

Nachdem nun durch die bahnbrechenden Untersuchungen von Baeyer's über die hydrirten Benzoldicarbonsäuren und das *p*-Diketohexamethylen die Darstellung von Derivaten des hydrirten Benzols, namentlich insofern die Möglichkeit geboten ist, in das Gebiet der Campher und Terpene synthetisch einzudringen, Gegenstand besonderen Interesses geworden ist, hoffe ich, auch die in vorliegender Arbeit nachgewiesene Reaction in genannter Hinsicht verwerthen zu können.

Ich gedenke zunächst aus dem Methylketohexenylen durch Reduction des Tetrahydro- und Hexahydrometakresol und aus diesen über die Bromide Dihydro- und Tetrahydrotoluol darzustellen.

Ferner beabsichtige ich auf die Natriumverbindung des (3)-Methyl- Δ_2 -Ketohexenylen-(6)-carbonsäureesters Alkylhaloide, z. B. Isopropyljodid einwirken zu lassen. Ich hoffe so zu einem Paramethylisopropylketohexenylen zu gelangen, welches dem Campher isomer ist und dem die Kekulé'sche Campherformel (abgesehen von der Lage der doppelten Bindung und der Stellung der Carbonylgruppe) zukommen müsste. Durch totale Hydrirung dieser Verbindung würde man vielleicht direct Menthol erhalten können.

Ferner könnte man anstatt des Methylenjodids auch andere Dihalogenverbindungen, deren Halogenatome von einem Kohlenstoffatom getragen werden, mit Natracetessigäther in Reaction treten lassen, z. B. Isobutylidendichlorür. So würde man voraussichtlich zu einem zweiten Isomeren des Camphers gelangen, das zur Reihe der von Wallach¹⁾ vorausgesagten »Metaterpenderivate« gehören würde.

Ich hoffe demnächst über die angedeuteten und bereits in Angriff genommenen Versuche weiter berichten zu können.

172. W. Luzi: Ueber Graphit und Graphitit.

(Eingegangen am 30. März.)

Auf Grund der von mir angegebenen »Salpetersäurereaction des Graphites« war es nöthig, das, was man bis dahin als »Graphit« bezeichnete, in zwei Kohlenstoffmodificationen zu zerspleissen, wovon — da beide Mineralien sind — die eine weiter »Graphit« die andere »Graphitit« genannt wurde. Der Graphit giebt jene auffallende Reaction, der Graphitit giebt sie nicht. Auf diese Verhältnisse, wie auf die Ergebnisse der daran angeschlossenen analytischen Untersuchungen etc. kann ich hier nicht nochmals eingehen, sondern muss

¹⁾ Ann. d. Chem. 272, 121.

auf meine diesbezüglichen früheren Abhandlungen verweisen.¹⁾ — In einer derselben zeigte ich, wie ein Graphitit, nämlich der zu Wunsiedel im Fichtelgebirge vorkommende, bei wiederholter Oxydation mit chlorsaurem Kali und concentrirtester Salpetersäure ein Oxydationsproduct giebt, welches von dem auf die gleiche Weise aus Graphit (von Ceylon) erhaltenen verschieden ist. Es erhob sich nun die Frage, ob bezüglich der Oxydationsproducte aller Graphitite und Graphite durchgreifende Verschiedenheit herrscht — wie dies in Bezug auf die Salpetersäure-reaction zwischen beiden Modificationen der Fall ist —, d. h. ob alle Graphitite ein anderes Oxydationsproduct liefern als die Graphite. Um dies festzustellen, habe ich eine Anzahl von Versuchen vorgenommen, deren Ergebnisse im folgenden kurz mitgetheilt werden mögen.

Wenn Graphit von Ceylon anhaltend und wiederholt mit chlorsaurem Kali und concentrirtester rother rauchender Salpetersäure behandelt wird, so geht er schliesslich in eine Verbindung, das sogenannte »Graphitoxyd«, über, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht und kleine, gelbe, dünntafelförmige Kryställchen (von rhombischem Habitus) bildet. Es war nun nöthig, festzustellen, wie sich andere Graphitvorkommnisse bei Oxydationen mit dem genannten Oxydationsgemische verhalten. Anzunehmen war ja, dass sie das gleiche Verhalten zeigen würden und diese Vermuthung hat sich auch bestätigt.

