

Die Berechtigung oder Nichtberechtigung meiner Annahme dürfte übrigens der experimentellen Prüfung auf rein chemischer Grundlage zugänglich sein, und ich habe den HHrn. N. V. Sidgwick (Oxford) und S. Sugden (London) meinen Dank dafür abzustatten, daß sie mich brieflich — fast gleichzeitig — auf diese Möglichkeit hinwiesen. Wenn die beiden Formen der Diazoverbindungen sehr leicht ineinander übergehen, so müssen optisch aktive Diazo-ester sich schnell racemisieren, da die Umwandlung eines offenen in ein ringförmiges Molekül stets mit Verlust des Asymmetrie-Zentrums verbunden ist. Lagert sich aber die eine Form nicht sehr rasch in die andere um — und der Diazo-bernsteinsäure-ester z. B. racemisiert sich nicht in wenigen Stunden —, so müßte man erwarten, in geeigneten Fällen beide Formen isolieren zu können. Vorversuche in dieser Richtung habe ich schon vor einiger Zeit<sup>6)</sup> gemeinsam mit Hrn. Dipl.-Ing. Groger aufgenommen; ich hoffe, später über sie berichten zu können.

### 189. Ulrich Hofmann und Alfred Frenzel: Quellung von Graphit und die Bildung von Graphitsäure.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 12. April 1930.)

Graphitsäure zeigt, wie seinerzeit berichtet werden konnte<sup>1)</sup>, bei Untersuchung mit Röntgen-Strahlen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren ein charakteristisches Röntgen-Bild. Diesem bei verschiedenen Präparaten stets wieder erhaltenen Röntgen-Bild muß eine bestimmte einheitliche Struktur der Graphitsäure zugrunde liegen, so wenig es auch bisher gelungen war, eine bestimmte stöchiometrische Zusammensetzung zu ermitteln.

Es gelang nun in den hier beschriebenen Untersuchungen unter Berücksichtigung der wertvollen Ergebnisse früherer Forscher<sup>2)</sup> durch Verfolgung der Entwicklung und Änderung des Röntgen-Bildes der Graphitsäure bei ihrer Bildung ihre Kristallstruktur im wesentlichen aufzuklären.

Zur Darstellung der Graphitsäure schlämmt man nach V. Kohlschütter den fein gemahlten Graphit am besten in einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure auf und oxydiert ihn dann durch Eintragen von Kaliumchlorat. Es ergab sich nun, daß der Graphit in dem Säure-Gemisch und auch in wasser-freier Salpetersäure allein eine regelrechte Quellung erleidet.

Die Kristallstruktur des Graphits ist in den letzten Jahren von O. Hasel und H. Mark<sup>3)</sup>, sowie von H. Ott<sup>4)</sup> vollständig aufgeklärt worden. Die Kohlenstoffatome sind als Eckpunkte von aneinandergrenzenden regelmäßigen Sechsecken in vollkommen flachen Ebenen angeordnet. In diesen Ebenen ist jedes Kohlenstoffatom mit seinen drei nächsten Nachbarn durch echte unpolare Valenz-Bindung fest verbunden. Nach oben und unten sind die Sechseck-Ebenen durch metallische Bindung zum Kristall zusammen-

<sup>1)</sup> R. Groger, Diplomarbeit, Braunschweig 1929.      <sup>2)</sup> B. **61**, 435 [1928].

<sup>3)</sup> s. vor allem V. Kohlschütter u. P. Haenni, Ztschr. anorgan. Chem. **105**, 121 [1918].      <sup>4)</sup> Ztschr. Physik **25**, 317 [1924].      <sup>5)</sup> Ann. Physik [4] **85**, 81 [1928].

(004), (110)

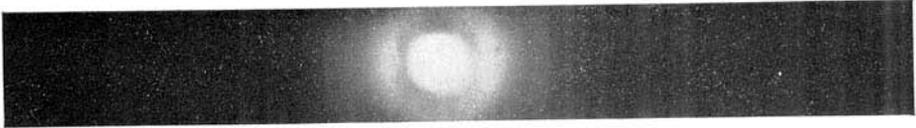
(002) (003)

(310)



„Blauer“ gequollener Graphit.

(002)

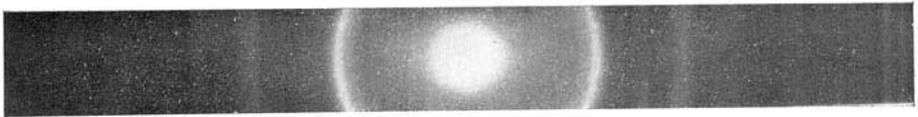


„Brauner“ gequollener Graphit.

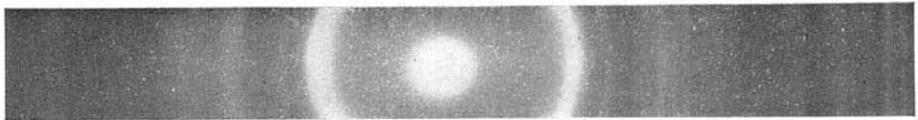
(110)

(002)

(310)



Kohlenoxyd-Kohlenstoff von 450°.



Retorten-Graphit.

(002)

(110)



Graphitsäure aus Kohlenoxyd-Kohlenstoff.

gehalten<sup>5)</sup>. Dieser metallischen Bindung entspricht die metallische Leitfähigkeit des Graphits sowie, daß diese nach H. Ott<sup>6)</sup> an Einkristallen in Richtung der Sechseck-Ebenen 100-mal größer ist als senkrecht dazu, und auch die dem Fließen eines Metalles ähnliche leichte Verdrückbarkeit des Graphits parallel zu den Sechseck-Ebenen.

Für diese Struktur sprechen unserer Ansicht nach auch die von Fredenhagen, Cadenbach und Suck<sup>7)</sup> beschriebenen Verbindungen von Graphit mit Kalium, die danach als Legierungen des sich in der einen Dimension wie ein Metall verhaltenden Graphits zu erklären sind. Dementsprechend erfolgt diese Legierungs-Bildung mit Graphit schneller als mit Ruß, obwohl sie zu gleich zusammengesetzten Endprodukten führt, da das Kalium schneller in wenige große Graphit-Krystalle längs den Sechseck-Ebenen eindringen kann als in zahlreiche kleine, verschieden gelagerte Krystalle des Rußes.

Diese metallische Bindung, die die Sechseck-Ebenen untereinander zusammenhält, ist zwar wesentlich schwächer als die Valenz-Bindung von Kohlenstoffatom zu Kohlenstoffatom in den Sechseck-Ebenen, aber sie bedingt doch einen konstanten, auch durch starken Druck nicht zu vermindern den Abstand der Sechseck-Ebenen<sup>8)</sup> im Gegensatz zu einer früheren Vermutung von Debye und Scherrer<sup>9)</sup>.

Beim Aufschlänmen von feingemahlenem Graphit in wasserfreier Salpetersäure oder im Gemisch von konz. Salpetersäure und Schwefelsäure wächst dieser Abstand aber, wie wir röntgenographisch zeigen können, von 3.39 Å auf 4 Å und weiter bis auf ca. 8 Å. Die Sechseck-Ebenen selbst bleiben unverändert. Dabei werden die Graphitkörnchen schließlich braun und durchscheinend; sie verlieren ihren metallischen Charakter. Die Veränderung geht ohne Gasentwicklung oder sonstige Zeichen einer heftigen Reaktion vor sich. Beim Verdünnen mit Wasser und schließlich Auswaschen geht die Veränderung wieder zurück, und es hinterbleibt quantitativ der ursprüngliche Graphit. Der Vorgang entspricht demnach einer Quellung senkrecht zu den Sechseck-Ebenen. Bisher konnte noch kein anderes Quellmittel für Graphit gefunden werden, z. B. bleibt in roter, rauchender Salpetersäure oder in Schwefelsäure allein der Abstand der Sechseck-Ebenen unverändert.

