

Amidoazokörper. Zu ersterer Reaction muss nur die eine Bedingung eintreffen, dass sich Diazoamidoverbindung und salzsaures Salz so zu einander stellen, dass die Anlagerung von Chlorwasserstoff stattfinden kann, bei der Bildung des Amidoazokörpers hingegen muss nicht nur diese Bedingung erfüllt sein, sondern auch die zweite, dass gleichzeitig ein Molekül der Base in eine solche Stellung zum Additionsproduct tritt, dass das Chlor desselben einen Kernwasserstoff herausnehmen kann.

Auch die Beobachtung, dass salzsaure Salze in wässriger Lösung die Umwandlung von Diazoamidokörpern nur äusserst langsam bewirken, während die Reaction in alkoholischer und besonders in Aminlösung rascher vor sich geht, wird durch die obige Annahme erklärt. Die dissociirende Wirkung des Wassers verhindert eben die Bildung des salzsäurehaltigen Zwischenproductes in gleicher Weise, wie etwa die Bildung von salzsauren Salzen schwacher Basen.

Weitere Versuche über die Umlagerung von Diazoamidokörpern, welche die hier ausgesprochenen Ansichten bestätigen sollen, sind im Gange, und wird wohl bald darüber berichtet werden können.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

194. W. Luzi: Ueber Allotropie des amorphen Kohlenstoffes.

(Eingegangen am 11. April).

Im körnigen Kalke von Wunsiedel im Fichtelgebirge kommt Graphitit vor, welcher wegen seiner auffallenden Eigenschaften schon früher Gegenstand mineralogischer Untersuchungen gewesen ist. So beschäftigte sich Joh. Nep. Fuchs mit diesem Minerale ¹⁾ und kam zu dem Schlusse, dass es amorph sei, ja er leitete irrthümlicher Weise von diesem Vorkommnisse Amorphität für alle Graphitvorkommnisse ab. Später untersuchte v. Sandberger ²⁾ das Mineral und gelangte zu der Ansicht, es sei amorph und mit dem von Sauer resp. Inostranzeff entdeckten Graphitoid oder Schungit, einer sehr kohlenstoffreichen Kohle, identisch.

Diese letztere Auffassung kann ich nicht theilen, vielmehr halte ich die Substanz für unbedingt zugehörig zu dem, was ich Graphitit genannt habe. Das folgende soll meine Ansicht begründen.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 7 [1836], 353.

²⁾ N. Jahrb. für Min., Geol., Pal. [1868], I., 202.

Zunächst will ich erwähnen, dass mir (durch Hrn. Dr. Krantz in Bonn) von Storgård in Finnland ein Vorkommniss zugeht, welches dem Wunsiedler ganz gleich ist. Dieser Storgärder Graphitit sitzt in Gestalt von Knöllchen und theilweise abgerundeten Körnern in einem Kalke. Auch durchzieht er, in Form eines feineren Pulvers eingesprengt, das Gestein in Streifen und Bändern. Die Knollen des Graphitites sind oberflächlich dunkelbleigrau bis schwarz. Durch den Strich, vor allem den Feilenstrich, werden sie vollkommen graphitgrau und graphitglänzend. Auf Papier schreibt das Mineral wie der Graphit. Spaltbarkeit fehlt, der Bruch ist muschelrig. Behufs Ermittlung des specifischen Gewichtes dieses Storgärder Graphitites führte ich drei Bestimmungen aus, sie ergaben dasselbe (bei 17.5^o) zu 2.255—2.26. Die Verbrennung des zu den specifischen Gewichtsbestimmungen verwandten Graphitites (im Sauerstoffstrom) zeigte, dass die Substanz nur 0.67 pCt. schwach gelblich gefärbter Asche enthielt; es ist dies ein Aschengehalt, welcher bei der regelmässig aus Kieselsäure, Thonerde, Kalk und etwas Eisenoxyd bestehenden Zusammensetzung der Asche das specifische Gewicht nur ganz unwesentlich beeinflussen kann. — Krystalle oder Krystallflächen oder sonst irgend etwas, was auf Krystallinität des Minerals deutete, ist nicht wahrzunehmen. Auch das feine Pulver des Graphitites, welches den Kalk durchzieht, lässt im Dünnschliff selbst bei starken Vergrösserungen nichts von Krystallen oder Krystallflächen erkennen, sondern macht ebenso wie die makroskopischen Knöllchen den Eindruck einer durchaus amorphen Substanz. Viele Partikelchen des Graphitites sinken in ihrer Grösse bis weit unter ein tausendstel Millimeter herab, aber auch diese winzigen Körperchen sind, wie ich mich durch Beobachtung der Dünnschliffe bei 1100facher Vergrösserung (vermittelt der, wie ich besonders hervorheben möchte, auch für verschiedene petrographische Zwecke vorzüglich brauchbaren homogenen Immersion und des Abbé'schen Beleuchtungsapparates) überzeugte, vollkommen unregelmässig begrenzt.

