

Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd).

Von
G. Ruess.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 9. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung vom 9. Mai 1946).

Von Brodie [1] erstmalig dargestellt, ist das Graphitoxyd (G.O.), bzw. die Graphitsäure insbesondere durch U. Hofmann und Mitarbeiter [2] sowie H. Thiele [3] eingehend untersucht worden. Die besondere Stellung des G.O. an der Grenze der anorganischen und organischen Verbindungen, sein außerordentlich vielseitiges Reaktionsvermögen sowie die sonst nur noch bei dem Tonmineral Montmorillonit bekannte eindimensionale innerkristalline Quellung rechtfertigen weitere Untersuchungen über Bau und Eigenschaften des G.O., um so mehr, als erst vor kurzem H. Pallmann [4] auf die besondere Bedeutung von Graphitoxyd als Modellsubstanz für das Studium der kolloidchemischen Eigenschaften der Humusstoffe hingewiesen hat und H. Hamdi [5] diesbezüglich über eingehende dispersoidchemische Untersuchungen am G.O. berichtet hat. Allerdings hat sich später R. Jodl [6] gegen eine solche Verwendung von G.O. als Humus-Modellsubstanz ausgesprochen. Jedenfalls aber besitzt der durch thermische oder geeignete chemische Zersetzung von G.O. entstehende Kohlenstoff, über den wir in nächster Zeit näher berichten werden, wegen seiner eigenartigen Struktur besonderes Interesse. Es wurden daher, insbesondere aufbauend auf den umfangreichen und eingehenden Arbeiten U. Hofmanns [2], neuerlich eine größere Anzahl von G.O. dargestellt und chemisch sowie kristallanalytisch untersucht.

Darstellung und allgemeines Verhalten von G.O.

Die Darstellung von G.O. [7] gelingt am besten durch Oxydation von Graphit mit Kaliumchlorat oder Chlordioxyd in einem Gemisch von konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure.

Andere Darstellungsverfahren, wie die Oxydation mit Kaliumbichromat oder Kaliumpermanganat in konzentrierter Schwefelsäure, haben den Nachteil der schwierigen Reinigung des Graphitoxids von den im Oxydationsgemisch vorhandenen Schwermetallsalzen. Bekannt ist ferner die anodische Oxydation von Graphit in konzentrierter Salpetersäure, die aber meist nur zu G.O. von geringem Oxydationsgrad führt.

Nach der Bildung des G.O. werden nach Lösung der metallischen Bindung zwischen den Graphitschichtebenen an den freien vierten Kohlenstoffvalenzen Sauerstoffatome, bzw. Hydroxylgruppen gebunden. Dabei geht das metallische Leitvermögen verloren, der hydrophobe Graphit wird zum hydrophilen G.O. und der Abstand der einzelnen Schichtebenen wächst entsprechend der Lockerung der Bindung von 3,35 Å im Graphit bis auf etwa 6 Å im bestgetrockneten G.O. Das G.O. vermag nunmehr zwischen den Schichtebenen reversibel Wasser und zahlreiche andere Flüssigkeiten einzulagern, wobei der Schichtabstand bei vollkommenem Zusammenhalt der Einzelkristalle unter Aufnahme einer bestimmten Flüssigkeitsmenge bis auf etwa 15 Å aufgeweitet werden kann, wie es z. B. die röntgenographische Untersuchung der Quellung im Dioxan ergibt. In wässrigen Lösungen vermag G.O. im alkalischen p_H -Bereich noch weiter zu quellen, so daß schließlich äußerst beständige kolloide Lösungen entstehen, in denen das G.O. wahrscheinlich bis in einzelne Schichtebenen, die dann gleichsam zweidimensionalen Makromolekülen entsprechen würden, aufgeteilt vorliegt. Die vollkommen reversible Aufweitung des Kristallgitters in einer Richtung bei der Quellung, die durch einfaches Trocknen wieder ohne jede sonstige Veränderung völlig rückgängig gemacht werden kann, ist, wie bereits erwähnt, außer am G.O. nur noch am Tonmineral Montmorillonit, dem Mineral der natürlichen Bentonite, festgestellt worden [8].