Entsprechend geht nun auch die Überführung in Graphitsäure vor sich. In den im Säure-Gemisch gequollenen Graphit dringt das Oxydationsmittel, z. B. das aus dem eingetragenen Kaliumchlorat freiwerdende Chlordioxyd, längs den Sechseck-Ebenen ein und lagert an diese Sauerstoff an. Die Anordnung der Kohlenstoffatome in den Sechseck-Ebenen bleibt unverändert, denn die dieser Anordnung entsprechenden beiden stärksten Interferenzen treten in allen Graphitsäure-Präparaten in gleicher Lage wie beim Graphit auf. Dagegen wächst der Abstand der Sechseck-Ebenen zunächst auf 6.15 Å. Beim Auswaschen der so entstandenen, leuchtend grünen Graphitsäure drängt sich Wasser weiter zwischen die Sechseck-Ebenen, der Abstand wächst je nach dem Wasser-Gehalt bis auf 11.3 Å. Die Graphitsäure quillt dementsprechend auch sichtbar auf und wird braun. Auch bei

<sup>5)</sup> s. W. Grimm, Ztschr. Elektrochem. **34**, 430 [1928].

<sup>6)</sup> H. Ott, Struktur-Bestimmungen mit Röntgen-Strahlen (Handb. d. Experimentalphysik, herausgegeben von Wien u. Harms), Leipzig 1928, 3.

<sup>7)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **158**, 249 [1926], **178**, 353 [1929].

<sup>8)</sup> s. F. Rinne, Zentralbl. Mineralog. **1924**, 513.

<sup>9)</sup> Physikal. Ztschr. **18**, 291 [1917].

sehr langem und sorgfältigem Trocknen läßt sich dieser Wasser-Gehalt nur bis auf ca. 8% erniedrigen. Der Abstand der Sechseck-Ebenen beträgt dann 6.4 Å. Diese Graphitsäure ist sehr hygroskopisch und nimmt an der Luft wieder Wasser auf unter Vergrößerung des Abstandes der Sechseck-Ebenen.

Die Graphitsäure-Bildung geht unter geeigneten Bedingungen quantitativ ohne Kohlenstoff-Verlust vor sich.

Bei der Bildung der Graphitsäure bleiben danach die Sechseck-Ebenen des Graphits erhalten und damit auch die starken Valenz-Bindungen, die die Kohlenstoffatome in ihnen miteinander verknüpfen. Dagegen wird die metallische Bindung zwischen den Sechseck-Ebenen gelöst und die freierwende vierte Valenzkraft der Kohlenstoffatome durch den angelagerten Sauerstoff abgesättigt. Dementsprechend ist getrocknete Graphitsäure gegen Elektrizität ein Nichtleiter. Wie die leichte Veränderung des Abstandes der Sechseck-Ebenen durch eindringendes Quellungswasser zeigt, können die mit Sauerstoff beladenen Sechseck-Ebenen nur noch durch zwischenmolekulare Kräfte (Nebervalenzen, van der Waalssche Attraktionskräfte) zusammengehalten werden.

Unsere Ergebnisse bestätigen die Annahme von K. H. Meyer und Mark<sup>10)</sup>, daß der Graphitsäure-Krystall aus Hauptvalenz-Netzen aufgebaut ist, entsprechend wie die Cellulose aus Hauptvalenz-Ketten. Infolge der großen Ausdehnung der Hauptvalenz-Netze, die ja die Größe der Sechseck-Ebenen des Graphit-Krystalls besitzen, aus dem die Graphitsäure entstand, üben diese so starke zwischenmolekulare Kräfte aufeinander aus, daß sie im regelmäßigen Gitter übereinander gelagert bleiben.

Die Graphitsäure kann auch als ein zweidimensionales Makro-molekül im Sinne Staudingers<sup>11)</sup> angesehen werden, jede Sechseck-Ebene entspricht dann einem Molekül. Bei der Quellung bleibt dementsprechend auch das Molekül, die Sechseck-Ebene, unverändert. Das Quellungsmittel, hier das Wasser, schiebt sich nur zwischen die Moleküle und erweitert ihren Abstand.

Die beim Trocknen in der Graphitsäure verbleibenden 8% Wasser lassen sich auch nicht mit organischen Lösungsmitteln analog der Methode von R. Schwarz<sup>12)</sup> entfernen. Doch vermuten wir, auch in Übereinstimmung mit Dampfdruck-Messungen von Hullet und Nelson<sup>13)</sup>, daß dieses Wasser in monomolekularer Schicht sehr fest auf den Sechseck-Ebenen der Graphitsäure adsorbiert ist. Es ergibt sich dann nach Abzug des Wassers für unsere Graphitsäure-Präparate ein Atomverhältnis C:O = 2.4–2.8. Wie dieser Sauerstoff an die Kohlenstoffatome der Sechseck-Ebenen gebunden ist, kann noch nicht entschieden werden. Es sind eine Reihe von Untersuchungen im Gang, die voraussichtlich die endgültige Aufklärung bringen werden.

Nach der so beschriebenen Art der Bildung der Graphitsäure aus Graphit muß der entstehende Graphitsäure-Krystall in Form und Größe weitgehend dem ursprünglichen Graphit-Krystall entsprechen, und die Geschwindigkeit der Bildung muß abhängig sein von der Art, wie die Graphit-Krystalle im Ausgangs-Kohlenstoff zueinander gelagert sind. Die Graphitsäure-Bildung muß ein topochemischer Vorgang im Sinne Kohlschütters sein. Wir

<sup>10)</sup> B. 61, 608 [1928]; Ztschr. angew. Chem. 1928, 945.

<sup>11)</sup> Helv. chim. Acta 5, 785 [1922] u. spätere Veröffentlichungen.

<sup>12)</sup> B. 60, 2266 [1927]. <sup>13)</sup> Transact. Amer. electrochem. Soc. 37, 103 [1920].

konnten dies bestätigen durch vergleichende Darstellung von Graphitsäure aus verschiedenen Kohlenstoff-Formen, wie Ceylon-Graphit, Acheson-Graphit, Retorten-Graphit und Kohlenstoff, der bei 450° aus Kohlenoxyd an Eisen abgeschieden worden war<sup>14)</sup>.

Bei Ceylon-Graphit, bei dem das Reaktionsmittel leicht in die großen und gleich geschichteten Krystallite längs den Sechseck-Ebenen eindringen kann, geht die Überführung rasch vor sich, ebenso bei Kohlenstoff aus Kohlenoxyd, dessen Krystallite entsprechend seiner ruß-artigen Erscheinung nur locker zusammenhängen, so daß die Oberfläche jedes einzelnen leicht erreichbar ist. Bei Acheson-Graphit und Retorten-Graphit sind die vor allem bei letzterem sehr kleinen Krystallite entsprechend der Härte der Kohlenstoffe dicht und regellos zusammen gelagert. Hier muß dementsprechend erst durch Mahlung auf unter  $\frac{1}{100}$  mm Korngröße dafür gesorgt werden, daß die Einzelkrystallite von der Korn-Oberfläche aus erreichbar werden. Alle Graphitsäure-Präparate entsprechen in ihrer Krystallit-Größe genau der Krystallit-Größe des Ausgangs-Kohlenstoffes. Auch die Beständigkeit der gebildeten Graphitsäure gegen weitergehenden Oxydations-Angriff des Reaktionsmittels nimmt, wie die Ausbeuten zeigen, mit sinkender Krystallit-Größe von Ceylon-Graphit bis zu Retorten-Graphit ab.

Auch gereinigter Petroleum-Ruß läßt sich bei vorsichtigem Verfahren in Graphitsäure überführen, ein sicherer Nachweis dafür, daß dieser Kohlenstoff Graphit-Krystalle enthält.

