

säure-ester durch den Ester der  $\beta$ -Chlor-propionsäure ersetzt, ohne daß die Ausbeute dadurch geringer wurde.

Zur Kondensation erwärmt man reinen Pentaerythrit so lange vorsichtig mit dem Fünffachen der berechneten Menge Cyclohexanon-carbonsäure-ester, bis sich eine klare Lösung gebildet hat, und setzt dann das Erhitzen noch einige Minuten fort. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem weißen Krystallbrei, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Das Filtrat kann zu weiteren Kondensationsreaktionen verwandt werden. Aus 0.2 g Pentaerythrit entstehen so etwa 0.5 g Rohprodukt vom Schmp.  $137-139^{\circ}$ . Aus wäßrigem Alkohol krystallisiert das Spiran in farblosen Kryställchen, die bei  $139.5-140.5^{\circ}$  schmelzen.

6.197 mg Sbst.: 14.232 mg  $\text{CO}_2$ , 4.497 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 6.331 mg Sbst.: 14.638 mg  $\text{CO}_2$ , 4.566 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_8$ . Ber. C 62.73, H 8.24. Gef. C 63.06, 62.63, H 8.07, 8.12.

Bonn, Chem. Institut d. Universität, im Januar 1928.

## 69. Ulrich Hofmann: Über Graphitsäure und die bei ihrer Zersetzung entstehenden Kohlenstoffarten.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 11. Januar 1928.)

Im Anschluß an die letzthin veröffentlichte Untersuchung<sup>1)</sup> über den Glanzkohlenstoff als Anfang der schwarzen krystallinen Kohlenstoffreihe habe ich versucht, an Kohlenstoff, der aus verschiedenen Verbindungen bei möglichst tiefer Temperatur abgeschieden wurde, weiteres Material über Wesen und Eigenschaften des schwarzen Kohlenstoffs zu gewinnen. Besonders interessant erschien dabei der Kohlenstoff, der durch Zersetzung von Graphitsäure entsteht und seinerzeit von V. Kohlschütter<sup>2)</sup> eingehend beschrieben wurde. Kürzlich haben nun Otto Ruff, P. Mautner und F. Ebert<sup>3)</sup>, angeregt durch eine Arbeit von H. H. Lowry und S. O. Morgan<sup>4)</sup> über den Kohlenstoff, der bei der Explosion von Graphitsäure entsteht, berichtet. Da meine Untersuchungen sich auch mit diesem Kohlenstoff beschäftigten, möchte ich schon jetzt kurz die bisherigen Ergebnisse mitteilen, die im wesentlichen bei der Darstellung von Graphitsäure und von Kohlenstoff aus ihrer Zersetzung gewonnen wurden, sowie bei der zur Orientierung vorgenommenen Untersuchung der Präparate mit Röntgen-Strahlen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren. Ein ausführlicher Bericht wird nach Abschluß der noch laufenden Versuche über chemisches Verhalten, Adsorptionsfähigkeit usw. erfolgen.

Graphitsäure ist nach dem Ergebnis der Röntgen-Untersuchung krystallin. Sie gibt ein charakteristisches, scharfes Röntgen-Bild (s.

1) K. A. Hofmann und U. Hofmann, B. **59**, 2433 [1926].

2) V. Kohlschütter und P. Haenni, Ztschr. anorgan. Chem. **105**, 121 [1918].

3) Ztschr. anorgan. Chem. **167**, 185 [1927].

4) Journ. physical Chem. **29**, 1105 [1925].

Figur 1 der Tafel), das von Graphit verschieden ist, wenn auch eine gewisse Ähnlichkeit nicht zu verkennen ist<sup>5)</sup>. Wie im Versuchsteil ausführlich beschrieben wird, wurde die Graphitsäure aus reinem Ceylon-Graphit und Schwefelsäure, Salpetersäure und Kaliumchlorat hergestellt. Sie entsprach in ihrer Zusammensetzung von 57% Kohlenstoff, 1% Wasserstoff und 0,3% Asche, in ihrem Aussehen und in ihrem Verhalten durchaus den Graphitsäure-Präparaten von V. Kohlschütter.

