

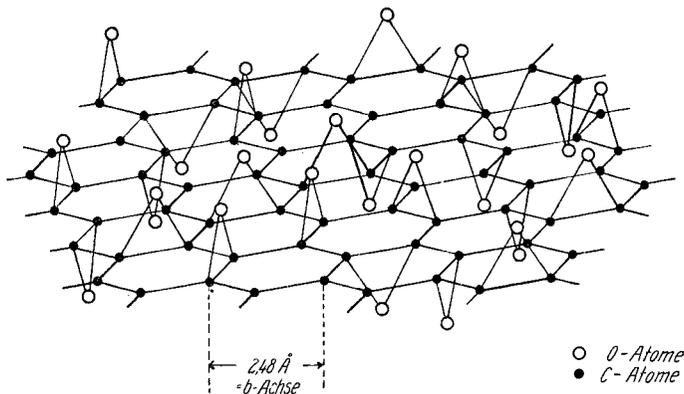
129. Ulrich Hofmann und Rudolf Holst*): Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd.

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

(Eingegangen am 1. März 1939.)

Wie H. Thiele¹⁾ gezeigt hat, vermag Graphitoxyd Kationen aus einer Lösung einzutauschen und dafür Wasserstoffionen in die Lösung abzugeben. Diese Beobachtung konnten U. Hofmann und E. König²⁾ bestätigen. Es ließ sich nachweisen, daß diese saure Reaktion des Graphitoxys, die zu dem alten Namen „Graphitsäure“ führte, nicht allein durch beigemengte Schwefelsäure oder Salpetersäure bewirkt wird, obwohl es sehr schwer ist, Graphitoxyd von den von der Darstellung her anhaftenden Säuren vollständig zu befreien. Es müssen am Graphitoxyd selbst austauschfähige Wasserstoffionen gebunden sein, d. h. das Graphitoxyd besitzt die Eigenschaften einer Säure.

U. Hofmann, A. Frenzel und E. Csalán³⁾ haben eine Struktur für das Graphitoxyd vorgeschlagen, in der der Sauerstoff in äthylenoxydartiger Bindung an die C-Atome der Schichtebenen des Graphits gebunden ist; wie dies Abbild. 1 darstellt. Jede einzelne Schichtebene ist zu einem in zwei Dimensionen riesenhaft ausgedehnten Molekül geworden.



Abbild. 1. Schematische Darstellung einer Schichtebene der Graphitsäure (Graphitoxyd-Molekül).

Die O-Atome besetzen in äthylenoxydartiger Bindung unregelmäßig alle möglichen Plätze oberhalb und unterhalb der Schichtebene. Der Übersichtlichkeit halber ist die Schichtebene flach gezeichnet, obwohl es möglich ist, daß sie im Gegensatz zu Graphit im Graphitoxyd gewellt ist.

Für die O-Atome gäbe es sehr viele Möglichkeiten einer regelmäßigen Anordnung. Da weder die Röntgenanalyse noch die anderen bisher ausgeführten Untersuchungen irgendeine dieser regelmäßigen Anordnungen festzulegen gestatten, erscheint es vorläufig als die beste Annahme, daß die O-Atome regellos alle möglichen Plätze ober- und unterhalb der Schichtebenen besetzen.

*) Dissertat. R. Holst in d. Philosoph. Fakultät d. Universität Rostock, Juli 1938 (28).
¹⁾ Kolloid-Ztschr. **80**, 1 [1937].

²⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **234**, 311 [1937].

³⁾ A. **510**, 1 [1934].

Wie A. Frenzel und U. Hofmann fanden⁴⁾, zeigt das Graphitoxyd eine innerkrystalline Quellung. Zwischen die Schichtebenen kann je nach dem Wasserdampfdruck Wasser aufgenommen werden unter Vergrößerung des Schichtebenenabstandes von etwa 6 Å auf >11 Å. Infolge dieser innerkrystallinen Quellung kann der Basenaustausch nicht nur an den Außenseiten der Krystalle, sondern auch an den Flächen der Schichtebenen im Innern der Krystalle erfolgen.

Die Mengen der austauschfähigen H⁺-Ionen bestimmten U. Hofmann und E. König²⁾ durch Austausch mit Na- und Ca-Acetat zu etwas über 100 mval pro 100 g bei 100° getrocknetem Graphitoxyd, und zwar sowohl an Graphitoxydpräparaten mit einem Schichtebenenendurchmesser von unter 0.3 mm, wie auch bei solchen mit einem Schichtebenenendurchmesser von etwa 1 mm. Diese Säurewirkung kann durch —COOH-Gruppen bewirkt werden. Solche —COOH-Gruppen können durch die Oxydation bei der Darstellung an den Rändern der Schichtebenen gebildet werden. Außer —COOH-Gruppen könnten auch sauer reagierende phenolartige —OH-Gruppen an den Schichtebenenrändern die Ursache der sauren Reaktion sein. Um die Größe der Säurewirkung zu erklären, wurde angenommen, daß die Zahl der an den Rändern der Schichtebenen liegenden C-Atome durch Bildung von Löchern in den Schichtebenen sehr stark vergrößert sei.

H. Thiele fand mit starken Laugen hoher Konzentration Werte von 800 mval H-Ionen pro 100 g Graphitoxyd und mehr. Diese hohen Werte sprechen sehr dafür, daß auch das unverletzte Innere der Schichtebenen H-Ionen austauschen kann, was H. Thiele durch die Anwesenheit von —OH-Gruppen erklärt und was wohl auch die wahrscheinlichste Deutung ist.

Wir haben daraufhin auch an unseren Graphitoxydpräparaten den Baseneintausch mit starken Laugen gemessen. Darüber hinaus wurde, angeregt durch die Untersuchungen von G. Stadnikoff⁵⁾ an Huminsäuren, versucht, die Menge der —COOH- und —OH-Gruppen am Graphitoxyd durch Methylierung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff bzw. mit Diazomethan zu ermitteln.

Die Darstellung des Graphitoxyds.

Zur Herstellung der Graphitoxydpräparate dienten 3 Graphitsorten.

- 1) Grobkryst. Flockengraphit (Großflocke S 40) der Fa. Kropfmühl, München. 0.5 % Aschegehalt.
Größe der Flocken: etwa 1.5 mm im Durchmesser, etwa 0.02—0.05 mm Dicke.
- 2) Grobkryst. Flockengraphit (Großflocke S 40) derselben Firma. 3.15 % Aschegehalt.
Durchmesser und Dicke der Flocken wie bei 1.
- 3) Feinkryst. Graphit (für galvanoplast. Zwecke) der Fa. Kahlbäum. 2.5 % Aschegehalt.
Teilchengröße: etwa 0.2 mm im Durchmesser, etwa 0.025 mm Dicke.

Die Graphite 2 und 3 wurden, bevor sie zur Verwendung kamen, mit 15-proz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht und nach dem Filtrieren mehrmals mit Flußsäure abgeraucht, um Eisenoxysäure und Kieselsäure soweit wie möglich zu entfernen. Durch diese Vorbehandlung wurde der Aschegehalt auf unter 1% herabgesetzt.

⁴⁾ B. 61, 435 [1928].

⁵⁾ Kolloid-Ztschr. 80, 60 [1937].

In der Tafel 1 ist angegeben, ob das Graphitoxydpräparat aus grob- oder feinkristallinem Graphit hergestellt wurde. Wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, liegt die Größe der Krystalle des Graphitoxys in der Größenordnung der angewendeten Graphitkrystalle.

Hergestellt wurden alle Präparate nach der Methode von L. Staudenmaier⁶⁾.

20 g Graphit wurden in eine erkaltete Mischung von 350 ccm konz. Schwefelsäure und 175 ccm konz. Salpetersäure eingetragen, im Laufe von ungefähr 3 Wochen mit 200—300 g Kaliumchlorat in kleinen Anteilen versetzt und gut geschüttelt oder gerührt. Bei den Präparaten 10—14 (Tafel 1) wurde die Suspension während der Oxydation auf dem Wasserbad auf 30—40° erwärmt. Diese 4 Präparate zeichnen sich gegenüber den anderen durch einen beträchtlich höheren Sauerstoffgehalt aus.