Die Graphitsäure-Bildung ist also kein alleiniges Merkmal des grobkristallinen Graphits, wie es Berthelot<sup>15)</sup> annahm. Es ist vielmehr möglich, jeden Kohlenstoff in Graphitsäure überzuführen, nur muß er eine reine Kohlenstoff-Oberfläche besitzen und genügend fein verteilt sein, so daß das Reaktionsmittel an alle Kohlenstoff-Krystallite herankommen kann. Doch kann man bei sorgfältiger und sachgemäßer Ausführung aus der Art der Graphitsäure-Bildung sichere Schlüsse über Größe und Lagerung der Graphit-Krystalle im Kohlenstoff ziehen, da sich jedesmal der ganze Krystall ohne Lösungs- und Krystallisations-Vorgänge in Graphitsäure umwandelt.

Die Quelle des Graphits in Salpetersäure und die Art der Graphitsäure-Bildung sind für ein Element recht eigenartige Reaktionen. Sie sind nur möglich, weil im Graphit-Krystall nur die Sechseck-Ebenen durch feste Valenz-Bindungen miteinander verknüpft sind, so daß jede Sechseck-Ebene nach Lösung der schwachen metallischen Bindung wie ein Riesen-molekül für sich reagieren kann, entsprechend wie z. B. die Riesen-molekül-Fäden der Cellulose bei der Mercerisierung<sup>16a)</sup>: der Graphit besitzt eine längs den Sechseck-Ebenen „offene Gitterstruktur“<sup>16)</sup>. Beim Diamant sind z. B. ähnliche Reaktionen undenkbar, weil die nach allen Dimensionen fest verknüpften C-C-Bindungen den Krystall nach allen Seiten gleichmäßig schützen. In der Graphitsäure ist dann diese Öffnung des Gitters, wie die weitgehende Quellung in Wasser zeigt, noch ausgeprägter. Sie hat, um einen Begriff von Freundlich zu gebrauchen, „permutoid-artige Struktur“. Ebenso sind die

<sup>14)</sup> Entsprechend B. 61, 1180 [1928].      <sup>15)</sup> Ann. Chim. Phys. [4] 19, 405 [1870].

<sup>16a)</sup> s. K. R. Andress, Ztschr. physikal. Chem. B. 4, 190 [1929].

<sup>16)</sup> vergl. Schiebold, Ztschr. angew. allgem. Chem. 43, 116 [1930].

Quellung von Graphit und seine Überführung in Graphitsäure typische „permutoide“ Reaktionen in bester Bestätigung der Annahme von Kautsky<sup>17)</sup>, der im Siloxen einen ähnlichen Gittertyp aus optischen und chemischen Untersuchungen feststellte.

### Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial dienten die größtenteils schon früher charakterisierten Kohlenstoffe<sup>18)</sup>:

Ceylon-Graphit mit 99.2 % C, 0.6 % Asche. — Acheson-Graphit: künstlicher Graphit aus englischer Kohle von der Acheson-Company mit 99.0 % C, 1 % Asche. Das Röntgen-Bild entsprach durchaus dem des Ceylon-Graphits, doch konnte keine Aufspaltung von (002) beobachtet werden, wonach die Krystallit-Größe  $10^{-3}$  —  $10^{-4}$  cm beträgt. — Retorten-Graphit von der Firma Koppers-Essen. 97.0 % C, 0.3 % Asche. Krystallit-Größe ca.  $6 \times 10^{-7}$  cm. — Petroleum-Ruß aus rußender Petroleum-Flamme an einer wasser-gekühlten Kupferschale abgeschieden und durch Glühen bei 600° vom Teer befreit: 96.3 % C, 0.2 % Asche, 3.7 % H<sub>2</sub>O. Krystallit-Größe ca.  $2 \times 10^{-7}$  cm. — Rohrzucker-Kohle 91.7 % C, 1.0 % Asche, 4.8 % H<sub>2</sub>O. — Kohlenstoff aus Kohlenoxyd, aus Kohlenoxyd bei 450° an „Eisen reduziert“ abgeschieden und mit verd. Salpetersäure weitgehend vom Eisen befreit. Röntgen-Bild wie früher beschrieben. Schwarzes, lockeres Pulver. Krystallit-Größe ca.  $10^{-8}$  cm. 91.6 % C, 0.5 % Fe, 5.6 % H<sub>2</sub>O.

Petroleum-Ruß und Kohlenoxyd-Kohlenstoff kamen, da sie schon durch ihre Entstehung fein genug verteilt vorlagen, ohne weitere Mahlung zur Verwendung. Die dichten Graphite wurden in der Achat-Reibschale gemahlen und durch ein Seidensieb von 70 Maschen/cm gesiebt =  $\frac{1}{10}$  mm Korngröße und darunter. Um noch kleinere Korngrößen zu erreichen, wurden sie, in einer Kugelmühle aus V2A Stahl 150 Stdn. unter Alkohol/Äther gemahlen<sup>19)</sup>, dann mit Alkohol und Wasser ausgeschlämmt, mit Salzsäure bis auf mindestens den früheren Aschen-Gehalt gereinigt und schließlich unter destilliertem Wasser aufgehoben. Die unter dem Mikroskop sichtbare Korngröße lag bei oder unter  $\frac{1}{100}$  mm.

Die Röntgen-Aufnahmen wurden nach dem Debye-Scherrer-Verfahren hergestellt, meist mit CuK $\alpha$ -Strahlung. Als Strahlenquelle diente eine Hadding-Metallröhre und gelegentlich eine Elektronen-Röhre. Beide wurden mit ca. 40000 Volt und 15—20 mA betrieben. Die normale Belichtungszeit betrug 5—7 Stdn. bzw. 2 Stdn.

Die Präparate wurden in Mark-Röhrchen<sup>20)</sup> möglichst dicht gestopft aufgenommen.

### Quellung des Graphits.

Die Quellung des Graphits erfolgt in zwei Stufen. Beide Formen sind nur unter Säure beständig und gehen schon beim geringsten Verdünnen der Säure mit Wasser sofort wieder in Graphit zurück. Eine Isolierung der Quellformen frei von überschüssiger Säure war darum noch nicht möglich. Im ersten Stadium der Quellung bleibt der Graphit in der Durchsicht noch schwarz, zeigt aber im auffallenden Licht einen charakteristischen blauen Glanz. Dieser sogenannte „blaue“ Graphit wurde erhalten durch Suspendieren von Ceylon-Graphit von  $\frac{1}{10}$  mm Korngröße in 1 Teil 66-proz. Salpetersäure und 2 Tln. konz. Schwefelsäure. Nach einigen Stunden wurde der Graphit rasch auf einem Membranfilter abgesaugt und sofort in ein Mark-Röhrchen gestopft

<sup>17)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **147**, 81 [1925]; Ztschr. Elektrochem. **32**, 349 [1926]; Ztschr. physikal. Chem. A. **139**, 497 [1928].

<sup>18)</sup> B. **61**, 2183 [1928]; s. auch B. **61**, 437, **61**, 1188, **59**, 2433 [1926].

<sup>19)</sup> s. Bergl u. Reitstötter, Kolloid-Ztschr. **46**, 53 [1928].

<sup>20)</sup> von der Fa. Hanff & Buest, Berlin.

und eingeschmolzen. Der Graphit sah vor und nach der Röntgen-Aufnahme im reflektierten Licht stahlblau aus.

Beim Absaugen des Graphit-Präparates auf einem Porzellan-Gooch und Verdrängen der Säure mit Paraffinöl wurde ein beständigeres Präparat der „blauen“ Form erhalten, das dasselbe Röntgen-Bild gab.

Ebenso wurde der Graphit mit dem Säure-Gemisch zusammen in Mark-Röhrchen gefüllt und eingeschmolzen, doch war dann die Intensität der Interferenzen durch die geringere Dichte des Präparates und die Absorption durch die Schwefelsäure geringer.

Die nachfolgende Indizierung ergibt sich als die zwangloseste bei Berücksichtigung der Ähnlichkeit mit Graphit.

Tabelle 1.