Beim thermischen Zerfall der Graphitsäure findet eine Umordnung der Kohlenstoffatome statt, soweit diese nicht als CO oder CO<sub>2</sub> entweichen. Das lockere kohlige Produkt (Kohlenstoff I) ist beginnend krystallin, ist aber vom Graphit, außer durch die sehr geringe Krystallitgröße, durch deutlich engere Lage der Interferenzlinien (002) und (111)<sup>6)</sup> und demgemäß weiteren Abstand der Sechseck-Ebenen verschieden (s. Fig. 2). Durch starkes Pressen wird das Präparat dichter und für die Röntgen-Aufnahme geeigneter, ohne Änderung der Interferenzlinien (Kohlenstoff Ia, s. Fig. 3)<sup>7)</sup>.

Dieses Präparat beschrieb V. Kohlschütter als sehr feinverteilten Graphit<sup>8)</sup>. Dafür hielten es auch Lowry und Morgan (l. c.), da sie bei der Röntgen-Untersuchung mit Molybdänstrahlung drei Graphitlinien erhielten. Sie bestimmten zugleich sein hohes Adsorptionsvermögen. O. Ruff und Mitarbeiter (l. c.) bestätigen das Adsorptionsvermögen, doch bekamen sie bei der Röntgen-Untersuchung keine Interferenzen. O. Ruff erklärt dies damit, daß bei seinen Aufnahmen mit wesentlich kleinerer Kamera und Kupferstrahlung die an sich schon recht verwaschenen Interferenzen Lowrys und Morgans in der Schleier-Schwärzung verschwanden. Ich erhielt die drei erwähnten Interferenzlinien, die abgesehen von der, wie erwähnt, engeren Lage den Graphit-Interferenzen (002), (111)<sup>9)</sup> und (310) entsprechen. Die Aufnahmen wurden, wie im Versuchsteil näher ausgeführt, mit Kupferstrahlung und einer Kamera von 74 mm Durchmesser angefertigt. O. Ruffs Kamera-Durchmesser betrug 57,2 mm. Vielleicht trägt auch die sehr feine Blende (0,85 mm Öffnungs-Durchmesser), die ich verwendete, dazu bei, daß die Interferenzlinien besser hervortreten. Jedenfalls sind die 3 Linien sehr schwach und merklich verwaschen, so daß ich bei einer ungefähren Schätzung der Halbwertsbreiten dieselbe recht geringe Krystallit-Größe und -Form vermute, wie sie O. Ruff für wahrscheinlich hält<sup>10)</sup>.

Wird die Graphitsäure unter Druck thermisch zersetzt, so wird das entstehende Kohlenstoffprodukt deutlicher krystallin (Kohlenstoff II) und kommt im Röntgen-Bild einem bei 900° gebildeten Glanzkohlenstoff sehr nahe (s. Fig. 4). Doch liegen auch hier die Interferenzlinien (002) und (111) enger.

Wird die Graphitsäure unter 60-proz. Schwefelsäure bei 150° zersetzt, so schreitet die krystalline Entwicklung des entstehenden Kohlenstoffs

<sup>5)</sup> Den Versuch einer Krystallstruktur-Bestimmung werde ich in nächster Zeit veröffentlichten. <sup>6)</sup> orthohexagonale Indizierung.

<sup>7)</sup> Bei Fig. 5: Kohlenstoff II, sind zur Orientierung bei den Interferenzlinien die Indizes angegeben.

<sup>8)</sup> s. die oben erwähnte Arbeit; auch P. Gaubert, *Compt. rend. Acad. Sciences* **177**, 1123 [1923] und R. M. Burns und G. A. Hulett, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 572 [1923], hielten diesen Kohlenstoff für graphitisch.

<sup>9)</sup> Lowry und Morgan indizieren hier (110). Da aber beim Graphit die benachbarte (111)-Interferenz wesentlich stärker ist, möchte ich diese Indizierung vorziehen.