Das Mineral von Wunsiedel ist, wie schon gesagt, dem beschriebenen ganz ähnlich. Sein specifisches Gewicht beträgt nach v. Sandberger 2.207. Es findet sich ebenfalls in Gestalt von Knöllchen und in Form eines feineren Pulvers im Gestein eingesprengt. Spaltbarkeit zeigt dieses Vorkommniss ebenfalls nicht; der Bruch ist muschelrig. Die Farbe ist wie die des Storgärder Graphitites dunkelbleigrau bis schwarz, aber im ganzen doch etwas dunkler. Auch dieses Wunsiedler Mineral ist, wie schon Joh. Nep. Fuchs und v. Sandberger hervorhoben, amorph¹⁾; ich habe mich durch das

¹⁾ Siehe die citirten Abhandlungen von Fuchs und von v. Sandberger.

Mikroskop davon überzeugt, dass auch das im Gestein sitzende, feinere Pulver dieser Substanz keine Andeutung von Krystallinität erkennen lässt. (Auch hier habe ich bei der Untersuchung der Dünschliffe die Vergrößerung bis 1100 getrieben).

Da mir von dem Storgärder Mineral nur ganz geringe Mengen zu Gebote standen, so habe ich zur weiteren Untersuchung des amorphen Graphitites immer dieses Vorkommniß von Wunsiedel benutzt. Die chemische Zusammensetzung des Wunsiedler Minerals ist die aller Graphite, resp. Graphitite; 0.1956 g Substanz ergaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom nur 0.0016 g Wasser, woraus sich der Wasserstoffgehalt zu 0.09 pCt. berechnet. Da dieser Gehalt beträchtlich unter die bei Wasserstoffbestimmungen vorhandene Fehlergrenze fällt, so hat man also diesen Graphitit als vollkommen frei von Wasserstoff zu betrachten, und da er sich auch frei von Stickstoff erwies, so ist er reiner Kohlenstoff.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Frage, als was man das Wunsiedler Mineral aufzufassen hat, ist nun sein Verhalten gegenüber dem bei der Oxydation des Graphites zu Graphitoxyd oder Graphitsäure benutzten, aus Kaliumchlorat und concentrirtester Salpetersäure bestehenden Oxydationsgemische. Der Graphit verwandelt sich dabei in das unlösliche, gelbe, aus mikroskopischen, scheinbar rhombischen Kryställchen bestehende Graphitoxyd von der Zusammensetzung $C_{24}H_9O_{13}$ ¹⁾ (57.03 pCt. Kohlenstoff, 1.78 pCt. Wasserstoff und 41.2 pCt. Sauerstoff), der electriche Graphitit in das ebenfalls unlösliche Graphititoxyd, welches aus 51.95 pCt. Kohlenstoff, 1.55 pCt. Wasserstoff und 46.50 pCt. Sauerstoff besteht. Der wirkliche, gewöhnliche amorphe Kohlenstoff, wie man ihn durch Behandeln von Holzkohle mit Chlor bei höheren Temperaturen gewinnt, wird hingegen, wie Berthelot dies durch viele Versuche nachgewiesen, durch dieses Oxydationsgemisch gänzlich aufgelöst, wegoxydirt, ohne die geringste Spur von Graphitoxyd zu liefern²⁾. Auch der schon erwähnte, von Inostranzeff in Russland entdeckte, aus 98.11 pCt. Kohlenstoff, je 0.43 pCt. Wasserstoff und Stickstoff und 1.09 pCt. Asche zusammengesetzte Schungit giebt, wie Inostranzeff und Lissenko nachwiesen, kein Graphitoxyd, sondern verhält sich wie amorphe Kohle. — Berthelot hat auf dieses für die Kohlenstoffmodifikationen charakteristische Verhalten bei der Oxydation sogar eine Methode der Trennung von Graphit, Diamant und amorphem Kohlenstoff gegründet. Der amorphe Kohlenstoff wird dadurch voll-