## Röntgen-Aufnahme des „blauen“ Graphits unter Paraffinöl.

Intensität	$\sin \theta/2$	Indizierg.	$\sin \theta/2$ bei unveränd. Graphit	Intensität	$\sin \theta/2$	Indizierg.	$\sin \theta/2$ bei unveränd. Graphit
s. s. schw.	0.094	001	—	schw.	0.386	111/004	0.373/ 0.451
s. schw.	0.143	Paraffin	—	schw.	0.481	?	—
st.	0.188	002 <sub>1</sub>	} 0.228	s. schw.	0.560	006 <sub>1</sub>	} 0.685
s. st.	0.197	002 <sub>2</sub>		s. schw.	0.576	006 <sub>2</sub>	
schw.	0.285	003 <sub>1</sub>	—	schw.	0.625	310	0.619
m. st.	0.293	003 <sub>2</sub>	—				
schw.	0.365	110	0.356				

In der ersten Spalte bedeutet s. s. schw. = außerordentlich schwach; s. schw. = sehr schwach; schw. = schwach; m. st. = mittelstark; st. = stark; s. st. = sehr stark.

Die Indizierung ist auf orthohexagonale Indices bezogen.

Die begleitenden Interferenzen der  $K_{\beta}$ -Strahlung, die durch ihre geringe Intensität und bestimmte Lage zu den  $K_{\alpha}$ -Linien einwandfrei zu erkennen waren, sind aus den Tabellen weggelassen.

Die Interferenz bei  $\sin \theta/2 = 0.143$  wurde durch eine Vergleichs-Aufnahme als dem Paraffin zugehörig erkannt. Die Interferenzen sind bis auf (001) scharf. (110) und (310) sind ziemlich unverändert, danach ist die Anordnung der Kohlenstoffatome in den Sechseck-Ebenen erhalten geblieben und damit auch ihre feste Valenz-Bindung untereinander. Dagegen liegen (002) und seine höheren Interferenzen deutlich enger, entsprechend einem Abstand der Sechseck-Ebenen von 3.9–4.1 Å. Alle schwächeren Interferenzen des Graphits sind nicht mehr zu erkennen, vermutlich infolge der nicht so großen kristallographischen Regelmäßigkeit des gequollenen Graphits und der Absorption durch die natürlich noch in beträchtlicher Menge vorhandene Säure bzw. das Paraffinöl. Dafür tritt deutlich (003) und schwach (001) hervor. Beide Interferenzen sind beim Graphit ausgelöscht, da die Sechseck-Ebenen genau im halben Abstand der c-Achse angeordnet sind, = (002). Daß hier diese Interferenzen auftreten, ist vermutlich so zu deuten, daß die C-Atome nicht mehr genau in den Sechseck-Ebenen liegen, sondern abwechselnd etwas darüber und darunter. Dem entspricht auch die deutliche Aufspaltung in (002<sub>1</sub>) und (002<sub>2</sub>) usw. So können in Einklang mit der Struktur-Theorie

(001) schwach und (003) verhältnismäßig stark hervortreten. Eine ausführliche Struktur-Bestimmung dieser Form des Graphits zusammen mit der Graphitsäure wird demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Bei stärkerer Einwirkung des Säure-Gemisches ist unter dem Mikroskop deutlich zu sehen, wie die Graphit-Körner unter leichtem Aufquellen allmählich braun und durchscheinend werden. Dieser „braune“ gequollene Graphit wurde z. B. erhalten durch Suspendieren von auf  $\frac{1}{100}$  mm Korngröße gemahlenem Ceylon-Graphit in 1 Tl. roter, rauchender Salpetersäure und 10 Tln. konz. Schwefelsäure. Die vollständig braun und durchscheinend gewordene Suspension wurde in Mark-Röhrchen eingeschmolzen und im Säure-Gemisch aufgenommen. Das Präparat wurde nicht abgesaugt, um jede Veränderung zu vermeiden, denn auch beim Absaugen und sofortigen Auswaschen mit Paraffinöl war die Quellung bereits bis zur „blauen“ Form zurückgegangen.

Die braune und durchscheinende Suspension gab unter dem Polarisations-Mikroskop bei gekreuzten Nicols keine Aufhellung.

Die Röntgen-Aufnahmen mußten mit doppelter Belichtungszeit angefertigt werden. Die aus den Röntgen-Interferenzen berechneten  $\sin \frac{\theta}{2}$  liegen bei: s. st.  $0.097 = (002)$ ; st.  $0.196$ ; schw.  $0.367 = (110)$ . Die ersten beiden Interferenzen sind sehr verwaschen, die letzte leidlich scharf. Die Interferenz bei  $\sin \frac{\theta}{2} = 0.196$  wurde durch eine Vergleichs-Aufnahme als Interferenz des Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemisches erkannt. Danach ist die vorgenommene Indizierung der beiden anderen Linien als stärkste Interferenzen eines längs der c-Achse gequollenen Graphits in Anbetracht der Entstehung und Rückbildung dieser Form, die weitaus plausibelste. (002) entspricht dann einem Abstand der Sechseck-Ebenen von  $7.9 \text{ \AA}$ . Nach der Verwaschenheit der Interferenzlinien dürfte der Abstand bei verschiedenen Graphitsäure-Krystallen etwas schwanken. Nach dem Auftreten von (110), sowie nach der Art der Bildung und Rückbildung ist die Anordnung der C-Atome in den Sechseck-Ebenen erhalten geblieben. Infolge der starken Quellung sind verständlicherweise alle höheren Interferenzen ausgelöscht.

Beim Stehenlassen an der Luft und besser beim Auswaschen mit Wasser bildet sich aus beiden Formen wieder Graphit zurück.

Daß bei Umwandlung und Rückbildung kein Kohlenstoff-Verlust eintritt, wurde in mehreren Versuchen festgestellt, z. B.  $403.0 \text{ mg}$  Ceylon-Graphit wurden in der beschriebenen Weise in durchweg braunen, gequollenen Graphit verwandelt, dann in Wasser gegeben, wobei sich völlig schwarzer Graphit zurückbildete, abfiltriert und so lange mit heißem dest. Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagierte und mit Bariumchlorid keine Fällung mehr gab. Der Graphit wurde bei  $110^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; es hinterblieben  $422.3 \text{ mg}$ .

Bei der Verbrennung ergaben  $119.0 \text{ mg}$  Sbst.:  $408.0 \text{ mg CO}_2$ ,  $2.0 \text{ mg H}_2\text{O}$ ,  $1.7 \text{ mg}$  Asche =  $93.5\%$  C. Also eine Kohlenstoff-Ausbeute von  $99\%$ .

Der getrocknete Graphit gab, auf Lackmuspapier mit Wasser befeuchtet, saure Reaktion. Ein Teil wurde mit Natriumsuperoxyd geschmolzen. In der mit Wasser gelösten Schmelze ließen sich durch Reduzieren mit Devarda-Legierung und Auffangen in Schwefelsäure mit Neßlers Reagens Spuren von Nitrat nachweisen. Durch Ansäuern der Schmelze mit Salzsäure und Fällern mit Bariumchlorid konnte Schwefelsäure nachgewiesen werden. Der Graphit enthielt also trotz dem sorgfältigen Auswaschen noch Schwefelsäure und vielleicht auch noch Salpetersäure, die erst beim Trocknen langsam nach außen diffundiert.

Der Graphit gab im Röntgen-Bild die Graphitlinien (002), (110), (111), (202), (004), (203), (310), (312), (006), (400), (206), (008), (316) in völlig normaler Lage und Schärfe. Nur war die Intensität der höheren Ordnungen von (002) sehr schwach, was nach Hengstenberg und Mark<sup>21)</sup> durch eine Störung des Gitters in dieser Richtung zu erklären wäre.

Tabelle 2.

Graphit nach Rückgang  
der Quellung.

Graphit vor der Quellung.