<sup>10)</sup> O. Ruff berechnet aus der Aufnahme von Lowry und Morgan eine Ausdehnung des Krystallites von 30 Å in Richtung der c-Achse und 100 Å in Richtung der a-Achse.

(Kohlenstoff III) weiter bis etwa zur Anordnung des Retorten-Graphits (s. Fig. 5).

Es unterscheiden sich diese von der Graphitsäure abgeleiteten Kohlenstoffarten von Glanzkohlenstoff und Retorten-Graphit aber durch auffallende Schärfe der Interferenz (310) der Netz-Ebenen senkrecht zur Sechseck-Ebene, woraus folgt, daß die Krystallite in Richtung der Sechseck-Ebene besser ausgebildet sind als senkrecht hierzu<sup>11)</sup>. Die Krystallite sind demnach blättchenartig entwickelt, während sie beim Glanzkohlenstoff und beim Retorten-Graphit nach den drei Raumrichtungen etwa gleiche Dimensionen besitzen.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Graphitsäure: Zur Darstellung diente sehr reiner Ceylon-Graphit, wie er schon bei früheren Arbeiten verwendet worden war, mit einem Aschegehalt von unter 0.3%. Er wurde feinst gepulvert (Achatmörser) und durch ein Seidensieb von 5000 Maschen/qcm gesiebt.

Entsprechend der Vorschrift von V. Kohlschütter<sup>12)</sup> wurden etwa 1 g dieses Graphits in eine erkaltete Mischung von 40 ccm konz. Schwefelsäure mit 20 ccm 60-proz. Salpetersäure eingetragen, und unter ständigem Umschütteln 20 g Kaliumchlorat im Verlauf von 1 1/2 Stdn. in kleinen Anteilen zugegeben. Die Mischung blieb dann etwa 16 Stdn. stehen. Hiernach wurde in 1 l destilliertes Wasser gegossen. Es fiel leuchtend grüne Graphitsäure aus, die sich allmählich absetzte. Beim Dekantieren mit Wasser bis zur neutralen Reaktion der überstehenden Flüssigkeit wurde die Graphitsäure zunehmend gelb und setzte sich immer schlechter ab. Sie wurde endlich abgesaugt und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, bis annähernde Gewichtskonstanz erreicht war. Die Graphitsäure sah dann wie getrockneter Firnis aus und ließ sich nur schwer zu einem grüngelben Pulver zerreiben.

Infolge der feinen Pulverung des Graphits ließ sich dieser in dem angegebenen Verfahren in einem Gang vollständig zu Graphitsäure oxydieren.

0.94 g Graphit ergaben 1.43 g Graphitsäure bzw. 1.28 g — 2.09 g, 1.03 g — 1.59 g. Die Ausbeute betrug also etwa 150—160%.

Ließ man das Graphitsäure-Pulver an der Luft stehen, so konnte man ihm im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zu 15 Gew.-% Wasser entziehen, um die es an der Luft wieder zunahm. Infolge dieses hohen Adsorptionsvermögens sind auch die Werte der Elementaranalyse nicht sehr genau, vor allem der H-Gehalt.

Nach sorgfältigem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd geben 56.0 mg<sup>13)</sup> Graphitsäure: 118.2 mg CO<sub>2</sub> = 57.6% C und 5.5 mg H<sub>2</sub>O = 1.1% H.

Von einem zweiten Präparat gaben 62.9 mg Graphitsäure 130.9 mg CO<sub>2</sub> = 56.7% C und 5.3 mg H<sub>2</sub>O = 0.9% H.

Zur Bestimmung des Aschen-Gehalts wurde die Graphitsäure in kleinen Anteilen zersetzt und der entstehende Kohlenstoff verglüht.

Aus 0.227 g Graphitsäure blieben 0.6 mg = 0.3% Asche.

Unter dem Mikroskop erschien die Graphitsäure homogen, aus etwas glänzenden, unregelmäßigen Körnchen zu mäßig dichten Aggregaten zusammengesetzt. Von krystalliner Regelmäßigkeit war nichts zu sehen.