Nach genügender Oxydation wurde die grüne Suspension in Wasser gegossen und durch Aufrühren, Absitzenlassen und Dekantieren ausgewaschen. Nach genügendem Auswaschen (bis die Sulfat-Reaktion sehr schwach geworden war und sich nicht mehr erkennbar änderte) wurden die Präparate filtriert und bei 100° getrocknet. Ein Teil der wäßrigen Suspension wurde für besondere Versuche zurückbehalten.

Analysen der Graphitoxydpräparate.

C:O-Atomverhältnis.

Die Zusammensetzung der getrockneten Präparate wurde durch Verbrennung nach der Halbmikromethode bestimmt. Ermittelt wurden der C- und H-Gehalt und durch Zurückwägen des Schiffchens der Aschegehalt. Der Sauerstoffgehalt wurde als Rest von 100 % errechnet nach Abzug von C, Asche und des bei der Verbrennung gefundenen Wassers. Die Präparate wurden im Verbrennungsrohr zuerst sehr langsam erwärmt, um die Verpuffung zu vermeiden. Vergl. die näheren Beschreib. in unseren früheren Arbeiten²⁾ und³⁾.

Tafel 1. Analysen der Graphitoxydpräparate (bei 100° getrocknet).

Nr.	grob- od. feinkryst.	% Asche im Graphit	% C	% H ₂ O	% Asche	% O	Atomverhältn. C:O
5	f.	0.8	58.8	11.80	1.56	27.44	2.88
			58.9	11.4	1.50	28.20	2.80
6	f.	0.8	59.0	11.5	1.80	27.70	2.85
			58.6	11.8	1.80	27.80	2.80
7	gr.	0.5	64.1	11.7	1.35	22.85	3.70
			63.9	11.3	1.50	23.30	3.65
8	gr.	0.5	59.0	18.4	0.45	22.1	3.56
			58.9	18.0	0.40	22.7	3.45
10	gr.	0.5	55.4	11.5	1.0	32.1	2.31
			53.7	14.8	1.2	30.3	2.36
12	f.	1.0	53.9	11.0	1.35	33.75	2.14
			53.4	11.5	1.45	33.65	2.12
13	gr.	0.5	53.8	11.5	1.6	33.1	2.17
			54.0	12.0	1.7	32.3	2.23
14c	f.	0.8	55.4	9.7	1.5	33.4	2.22
			55.3	11.0	1.4	32.3	2.28

⁶⁾ B. 31, 1481 [1899].

Aus Tafel 1 ist zu ersehen, daß bei guter Oxydation das C:O-Atomverhältnis der Graphitoxydpräparate etwas oberhalb 2 liegt. Bei der Herstellung des Graphitoxys 14 wurde versucht, durch längere Oxydation das Atomverhältnis auf einen möglichst niedrigen Wert zu bringen, also möglichst viel Sauerstoff an den Graphit zu binden. Einer vollständigen Absättigung der C-Atome der Schichtebenen mit Sauerstoff in äthylenoxydartiger Bindung entspräche ein C:O-Atomverhältnis von 2.

Dazu wurde das Präparat nach vierwöchiger Oxydation in konz. Salpetersäure gegossen, filtriert und mit Salpetersäure nachgewaschen. Ein kleiner Teil wurde für Verbrennungen entnommen. Dann wurde das Oxydationsprodukt wieder in Mischsäure suspendiert und abermals 4 Wochen oxydiert. Dieser Prozeß wurde noch ein drittes Mal wiederholt. Die Oxydation dauerte also ungefähr 3 Monate. Nach der zweiten Oxydationsperiode wurde ebenfalls eine kleine Menge für Verbrennungen entnommen.

Die kleinen Anteile und die Hauptmenge wurden nach der Oxydation mit Wasser ausgewaschen, filtriert und bei 100° getrocknet. Aus den Verbrennungen (Tafel 2) geht hervor, daß auch bei dem am längsten oxydierten Produkt 14c, das C:O-Atomverhältnis 2 nicht erreicht werden konnte, daß vielmehr der Sauerstoffgehalt schon nach der ersten Oxydation, die der sonstigen Darstellung entspricht, den höchsten Wert erreicht hatte.

Tafel 2. Analysen der Zwischenstufen und des Endproduktes einer Darstellung von Graphitoxyd bei wiederholter Oxydation (Graphitoxyd 14).

	% C	% H ₂ O	% Asche	% O	C:O Atomverhältn.
a) Nach der 1. Oxydation	54.0	11.4	1.4	33.2	2.17
	54.1	11.75	1.4	32.75	2.21
b) Nach der 2. Oxydation	55.2	10.1	1.7	33.0	2.24
	55.7	10.4	1.5	32.4	2.30
c) Nach der 3. Oxydation	55.4	9.7	1.5	33.4	2.22
	55.3	11.0	1.4	32.3	2.28

Das Präparat 14c zeichnete sich gegenüber den anderen lediglich durch die Farbe aus. In wäßriger Suspension hatte es einen hellbraunen Farbton, während alle anderen dunkelbraun aussahen. Man kann deshalb vermuten, daß ein der Idealzusammensetzung entsprechendes Graphitoxyd frei von Nebenprodukten farblos wäre.

Das Baseneintauschvermögen des Graphitoxys.

In Anlehnung an die Versuche von Thiele¹⁾ und Hofmann und König²⁾ wurden an den Graphitoxydpräparaten Eintauschversuche mit Ca-Acetat, Na-Acetat, Ba-Hydroxyd, Na-Hydroxyd und Li-Hydroxyd ausgeführt. Vor Beginn unserer Versuche wurde an den betreffenden Graphitoxysen der Säuregrad, der durch anhaftende Säure von der Herstellung bedingt ist, bestimmt.

0.500 g der bei 100° getrockneten Präparate wurden mit 100 ccm dest., CO₂-freiem Wasser 24 Stdn. geschüttelt. Nach dem Absitzen des Oxyds wurden dem wäßrigen Auszug aliquote Teile entnommen und diese mit n_{100} -NaOH gegen Phenolphthalein

titriert. Diesem Laugeverbrauch entspricht die vom Wasser aus dem Graphitoxyd gelöste Säure.

Der Säuregehalt der für die nachstehenden Eintauschversuche zur Verwendung kommenden Graphitoxyside war folgender:

Graphitoxyd Nr. ...	7	10	12	13	14c
mval/100 g	7	20	51	24	6

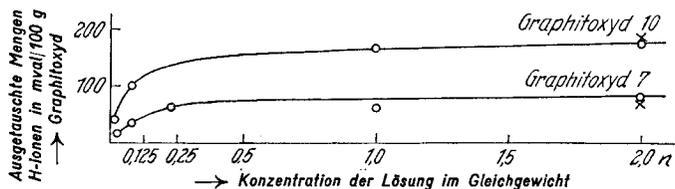
Um diese Werte sind die durch Titration in den folgenden Versuchen ermittelten Eintauschwerte vermindert worden.

Eintauschversuche mit Ca-Acetat und Na-Acetat.

Eingewogen wurde in den meisten Fällen 0.500 g bei 100° getrocknetes Graphitoxyd. Dieses wurde in Meßcylindern mit 100 ccm gegen Phenolphthalein neutraler Ca-Acetatlösung bekannter Konzentration in der Schüttelmaschine 24 Stdn. geschüttelt. Nach dem Absitzen des Präparates wurden aliquote Mengen mit der Pipette entnommen und die beim Eintausch entstandene Essigsäure mit $n/100$ -NaOH gegen Phenolphth. titriert. In einigen Fällen wurden zur Kontrolle der Titrationswerte Ca-Bestimmungen in der Lösung vor und nach dem Schütteln vorgenommen und dadurch der Eintausch an Calcium festgestellt.

Tafel 3. Baseneintausch mit Calcium- und Na-Acetatlösung (100 ccm Lösg.).

Graphitoxyd Pröp.	Einwaage in g	Anfangskonz. der Lösg. in Norm. Ca	H'-Austausch in mval/100 g	Ca-Eintausch in mval/100 g
		Ca-Acetat		
7	1.080	0.014	17.0	17.8
7	0.500	0.096	34.1	28.8
7	0.500	0.25	63.6	64.5
7	2.000	1.0	62.1	—
7	0.500	2.0	82.4	—
		Na-Acetat		
7	0.500	2.0	79.8	—
		Ca-Acetat		
10	1.430	0.014	40.8	35.5
10	0.500	0.13	99.2	95.3
10	0.500	1.0	168.0	—
10	0.500	2.0	174.4	—
		Na-Acetat		
10	0.500	2.0	188.0	—



Abbild. 2. Graphische Darstellung der Eintauschversuche mit Ca- und Na-Acetat
 ○ = Ca-Acetat, × = Na-Acetat.