Die Darstellung von G.O. hohen Oxydationsgrades gelingt in guter Ausbeute nur von einer gewissen Kristallgröße des Graphits ab, denn während der langsam verlaufenden Oxydation der Schichtebenen greift das Oxydationsgemisch gleichzeitig die Schichtebenenränder, wahrscheinlich zuerst unter Bildung von Karboxylgruppen an, dabei können Bruchteile der Schichtebenen unter Bildung von Mellithsäure und anderen Verbindungen abgespalten werden. Oxydiert man sehr fein kristallinen Kohlenstoff,

z. B. Aktivkohlen, so werden die ganzen Schichtebenen noch vor der Oxydation zu G. O. zerstört und man erhält Mellithsäure in guter Ausbeute. So hat bereits Thiele [3] festgestellt, daß „amorpher“ Kohlenstoff keine Graphitsäure ergibt. Balfour, Riley und Robinson [9] erklären die geringere Stabilität der Schichten der feinkristallinen Kohlenstoffe gegen den oxydativen Abbau mit dem stärker hydroaromatischen Charakter dieser Schichten infolge Bindung von Wasserstoff an einzelne vierte C-Valenzen der Ebenen. Dagegen spricht aber, daß ein hydroaromatischer Charakter der feinkristallinen Kohlenstoffe eine Vergrößerung der C-C-Abstände in der Schichtebene bewirken müßte, während im Gegenteil mit sinkender Kristallgröße der Kohlenstoffe eine Verkleinerung des C-C-Abstandes von 1,41 bis auf 1,39 Å auftritt.

Zur Darstellung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten G. O. wurden folgende Graphitsorten verwendet:

1. für Präparat 1 und 4: grobkristalliner Flockengraphit S 40 (Kropfmühl), Siebfraktion zwischen 900 und 2500 Maschen, Flockengröße 0,2 bis 0,3 mm, Aschegehalt 0,2%;
2. für Präparat 2: Graphit „Merck“, Siebfraktion 4900 bis 16.900 Maschen, Korngröße 0,04 bis 0,06 mm, Aschegehalt 2,0%;
3. für Präparat 3, 5, 7 und 8: Graphit „Purity“ (Kropfmühl), Korngröße unter 0,01 mm, Aschegehalt 0,04%;
4. für Präparat 6: Ceylongraphit (Schering in Stücken) feinst vermahlen, Siebfraktion unter 4900 Maschen, Korngröße unter 0,06 mm, Aschegehalt 1,3%.

Die Graphite wurden durch Auskochen mit Salzsäure am Rückflußkühler und längeres Waschen mit Salzsäure bis zum Verschwinden der Eisenreaktion mit Kaliumrhodanid gereinigt, der Ceylongraphit außerdem noch mehrfach mit Flußsäure abgeraucht. Die oben angeführten Aschegehalte gelten nach dieser Reinigung. Die Verwendung von Graphiten möglichst einheitlicher Korngröße empfiehlt sich, um gleichmäßig gute Oxydation zu erzielen. Die Oxydation von je 20 g der Graphite in einer Mischung von 350 ccm konzentrierter Schwefel- und 175 ccm konzentrierter Salpetersäure konnte so bei den Graphiten „Merck“ und „Purity“ durch Eintragen von je 230 g Kaliumchlorat während etwa zehn Tagen durchgeführt werden, während der Ceylongraphit etwas längere Zeit benötigte und der grobkristal-

line Flockengraphit erst nach nochmaliger Wiederholung der Oxydation mit neuem Säuregemisch und Kaliumchlorat vollständig oxydiert werden konnte, d. h. unter dem Mikroskop keinen Graphit, sondern nur mehr grüne durchscheinende Teilchen aufwies.

Besondere Sorgfalt muß der Reinigung der G.O. zugewendet werden, da G.O. auf Grund der innerkristallinen Quellung und seines hohen Adsorptionsvermögens besonders hartnäckig fremde Verunreinigungen festhält. A. a. O. [10] konnte gezeigt werden, daß z. B. das Auswaschen mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid mit anschließendem Waschen mit Äther, wie es von Thiele für die G.O. vorgeschlagen wurde, zur Acetylierung der Hydroxylgruppen des G.O. sowie zum Festhalten von Essigsäure und Äther auch nach wochenlangem Trocknen im Hochvakuum führt, so daß dadurch die Analysenergebnisse deutlich verfälscht werden können. Als beste Reinigungsmethode erwies sich etwa 20maliges Absitzenlassen und Dekantieren in je ca. sechs Liter (20 g Graphit-Ausgangsmaterial) destilliertem Wasser, bis das überstehende Waschwasser gegen Lackmus neutral reagierte. Die so gereinigten Präparate enthielten keine feststellbaren Mengen Sulfat- oder Nitrationen mehr. Durch Dialysieren im Schnelldialysator bis zur Sulfatfreiheit des Außenwassers konnte hingegen Sulfatfreiheit des G.O. nicht erzielt werden.

Die beim Waschen entstandenen G.O.-Suspensionen wurden bei 70° eingetrocknet, in der Kugelmühle vermahlen, durch ein Sieb von 4900 Maschen/qcm gesiebt und im Hochvakuum bei 70° über P_2O_5 mehrere Wochen getrocknet, bis Gewichtskonstanz über eine Woche erzielt wurde.