¹⁾ Wegen dieser Formulirung des Graphitoxyses siehe W. Luzi, Zeitschrift f. Naturwissenschaften, Bd. 64, 224.

²⁾ Berthelot. Ann. Chim. Phys. 4, Serie 19 [1870], 392.

ständig gelöst und oxydirt, Graphit in unlösliches Graphitoxyd verwandelt und Diamant gar nicht verändert¹⁾.

Wie ich fand, verhält sich nun der Graphitit von Wunsiedel bei der Oxydation mit chlorsaurem Kali und concentrirtester rother rauchender Salpetersäure durchaus nicht wie der wirkliche gewöhnliche amorphe Kohlenstoff, sondern wie der Graphit und Graphitit, d. h. er giebt bei wiederholter Oxydation ein Graphitoxyd, oder wie man diesen Körper nennen muss, ein Graphititoxyd. Ich verfuhr zur Herstellung dieser Substanz wie bei der Herstellung des Graphitoxydes, d. h. ich mengte den pulverisirten und gereinigten Graphitit mit der dreifachen Gewichtsmenge chlorsauren Kalis und setzte langsam, vorsichtig und allmählich concentrirteste rothe rauchende Salpetersäure im geringen Ueberschuss zu. Sodann wurde längere Zeit bei höherer Temperatur auf dem Wasserbade und bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt. Schon nach der zweiten Oxydation war die Substanz schwarzgrün geworden und unter dem Mikroskope, bei 1000facher Vergrößerung betrachtet, sah man, dass die Masse aus winzigen, lichtdurchlässigen, gelblichen Fetzchen bestand. — Die Substanz wurde nun durch Absaugen ausgewaschen, getrocknet und die Oxydation mit Kaliumchlorat und concentrirter rother rauchender Salpetersäure wiederholt. Nach dieser dritten Behandlung sah die Masse in Wasser suspendirt lebergelb bis leberbraun, eingetrocknet erdbraun aus. Beim Erhitzen einer Probe der Substanz zersetzte sich dieselbe wie das Graphitoxyd unter Aufzischen mit explosionsähnlicher Heftigkeit und unter Rücklassung eines tief schwarzen, amorphen, ausserordentlich leicht verbrennlichen Rückstandes. Aber dieser Rückstand war ganz anders beschaffen, wie der bei der pyrogenen Zersetzung des Graphitoxydes restirende, er war nämlich nicht wie der letztere flockig, aufgebläht und so ausserordentlich leicht, sondern stellte ein vollkommen unaufgeblähtes, feines, schweres Pulver dar, genau wie der Rückstand, welcher bei der pyrogenen Zersetzung des Graphititoxyses aus elektrischem Graphitit entsteht.