Die Werte für die aus der Lösung verschwundenen Ca-Ionen stimmen befriedigend mit den Werten für die in die Lösung gegangenen H-Ionen überein. An einen echten Baseneintausch des Graphitoxys ist also nicht zu zweifeln.

Der Eintausch mit Na-Acetat gibt in der Fehlergrenze den gleichen Wert wie der Eintausch mit Ca-Acetat.

Der Eintausch mit Ca-Acetat an den Graphitoxiden 7 und 10 steigt bei hohen Konzentrationen der Lösungen nur noch langsam an. Wenn auch ein Endwert sich nicht sicher erkennen läßt, darf man doch die Werte für verschiedene Graphitoxydpräparate bei hohen Konzentrationen, wie 2-n. Lösungen, miteinander vergleichen.

Dieser Wert beträgt bei Graphitoxyd 7 82.4 mval/100 g, bei Graphitoxyd 10 dagegen 174.4 mval/100 g. Bei sieben anderen Präparaten erhielten wir in 2-n. Ca-Acetatlösung Werte, die zwischen 27 und 184 mval pro 100 g lagen. Die Werte sind also bei den einzelnen Präparaten sehr verschieden. Dabei ließen sie keinen Unterschied zwischen grob und feinkristallinem Graphitoxyd erkennen. Im allgemeinen lag der Ca-Acetat-Eintauschwert bei Graphitoxiden mit hohem O-Gehalt höher, ohne daß aber eine deutliche Gesetzmäßigkeit hervortrat. Die Röntgenbilder der Eintauschprodukte ließen keinen Unterschied gegenüber den Ausgangsprodukten erkennen.

Eintauschversuche mit Ba-Hydroxyd.

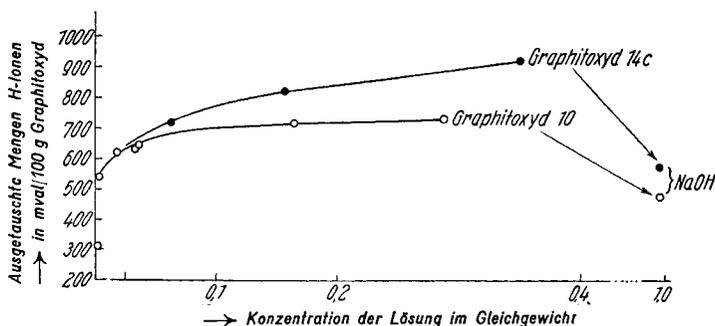
Die Eintauschversuche wurden genau so vorgenommen, wie bei den Versuchen mit Ca-Acetat bereits angegeben. Das Einfüllen der Barytlaug in die Schüttelcylinder und die Gehaltsbestimmung der Lauge vor und nach dem Schütteln durch Titration mit $n/10$ -Salzsäure gegen Methylorange wurde unter Stickstoffatmosphäre vorgenommen, um den Titer der Barytlaug nicht durch Kohlendioxyd aus der Luft herabzusetzen.

Zur Kontrolle der Austauschwerte wurden in einigen Fällen Ba-Bestimmungen vor und nach dem Schütteln vorgenommen.

Tafel 4. Baseneintausch mit Bariumhydroxydlösung (100 ccm Lösg.).

Graphitoxyd Pröp.	Einwaage in g	Anfangskonz. der Lösg. in Norm. Ba	H'-Austausch in mval/100 g	Ba-Eintausch in mval/100 g
10	0.500	0.016	312	316
10	2.000	0.033	620	—
10	0.500	0.0329	546	551
10	0.500	0.069	648	—
10	0.500	0.060	634	—
10	0.500	0.200	720	716
10	0.500	0.333	744	773
14 c	0.500	0.099	714	—
14 c	0.500	0.198	817	—
14 c	0.500	0.395	920	—

Bei Graphitoxyd 10 gab ein Eintausch mit 0.96-n. Natriumhydroxyd 476 mval H'/100g Graphitoxyd; bei Graphitoxyd 14c 574 mval H'/100 g Graphitoxyd.



Abbild. 3. Graphische Darstellung der Eintauschversuche mit Ba-Hydroxyd.

Eintauschversuche mit Na-Hydroxyd und Li-Hydroxyd

Es kamen in jedem Fall 0.500 g bei 100^o getrocknetes Graphitoxyd zur Verwendung. Dieses wurde mit 100 ccm der betr. Lauge 24 Stdn. geschüttelt. Die Konzentration der Lauge wurde vor und nach dem Schütteln durch Titration mit Salzsäure gegen Methylorange bestimmt. Und zwar bei Konzentrationen über 1-n. mit n-Salzsäure, bei Konzentrationen unter 1-n. mit $n_{/10}$ -Salzsäure.

Infolge der hohen Konzentration der zum Eintausch verwendeten Laugen ist bei den Eintauschwerten mit über 1-n. Lösung mit einer Fehlergrenze von ungefähr ± 50 mval zu rechnen.

Tafel 5. Baseneintausch mit Na-Hydroxydlösung (100 ccm). (Graphitoxyd 12.)

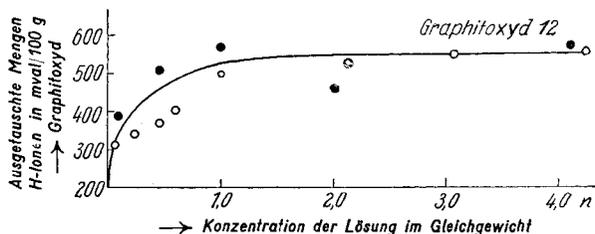
Einwaage in g	Anfangskonz. der Lösg. in Norm.	H'-Austausch i. mval/100 g Graphitoxyd
0.500	0.14	390
0.500	0.49	510
0.500	1.01	566
0.500	2.05	470
0.500	3.06	510
0.500	4.10	574

Tafel 6. Baseneintausch mit Li-Hydroxydlösung (100 ccm). (Graphitoxyd 12.)

Einwaage in g	Anfangskonz. der Lösg. in Norm.	H'-Austausch i. mval/100 g Graphitoxyd
0.500	0.10	303
0.500	0.25	335
0.500	0.50	366
0.500	0.64	400
0.500	1.07	478
0.500	2.13	526
0.500	3.10	550
0.500	4.24	566

Bei Graphitoxyd 13 gab ein Eintausch mit 1.5 bzw. 4-n. NaOH 576 bzw. 616 mval H'/100 g Graphitoxyd.

An Graphitoxyd 12 wurde noch ein Eintausch mit 1-n. Cäsiumhydroxyd ausgeführt. Der Eintausch ergab 280 mval H' auf 100 g Graphitoxyd.



Abbild. 4. Graphische Darstellung der Eintauschversuche mit Na-Hydroxyd und Li-Hydroxyd. ● = Na-Hydroxyd, ○ = Li-Hydroxyd.

Diskussion der Eintauschversuche mit Ba-Na- und Li-Hydroxyd.

Die Kurven des Baseneintausches mit Na- und Li-Hydroxyd gaben von 1-n. Lösung ab einen innerhalb der Fehlergrenze befriedigend gleichbleibenden Endwert. Dieser Wert lag für das Graphitoxyd 12 bei etwa 550 mval pro 100 g bei 100° getrocknetem Präparat. Er lag also wesentlich höher als die Werte der Eintauschversuche mit Ca-Acetat. Für Graphitoxyd 10, 13 und 14c dürfen aus den Werten bei 1-n. Lösung Endwerte von 500 bzw. 600 mval gefolgert werden. Die Eintauschwerte für grobkrystallines Graphitoxyd (10 und 13) und feinkrystallines Graphitoxyd (12 und 14c) sind praktisch gleich.

Beim Auswaschen der mit Na- und Li-Hydroxyd gesätt. Präparate fiel die Alkalität des Waschwassers zunächst mit der Entfernung der anhaftenden Lauge rasch ab, blieb aber dann erhalten, woraus wir schließen, daß die Präparate durch Hydrolyse Alkalihydroxyd bildeten. Dafür sprechen auch die niedrigen Werte des Alkalieintausches bei niedrigen Konzentrationen der Laugen. Aus diesem Grunde wurde von einer analytischen Bestimmung des Alkaligehaltes der Eintauschprodukte abgesehen.