Intensität	$\sin \theta/2$	Indizierung	$\sin \theta/2$	Intensität
st.	0.662	312	0.662	st.
s. schw.	0.681	006	0.685	st.
schw.	0.727	400	0.729	schw.
st.	0.771	206	0.773	st.
s. s. schw.	0.913	008	0.918	m. st.
st.	0.925	316	0.931	st.

Vielleicht ist auch der Abstand der Sechseck-Ebenen, nach den höheren Ordnungen zu schließen, etwas weiter. Dies alles spricht dafür, daß nach Rückgang der Quellung zwischen den Sechseck-Ebenen Säure-Moleküle eingeschlossen bleiben.

Graphit, gequollen in wasser-freier Salpetersäure.

Zu roter, rauchender Salpetersäure ( $d = 1.52$ ) wurde etwas Phosphor-pentoxyd gegeben, um das noch vorhandene Wasser völlig zu binden. Dann wurde Ceylon-Graphit von  $1/100$  mm Korngröße eingetragen. Der Graphit blieb schwarz; im Röntgen-Bild lag aber (002) bei  $\sin \theta/2 = 0.209 (= 3.68 \text{ \AA}$  Abstand der Sechseck-Ebenen). In roter rauchender Salpetersäure allein 2 Tage suspensierter Graphit ( $1/100$  mm) gab bei der Röntgen-Aufnahme alle stärkeren Graphit-Linien: (002), (110), (111), (004), (310), (312), (316) in normaler Lage und völliger Schärfe, war also unverändert geblieben.

Nach dem Vertreiben der Salpetersäure und Glühen, entsprechend der Luzischen Reaktion<sup>22)</sup>, war hier kein besonderes Aufblähen zu bemerken. Wohl konnte dies aber an einem etwa linsengroßen, kompakten Stück desselben Ceylon-Graphits bei entsprechender Reaktion beobachtet werden. Rauchende Salpetersäure kann offenbar nur in die Grenzflächen zwischen zwei Krystallen eindringen, so daß das Aufblähen bei der Luzischen Reaktion nur an Stücken beobachtet werden kann, die schon so groß sind, daß sie eine beträchtliche Anzahl von Einzelkrystallen enthalten. Zudem müssen die Einzelkrystalle gleichgerichtet geschichtet liegen, da die rote rauchende Salpetersäure wohl nur an den Sechseck-Endflächen der Krystallite adsorbiert wird. Retorten-Graphit und der von uns verwendete Acheson-Graphit blieben darum im Vergleichs-Versuch unverändert.

Ceylon-Graphit ( $1/100$  mm) wurde unter reinen getrockneten Stickoxyden, aus Natriumnitrit und Salpetersäure dargestellt, tagelang aufbewahrt. Der Graphit blieb unverändert. Auch als er beim Öffnen des Gefäßes mit konz. Schwefelsäure übergossen wurde, war keine Änderung zu beobachten. Ebenso bei Graphit, der 2 Wochen mit einer konz. alkohol. Jodlösung geschüttelt worden war.

<sup>21)</sup> Naturwiss. 1929, 443.<sup>22)</sup> B. 24, 4085 [1891].

Nach den bisherigen Ergebnissen besitzt also nur wasser-freie Salpetersäure und noch besser das Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch die Fähigkeit, längs den Sechseck-Ebenen in den Graphit-Krystall einzudringen und ihn senkrecht dazu aufzuweiten. Der Vorgang ist seiner ganzen Art nach am besten als „eindimensionale Quellung“ zu beschreiben.

Diese Quellung von Graphit ist wohl identisch mit der Beobachtung von Brodie<sup>23)</sup>, daß Ceylon-Graphit in Schwefelsäure und Salpetersäure purpurfarben zerfällt. Auch hier enthielt der nach dem Auswaschen wieder zurückgebildete Graphit noch Schwefelsäure.

### Darstellung der Graphitsäure.

Die Graphitsäure wurde aus Ceylon-Graphit von  $\frac{1}{10}$  mm Korngröße nach dem seinerzeit<sup>24)</sup> beschriebenen Verfahren mit Schwefelsäure-Salpetersäure-Mischung und Kaliumchlorat hergestellt. Durch Kühlen des Reaktionsgefäßes mit Wasser und Durchspülen des Gefäßes mit Kohlendioxyd gelang es, größere Mengen (bis zu 35 g) Graphitsäure in einem Gang herzustellen. Nach beendeter Oxydation, nach ca. 12–18 Stdn., waren die ursprünglich schwarzen Graphitkörner grün und durchscheinend geworden; unter dem Polarisations-Mikroskop zeigten sie schwache Doppelbrechung. Bei Verwendung von auf  $\frac{1}{100}$  mm gemahlenem Ceylon-Graphit war die Oxydation bereits nach 1 Stde. beendet. Bei geringen Mengen Ceylon-Graphit, die vorher gut gequollen waren und reichlichem Chlorat-Überschuß ließ sich die Oxydations-Dauer sogar auf 5 Min. kürzen.

Die Graphitsäure wurde, um sie möglichst asche-frei zu bekommen, nach mehrmaligem Ausdekantieren bis zur neutralen Reaktion noch tagelang mit dest. Wasser geschüttelt, bis sich dessen Leitfähigkeit nach 3-stdg. Schütteln nicht mehr änderte.

Die Graphitsäure ergab dann nach sehr sorgfältigem und langem Trocknen, wobei sie häufig fein zerrieben wurde, bei der Verbrennung folgende Zusammensetzung: 143.3 mg Sbst.: 316.0 mg CO<sub>2</sub>, 13.0 mg H<sub>2</sub>O, also 60.1 % C und 9.1 % H<sub>2</sub>O.

Die Aschen-Bestimmung ergab: 325.0 mg Sbst.: 2.6 mg = 0.8 % Asche. Hierzu ließen wir die Graphitsäure in einem großen evakuierten Präparatenglas verpuffen und veraschten dann die entstandene Kohle.

Die Graphitsäure mußte zu allen Verbrennungen, da sie stark Feuchtigkeit anzieht, in Verbrennungs-Schiffchen in einem geschlossenen Wäagegläschen gewogen werden. Das Schiffchen wurde dann direkt aus dem Exsiccator in das Verbrennungsrohr gegeben.

Die getrocknete Graphitsäure gab trotz dem Auswaschen, auf Lackmuspapier befeuchtet, saure Reaktion. Diese nachträglich wieder auftretende saure Reaktion, der die Graphitsäure seit Brodie<sup>25)</sup> ihren Namen verdankt, ist sicher analog der gleichen Erscheinung bei in Säure gequollenem Graphit auf Reste von Säure zurückzuführen, die bei der Darstellung sehr fest adsorbiert wurden und erst beim Trocknen langsam nach außen diffundieren. Es ist durchaus irrig, deswegen anzunehmen, daß die Graphitsäure Carboxylgruppen besäße.

Bei dem Aufschluß mit Natriumsuperoxyd nach Pringsheim gaben 337.5 mg Sbst.: 23.8 mg BaSO<sub>4</sub> = 0.97 % S = 2.95 % Schwefelsäure. Chlor konnte, ebenso bestimmt, nur in unwägbarer Menge nachgewiesen werden. Stickstoff konnte beim Schmelzen mit Kalium und Prüfen auf Cyanid nicht nachgewiesen werden.

<sup>23)</sup> A. 114, 6 [1860].

<sup>24)</sup> B. 61, 435 [1928].

<sup>25)</sup> s. 1. c.

Die Graphitsäure enthielt also, außer etwas Asche (Kaliumsalze), auch noch Schwefelsäure adsorbiert.

Die Röntgen-Interferenzen dieser Graphitsäure sind in Tabelle 3 Spalte 7 aufgeführt. Sie entsprechen dem seinerzeit veröffentlichten Röntgen-Bild. Aus zahlreichen Aufnahmen und Vergleichen ergibt sich als wahrscheinlich, daß die Graphitsäure beim Einfüllen in das Mark-Röhrchen bis zu insgesamt 15%  $H_2O$  aufgenommen hat.