Das Graphititoxydationsproduct wurde nun nach dem Auswaschen und Trocknen zum vierten Male oxydirt. Hierauf sah die Masse schwefelgelb bis lebergelb, eingetrocknet dunkellehmbraun bis tabakbraun aus. Sodann wurde wiederum anhaltend mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und von neuem (zum fünften Male) oxydirt. Das Produkt zeigte nun keine weiteren Veränderungen mehr, sah vielmehr so aus, wie es schon nach der vierten und auch nach der

¹⁾ Die Oxydationsversuche des Diamants mit chlorsaurem Kali und concentrirtester Salpetersäure habe ich wiederholt und auch nur gefunden, dass der Diamant kein Graphitoxyd giebt, überhaupt von dem Oxydationsgemische nicht merklich angegriffen wird.

dritten Oxydation ausgesehen hatte, nämlich gelb mit einem Stich in orange. Ich setzte, da weitere Veränderungen des Oxydationsproductes infolge der Einwirkung des Oxydationsgemisches wie gesagt nicht mehr wahrzunehmen waren, die Oxydationen nun nicht weiter fort.

Bezüglich der Eigenschaften des so aus dem Wunsiedler Graphitit erhaltenen gelben Productes kann ich folgende Angaben machen. Es zersetzt sich beim Erhitzen unter Aufzischen und Erglühen und unter Rücklassung eines schwarzen, pulverigen, schweren, nicht flockenartigen Rückstandes, welcher sich auf einem kleinen Raume sammelt. (Das Oxyd des Graphites hingegen zersetzt sich unter dem Einflusse der Wärme unter Rücklassung eines schwarzen, ungemein leichten, moos- oder flockenähnlichen Rückstandes, welcher infolge seiner Leichtigkeit bei der Zersetzung zum grössten Theile davonfliegt).

Beim Trocknen wird die Substanz schwarzbraun bis kastanienbraun. Sie löst sich nicht in Wasser und in Salpetersäure. Beim Kochen mit starker Kalilauge wird sie schwarz; filtrirt man von dem schwarzen Körper ab und setzt zu dem Filtrate Salzsäure, so bleibt dasselbe klar.

Eigenthümlich sind die krystallographischen Eigenschaften dieses Graphititoxides. Unter dem Mikroskope bei starker Vergrösserung betrachtet, sieht man, dass die ganze Masse aus unregelmässig bis rundlich begrenzten, winzigen Blättchen besteht. Obgleich sich also Krystallformen nicht erkennen lassen, so konnte ich doch constatiren, dass die Masse krystallin ist, sie ist nämlich doppelbrechend; grössere solcher Blättchen werden zwischen gekreuzten Nicols bei einer vollen Horizontaldrehung vier Mal hell und vier Mal dunkel, die kleineren, zusammenliegenden zeigen Aggregatpolarisation.

Die Analyse dieses Graphititoxides (welches übrigens sehr hygroskopisch ist) ergab folgendes Resultat. Die Substanz ist frei von Stickstoff. 0.1029 g der bei 105—107° getrockneten Substanz ergaben bei der Verbrennung 0.1960 g Kohlensäure und 0.0179 g Wasser. Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des Körpers zu:

51.99	pCt.	Kohlenstoff
1.93	»	Wasserstoff
46.08	»	Sauerstoff.

Diese Zusammensetzung des Graphititoxides aus dem Wunsiedler Graphitit stimmt sehr gut überein mit der Zusammensetzung des Graphititoxides, welches man aus dem elektrischen Graphitit erhält. Nach Berthelot hat dasselbe die folgende Zusammensetzung:

51.95	pCt.	Kohlenstoff
1.55	»	Wasserstoff
46.50	»	Sauerstoff.

Auch alle übrigen Eigenschaften, die Farbe, die Unlöslichkeit, die Art der pyrogenen Zersetzung und vor allem die Beschaffenheit des dabei restirenden Rückstandes, des Pyrographititoxyses, stimmen vollkommen mit dem von Berthelot untersuchten Oxydationsproducte des elektrischen Graphitites überein.