Die Röntgenbilder dieser Alkalieintauschprodukte ließen die Graphitoxyd-Interferenzen nur noch sehr undeutlich erkennen. So ergab sich leider keine Möglichkeit durch Auswertung der Intensitäten einen tieferen Einblick in die Struktur dieser Verbindungen und damit in die Struktur des Graphitoxyd zu gewinnen. Das starke Streuvermögen der Alkali-Ionen hatte insbesondere bei den Na-Eintauschprodukten zu einer Vermehrung der Streuschwärzung geführt. Bei dem Cs-Eintauschprodukt waren schließlich gar keine Interferenzen zu erkennen. Erst nach dem Auswaschen mit Salzsäure wurde das Röntgenbild des Graphitoxyd wieder unverändert sichtbar.

Der Eintausch mit Ba-Hydroxyd lag trotz der niedrigen Konzentration der Barytlauge beträchtlich höher als der Eintausch mit Na-Hydroxyd, wie es z. B. Abbild. 3 zeigt. Ausgewaschene Präparate zeigten im Röntgenbild sehr deutlich die Interferenzen von Bariumcarbonat, neben denen die Graphitoxyd-Interferenzen nicht mehr zu erkennen waren, obwohl beim Eintausch und beim Auswaschen die Kohlensäure der Luft durch gereinigten Stickstoff sorgfältig ausgeschlossen worden war und Blindversuche bei gleicher Behandlung von Barytlauge ohne Graphitoxyd keine Bildung von Bariumcarbonat ergaben. Es erscheint möglich, daß durch die Barytlauge eine Zersetzung des Graphitoxyd unter Bildung von Bariumcarbonat erfolgt. Jedenfalls sind alle Eintauschwerte mit Ba-Hydroxyd durch die Bildung von Bariumcarbonat stark verfälscht. Wir halten es daher für zu unsicher, sie quantitativ zu verwerten.

H. Thiele¹⁾ hat beim Eintausch mit Li-, Na- und K-Hydroxyd bei Konzentrationen über 1-n. Werte erhalten, die sich meist gut einer Eintauschkurve mit einem Endwert in der Nähe von 800 mval H⁺ auf 100 g Graphitoxyd einfügen. Einige seiner Werte, bei 2–4-n. Lösung, liegen höher: bis zu 2000 mval H⁺ auf 100 g Graphitoxyd. Diese hohen Werte lassen sich einer normalen Eintauschkurve, die dem Endwert stetig zustrebt, nicht einfügen. Wir vermuten, daß es sich hier um zufällige Streuungen handelt. — Unsere Werte (an den Präparaten 10, 12, 13 und 14c) mit 500–600 mval auf 100 g Graphitoxyd liegen etwas tiefer als Thieles Werte von 800 mval. Das ist aber kein wesentlicher Unterschied.

Der Betrag von rund 550 mval H⁺/100 g Graphitoxyd gibt ein Verhältnis von rund 1 H auf 8 C-Atome. Es erscheint kaum möglich, diesen hohen Wert noch allein durch die Existenz von Carboxylgruppen oder Hydroxylgruppen an den Rändern der Schichtebenen und an den Rändern von Löchern in den Schichtebenen zu erklären. Er spricht sehr für die Existenz von Hydroxylgruppen an den C-Atomen im Innern der unverletzten Schichtebenen, deren Wasserstoffionen durch starke Laugen neutralisiert werden können. Wir untersuchten nun, ob die Existenz von solchen Hydroxylgruppen und von Carboxylgruppen noch auf einem anderen Weg, durch die Bildung von Methoxylgruppen durch Verätherung bzw. Veresterung nachgewiesen werden könnte.

Bestimmung der COOH- und OH-Gruppen am Graphitoxyd durch Methylierung.

Vorversuche am Graphitoxyd 10.

Die Methylester von organischen Verbindungen mit Carboxylgruppen lassen sich durch Einwirkung von Methylalkohol und Chlorwasserstoff erhalten. Dimethylsulfat und insbesondere Diazomethan bilden außerdem auch mit phenolähnlichen Hydroxylgruppen die Methyläther.

10 g des Graphitoxys 10 wurden 4 Tage bei 130° getrocknet, um das zwischen den Schichtebenen befindliche Wasser so weit als möglich zu entfernen. (Bei 130° getrocknete Präparate geben bei der Verbrennung ungefähr 5—7% H₂O, bei 100° getrocknete ungefähr 11%. Im übrigen erfolgt keine beträchtliche Änderung der Zusammensetzung des Graphitoxys.)

1) Methylierung mit CH₃OH und HCl: 3 g des bei 130° getrockneten Graphitoxys 10 wurden in 200 ccm Methanol suspendiert. Die Suspension wurde auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht und zu gleicher Zeit HCl bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Absitzen des Präparates wurde das mit HCl gesätt. Methanol dekantiert. Eine kleine Menge des Präparates wurde entnommen und diese mit Methanol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther gewaschen und dann 4 Tage bei 100° getrocknet. An diesem Produkt wurde eine Methoxylbestimmung nach F. Vieböck⁷⁾ vorgenommen: 58.2 mg Sbst. gaben 0.6204 mg CH₃O also 34.3 mval CH₃O auf 100 g Substanz.

Der im Kolben zurückgebliebene Rest des Veresterungsproduktes wurde noch 3-mal mit CH₃OH und HCl-Gas behandelt. Dieses vierfach methylierte Produkt wurde wie oben beschrieben, filtriert, gewaschen und getrocknet und der Methoxylgehalt bestimmt: 62.8, 70.3, 68.7 mg Sbst. gaben 0.6721, 0.7755, 0.7238 mg CH₃O also 34.5, 35.6, 34.0 mval CH₃O auf 100 g Substanz.

Die Veresterung war also bereits nach einmaliger Einwirkung von CH₃OH und HCl vollständig.

Zur Sicherheit, daß nicht etwa noch anhaftender Methylalkohol die Methoxylwerte fälschte, wurde das 4-fach methylierte Produkt noch 2-mal mit 200 ccm Wasser je 2 Stdn. gekocht. (Das Wasser dringt auch bei dem methylierten Graphitoxyd zwischen die Schichtebenen.) Nach Filtrieren und Trocknen bei 100° gaben 73.4 mg der Einwaage 0.8272 mg CH₃O, also 36.4 mval CH₃O pro 100 g Substanz. Der Methylalkohol war also bereits vorher vollständig genug entfernt.

2) Methylierung mit Diazomethan: 2 g des bei 130° getrockneten Graphitoxys 10 wurden mit 200 ccm über KOH getrocknetem ätherischen Diazomethan versetzt. Diese Lösung zersetzte sich sofort unter starker Stickstoffentwicklung. Wenn keine Gasentwicklung mehr beobachtet wurde und der Äther farblos geworden war,

⁷⁾ B. 63, 2818 [1930].

wurde dieser abgossen, und das Präparat erneut mit ätherischem Diazomethan versetzt. Dies wurde so oft wiederholt, bis die Diazomethanlösung nur noch infolge Selbstzersetzung langsam Stickstoff abgab, was nach ungefähr einwöchiger Einwirkung eintrat. Die Methylierung ging also sehr langsam vonstatten. Das Produkt wurde filtriert, mit Äther und anschließend mit Petroläther gewaschen, dann bei 100° getrocknet und der Methoxylgehalt bestimmt: Einwaage 58.8 mg, diese gab 6.1520 mg CH₃O also 337 mval CH₃O pro 100 g Substanz.

Darauf wurde das Produkt erneut mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt und in einem mit Steigrohr versehenen Kolben auf der Maschine 12 Stdn. geschüttelt. Das Diazomethan war nachher größtenteils unzersetzt. Das Produkt wurde wieder filtriert, ausgewaschen und getrocknet und erneut 12 Stdn. mit Diazomethanlösung geschüttelt. Nach dieser Behandlung gab eine Einwaage von 61.5 mg 6.4620 mg CH₃O, also 339 mval CH₃O pro 100 g Substanz.

Der Methoxylwert war also bei der wiederholten Behandlung nicht mehr gestiegen. Bei allen folgenden Versuchen wurde darum die ätherische Diazomethanlösung so lange einwirken gelassen, bis sie nur noch langsam infolge Selbstzersetzung Stickstoff abgab. Dazu wurde meistens 8 Tage methyliert.