#### Der Wasser-Gehalt der Graphitsäure.

Diese Graphitsäure gab nach monatelangem Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd noch weiter Wasser ab.

Bei der Verbrennung gaben jetzt: 178.5 mg Stbst.: 392.0 mg  $CO_2$ , 12.6 mg  $H_2O$  = 60.0% C und 7.05%  $H_2O$ . — 165.7 mg Stbst.: 367.2 mg  $CO_2$ , 13.0 mg  $H_2O$  = 60.4% C und 7.8%  $H_2O$ .

Das C:O-Atom-Verhältnis berechnet sich, wenn man den Gehalt an Kaliumsalzen und Schwefelsäure entsprechend den obigen Analysen zu 3.5% annimmt, nach Abzug des Wassers zu 2.7 bzw. 2.8.

Dieser Graphitsäure entspricht das Röntgen-Bild in Tabelle 3, Spalte 8. In diesem Zustand sieht die Graphitsäure wieder grün aus.

Um die Graphitsäure ohne Wasser-Aufnahme zur Röntgen-Aufnahme zu bringen, wurde sie beim Öffnen des Exsiccators mit Paraffinöl übergossen, das sie sehr gut benetzt, und unter Paraffinöl in ein Mark-Röhrchen gestopft und eingeschmolzen.

Ein niedrigerer Wasser-Gehalt konnte bei den verschiedensten Präparaten durch Trocknen im Vakuum nicht erreicht werden.

Es wurde versucht, ob sich durch Auswaschen mit Aceton nach der Methode von Schwarz<sup>26)</sup> das Wasser vollständig entfernen ließe: 1 g Graphitsäure von ca. 15% Wasser wurde 5-mal je 4 Stdn. mit 50 ccm Aceton geschüttelt, das Aceton war vorher mit geglühtem Kaliumcarbonat geschüttelt und über Kaliumcarbonat destilliert worden. Dann wurde 5-mal je 4 Stdn. mit je 50 ccm reinstem Petroläther geschüttelt und nach dem Abdekantieren des Petroläthers unter 1 mm Druck bis zur Gewichtskonstanz evakuiert. Die Graphitsäure befand sich dabei in einem Glasröhrchen, das abgeschmolzen wurde und erst im Verbrennungsrohr zertrümmert wurde.

188.3 mg Stbst.: 26.4 mg  $H_2O$ , entspr. 14% Wasser. In einem zweiten Versuch wurde nur mit Aceton geschüttelt und das Aceton nach dem Abdekantieren durch Evakuieren entfernt. Die Verbrennung ergab, nach Abzug des dem höheren C-Gehalt entsprechend noch vorhandenen Acetons, noch 12.1% Wasser neben 6.2% Aceton.

In einem dritten Versuch wurde das Aceton durch Tetrachlorkohlenstoff verdrängt. Es blieben nach entsprechender Behandlung noch 13.9% Wasser.

Ebenso wurde Graphitsäure mit Pyridin 5-mal geschüttelt und wieder nach dem Abdekantieren durch Evakuieren auf Gewichtskonstanz gebracht. Stickstoff-Bestimmung und Verbrennung ergaben, daß die Graphitsäure, außer etwas Pyridin, noch 8.2% Wasser enthielt.

Auch Hullet und Nelson<sup>27)</sup> kamen bei ihren Messungen des Dampfdruckes der Graphitsäure nur bis zu einem Wasser-Gehalt von ca. 8% herunter. Die Dampfdruck-Kurve entsprach aber einer Adsorption des Wassers und nicht einer Hydrat-Bindung.

<sup>26)</sup> B. 60, 2266 [1927].

<sup>27)</sup> Transact. Amer. electrochem. Soc. 37, 103 [1920].

Jedenfalls werden diese 8% Wasser besonders fest gehalten. Wir untersuchten nun die Wasser-Abgabe der Graphitsäure bei steigender Temperatur analog der tensioudiometrischen Methode nach Hüttig. Da sich die Endzustände sehr langsam einstellen, ist der Versuch noch im Gange. Doch sprechen die bisherigen Ergebnisse, wie die Dampfdruck-Kurven von Hullet und Nelson dafür, daß das Wasser in 2 Stufen, aber in beiden adsorptiv, gebunden ist.

Die im Vakuum getrocknete Graphitsäure nimmt an der Luft intensiv Wasser auf: 445.8 mg Graphitsäure von 7.8% Wasser an 1 Tage 67.4 mg = 15.1%; im wasser-gefüllten Exsiccator nach 1 Tag noch weiter 77.0 mg = Gesamt-Wassergehalt 30.3%. Die Graphitsäure sieht dabei trocken aus, wird aber braun. In Wasser eingetragen, quillt sie langsam wieder auf.

### Quellung der Graphitsäure.

Zur Untersuchung der Struktur der in Wasser gequollenen Graphitsäure wurde brauner Graphitsäure-Schlamm, wie er bei der Darstellung nach weitestgehendem Ausschütteln mit dest. Wasser entsteht, in einem Wägegläschen langsam über Chlorcalcium eingetrocknet. Durch die Gewichtsabnahme konnte der jeweilige Wasser-Gehalt, durch Verbrennung der schließlich getrockneten Graphitsäure aus dem Kohlenstoff-Gehalt der Graphitsäure-Gehalt bestimmt werden. Die Graphitsäure trocknete dabei sehr inhomogen ein; die in der Tabelle angegebenen Werte sind die plausibelsten Mittelwerte aus einer Reihe von Versuchen und dürften in der Reihenfolge genau stimmen, wenn die Absolutwerte auch um  $\pm 50\%$  falsch sein könnten. Sicher sind die Wasser-Werte der beiden letzten „trocknen“ Graphitsäuren.

Tabelle 3.

		Graphitsäure						Graphit
		>95% H <sub>2</sub> O	60% H <sub>2</sub> O	40% H <sub>2</sub> O	35% H <sub>2</sub> O	normal 15% H <sub>2</sub> O	weitgehendst getrocknet 7—8% H <sub>2</sub> O	
s. st.	$\sin\theta/2$ (002)	0.068	0.068	0.084	0.091	0.098	0.120	0.228
m.-schw.	„ (004)	0.135	0.135	0.168	0.183	0.195	—	0.451
st.	„ (110)	0.357	0.357	0.358	0.359	0.358	0.358	0.356
st.	„ (310)	0.619	0.616	0.620	0.618	0.617	0.619	0.619
Abstand der Sechseck- Ebenen		11.3 Å	11.3 Å	9.15 Å	8.45 Å	7.84 Å	6.4 Å	3.37 Å

Alle Aufnahmen von gequollenen Graphitsäuren zeigen, mit abnehmendem Wasser-Gehalt schwächer, einen stark verwaschenen Ring, der bei  $\sin\theta/2 = \text{ca. } 0.237\text{—}0.260$  liegt; er dürfte wohl dem Interferenzring des Wassers entsprechen, der bei reinem Wasser bei 0.233 liegt. So findet wohl auch der verwaschene Ring, den die früher beschriebene Aufnahme bei  $\sin\theta/2 = \text{ca. } 0.259$  zeigte, seine Erklärung; die Wasser-Moleküle müßten dann durch die Gleichrichtung in der adsorbierten Phase enger liegen als im freien Wasser.

Die beiden Interferenzen bei  $\sin\theta/2 = 0.358$  und 0.618 entsprechen in ihrer Lage genau den starken Interferenzen (110) und (310) des Graphits, die durch die Anordnung der Kohlenstoffatome in den Sechseck-Ebenen bedingt sind. Ihre Lage ist unabhängig vom Wasser-Gehalt. Die Sechseck-Ebenen des Graphits bleiben also bei der Bildung der Graphitsäure und bei ihrer Quellung

unverändert erhalten. Dagegen verschiebt sich die innerste stärkste Interferenz mit steigendem Wasser-Gehalt zu immer kleineren Werten, entsprechend immer größerem Netzebenen-Abstand. Diese stärkste Interferenz muß also einer Netzebenen-Schar zugehören, die senkrecht auf (110) und (310) steht, d. h. dem Abstand der Sechseck-Ebenen untereinander. In Analogie mit Graphit soll sie einstweilen mit (002) indiziert werden. Dann ist die Interferenz bei  $\sin \theta/2 = 0.135 - 0.195$ , entsprechend dem Sinus-Verhältnis: (004).