Zunächst verarbeitete ich Graphit von Bamle in Norwegen. Derselbe wurde feinst pulverisirt mit der vierfachen Gewichtsmenge pulverisirten chlorsauren Kalis gemengt und langsam soviel der concentrirtesten rothen rauchenden Salpetersäure (vom spez. Gew. 1.52—1.54) zugesetzt, dass eine Flüssigkeitsschicht das Gemenge von Graphit und chlorsaurem Kali bedeckte. Das Ganze befand sich in einem Becherglase auf dem zunächst noch nicht erwärmten Wasserbade, dessen Brenner aber nach kurzer Zeit entzündet wurde, so dass das Wasser ins Kochen kam.

Ich habe bei meinen Versuchen gefunden, dass diese Art der Ausführung der Oxydation am schnellsten zum Ziele führt und ungefährlich ist, es fanden trotz des verhältnissmässig schnellen Erhitzens des Gemisches auf ca. 100° niemals Explosionen statt. Das Erhitzen auf dem Wasserbade wurde nun längere Zeit, ungefähr fünf Stunden lang, fortgesetzt und dann am nächsten Tage das Auswaschen des Oxydationsproductes vorgenommen. Nachdem dies geschehen, wurde dasselbe getrocknet, pulverisirt, mit der vierfachen Menge pulverisirten, chlorsauren Kalis gemengt, concentrirteste Salpetersäure zugesetzt

¹⁾ W. Luzi, Zeitschrift für Naturwissenschaften, 64 [1891], 244 und diese Berichte 24 [1891], 4085. 25 [1892], 216. 1378.

und weiter in derselben Weise wie oben angegeben verfahren. Dabei gelangt man schon nach zwei Oxydationen, und zwar ebensowohl bei den Graphiten als den Graphititen, zu wohlcharakterisirten Oxydationsproducten. Auf die gleiche Weise behandelte ich alle im Nachfolgenden angeführten Vorkommnisse.

Der Graphit von Bamle hatte sich schon nach der ersten Oxydation in eine grüne Substanz von metallischem Glanze umgewandelt. Unter dem Mikroskope betrachtet, zeigte sich, dass dieselbe zum grössten Theile aus farblosen oder fast farblosen bis schwach gelblichen, meist zerbrochenen Krystallen mit deutlichen Spaltungsrichtungen bestand. Ein kleiner Theil der Masse bestand aus lichtundurchlässigen Partikelchen, also noch nicht genügend oxydirtem Graphit. Die Kryställchen und Krystallfragmente resp. Spaltungsstücke sind dünn tafelförmig und von rhombischem oder monoklinen Habitus. Wenn mehrere Tafeln übereinanderliegen, sehen sie schwach gelb bis bräunlichgelb aus. — Nach der zweiten Oxydation sah die Masse, wenn sie im Wasser aufgeschwemmt wurde, hellgrün aus; sie wurde aber im Lichte bald bronzegelb bis goldgelb und besass starken Metallglanz sowie eigenthümlich bronzeartigen Schiller. Die einzelnen Täfelchen, aus welchen die Substanz bestand, waren schon mit blossen Auge deutlichst sichtbar. Unter dem Mikroskope sieht man nur grosse, tafelförmige, oft von geradlinigen und ziemlich geradlinigen Spaltrissen durchsetzte Krystalle. Dieselben sind schwach gelb, manchmal bräunlichgelb, vor allem, wenn mehrere übereinanderliegen. Ganz dünne einzelne Individuen sind auch fast farblos. Sie sind doppelbrechend.

Wird dieses Oxydationsproduct getrocknet und sodann stärker erhitzt, so zersetzt es sich heftig unter Aufblähen und es hinterbleibt ein ungeheuer aufgeblähter, voluminöser und infolgedessen ausserordentlich leichter, lockiger oder moosähnlicher, aus winzigsten und dünnsten Fädchen bestehender tiefschwarzer Rückstand. Die Flocken, welche derselbe bildet, sind so ausserordentlich leicht, dass sie bei der Zersetzung von der erwärmten Luft zum grössten Theile davon geführt werden und sich dann nur langsam zu Boden senken. Uebrigens ist dieser Rückstand — im Gegensatz zum Graphit — sehr leicht verbrennlich.