Bei der Methoxylbestimmung nach Vieböck werden die Methoxygruppen durch Kochen mit Jodwasserstoff in Methyljodid übergeführt, das dann abdestilliert und bestimmt wird. Da die Methylierung des Graphitoxys mit Diazomethan so ungewöhnlich lange Zeit benötigte, lag der Verdacht nahe, daß auch die Methyljodidbildung aus den Methoxygruppen länger als gewöhnlich dauern könnte. Bei den Bestimmungen war die Einwaage mit etwa 5 ccm Jodwasserstoff (*d* 1.7) 1 Stde. gekocht worden. Eine wiederholte Behandlung der Einwaage durch 3-stdg. Kochen mit weiteren 5 ccm Jodwasserstoff gab keine weitere Methyljodidentwicklung. Das 1-stdg. Kochen genügte also.

Anschließend wurden 3 g bei 100° getrocknetes Graphitoxyd 10 zuerst mit acetonischer und anschließend mit ätherischer Diazomethanlösung veräthert. Zuerst wurde eine acetonische Diazomethanlösung gewählt, um eine gute Durchmischung der Lösung mit dem zwischen den Schichtebenen gebundenen Wasser zu garantieren. Die Methylierung ging im übrigen, wie beim vorangehenden Versuch beschrieben, vonstatten. Nach genügender Einwirkung der Lösung wurde das Präparat filtriert, mit Äther und Petroläther gewaschen, bei 100° getrocknet und der Methoxylwert bestimmt: 59.0, 59.2, 64.3 mg Sbst. gaben 8.6330, 8.2203, 8.8407 mg CH₃O also 473, 448, 444 mval CH₃O pro 100 g Substanz.

Um zu prüfen, ob die methylierten Präparate trotz des Auswaschens mit Petroläther noch Äthyläther enthielten, der den Methoxylwert verfälschen würde, wurde 1 g des letzten Präparates 2-mal je 5 Stdn. mit 200 ccm Wasser unter Rückfluß ausgekocht; nach Filtrieren und Trocknen bei 100° gaben 57.3 mg Einwaage 8.2203 mg CH₃O also 453 mval CH₃O auf 100 g Substanz. Das Präparat enthielt also keinen Äthyläther mehr.

Graphitoxyd bindet bei der Behandlung mit Diazomethan sehr viel mehr CH₃O-Gruppen als bei der Behandlung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff. Die Werte der CH₃O-Gruppen mit Diazomethan mit etwa 450 mval pro 100 g liegen in der Größenordnung der Eintauschwerte mit Alkalilauge hoher Konzentration (bei dem Präparat 10 476 mval pro 100 g bei 1-n. NaOH). Die CH₃O-Werte mit Diazomethan und die Eintauschwerte mit NaOH enthalten natürlich auch die bei der Methylierung mit Methylalkohol reagierenden Hydroxylgruppen bzw. die mit Ca-Acetat ausgetauschten H⁺-Ionen.

Bei der Methylierung mit Diazomethan kann das Methylierungsmittel zwischen die Schichtebenen dringen, auch wenn unter möglichstem Ausschluß von Wasser in ätherischer Lösung gearbeitet wird; denn die innerkristalline Quellung des Graphitoxys erfolgt auch in Äther. Z. B. betrug der Schichtebenenabstand des Präparates 14c bei 100° getrocknet 6.3 Å und

nach Suspendieren in Äther 8.5 Å. Nach erneutem Trocknen bei 100° sank der Schichtebenenabstand wieder auf 6.3 Å. Die Quellung ist also auch in Äther reversibel. Die lange Dauer der Methylierung ist aber wohl durch die langsame Diffusion des Methylierungsmittels ins Innere der schmalen Schichtebenenzwischenräume bedingt.

Methylierung von Graphitoxyd mit verschiedenem Wassergehalt und verschiedenem C:O-Verhältnis.

Das Präparat 10 hatte nach dem Trocknen bei 100° bei der Methylierung mit Diazomethan etwa 450 mval CH₃O auf 100 g ergeben, nach dem Trocknen bei 130° 340 mval. Graphitoxyd zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe des Sauerstoffs als CO₂ und CO. Diese Zersetzung ist aber bei 130° noch sehr gering. Dagegen ist die Wasserabgabe bereits beträchtlich. Um den Einfluß des Trocknens zu studieren wurden Graphitoxyd-Suspensionen methyliert, die nach dem Auswaschen unter Wasser aufbewahrt worden waren.

Beim Erhitzen auf 180° ist die Zersetzung des Graphitoxyps schon beträchtlich. Das C:O-Verhältnis steigt auf etwa 5.5. Bei diesem Abbau wird kein Sauerstoff abgegeben, sondern nur H₂O, CO und CO₂. Dabei geht allmählich das Quellvermögen verloren⁸⁾.

Zu weiterem Vergleich wurden auch solche bei 180° abgebauten Graphitoxyp oxyde methyliert.

Abbau der Graphitoxydpräparate bei 130° und 180°.

Von den Präparaten 12, 13 und 14c wurden je 6 g im elektrischen Ofen auf 130° erhitzt. Durch das Rohr, das die Präparate enthielt, wurde ein langsamer Stickstoffstrom geleitet, der durch konz. Schwefelsäure und Natronkalk gereinigt worden war. Nach 8-tägigem Erhitzen wurde von den Präparaten etwa die Hälfte entnommen. Die restlichen Mengen wurden 8 Tage in derselben Weise auf 180° erhitzt.

Die Zusammensetzung der Präparate gibt Tafel 7.

Tafel 7. Analysen von Graphitoxyd nach dem Erhitzen auf 130 und 180°.

Erhitzungs- temperatur	Prä- parate	% C	% H ₂ O	% Asche	% O	C:O
130°	12	58.3	7.3	0.7	33.7	2.3
		58.1	7.35	1.0	33.55	2.32
	13	60.2	4.1	0.9	34.8	2.3
		58.3	5.0	1.3	35.4	2.2
180°	12	78.5	1.3	1.0	19.2	5.45
		78.5	1.45	1.0	19.05	5.49
	13	77.0	1.8	1.5	19.7	5.21
		77.2	2.1	1.4	19.3	5.34

Methylierung der Graphitoxyd-Suspensionen.

Mit Methylalkohol: Ungefähr 2 g der wäßrigen Suspension des Präparats 14c wurden filtriert. Der feuchte Graphitoxypschlamm wurde dann mit Methylalkohol geschüttelt, wieder filtriert und abermals in 200 ccm Methylalkohol suspendiert. In diese

⁸⁾ Näheres über den Abbau vergl. bei Hofmann, Frenzel u. Csálán³⁾.

Suspension wurde unter Erwärmen und Rückflußkühlung HCl bis zur Sättigung eingeleitet. Dieser Prozeß wurde 3-mal wiederholt. Dann wurde das Veresterungsprodukt filtriert, mit Methylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther gewaschen und bei 100° getrocknet.

Methoxylbestimmungen: 71.8, 87.5 mg Sbst. gaben 1.0340, 1.2925 mg CH₃O also 46.5, 47.5 mval CH₃O auf 100 g Substanz.

Mit Diazomethan: Ungefähr 2 g der wäßr. Suspensionen der Präparate 12, 13 und 14c wurden filtriert. Der feuchte Graphitoxyschlamm wurde dann mit einem Überschuß an Aceton versetzt, um das Wasser so weit als möglich zu entfernen. Nach kräftigem Aufschütteln wurde filtriert und mit Aceton nachgewaschen. Diese so behandelten Präparate wurden mehrmals mit Diazomethan in Aceton versetzt. Sie reagierten unter starker Stickstoffentwicklung. Nach 2 Tagen war die Reaktion beendet. Die Präparate wurden filtriert, mit Äther und Petroläther gewaschen und bei 100° getrocknet.

Methoxylbestimmungen: Als Beispiel Präparat 14c. 55.3, 43.7, 52.1 mg Sbst. gaben 7.910, 7.599, 6.307 mg CH₃O also 462, 470, 466 mval CH₃O auf 100 g Substanz.

Methylierung der auf 100°, 130° und 180° erhitzten Graphitoxide.

Mit Methylalkohol und HCl erfolgten die Methylierungen in derselben Weise wie früher bei dem Präparat 10 beschrieben.