Die Quellung beruht also darauf, daß sich immer mehr Wasser zwischen die Sechseck-Ebenen drängt und ihren Abstand erweitert, ohne diese selbst zu verändern, bis bei ca. 60% Wasser und einem Ebenen-Abstand von 11.3 Å die maximale Quellung erreicht ist.

### Darstellung von Graphitsäure mit Chlordioxyd.

Statt Chlorat in die Suspension von Graphit in Schwefelsäure/Salpetersäure einzutragen, konnte auch durch Einleiten von Chlordioxyd Graphitsäure hergestellt werden.

In einer Mischung von 15 ccm 66-proz. Salpetersäure und 30 ccm konz. Schwefelsäure wurde 1 g Ceylon-Graphit ( $1/100$  mm) suspendiert und auf 50° erwärmt. Dazu wurde aus Oxalsäure und Kaliumchlorat entwickeltes, mit Chlorcalcium getrocknetes Chlordioxyd eingeleitet. Entwicklungs- und Reaktions-Gefäß waren durch Glasschliffe verbunden. Nach etwa 14 Tagen war der Graphit durchweg grün und durchscheinend geworden. Ein Teil dieser grünen Graphitsäure-Teilchen wurde auf einem Membranfilter abgesaugt und sofort zur Röntgen-Aufnahme in Mark-Röhrchen gestopft und eingeschmolzen, um so die Graphitsäure im sicher wasser-freien Entstehungszustand untersuchen zu können.

Die Aufnahme zeigte bei doppelter Belichtungszeit, außer dem verwaschenen Interferenzring der Schwefelsäure, eine mittelstarke verwaschene Interferenz von  $\sin \theta/2 = 0.125 = 6.15 \text{ \AA}$  (vermutlich (002)), und ziemlich scharf bei  $\sin \theta/2 = 0.360$  (110).

Die übrige Graphitsäure wurde, wie üblich, ausgewaschen und getrocknet.

Die Verbrennung ergab: 130.2 mg Sbst.: 255.4 mg CO<sub>2</sub>, 20.4 mg H<sub>2</sub>O = 53.5% C und 15.7% H<sub>2</sub>O.

Nach Abzug des Wassers und Vernachlässigung der adsorbierten Säure ergibt sich das Atom-Verhältnis C:O = 2.32. Das Röntgen-Bild zeigt bei  $\sin \theta/2 = 0.097, 0.196, 0.358, 0.621$  die normalen Graphitsäure-Interferenzen (002), (004), (110), (310), dabei (004) besonders intensiv, vielleicht als Zeichen eines infolge Abwesenheit von adsorbierten Salzen besonders ungestörten Gitterbaues. Säure war dagegen noch in der Graphitsäure adsorbiert, da das trockne Pulver, wie überhaupt alle anderen Graphitsäure-Präparate, nach einiger Zeit bei Befeuchten sauer reagierte. Die Graphitsäure sah nach dem Trocknen schwarz aus. Beim Erwärmen verpuffte sie wie die aus Chlorat hergestellte Graphitsäure unter Abscheidung von flockigem Kohlenstoff.

Daß diese Graphitsäure im Entstehungszustand schon die normale Graphitsäure-Struktur zeigt, macht weiter wahrscheinlich, daß die nach dem Auswaschen nicht mehr entfernbaren 8% Wasser nicht konstitutiv gebunden sind, sondern nur sehr fest, vermutlich in monomolekularer Schicht, auf den Sechseck-Ebenen adsorbiert sind. Bei der Quellung wird dann darüber in zweiter und dritter Schicht usw. Wasser adsorbiert, und die Sechseck-Ebenen

werden dadurch auseinander gedrängt, bis der Endzustand erreicht ist<sup>28)</sup>. Der wasser-freien Graphitsäure entspricht somit ein Abstand der Sechseck-Ebenen von 6.15 Å.

Die längere Dauer bei der Darstellung mit eingeleitetem Chlordioxyd beruht darauf, daß beim Einleiten die Konzentration an Chlordioxyd in der Suspension stets viel geringer bleibt, als wenn das Chlordioxyd durch den Chlorat-Zerfall in der Suspension selbst entsteht.

#### Darstellung aus verschiedenen Kohlenstoffen.

Acheson-Graphit, auf  $\frac{1}{10}$  mm Korngröße gemahlen, ließ sich nach dem üblichen Verfahren nur sehr langsam und unvollständig in Graphitsäure überführen, Retorten-Graphit fast gar nicht. Bei einer Korngröße von  $< \frac{1}{100}$  mm reagierten beide jedoch glatt innerhalb 1 Stde. Der aus Kohlenoxyd an Eisen abgeschiedene Kohlenstoff gab sofort Graphitsäure.

Bei Retorten-Graphit und Kohlenoxyd-Kohlenstoff wurde die Graphitsäure sofort beim Eingießen in dest. Wasser braun, bei Ceylon- und Acheson-Graphit erst bei fast neutraler Reaktion der überstehenden Flüssigkeit. Die Graphitsäuren liefen durch Glas-Goochtiiegel und Barytfilter glatt durch, sie mußten zur Ausbeute-Bestimmung durch Membranfilter filtriert werden. Dabei verstopften sich diese teilweise so stark, daß zur quantitativen Bestimmung nur geringe Mengen verwendet werden konnten. Bei durch Glühen gereinigtem Petroleum-Ruß dauerte die Einwirkung etwas länger. Die Graphitsäure war von Anfang an braun.

Ceylon-Graphitsäure wird in Säuren stets leuchtend grün; in Wasser oder alkalischen Medien gequollen, ist sie braun. Bei sehr intensivem Trocknen wird sie wieder grün. Wenn man dies alles berücksichtigt, so scheint die braune Farbe ein Zeichen von feiner Aufteilung zu sein. Die Grünfärbung in Säure dürfte also zugleich mit der Trocknungs-Wirkung einem dichteren Zusammenschluß der Graphitsäure-Micellen entsprechen, während Wasser ein Aufquellen und damit Braunwerden bewirkt. Von einer gewissen, sehr feinen Verteilung an kann die grüne Farbe überhaupt nicht mehr auftreten. Die entstandenen Endprodukte wurden als Graphitsäure nachgewiesen durch ihre Quellung und ihr Verhalten beim Auswaschen, ihr Verpuffen beim Erhitzen unter C-Abscheidung, ihre Zusammensetzung (Tabelle 4) und ihr Röntgen-Bild.

Die Graphitsäuren aus den vier erstgenannten Kohlenstoffen zeigten (002), (110) und (310) in normaler Lage (nur bei Retorten-Graphit lag (002) enger, entspr. 8 Å)<sup>29)</sup>.

Wie bei den entsprechenden Kohlenstoffen, waren die Interferenzen bei Ceylon-Graphit und Acheson-Graphit vollkommen scharf, bei Kohlenoxyd-Kohlenstoff beginnend verwaschen, bei Retorten-Graphit stark verwaschen. Graphitsäure aus Petroleum-Ruß zeigte, wie der Ruß selbst, nur noch (002) in stärkster Verwaschenheit. Die Graphitsäuren folgen also in der Krystallitgröße genau den Ausgangs-Kohlenstoffen.

Alle Kohlenstoffe wurden in geeigneten Mengen von je 1 bzw. 0.4 g vollständig in Graphitsäure übergeführt und durch Verbrennung der Graphitsäure die Kohlenstoff-Ausbeute bestimmt. Die Verbrennungen ergaben, daß

<sup>28)</sup> s. A. Hullet u. Nelson, loc. cit.