<sup>11)</sup> Dies stimmt auch mit der Krystallitform überein, die O. Ruff aus Lowry und Morgans Messungen errechnet, s. Fußnote <sup>10)</sup>.

<sup>12)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **105**, 121 [1918].

<sup>13)</sup> So kleine Einwagen wurden gewählt, weil die Graphitsäure beim Erwärmen im Verbrennungsrohr verpufft.

## Darstellung des Kohlenstoffs aus Graphitsäure.

Die gepulverte Graphitsäure wurde in einem starkwandigen Reagensglas, in dem ein zweites als gut passender Stempel gleiten konnte, vorsichtig erwärmt. Bei etwa 200° erfolgte, wie es V. Kohlschütter beschreibt, unter Aufpuffen und Feuer-Erscheinung die Zersetzung. Hierbei entstand ein äußerst leichter, flockiger Kohlenstoff, der mit dem Reagensglas-Stempel etwas zusammengedrückt werden mußte, damit er nicht fortfloß.

Unter dem Mikroskop glänzte er tiefschwarz. Weiteres Erhitzen bis zum Glühen ergab keine Verpuffung mehr; die Graphitsäure war vollständig zersetzt . . . . Kohlenstoff I.

Von diesem Kohlenstoff wurde eine größere Menge in einer Pastillenpresse fest zusammengepreßt. Beim Öffnen der Presse hinterblieb ein Kohlenstoff, der in dichter Masse an Stempel und Matrize klebte. Er mußte mit dem Federmesser abgeschabt werden, und sah bis auf den schwarzen Glanz natürlichem Graphit recht ähnlich . . . . Kohlenstoff Ia.

Gepulverte Graphitsäure wurde in der Presse stärkstens gepreßt und dann durch Erwärmen auf 200° im Sandbad, unter häufigem Nachziehen der Presse, in 6 Stdn. zersetzt. Der entstehende Kohlenstoff sah noch graphitähnlicher aus und klebte wieder in fester Schicht an Stempel und Matrize. Da sich auch an der Führung des Stempels eine hauchdünne Schicht abgeschieden hatte, ließ sich der Stempel trotz des scharfen Anziehens infolge der Schmierwirkung des Kohlenstoffs ganz leicht herausnehmen.

Unter dem Mikroskop zeigte dieser Kohlenstoff schon fast den typischen mattgrauen Glanz des Graphits. Auch ergab weiteres Erhitzen, daß die Graphitsäure vollständig zersetzt war . . . . Kohlenstoff II.

Gepulverte Graphitsäure wurde in 60-proz. Schwefelsäure eingetragen. Bei gelindem Erwärmen zerteilte sie sich schnell zu einem schön grünen Kolloid. Bei weiterem Erwärmen begann bei 130° eine feine Bläschen-Entwicklung, die bei 140° sich zu ruhigem Sieden steigerte. Zugleich färbte sich die Graphitsäure schwarz. Nach weiteren 2 Stdn. hörte die Gasentwicklung auf, und bei 180° flockte schwarzer Kohlenstoff aus. Der Kohlenstoff wurde mit Wasser gründlich ausgewaschen und ausgewaschen<sup>14)</sup>, schließlich mit Alkohol ausgezogen und auf dem Wasserbade getrocknet.

Der Kohlenstoff bestand aus harten, grauen Körnchen; er sah unter dem Mikroskop dem Retorten-Graphit recht ähnlich. Weiteres Erhitzen ergab auch hier, daß die Graphitsäure vollständig zersetzt war . . . Kohlenstoff III.

Röntgenographische Untersuchung,  
gemeinsam mit Prof. Dr. K. Herrmann.