Methoxylbestimmungen. Bei 100° getrocknetes Präparat 12: 78.9, 55.0 mg Sbst. gaben 0.6204, 0.4136 mg CH₃O also 25.4, 24.5 mval CH₃O auf 100 g Substanz. Auf 130° erhitztes Präparat 13: 76.3, 75.0 mg Sbst. gaben 1.0340, 1.0340 mg CH₃O also 43.6, 44.5 mval CH₃O auf 100 g Substanz. Auf 180° erhitzte Präparate 12 und 13: 59.8, 56.3 mg Sbst. (12) gaben 0.4653, 0.4395 mg CH₃O also 25.0, 25.2 mval CH₃O auf 100 g Substanz. 55.6, 43.7 mg Sbst. (13) gaben 0.6204, 0.4912 mg CH₃O also 36.0, 36.4 mval CH₃O auf 100 g Substanz.

Mit Diazomethan: Je 1 g der bei 100° getrockneten Präparate 12, 13 und 14c wurde mit acetonischer und anschließend mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Sie reagierten unter starker Stickstoffentwicklung. Doch war die Reaktion erst nach ungefähr einer Woche beendet. Es wurde filtriert, gewaschen und getrocknet wie oben beschrieben.

Methoxylbestimmungen: Als Beispiel Präp. 12. 47.3, 64.8 mg Sbst. gaben 6.1006, 8.0650 mg CH₃O also 416, 402 mval CH₃O auf 100 g Substanz.

Je 1 g der 8 Tage auf 130° erhitzten Präparate 12 und 13 wurden mit über festem KOH getrocknetem ätherischen Diazomethan versetzt. Diese Lösung zersetzte sich sofort. Nach einer Woche war die Reaktion beendet.

Methoxylbestimmungen: Als Beispiel Präp. 12. 87.3, 58.8 mg Sbst. gaben 9.9264, 6.6690 mg CH₃O also 367, 366 mval CH₃O auf 100 g Substanz.

Kleine Mengen der bei 180° abgebauten Präparate 12, 13 und 14c wurden ebenfalls mit ätherischem Diazomethan versetzt. Es war nur eine schwache Stickstoffentwicklung zu beobachten. Bereits nach einem Tag war nur noch die Selbstzersetzung der Lösung zu erkennen.

Methoxylbestimmungen: Als Beispiel Präp. 12. 75.3, 62.3 mg Sbst. gaben 0.9300, 0.7755 mg CH₃O also 39.8, 40.0 mval CH₃O auf 100 g Substanz.

Tafel 8 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse. Die 2. Spalte bringt das C:O-Atomverhältnis. Dabei ist der O-Gehalt aus der Verbrennung ermittelt als Rest von 100 % nach Abzug des Gehaltes an C, an Asche und des bei der Verbrennung gefundenen Wassers. Bei dem O-Gehalt sind also auch die OH-Gruppen eingerechnet, und zwar 2 OH-Gruppen als 1 O-Atom.

Die 3. Spalte bringt den Gehalt an mval H auf 100 g Graphitoxyd, ber. aus den bei der Verbrennung gefundenen Mengen H₂O, also ohne Rücksicht darauf, ob der Wasserstoff beigemengten H₂O-Molekülen entstammt oder chemisch an dem Graphitoxyd gebunden war.

Die 4. Spalte bringt die Methoxylwerte, die mit Diazomethan erhalten wurden. Sie sind hier zum besseren Vergleich auf das Gewicht der methoxylfreien Substanz bezogen, d. h. auf die Einwaage zur Methoxylbestimmung minus dem Gehalt an Methoxyl als CH_2 gerechnet.

Die 5. Spalte bringt die Endwerte des Eintausches mit NaOH zum Vergleich mit den Methoxylwerten der 4. Spalte.

Die 6. Spalte bringt die Methoxylwerte der Methylierung mit Methylalkohol. Rechnet man diese Werte als Esterwert der COOH-Gruppen und zieht sie von den Werten der 4. Spalte ab, so erhält man die in der 4. Spalte eingeklammerten Werte für die Methyläther der OH-Gruppen.

Tafel 8. Methoxylwerte und NaOH-Eintausch von Graphitoxyd mit verschiedenem Wassergehalt und verschiedenem C:O-Verhältnis.

Präparat	C:O	mval H auf 100 g Graphitoxyd	mval CH_3O auf 100 g Graphitoxyd mit CH_2N_2	mval NaOH auf 100 g Graphitoxyd	mval CH_3O auf 100 g Graphitoxyd mit CH_3OH
1	2	3	4	5	6
12 (f) Susp. in H_2O	—	>1250	516	—	—
12 (f) getr. bei 100°	2.13	1250	432 (407)	550	25
12 (f) getr. bei 130°	2.3	800	386 (361)	—	—
12 (f) abgeb. bei 180° . . .	5.5	150	40 (15)	250	25
13 (gr) Susp. in H_2O . . .	—	>1300	491	—	—
13 (gr) getr. bei 100°	2.2	1300	372 (332)	600	—
13 (gr) getr. bei 130°	2.25	500	345 (301)	—	44
13 (gr) abgeb. bei 180° . .	5.3	220	61 (25)	300	36
14 c (f) Susp. in H_2O . . .	—	>1200	498 (451)	—	47
14 c (f) getr. bei 100° . . .	2.25	1200	467	550	—
14 c (f) getr. bei 130° . . .	—	—	—	—	—
14 c (f) abgeb. bei 180° . .	—	—	43 (8)	—	35

Zur weiteren Aufklärung der Methylierung wurden Röntgenaufnahmen von allen Präparaten angefertigt. Das Röntgenbild des Graphitoxids ist im wesentlichen durch drei intensive Interferenzen gekennzeichnet. Von diesen gibt der Netzebenenabstand $d(001)$ den Schichtebenenabstand an. $d(200) = d(110)$ und $d(020) = d(310)$ ⁹⁾ geben je den halben Betrag der beiden orthohexagonalen Achsen a und b des Sechsecknetzes der einzelnen Schichtebenen. Die Projektion des Abstandes zweier benachbarter C-Atome auf die Schichtebene beträgt $\frac{2}{3}$ des Netzebenenabstandes von (200). Am Präparat 12 als Beispiel sind in Tafel 9 die Netzebenenabstände dieser drei Interferenzen nach der verschiedenen Behandlung angegeben. Die Röntgenbilder der anderen Präparate gaben bei gleicher Behandlung übereinstimmende Werte.

Die Interferenzen (200) und (020) zeigen, daß die Abstände der C-Atome in der Richtung der a- und b-Achsen beim Trocknen bei 100° und 130° , bei

⁹⁾ Es besteht eine große Wahrscheinlichkeit dafür, daß im Graphitoxyd die einzelnen Schichtebenen nicht mehr in Richtung der a- und b-Achse zueinander orientiert sind und somit als einzelne Kreuzgitter interferieren (vergl. Hofmann u. König²⁾). In diesem Falle würden die Interferenzen richtiger mit (20) = (11) und (02) = (31) indiziert.

Tafel 9. Röntgeninterferenzen von Graphitoxyd und methyliertem Graphitoxyd.

Präparat 12	Schicht- ebenen- abstand d(001)	a/2	b/2
		d(200)	d(020)
i. Å			
Bei 100° getrocknet	6.3	2.15	1.25
Bei 130° getrocknet	6.2	2.15	1.25
Unter dest. Wasser	11	2.15	1.25
Unter Äthyläther	8.3	2.14	1.24
Mit CH ₃ OH methyliert, bei 100° getrocknet	6.3	2.1	1.23
Mit CH ₃ OH methyliert, unter dest. Wasser	11	2.1	1.23
Mit CH ₂ N ₂ methyliert, bei 100° getrocknet	8.6	2.1	1.22
Mit CH ₂ N ₂ methyliert, unter dest. Wasser	13.5	2.1	1.23
Bei 180° abgebaut	4.4	2.1	1.22
Bei 180° abgebaut unter dest. Wasser	4.6	2.1	1.22
Bei 180° abgebaut unter Äthyläther	4.6	2.1	1.22
Bei 180° abgebaut mit CH ₃ OH methyliert, dann bei 100° getrocknet	4.5	2.1	1.22
Bei 180° abgebaut mit CH ₂ N ₂ methyliert, dann bei 100° getrocknet	4.4	2.1	1.22
Bei 180° abgebaut unter 1-n. NaOH	>13	2.1	1.22

Quellung unter Wasser, bei Abbau bei 180° und bei der Methylierung mit Methylalkohol wie mit Diazomethan praktisch unverändert bleiben, daß also das Sechsecknetz der C-Atome in dieser Richtung keine beträchtliche Veränderung erleidet. Die Intensitäten der (hk0)-Interferenzen sind leider auch bei den hochmethylierten Produkten denen des unbehandelten Graphitoxys so ähnlich, daß sich keine Möglichkeit zur genaueren Strukturermittlung ergab.