<sup>29)</sup> Dieser große Abstand erklärt sich dadurch, daß die sehr feinkristalline Graphitsäure beim Einstopfen in das Mark-Röhrchen besonders viel Wasser adsorbierte, worauf auch der deutlich ausgeprägte Wasser-Ring bei  $\sin \theta/2 = 0.240$  schließen läßt.

das C:O-Verhältnis mit kleiner werdenden Krystalliten wächst, also zunehmend mehr Sauerstoff an den Sechseck-Ebenen angelagert wird.

Tabelle 4.

Graphitsäure aus	Ergebnisse der Verbrennung		Atomverhältnis	Kohlenstoff-
	C in %	H <sub>2</sub> O in %	C:O	Ausbeute
Ceylon-Graphit .....	55.8	13.9	2.45	95.6 %
Acheson-Graphit .....	55.7	11.7	2.28	92.3 %
Kohlenoxyd-Kohlenstoff .....	53.4	10.8	1.99	83.3 %
Retorten-Graphit .....	53.3	11.5	2.02	87.6 %
Petroleum-Ruß .....	52.3	13.2	2.02	20.2 %

Das Atomverhältnis ist unter Vernachlässigung der adsorbierten Säure berechnet.

Es gelingt also, Ceylon-Graphit, wenn man die unvermeidlichen Verluste berücksichtigt, quantitativ in Graphitsäure überzuführen. Schon bei Acheson-Graphit ist die Ausbeute schlechter, und sie sinkt dauernd mit abnehmender Krystallitgröße. Dem entspricht die Beobachtung, daß zunehmend stärkere Gasentwicklung bei der Einwirkung des Chlorats auftrat. Ebenso entstanden neben Graphitsäure immer mehr dunkelbraune Kolloide, die glatt, durch das Membranfilter (mittel) durchliefen. Die Graphitsäure wird also mit abnehmender Krystallitgröße immer rascher weiter oxydiert bis zu löslichen Kolloiden und schließlich zu Kohlensäure.

Auch aus Petroleum-Ruß konnte Graphitsäure erhalten werden. Aus Rohrzucker-Kohle, die entsprechend ihrer verhältnismäßigen Härte sehr dicht gepackte und zugleich sehr kleine Krystallite enthält, dauerte es, bis das Reaktionsmittel die auch bei feinsten Mahlung im Vergleich zur Krystallitgröße viel größeren Körner durchdringen konnte, so lange, daß bereits praktisch alle gebildete Graphitsäure zu löslichen Kolloiden weiter oxydiert worden war.

Dieser „topochemische“ Bildungsgang der Graphitsäure ist in bester Übereinstimmung mit den Vorstellungen, die Hullet und Nelson<sup>30)</sup>, sowie Kautsky<sup>31)</sup> auf Grund von Mikro-photographien entwickelt haben.

Da der Bildung der Graphitsäure eine Quellung des Graphit-Krystalls im Säure-Gemisch oder in der wasser-freien Salpetersäure vorausgehen muß, ist ohne weiteres verständlich, daß das Verfahren von Brodie, das rote, rauchende Salpetersäure und Kaliumchlorat benutzt, nur sehr langsam unter häufigen Unterbrechungen zum Ziele führt, da rote, rauchende Salpetersäure den Graphit-Krystall nicht als Ganzes aufquellen lassen kann, sondern ihn langsam von außen aufblättern muß. Dagegen führt das Verfahren von Moissan<sup>32)</sup> mit wasser-freier Salpetersäure und Kaliumchlorat schnell zum Ziel; man muß aber das Reaktionsgemisch sorgfältig vor Luft-Feuchtigkeit schützen. Diese Vorbedingung, daß das Reaktionsmittel den Graphit aufquellen läßt, ist schon in dem Hinweis von Kohlschütter enthalten, „daß Salpetersäure unbedingt notwendig ist, da sie in hervorragender Weise das Eindringen des Reagenses, z. B. des Chlordioxydes, in die Graphitsubstanz befördert und die Oxydation dann gewissermaßen aus dem Inneren heraus angreifen kann.“

<sup>30)</sup> s. loc. cit.<sup>31)</sup> s. loc. cit.<sup>32)</sup> Ann. Chim. Phys. [7] 8, 306 [1896].

## Bestimmung der Leitfähigkeit der Graphitsäure.

Zur Orientierung über die Größenordnung wurde eine bestens gepreßte Pastille Graphitsäure von 5.1 mm Durchmesser und 3.5 mm Länge zwischen zwei Kontaktplättchen gepreßt. Bei 5 Volt betrug die Stromstärke weniger als  $\frac{1}{10}$  mA. . . . . spez. Widerstand  $\rho > 3 \times 10^4 \Omega$ . Eine entsprechende 3.7 mm lange Pastille von Graphit ließ bei 0.143 Volt 1.79 Amp. durch. Spez. Widerstand:  $\rho = 0.044 \Omega \text{ cm}^2/\text{cm}$ .

Hrn. Prof. Karl Herrmann möchten wir für die freundliche Überlassung der Röntgen-Apparatur auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

**190. A. Kliegl, F. Weng und G. Wiest:**  
**Isomerie bei Fluoren-9-Derivaten? (III. Mitteil. 1)).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 8. April 1930.)

Durch die Auffindung einer Anzahl isomerer Derivate des Indens, Anthracens und Fluorens, deren Existenz mit der hergebrachten Anschauung über diese kondensierten Ringsysteme (uniplanare Lage der Ringe) nicht vereinbar zu sein schien, sahen sich W. Schlenk und E. Bergmann<sup>2)</sup> zu der Annahme veranlaßt, daß in solchen Ringsystemen die Ringe im Raum miteinander Winkel bilden („Ringneigung“). Indes hat sich in allen Fällen, in denen bis jetzt eine Nachprüfung der Befunde von Schlenk und Bergmann vorgenommen worden ist<sup>3)</sup>, gezeigt, daß kein Grund besteht, die bisherige bewährte Vorstellung von der Lage der Ringe aufzugeben. Immerhin harren noch einige „überzählige“ Isomeriefälle der Fluoren-Reihe, die Schlenk und Bergmann zur Stützung ihrer Ansicht in einer zweiten Mitteilung<sup>4)</sup> bekannt gegeben haben, der Nachprüfung. Wir halten es in Anbetracht der theoretischen Bedeutung der Sache für erforderlich, daß hier restlos Klarheit geschaffen wird. Deshalb haben wir es unternommen, diese Fälle näher zu untersuchen. Wir berichten nachstehend über unsere Ergebnisse beim 9-Benzoyl-, 9-Benzal- und 9-Anisal-fluoren.

Nach Schlenk und Bergmann entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Fluoren-lithium neben Di-[9-fluorenyl]-phenylcarbinol ein 9-Benzoyl-fluoren vom Schmp. 180°, während das schon bekannte, durch Kondensation von Benzoesäure-ester mit Fluoren mittels Alkalimetalls zuerst von A. Werner und G. Schöler<sup>5)</sup>, später nach verbessertem Verfahren von W. Wislicenus und A. Fehrl<sup>6)</sup> erhaltene 9-Benzoyl-fluoren (I) nach der übereinstimmenden Angabe der genannten Autoren

<sup>1)</sup> 1. und 2. Mitteilung: B. 59, 631 [1926]. 62, 1327 [1929].

<sup>2)</sup> A. 463, 125—227 [1928].

<sup>3)</sup> J. Meisenheimer u. W. Theilacker, A. 469, 26 [1929]. — H. Meerwein u. A. Migge, B. 62, 1046 [1929]. — A. Kliegl, B. 62, 1327 [1929]. — K. Ziegler u. F. Crößmann, B. 62, 1768 [1929]. — E. Haack, B. 62, 1771 [1929]. — R. Schmidt, B. Stein u. C. Bamberger, B. 62, 1890 [1929].

<sup>4)</sup> B. 62, 745 [1929].

<sup>5)</sup> B. 39, 1287 [1906].

<sup>6)</sup> B. 48, 1320 [1915].