Unter Berücksichtigung aller Eigenschaften des Wunsiedler Graphitites glaube ich annehmen zu dürfen, dass in diesem Minerale, ebenso wie in dem beschriebenen von Storgård in Finnland, eine amorphe Modification des Kohlenstoffes vorliegt, welche aber nicht identisch ist mit der gewöhnlichen amorphen Modification dieses Elementes, wie man sie z. B. durch Reinigen der Holzkohle mit Chlor bei Rothgluht oder durch Reinigen von Kohlenstoff erhält, der durch irgend welche Zersetzungen aus organischen Verbindungen ausgeschieden wurde. Die Gründe für diese Ansicht sind die folgenden. Der gewöhnliche amorphe Kohlenstoff hat das specifische Gewicht 1.57—1.88; der amorphe Graphitit hat das specifische Gewicht 2.21—2.26 (also übereinstimmend mit dem specifischen Gewichte des Graphites, welches sich auf Grund der besten Bestimmungen, nämlich der, welche Brodie an vollkommen gereinigtem Graphit von Ceylon ausführte, zu 2.25—2.26 ergab. Kennigott fand das specifische Gewicht des sehr reinen Graphites von Ticonderoga zu 2.23). Der gewöhnliche amorphe Kohlenstoff, mit chlorsaurem Kali und concentrirtester rother rauchender Salpetersäure oxydirt, löst sich dabei gänzlich auf, ohne die geringste Spur von Graphit- oder Graphititoxyd zu liefern. Der amorphe Graphitit hingegen, mit demselben Oxydationsgemische behandelt, löst sich nicht auf, sondern geht in unlösliches, krystallines Graphititoxyd über, welches ganz analog ist oder identisch ist mit dem aus dem krystallisirten, elektrischen Graphitit herstellbaren Graphititoxyd.

Der in Russland vorkommende Schungit, der ja eigentlich allerdings deshalb nicht wohl mit dem amorphen Graphitit verglichen werden kann, weil er 0.5 pCt. Wasserstoff und 0.5 pCt. Stickstoff enthält, kommt in seinen Eigenschaften dem gewöhnlichen amorphen Kohlenstoff gleich, denn sein specifisches Gewicht beträgt bei über ein Procent Aschengehalt nur 1.84—1.98¹⁾ und bei der Oxydation mit chlorsaurem Kali und concentrirter Salpetersäure giebt er kein Graphit- oder Graphititoxyd, sondern verhält sich wie amorphe Kohle.

Man hat also zur Zeit folgende Modificationen des Kohlenstoffes zu unterscheiden:

¹⁾ Inostranzeff, N. Jahrb. f. Min., Geol. und Pal. [1888], I. 202.

1. Diamant.
2. Graphit. Giebt die sogen. Salpetersäurereaction des Graphites und ist stets krystallin ¹⁾.
3. Graphitit. Giebt die Salpetersäurereaction des Graphites nicht. Der Graphitit tritt nun wiederum auf als:

a) krystallisirter Graphitit,
wie z. B. der elektrische Graphitit, ferner sibirischer Graphitit etc. ²⁾

b) amorpher Graphitit;
bisher ist als solcher erkannt der Graphitit von Wunsiedel im Fichtelgebirge und von Storgård in Finnland.

4. Gewöhnlicher amorpher Kohlenstoff.

Die Thatsache, dass der Kohlenstoff in einer so grossen Anzahl von Modificationen aufzutreten vermag, findet nach meiner Ansicht ihre befriedigende Erklärung in einer Anschauung, die sich wie folgt aussprechen lässt:

»Alle diejenigen Elemente, welche in Verbindungen mit andern Elementen sogen. Ketten, Ringe oder Kerne von verschiedener Grösse und Structur, mit einer ganz verschiedenen Anzahl von einzelnen Atomen zu bilden vermögen, kurz, deren Atome in einem besonders hohen Grade die Fähigkeit besitzen, ihre Valenzen unter einander zu sättigen, können auf Grund eben dieses Vermögens im freien Zustande eine grössere Anzahl von Modificationen bilden, indem sie eben auch als freie Elemente Kerne, Ringe oder Ketten, welche aus einer verschiedenen Anzahl und in verschiedener Weise mit einander verbundenen oder gelagerten Atomen bestehen, zu bilden im Stande sind.«

Eine Umkehrung dieses Satzes in der Weise, dass man sagte: »diejenigen Elemente, welche im freien Zustande in verschiedenen Modificationen auftreten, können in Verbindungen mit andern Elementen Ketten, Ringe oder dergl. von verschiedener Grösse bilden«, ist natürlicher Weise nicht statthaft, denn die Ursache der Allotropie beruht ja sicherlich nicht immer auf verschiedener Atomzahl im Molekül resp. verschiedener Constitution der Moleküle, sondern kann ihren Grund auch in verschiedenartiger Lagerung der Moleküle selbst haben. — Beim Kohlenstoff kann man auf Grund der entwickelten Anschauung wohl die Entdeckung oder vielmehr Charakterisirung von noch zahlreichen, bisher unbekanntem Modificationen erwarten. — Dass die Ursache der Allotropie bei dem elementaren Kohlenstoff

¹⁾ und ²⁾ W. L u z i, diese Berichte XXIV, 4085 und Zeitschrift für Naturwissenschaften, Bd. 64, S. 224.

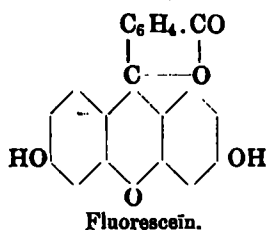
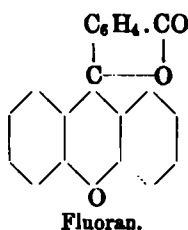
nicht einfach auf einer verschiedenen Anordnung der Moleküle beruht, sondern tiefer liegt, also in der verschiedenen Grösse und Structur der Moleküle selbst, dafür spricht vor allem auch noch die ausserordentlich schwierige oder vielmehr in den meisten Fällen ja überhaupt nicht ausführbare Umwandlung der Kohlenstoffmodificationen in einander.

**195. Richard Meyer und Hermann Hoffmeyer:
Zur Kenntniss des Fluoresceins.**

[Mitgetheilt von Richard Meyer.]

(Vorgetragen in der Sitzung von demselben.)

Im vergangenen Jahre habe ich über einige Versuche berichtet, welche darauf abzielten, die Constitution der Körper der Fluorescein-Gruppe näher zu bestimmen.¹⁾ Ich habe damals die Ansicht ausgesprochen, dass das von Baeyer als Nebenproduct der Phenolphthalein-Bereitung aufgefundene sogenannte Phenolphthaleinanhydrid die Muttersubstanz des Fluoresceins und seiner Derivate sei. Dieser Körper entsteht offenbar in der Phthaleinschmelze in Folge eines Orthocondensationsprocesses, während das Hauptproduct der Reaction, das Phenolphthalein durch Paracondensation gebildet wird. Das Nebenproduct erscheint nach dieser Auffassung nicht als das wahre Anhydrid des Phenolphthaleins, sondern vielmehr als dasjenige eines hypothetischen, wahrscheinlich nicht existenzfähigen *o*-Phenolphthaleins, welches bei seiner Bildung in der Phthaleinschmelze sogleich Wasser abspaltet und in das Baeyer'sche Anhydrid übergeht. Für letzteres, welches besonders durch die starke, gelbgrüne Fluorescenz seiner Schwefelsäurelösung ausgezeichnet ist, habe ich auf der letzten Naturforscherversammlung in Halle den Namen Fluoran in Vorschlag gebracht. Das Fluorescein wird dann ein Dioxyfluoran:



¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1412.