Bei Graphitoxyd, das bei 100° und 130° getrocknet war, wird bei Eintragen in Wasser durch die innerkristalline Quellung der Abstand von 6.3 auf etwa 11 Å vergrößert. Nach dem Abbau auf 180° ist diese Quellung fast unmerklich geworden. Dabei ist mit der Verringerung des Sauerstoffgehalts von C:O = etwa 2.3, auf C:O = etwa 5.3 der Schichtebenenabstand auf etwa 4.5 Å gesunken.

Die Methylierung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (Tafel 8, Sp. 6) gibt bei allen Präparaten verhältnismäßig niedrige Werte von rund 30 mval CH₃O pro 100 g Graphitoxyd. Der Wert bleibt praktisch der gleiche, ob die Methylierung an einer Suspension oder nach Trocknen bei 100° und 130° ausgeführt wurde. Der Abstand der Schichtebenen der methylierten Produkte ist bei gleicher Trocknung ebenso groß wie bei dem unbehandelten Graphitoxyd. Er wird durch Aufnahme von Wasser in gleicher Weise vergrößert. Auch die bei 180° abgebauten Produkte, deren Schichtebenenzwischenraum für das Methylierungsmittel nicht mehr zugänglich sein dürfte, geben bei dieser Methylierung unveränderte Methoxylgehalte. Dies alles darf man wohl als Beweis dafür ansehen, daß die Methylierung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff im wesentlichen nur an der Außenseite der

Graphitoxydkrystalle erfolgt. Die Methylierung mit Methylalkohol bewirkt bevorzugt eine Veresterung von Carboxylgruppen. Solche Carboxylgruppen können an den Rändern der Schichtebenen durch die kräftige Oxydation bei der Darstellung gebildet worden sein. Man darf also wohl das Ergebnis dieser Methylierung so deuten, daß an den Rändern der Schichtebenen Carboxylgruppen, oder zumindest ausgesprochen sauer reagierende Hydroxylgruppen sitzen. Für deren Menge geben die Methoxylwerte mit etwa 30 mval pro 100 g Graphitoxyd ein grobes Maß. Die Methylierung kann einen zu hohen Wert geben, weil es nicht ganz ausgeschlossen ist, daß sie in geringem Maß auch auf Hydroxylgruppen des Inneren der Schichtebenenfläche übergreift. Sie kann aber auch einen zu niedrigen Wert geben, weil die Veresterung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff oft unvollständig verläuft, z. B. infolge sterischer Hinderung bei benachbarten Carboxylgruppen.

Es ist auffallend, daß nach den Methoxylwerten die Menge dieser Carboxylgruppen bei grobkristallinem Graphitoxyd (13) praktisch ebenso groß ist wie bei Präparaten mit etwa 7-mal kleinerem Schichtebendurchmesser (12.14 c). Die Erklärung kann darin liegen, daß bei der Darstellung durch die stets etwas weitergehende Oxydation der Rand der Schichtebenen fjordartig eingerissen wird, oder daß Lücken in die Basisdeckflächen der Krystalle gefressen werden, deren Ränder dem Außenrand gleichwertig wären.

Die Methylierung mit Diazomethan gibt bei Graphitoxyd-Suspensionen und bei 100° getrockneten Präparaten Werte von etwa 500 mval pro 100 g, die nur etwas geringer sind als der Eintausch mit konz. Natronlauge (Tafel 8, Sp. 4 u. 5). Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Methoxylbestimmungen auf eine unsichere Einwaage bezogen sind. Denn eine Verbrennung der methylierten Produkte zeigte, daß diese außer dem methylierten Graphitoxyd noch eine kleine Menge von Kohlenstoffverbindungen enthalten, wahrscheinlich von Petroläther, der beim Trocknen vielleicht überhaupt nicht vollständig aus dem Graphitoxyd entfernt werden kann¹⁰⁾. Auf reines Graphitoxyd bezogen, dürften die Methoxylwerte also etwas höher liegen. Der Schichtebenenabstand dieser methylierten Produkte ist bei gleichem Trocknen mit etwa 8.5 Å beträchtlich höher als bei Graphitoxyd (6.3 Å). Diese Aufweitung ist verträglich mit dem Platzbedarf der Methoxylgruppen. Bei den bei 180° abgebauten Präparaten gab Diazomethan nur noch Methoxylwerte von etwa 50 mval CH₃O pro 100 g, also nur noch wenig mehr als die Methylierung mit Methylalkohol. Da der Schichtebenenabstand des abgebauten Graphitoxyds durch Äther nicht mehr nennenswert vergrößert wird, kann die Methylierung auch im wesentlichen nicht mehr im Innern der Schichtebenen erfolgen. Dies alles darf man wohl als Beweis ansehen, daß mit Diazomethan bei nicht abgebautem Graphitoxyd zum größten Teil Hydroxylgruppen methyliert werden, die an die Kohlenstoffatome im Innern der Schichtebenen gebunden sind, und daß diese Hydroxylgruppen auch beim Eintausch mit konz. Alkalilauge reagieren.

Vergleicht man die Methoxylwerte der Graphitoxyd Suspensionen und der bei 100° und 130° getrockneten Präparate in Tafel 8, Sp. 4, so läßt die Abnahme der Methoxylwerte von rund 500 mval auf rund 350 mval vermuten,

¹⁰⁾ Hofmann, Frenzel u. Csálán⁸⁾ konnten auch zeigen, daß Graphitoxyd, das mit Eisessig und dann mit Äther gewaschen worden war, diese Verbindungen beim Trocknen im Hochvak. bei 70° nicht vollständig abgab.

daß beim Trocknen die Zahl der Hydroxylgruppen abgenommen hat. Es könnte sein, daß aus Glykolgruppen Äthylendioxydgruppen gebildet worden sind. Durch Schütteln der getrockneten Präparate mit Wasser ließ sich die Veränderung nicht rückgängig machen. Die dabei zurückgebildete Suspension gab nach der Methylierung keine Erhöhung der Methoxylwerte.

Bei Präparat 13, bei 130° getrocknet und dann 24 Stdn. mit H₂O geschüttelt, gab die Methylierung mit Diazomethan 340 mval CH₃O auf 100 g Substanz.

Der Eintausch mit konz. Natronlauge lag auch bei dem abgebauten Graphitoxyd mit etwa 300 mval noch verhältnismäßig hoch. Die Erklärung dafür liegt darin, daß Natronlauge auch bei diesen Präparaten noch eine starke Quellung bewirkt, wie der Schichtebenenabstand (Tafel 9 unten) zeigt.

Der Eintausch mit Calcium- und Natriumacetatlösungen mit Konzentrationen über 0.2-n. gab beträchtlich höhere Werte als die Methylierung mit Methylalkohol. Durch Calciumacetat wird also auch der Wasserstoff eines Teils der im Innern der Schichtebenen liegenden Hydroxylgruppen ausgetauscht. Daß dieser Austausch sehr unvollständig bleibt, wie der Vergleich mit dem Austausch mit NaOH lehrt, spricht dafür, daß Unterschiede in der Stärke der sauer reagierenden Gruppen bestehen. Wahrscheinlich dürften die Hydroxylgruppen im Innern schwächer sauer reagieren, als die an der Außenseite der Krystalle befindlichen Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppen.

Stadnikoff⁵⁾ hat aus seinen Messungen an Huminsäuren abgeleitet, daß der Endwert des Eintauches mit Ca-Acetatlösungen als ein Maß für den Gehalt an Carboxylgruppen dienen kann. Wie unsere Werte zeigen, trifft dies sicher nicht für Graphitoxyd zu.

Es ist ungewiß, ob die Methylierung mit Diazomethan alle Hydroxylgruppen des Graphitoxys erfaßt, und ob mit konz. Natronlauge alle Wasserstoffionen dieser Hydroxylgruppen ausgetauscht werden. Der Wasserstoffgehalt, aus den Gesamtwerten der Verbrennung berechnet (Tafel 8, Sp. 3), liegt stets wesentlich höher als der Methoxylwert und, mit Ausnahme der abgebauten Präparate, auch als der NaOH-Eintausch. Die Analyse würde also einem höheren Gehalt an Hydroxylgruppen nicht widersprechen. Es ist freilich auch nicht unwahrscheinlich, daß selbst die getrockneten Präparate noch molekulares Wasser zwischen den Schichtebenen festhalten.

