 3: „Der Weg zum Metall des 20. Jahrhunderts“, (2003), Nr. 11, 15.
- 11 Joliet, *Aluminium*, (wie Anm. 9), Titelblatt.
- 12 Joliet, *Aluminium*, (wie Anm. 9), S. 17.
- 13 Collin, „Geschichte des technischen Kohlenstoffs (1)“, (wie Anm. 2), 116, 201–203.
- 14 Edward Goodrich Acheson, US Pat. 568,323 vom 27.12.1895/29.9.1896.
- 15 Collin, „Geschichte des technischen Kohlenstoffs (1)“, (wie Anm. 2), 116, 204.
- 16 Gerd Collin, „Diamanten – Zur Geschichte des technischen Kohlenstoffs (2)“, *Erdöl Erdgas Kohle*, 116 (2000), 513–515.
- 17 Jacques Legrand, *Der Diamant*, Freiburg 1980/81.
- 18 Collin, „Diamanten“. (wie Anm. 16), 116, 515–116.
- 19 Peter K. Bachmann, Ute Linz, „Diamant aus heißen Gasen“, *Spektr. Wiss.*, (1992), Nr. 9, 30–41.
- 20 James D. Brooks, Geoffrey H. Taylor, „The formation of graphitizing carbons from the liquid phase“, *Carbon*, 31 (1965), 185–193.
- 21 Collin, „Geschichte des technischen Kohlenstoffs (1)“, (wie Anm. 2), 116 (2000), 204.
- 22 Gerd Collin, „Fullerene und Nanoröhrchen – Zur Geschichte des technischen Kohlenstoffs (3)“, *Erdöl Erdgas Kohle*, 116 (2000), 616–621.
- 23 Diskussion im DECHEMA-Weiterbildungskurs *European Course on Carbon Materials*, Frankfurt am Main 20.11.2008.
- 24 Manfred Lindinger, „Häkelarbeiten im Nanokosmos“, *Frankf. Allg. Ztg.*, (2004), Nr. 281, S. N2.
- 25 Anonym (B.K.), „Bayer investiert in Produktion von Nanoröhrchen“, *Frankf. Allg. Ztg.* 27.01.2009 (Wirtschaftsteil).
- 26 Anonym, „Ausgezeichnet – Dünner geht’s nimmer“, *Bild Wiss.*, (2009), Nr.3, 9. ZDF „Heute“ 17.04.2009, Bericht über die Verleihung des Körber-Preises für die Europäische Wissenschaft am 17.04.2009 im Hamburger Rathaus an den niederländischen Physiker Andre Geim. Für diese Arbeiten hat Geim den Physik-Nobelpreis des Jahres 2010 erhalten.
- 27 DECHEMA e.V., „*European Course on Carbon Materials*“, Frankfurt am Main 19./20.11.2009 und jeweils Ende November der Folgejahre.