Von den unten aufgeführten Präparaten wurden nach dem Debye-Scherrer-Verfahren Aufnahmen angefertigt mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung  $\lambda = 1.54 \times 10^{-8}$  cm. Die Strahlung lieferte eine Hadding-Metallröhre mit Kupfer-Antikathode, die mit ca. 40000 Volt und 20 Milliamp. betrieben wurde. Durchmesser der Kamera 74 mm. Blendenöffnung 0.85 mm (die Blende war an der Austrittsöffnung konisch aufgebohrt, so daß Blendenlinien völlig vermieden werden konnten). Belichtungsdauer 2—3 Stdn. Die Präparate wurden fein gepulvert in äußerst dünnwandige Glasröhrchen (Durchmesser etwa 0.8 cm — sog. „Mark-Röhrchen“<sup>15)</sup>) — gefüllt.

<sup>14)</sup> Bis zur Entfernung jeder Schwefelsäure-Reaktion.

<sup>15)</sup> Von der Firma Hanff und Buest, Berlin.

Graphitsäure: Im Folgenden sind in der ersten Spalte die zur Orientierung den einzelnen Interferenzlinien gegebenen Nummern angeführt, in der zweiten die geschätzten Intensitäten, in der dritten unter  $2e$  der Abstand der zwei zusammengehörigen Linien (rechts und links des Durchstoßpunktes) in mm auf dem Film gemessen, unter  $\vartheta/2$  der hieraus errechnete halbe Abbeugungswinkel des Röntgen-Strahles, sog. Glanzwinkel, und in der letzten Spalte der dazugehörige Sinus.

Nr.	Präparat I			Präparat II	
		$2e$	$\vartheta/2$	$\sin \vartheta/2$	Nr.   $2e$
1	sehr stark .....	13.7	$5.3^0$	0.092	1   14.0
2b	schwach .....	25.0	$9.6^0$	0.168	
2	stark .....	27.5	$10.65^0$	0.185	2   27.5
3b	schwach .....	48.5	$18.78^0$	0.323	3b   48.7
3	stark .....	54.0	$20.9^0$	0.357	3   54.0
4b	sehr schwach .....	87.0	$33.68^0$	0.555	4b   87.5
4	mittelstark .....	98	$37.95^0$	0.615	4   98.5
5	sehr sehr schwach .....	116.5	$45.1^0$	0.708	5   117.0

Zum Vergleich wurden auch von Präparat II Aufnahmen angefertigt. Die Linien stimmen im Intensitätsverhältnis vollkommen, in der Lage leidlich überein.

Die  $\sin \vartheta/2$  von 2b, 3b und 4b verhalten sich zu den  $\sin \vartheta/2$  von 2, 3 und 4 wie 1 : 1.107; das entspricht dem Verhältnis der Wellenlänge von Cu- $K_\beta$  und Cu- $K_\alpha$ . Auch das Intensitätsverhältnis ergibt mit Sicherheit, daß 2b, 3b und 4b Interferenzen der begleitenden Cu- $K_\beta$ -Strahlung sind.

Nach dem Verhältnis der  $\sin \vartheta/2 = 2 : 1$  ist 2 wahrscheinlich die Interferenz höherer Ordnung von 1 und 5 die höhere Interferenz von 3. Weiterhin zeigen die Aufnahmen noch einen breiten verwaschenen Ring bei  $2e = 33-45$  mm,  $\vartheta/2 = 12.8-17.4^0$  von der Intensität schwach bis mittelstark. Alle anderen oben aufgeführten Linien sind gut scharf.

Präparat I wurde mit Cr- $K_\alpha$ -Strahlung zur Kontrolle aufgenommen. Die Umrechnung der so gefundenen Werte bestätigte die Werte der Cu-Aufnahme. Da bei Cr- $K_\alpha$ -Strahlung infolge der größeren Wellenlänge  $\lambda = 2.285 \times 10^{-8}$  cm die Interferenzen weiter auseinandergezogen werden, erschien auch die  $\beta$ -Linie von 1, die bei der Aufnahme mit Cu-Strahlung in der sehr intensiven  $\alpha$ -Linie 1 aufging.

Kohlenstoff I: Aus Graphitsäure durch Erhitzen bis zur Explosion hergestellt. Die sehr flockige Kohle mußte in die Mark-Röhrchen vorsichtig eingestopft werden, da sie sich beim Einfüllen sonst nicht genügend zusammensetzte.