Es verhält sich also der Graphit von Bamle bei der Oxydation auf nassem Wege genau wie der Graphit von Ceylon, denn auch dessen krystallisirtes Graphitoxyd geht beim Erhitzen in diesen aufgeblähten, lockigen Rückstand über. (Dieser Rückstand, das »Pyrographitoxyd«, ist kein elementarer Kohlenstoff, sondern enthält Wasserstoff und Sauerstoff chemisch gebunden. Näher auf das Graphitoxyd oder die Graphitsäure aus Ceylongraphit, deren Pyrographitoxyd und die Vorstufen dieser Körper, ihre Zusammensetzung sowie ihre in-

teressanten Beziehungen zur Mellitsäure kann hier nicht eingegangen werden. Siehe hierüber Luzi, Zeitschrift für Naturwissenschaften, 65, 224—244, wo sich auch die gesammte ältere Graphitsäureliteratur verzeichnet findet.)

Weiter oxydirte ich noch einen amerikanischen Graphit, nämlich den von Argenteuil in Canada. Nach der ersten Oxydation hatte sich derselbe in eine dunkelgrüne Substanz umgewandelt, nach der zweiten Oxydation war dieselbe hellgrün bis grasgrün geworden, veränderte aber ihre Farbe im Lichte sofort, indem sie unbestimmt gelbgrau wurde. Die mit blossem Auge wohl sichtbaren Krystallfitterchen zeigten wiederum den metallischen Glanz und eigenthümlichen bronzeartigen Schiller. Unter dem Mikroskope sah man, dass auch diese Masse aus dünn tafelförmigen Krystallen bestand. Dieselben zeigen oft Spaltrisse und sind doppelbrechend. Ihre Farbe ist schwach gelblich bis bräunlichgelb. Beim Erhitzen verhielt sich dieses aus dem canadischen Graphit gewonnene Oxyd wie das vorhin beschriebene Graphitoxyd resp. das aus Ceylongraphit hergestellte, d. h. es zersetzte sich unter Feuererscheinung und Rücklassung des ausserordentlich aufgeblähten, lockigen, so sehr leichten Rückstandes.

Ganz anders beschaffen und abweichend in seinem Verhalten ist nun das Oxydationsproduct des Graphitites. Zunächst verarbeitete ich Graphitit von Irkutsk, Sibirien. Die Behandlung wurde genau wie vorhin beschrieben vorgenommen. Nach der zweiten Oxydation war die Masse grün geworden, veränderte aber im Lichte bald die Farbe in unbestimmte gelbbraune Töne. Unter dem Mikroskope, bei sehr starker Vergrösserung betrachtet, sah man, dass das Product ein Pulver war, das aus winzigen Partikelchen bestand, die keinerlei krystallographische Umgrenzung besaßen und keine Spaltungsrichtungen aufwiesen, sondern ganz unregelmässig gestaltet waren. Die einzelnen Partikelchen waren winzig klein (viel kleiner als die Kryställchen des Graphitoxyses) und ganz schwach gelb gefärbt. Von Krystallformen war also hier keine Rede, die Masse war vom Graphitoxyd auf den ersten Blick zu unterscheiden. Beim Drehen zwischen gekreuzten Nicols blieb die Hauptmenge dieses Graphititoxyses dunkel, war also nicht doppelbrechend, nur einzelne Punkte wurden vier Mal hell und vier Mal dunkel. In Anbetracht des Umstandes, dass eben durchaus nicht alle, sondern nur einzelne wenige Partikelchen doppelbrechend erscheinen, ist doch wohl anzunehmen, dass man es bezüglich dieser Doppelbrechung — da sonst jede Andeutung von Krystallinität der Substanz fehlt — mit einer optischen Anomalie zu thun hat.

Erhitzt man das getrocknete Graphititoxyd, so zersetzt sich dasselbe unter Feuererscheinung und es hinterbleibt ein nicht im Geringsten aufgeblähter, sondern staubiger, feinpulveriger, schwarzer

Rückstand. Derselbe — als Pyrographitoxyd zu bezeichnen — ist also nicht lockig, nicht aus feinen Fädchen bestehend wie der bei der pyrogenen Zersetzung des Graphitoxyses zurückbleibende.