Die Struktur des Graphitoxys.

Das Graphitoxyd besitzt nach bester Oxydation ein C:O-Atomverhältnis von etwas über 2. Da dabei der Sauerstoffgehalt unter Abzug des bei der Verbrennung gebildeten Wassers von der Einwaage errechnet ist, gibt dieses Verhältnis den Oxydationsgrad der Verbindung wieder, ohne Rücksicht darauf, ob teilweise an Stelle eines O-Atoms 2 OH-Gruppen gebunden sind. Da bisher mit keinem Mittel eine nennenswerte Abgabe von molekularem Sauerstoff aus dem Graphitoxyd erzwungen werden konnte und der Sauerstoffgehalt durch die starke Veränderung des Schichtebenenabstandes bei der Quellung nicht verändert wird, muß man annehmen, daß die Sauerstoffatome (und die Hydroxylgruppen) durch chemische Bindungen mit den C-Atomen der Schichtebenen verknüpft sind. Dann ergibt sich aus dem C:O-Verhältnis, daß die C-Atome zum größten Teil ihre vierte Valenz betätigt

haben. Insoweit gleichen sie also den C-Atomen in hydroaromatischen Verbindungen.

In hydroaromatischen Verbindungen dürfte der Abstand von C-Atom zu C-Atom etwa 1.54 Å betragen gegenüber 1.42 Å im Graphit. Aus der Lage der (200)- und (020)-Interferenzen des Graphitoxys läßt sich nur die Projektion des C—C-Abstandes auf die Schichtebene berechnen, und zwar zu 1.44 Å. Für den hydroaromatischen C—C-Abstand ergibt sich bei Annahme einer tetraedrisch gewellten Sechsringebene aus dem Tetraederwinkel ein Betrag für die Projektion von 1.45 Å. Die Lage der Interferenzen des Graphitoxys läßt also nicht eindeutig entscheiden, ob flache Schichtebenen mit einem C—C-Abstand ähnlich dem des Graphits vorliegen, oder gewellte Schichtebenen mit dem C—C-Abstand einer hydroaromatischen Verbindung. Sie wäre mit beiden Annahmen verträglich.

Das Ergebnis der Methylierung und des NaOH-Eintausches läßt wohl keinen Zweifel darüber, daß im Innern der Schichtebenen auch Hydroxylgruppen an die vierte Valenz der C-Atome gebunden sind. Ihre Zahl ist aber wesentlich geringer als die Zahl der insgesamt gebundenen Sauerstoffatome.

Aus dem Höchstwert der Methylierung errechnet sich nach Abzug der an den Schichtebenenrändern gebundenen Methoxylgruppen (eingeklammerte Werte in Sp. 4 der Tafel 8) ein Gehalt von einer OH-Gruppe auf 9 C-Atome. Bei stark getrockneten Präparaten kann der Gehalt noch geringer sein. Die Bezeichnung „Graphitoxyd“ gibt somit im wesentlichen ein richtiges Bild für die Verbindung. Man muß aber berücksichtigen, daß das „Oxyd“ teilweise zu „Hydroxyd“ hydratisiert ist.

Die Hydroxylgruppen im Innern der Schichtebenen haben, wie der Austausch mit Alkalilauge und der teilweise Austausch mit Ca-Acetatlösungen zeigen, schwach sauren Charakter, was für eine hydroaromatische Verbindung auffällig wäre.

An der äußeren Oberfläche der Krystalle, wahrscheinlich an den Rändern der Schichtebenen, sind saure Hydroxyl- oder Carboxylgruppen gebunden. Auf die Bildung ähnlicher Gruppen an den Oberflächen von Kohlenstoffkrystallen darf man wohl die saure Reaktion von Kohlenstoff zurückführen, der durch Oxydation mit „sauren Oberflächenoxyden“ beladen worden ist¹¹⁾.

Für die Sauerstoffatome haben U. Hofmann, A. Frenzel und E. Csálán⁸⁾, eine äthylenoxydartige Bindung an je zwei benachbarte C-Atome vorgeschlagen. Diese Annahme ist naheliegend. Sie ist auch mit der Intensität der Röntgeninterferenzen verträglich. Es spricht weiter für sie, daß substituierte Äthylenoxyde durch Jodwasserstoff ohne Wasserstoffanlagerung sondern unter Ausbildung einer Doppelbindung reduziert werden¹²⁾, wie auch die Reduktion von Graphitoxyd in den bisher untersuchten Fällen ohne Wasserstoffanlagerung zu graphitähnlichen Produkten führte. Ein sicherer Beweis dieser Struktur bleibt aber noch der Zukunft überlassen.

Endlich bleibt auch noch aufzuklären, ob nicht auch Wasserstoffatome direkt an C-Atome gebunden sind und ob sich C-Doppelbindungen nachweisen lassen. Deren Menge dürfte freilich nicht groß sein.

¹¹⁾ vergl. u. a. H. R. Kruyt u. G. S. De Kadt, Kolloid-Ztschr. **47**, 44 [1929].

¹²⁾ G. Darzens, Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1243 [1910]; Sven Bodforss, B. **49**, 2795 [1916]; „Die Äthylenoxyde“ Stuttgart 1920.

Der gute Erfolg der Methylierung gibt uns die Hoffnung, durch die Methoden der organischen Strukturermittlung die Konstitution des Graphitoxys sicher zu bestimmen und zugleich das Reaktionsvermögen und das Verhalten der Riesenmoleküle¹³⁾ dieser eigenartigen Verbindung kennenzulernen, die man wohl zu den höchstmolekularen Verbindungen des Kohlenstoffs zählen kann.

Für freundliche Beratung sind wir Hrn. K. Maurer zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Bei bester Oxydation entspricht der Oxydationsgrad des Graphitoxys einem Verhältnis von etwas weniger als 1 O-Atom auf 2 C-Atome.

An der Oberfläche der Krystalle, wahrscheinlich an den Rändern der Schichtebenen, liegen sauer reagierende OH- oder COOH-Gruppen, die mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff verestert werden können.

An die C-Atome im Innern der Schichtebenen sind neben Sauerstoffatomen auch Hydroxylgruppen gebunden, die — wenigstens zum großen Teil — mit Diazomethan veräthert werden können. Der Wasserstoff dieser Hydroxylgruppen wird gegen die Alkali-Ionen starker Laugen — wenigstens zum großen Teil — umgetauscht.

Der höchste Wert an Hydroxylgruppen, der bei unseren Präparaten bestimmt werden konnte, ergab einen Gehalt von 1 OH auf 8—9 C-Atome.

Die Menge der mit Diazomethan methylierbaren Hydroxylgruppen nimmt mit dem Trocknen ab, vermutlich unter Bildung eines O-Atoms aus 2 OH-Gruppen.

130. Otto Kruber: Über das Phenanthridon im Steinkohlenteerpech.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 21. März 1939.)

In den noch sehr wenig erforschten über 400⁰ siedenden Steinkohlenteerfraktionen, welche bei der Destillation des Teers gewöhnlich im Pech verbleiben, sind bisher außer den Benzocarbazolen nur Kohlenwasserstoffe bekanntgeworden. Bei der präparativen Herstellung von Chrysen wurde nun ein neutral reagierender sauerstoff- und stickstoffhaltiger, sehr schwer löslicher Körper beobachtet, welcher schon ein paar Grade tiefer als das Chrysen siedet. Er erwies sich als Phenanthridon. Zur Kennzeichnung wurde er mit Alkohol und Natrium reduziert. Dabei entstand ein Gemisch sauerstofffreier basischer Körper, aus welchem als Hauptbestandteil ein schön krystallisierendes Oktahydro-phenanthridin erhalten wurde. Die Dehydrierung des Basengemisches mit Selen ergab Phenanthridin.

Das Phenanthridon läßt sich in einer Ausbeute von rund 3% aus der vorgereinigten Chrysenfraktion gewinnen, welche man auf etwa 1% des Gesamtteers schätzen kann.

¹³⁾ vergl. H. G. Grimm, Naturwiss. 27, 1 [1939].