Die Bezeichnungen in der Tabelle sind dieselben wie bei der Graphitsäure-Aufnahme. In der vierten Spalte sind die  $\vartheta/2$  der entsprechenden Graphit-Interferenzen angegeben, die an einer Aufnahme des als Ausgangsprodukt dienenden Ceylon-Graphits gemessen wurden<sup>16)</sup>, in der fünften und sechsten Spalte die Werte der besten neueren Graphit-Untersuchungen von F. Ebert<sup>17)</sup> und von Mark und Hassel<sup>18)</sup>, in der letzten Spalte die Indizierung in orthohexagonalen Indizes.

<sup>16)</sup> Diese Werte wurden durch eine Aufnahme mit Cr- $K_\alpha$ -Strahlung bestätigt.

<sup>17)</sup> F. Ebert, Dissertat., Greifswald 1925.

<sup>18)</sup> Ztschr. Physik 25, 317, 1924.

	2e	$\vartheta/2$	$\vartheta/2$ Graphit	$\vartheta/2$ Ebert	$\vartheta/2$ Mark	Indizie- rung
stark .....	{ 28 32.5	{ 10.84 <sup>0</sup> 12.58 <sup>0</sup>	13.15 <sup>0</sup>	13.15 <sup>0</sup>	13 <sup>0</sup> 9'	002
mittelstark .....	{ 54 57	{ 20.9 <sup>0</sup> 22.07 <sup>0</sup>	22.14 <sup>0</sup>	22.16 <sup>0</sup>	21 <sup>0</sup> 54'	III <sup>19)</sup>
schwach .....	ca. 100	ca. 38.7 <sup>0</sup>	38.5 <sup>0</sup> 41.4 <sup>0</sup>	38.64 <sup>0</sup> 41.62 <sup>0</sup>	38 <sup>0</sup> 15' 41 <sup>0</sup> 27'	310 312

Die Linien sind recht verwaschen und heben sich nur schwach von der Grundschwärzung ab. In der Tabelle geben die beiden Werte 2e für (002) und (III) die Breite der Linien an, soweit sie auf dem Film erkennbar waren. Trotz der starken Verbreiterung liegt (002) im Vergleich zu den Werten bei Graphit deutlich enger, und auch bei (III) ist der Unterschied merklich. Eine Korrektur wegen der Präparatröhrchen-Breite, entsprechend Hadding oder Ott<sup>20)</sup>, kann an dem Befund nichts ändern, da die Vergleichs-Aufnahme mit Graphit ja unter den gleichen Bedingungen — auch derselben Präparatröhrchen-Breite — angefertigt worden war.

Der in der Pastillen-Pressen gepreßte Kohlenstoff Ia gab eine Aufnahme mit den Linien (002) ( $2e = 27.5 - 33$  mm), (III) ( $2e = \text{ca. } 55.5$  mm), (310) ( $2e = 100.7$  mm); alle Linien sind etwa so stark verwaschen wie bei Kohlenstoff I, doch heben sie sich weit deutlicher von der Grundschwärzung ab. Bei einer Aufnahme erschien ganz schwach bei  $2e = 49.5$  mm,  $\vartheta/2 = 19.16^{\circ}$  die  $\beta$ -Linie von (III).

Die Röntgen-Untersuchung zeigt also, daß trotz dem verschiedenen Aussehen von Kohlenstoff Ia gegenüber Kohlenstoff I kein Unterschied in der Struktur besteht. Die Veränderung beim Pressen beruht wohl darauf, daß sich die lockeren Flocken des Kohlenstoffs I ineinander verflechten und verfilzen, so daß sich die Oberflächen der Kohleteilchen weitgehend berühren und so der dichte, zusammenhaftende, graphitische Kohlenstoff Ia entsteht.