Weiter wurde Graphitit von Karsok, Omenask Fjord, Grönland, auf sein Graphitoxyd hin untersucht. Die Substanz sah nach der zweiten Oxydation graugrün aus, veränderte aber im Sonnenlichte ihre Farbe sehr schnell und wurde schliesslich eigenthümlich lehmbräun. (Der schnelle Farbenwechsel der Graphit- und Graphitoxys, welcher eintritt, sobald man sie aus den dunkleren Abzügen in das zerstreute Tageslicht oder gar in das directe Sonnenlicht bringt, ist sehr auffällig. Es sind diese Körper wahre organische Chamäleone.) Unter dem Mikroskope bei sehr starker Vergrösserung betrachtet, sah man, dass das Graphitoxyd wiederum ein ausserordentlich feinkörniges Pulver bildete. Die einzelnen, winzigen Körnchen sind unregelmässig begrenzt, zeigen keine Spalttrisse und sind farblos bis schwach gelblich. Das optische Verhalten ist genau so, wie es vorhin bei dem aus sibirischem Graphitit hergestellten Oxydationsproducte beschrieben wurde. Beim Erhitzen zersetzt sich auch dieses Graphitoxyd unter Rücklassung eines nicht im geringsten aufgeblähten feinen schwarzen Pulvers.

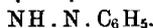
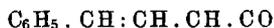
Die Eigenschaften der beiden dargestellten Graphitoxys sind also vollkommen identisch. Wie ich schon vorhin bemerkte, habe ich früher Graphitit von Wunsiedel ebenfalls auf sein Oxydationsproduct hin untersucht und hatte ja dasselbe die gleichen Eigenschaften und zeigte das gleiche Verhalten wie die beiden jetzt hergestellten Graphitoxys. Ich habe aus Doppelbrechung, die ich an jenem Oxydationsproducte des Wunsiedler Graphitites beobachtet hatte, damals geschlossen, dass dasselbe, obgleich lediglich aus ganz unregelmässig bis rundlich umgrenzten Partikelchen, an denen sich keinerlei Krystallformen erkennen liessen bestehend, doch krystallin sei. Nach dem optischen Befunde zu schliessen, den ich nun wiederholt am Graphitoxys, hergestellt aus Graphititen verschiedener Fundorte, gemacht habe, ist es aber vielleicht möglich, dass auch jene Doppelbrechung nicht auf einer äusserlich verborgenen Krystallinität beruht, sondern sich ebenfalls als eine optische Anomalie darstellt. Etwas Bestimmtes lässt sich wegen der Kleinheit der Objecte, d. h. der einzelnen Graphitoxypartikelchen, hierüber schwer sagen; es ist ja dies auch von keiner Bedeutung.

Ich habe also am Graphit von drei verschiedenen, weit auseinanderliegenden Fundorten (Ceylon, Norwegen und Canada) festgestellt, dass derselbe ein Oxydationsproduct bildet, welches vollkommen lichtdurchlässige, dünntafelförmige Krystalle mit Spaltungsrichtungen bildet und dass sich dieses Graphitoxyd beim Erhitzen unter Rücklassung eines ungeheuer aufgeblähten, lockigen, aus

feinsten Fädchen bestehenden Rückstandes (Pyrographitoxyd) zersetzt. Weiter constatirte ich an drei verschiedenen Graphitvorkommnissen (Fichtelgebirge, Sibirien und Grönland), dass der Graphit (auf genau die gleiche Weise oxydirt) ein Oxydationsproduct liefert, welches ein Pulver bildet, dessen einzelne Partikelchen keinerlei Krystallformen und keine Spaltrisse aufweisen, sondern gänzlich unregelmässig gestaltet sind. Dieses Graphitoxyd zersetzt sich beim Erhitzen unter Rücklassung eines nicht im geringsten aufgeblähten, nicht aus feinsten Fädchen bestehenden, sondern ein staubiges Pulver bildenden Rückstandes (Pyrographitoxyd). Es ist also somit ein weiterer und sehr charakteristischer Unterschied zwischen den beiden Kohlenstoffmodifikationen Graphit und Graphitit festgestellt worden.

Berichtigungen:

Jahrgang 26, Heft 4, S. 463, Z. 23 u. 24 v. oben muss die Formel lauten:



Jahrgang 26, Heft 3, S. 382, vorletzte Z. v. u. lies: C 73,74 statt C 74,74.