Kohlenstoff II: Aus der in der Presse stark gepreßten Graphitsäure durch Erhitzen auf  $200^{\circ}$  dargestellt. Die Ausmessung der Aufnahmen ergab folgende Linien:

	2e	$\vartheta/2$	Indi- zier.		2e	$\vartheta/2$	Indi- zier.
stark ...	{ 27 34	{ 10.45 <sup>0</sup> 13.17 <sup>0</sup>	002	sehr schwach ...	88.8	34.77 <sup>0</sup>	310 $\beta$
schwach	ca. 50	19.36 <sup>0</sup>	III $\beta$	mittelstark ....	99.9	38.68 <sup>0</sup>	310
				sehr schwach ...	ca. 105	40.6 <sup>0</sup>	312
stark ...	55.4	21.45 <sup>0</sup>	III	äußerst schwach	119.5	46.25 <sup>0</sup>	?
				äußerst schwach	142	54.95 <sup>0</sup>	?

<sup>19)</sup> Wird diese Linie, wie es Lowry und Morgan angeben, mit (110) indiziert, so liegt sie an der Stelle  $\vartheta/2 = 21.1^{\circ}$ .

<sup>20)</sup> vergl. R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgen-Strahlen (Springer, Berlin), S. 175 [1927].

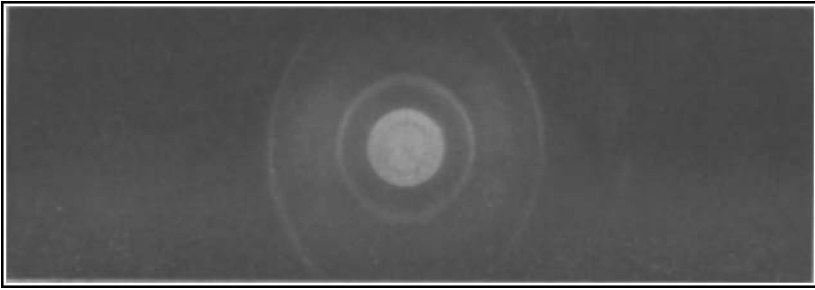


Fig. 1. Graphitsäure.



Fig. 2. Kohlenstoff I.

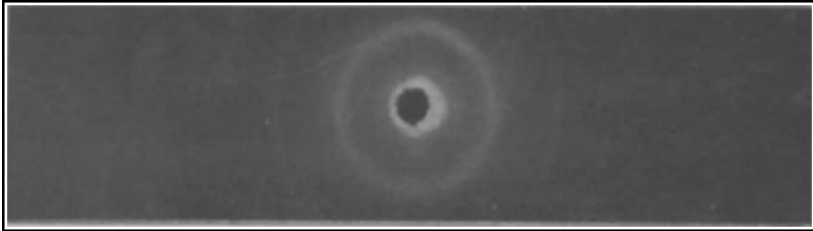


Fig. 3. Kohlenstoff Ia.

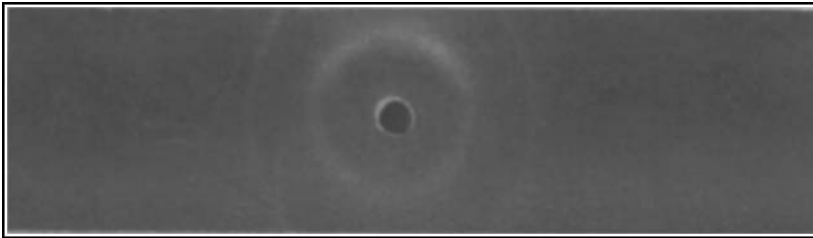


Fig. 4. Kohlenstoff II.

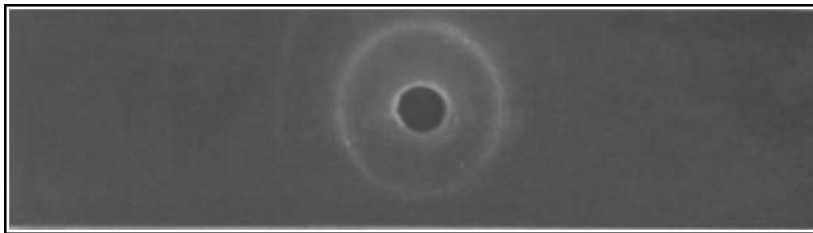


Fig. 5. Kohlenstoff III.

$\sqrt{\quad}$  (002)      (111)      (310)

Alle Linien sind ziemlich scharf, bis auf (002) und (312). Die beiden letzten Linien bei  $2e = 119.5$  und  $142$  möchten wir zunächst nicht bestimmten Graphit-Linien zuordnen, da sie äußerst schwach sind, und darum auch nur ungenau vermessen werden konnten, doch halten wir es für wahrscheinlich, daß die Linie bei  $119.5$  die Interferenz höherer Ordnung von (111) ist.

Kohlenstoff III: Aus Graphitsäure durch Zersetzen in 60-proz. Schwefelsäure bei  $150^{\circ}$  erhalten. Die Ausmessung der Aufnahme ergab folgende Linien:

	$2e$	$\theta/2$	Indi- zier.		$2e$	$\theta/2$	Indi- zier.
sehr stark .	{ 29.5	{ 11.42 <sup>0</sup>	002	äuß. schwach	89	34.45 <sup>0</sup>	310 $\beta$
	{ 33	{ 12.77 <sup>0</sup>		„	94	36.4 <sup>0</sup>	312 $\beta$
sehr schwach	50	19.36 <sup>0</sup>	111 $\beta$	mittelstark ..	99.8	38.65 <sup>0</sup>	310
mittelstark .	{ 54.4	{ 21.06 <sup>0</sup>	111	schwach .....	105.5	40.82 <sup>0</sup>	312
	{ 58.1	{ 22.5 <sup>0</sup>		äuß. schwach	119	46.05 <sup>0</sup>	?

Nur die Interferenzlinie (111) ist merklich breit (2 mm), aber scharfrandig. Alle anderen Linien sind mindestens so scharf wie z. B. bei Retorten-Graphit, (310) wesentlich schärfer.

Eine eingehende Diskussion dieser Ergebnisse in ihrer Bedeutung für die Krystalstruktur der untersuchten Kohlenstoffe behalten wir uns vor.

## 70. Julius v. Braun: Die relative Bildungsleichtigkeit von Ringen (II. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 16. Januar 1928.)

In einer soeben erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> teilt H. Leuchs Beobachtungen über den Ringschluß des [ $\beta$ -Phenyl-äthyl]-benzyl-acetylchlorids mit, den er, von ähnlichen Erwägungen ausgehend, untersucht hat, wie ich sie kürzlich gemeinsam mit O. Bayer und L. Cassel in der I. Mitteilung<sup>2)</sup> den dort beschriebenen Versuchen über den Ringschluß des  $\beta$ -Benzyl-adipinsäurechlorids zugrunde gelegt habe.

Die von Leuchs untersuchte Frage, ob an einen Benzolkern ein 5- oder ein 6-Ring leichter angeschlossen wird, ist inzwischen im hiesigen Institut von den HHrn. G. Manz und E. Rath geprüft worden, und zwar teils an Beispiel des Chlorids der Benzyl- $\beta$ -phenäthyl-essigsäure, teils an Beispiel des Chlorids der Benzyl-bernsteinsäure.

Die in der ersten Richtung angestellten Versuche verliefen in der Weise, daß wir das in der üblichen Weise mit  $\text{SOCl}_2$  dargestellte [ $\beta$ -Phenyl-äthyl]-benzyl-acetylchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$  (gelbes Öl vom Sdp.<sub>75</sub> 198–202<sup>0</sup>) in  $\text{CS}_2$ -Lösung mit  $\text{AlCl}_3$  (1 Mol.) erst in der Kälte, dann 1 Stde. auf dem Wasserbade behandelten. Nach der Zersetzung mit Wasser und Abreiben des Schwefelkohlenstoffs wurde das dunkle Reaktionsprodukt

<sup>1)</sup> B. 61, 144 [1928].

<sup>2)</sup> B. 60, 2602 [1927].