Die in dem Säuregemisch blaugrüne Suspension des G.O. wird mit sinkendem Säuregehalt des Waschwassers fast weiß bis hellbraun, mit zunehmender Aufteilung immer dunkler, und nach dem Trocknen und Zerteilen sind alle diese G.O. dunkelbraun bis schwarz. Im Gegensatz dazu gibt das G.O. beim Auswaschen mit Essigsäure braune, beim Waschen mit Äther oder Dioxan leuchtend rote Suspensionen und die nur mit organischen Flüssigkeiten gewaschenen G.O. bleiben nach dem Trocknen meist hellgelb bis braun.

Alle G.O. wurden nach dem Trocknen über P_2O_5 im Vakuum aufbewahrt. Infolge der innerkristallinen Quellung ist das

G.O. außerordentlich hygroskopisch, wodurch alle analytischen Untersuchungen äußerst erschwert werden. Präparate mit übereinstimmendem Wassergehalt sind kaum zu erhalten.

Analysen, Methylierung und Acetylierung des G.O.

Die analytische Zusammensetzung der G.O. wurde durch Halbmikroverbrennungen ermittelt. Dabei wurden die Einwaagen jeweils nach 12stündigem Trocknen über P_2O_5 im Wägeschweinchen gewogen und möglichst rasch ins Verbrennungsrohr eingeführt, um eine neue Feuchtigkeitsaufnahme zu vermeiden. Das äußerst lästige Verpuffen der Präparate wurde durch langsamen Abbau im Aluminiumblock vermieden [11], der Aschegehalt nach der Verbrennung im Platinschiffchen zurückgewogen. Die Ergebnisse der Verbrennung sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1.

C-H-Verbrennungen der G.O. nach Hochvakuum-trocknung bei 70°.

Graphit	Präparat	Mittelwert aus mind. 3 Bestimm.		% H	% Asche	% O	C : O
		% C	% H ₂ O				
S 40	1	56,7	15,7	1,74	1,5	26,1	2,9
S 40	1a	65,2	15,6	1,73	1,1	18,1	4,8
Merek	2	53,9	13,3	1,48	3,4	29,4	2,4
Purity	3	58,2	16,0	1,78	1,6	24,2	3,2
S 40	4	63,1	11,6	1,29	1,7	23,6	3,6
Purity	5	55,6	12,3	1,37	0,6	31,5	2,4
Ceylon	6	55,5	21,1	2,36	1,5	21,9	3,4
Purity	7	66,9	13,8	1,53	0,1	19,2	4,6
Purity	8	62,8	10,1	1,12	0,2	26,9	3,1

In der Tabelle 1 ist der Gesamtwassergehalt und das Atomverhältnis C:O nach Abzug des gesamten bei der Verbrennung gebildeten Wassers angeführt, was dem von U. Hofmann [2] zur Kennzeichnung der G.O. gewählten Oxydationsgrad entspricht, ohne Rücksicht darauf, ob das Wasser chemisch gebundenen Hydroxylgruppen entstammt oder zwischen den Schichtebenen molekular eingelagert ist. Der bei der Verbrennung ermittelte Wassergehalt setzt sich zusammen aus den im G.O. vorliegenden Hydroxyl-, bzw. Carboxylgruppen, deren Menge durch Substitution, bzw. Baseneintausch annähernd ermittelt

werden kann, und immer noch vorhandenen Resten von molekular zwischen den Schichtebenen eingelagertem Wasser, das auch durch bestes Trocknen vor der Analyse kaum entfernt werden kann.

Die grundlegende Änderung der Eigenschaften bei der Umwandlung des Graphits in G.O. ebenso wie die Unmöglichkeit, den im G.O. vorhandenen Sauerstoff molekular wieder frei zu machen, zeigen, daß der Sauerstoff im G.O. chemisch gebunden vorliegt. Im Zusammenhang mit der später zu besprechenden Methylierung, bzw. Acetylierung und dem Baseneintausch ist also das G.O. als eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindung anzusehen, wenn die geringen Aschegehalte, die von der Darstellung, bzw. vom Ausgangsgraphit, noch wechselnde kleine Mengen Kalium, Schwefel und SiO_2 enthalten, vernachlässigt werden. Ein Stickstoff, bzw. Chlorgehalt konnte bei keinem der vorliegenden G.O. nachgewiesen werden.

Sicher besitzt das G.O. keine einheitliche stöchiometrische Zusammensetzung. Der Sauerstoffgehalt schwankt innerhalb weiter Grenzen, wobei sich das C:O-Atomverhältnis, in der angegebenen Weise berechnet, dem Wert 2, also der Absättigung aller vierten Valenzen des Kohlenstoffes durch Sauerstoff, nähert, diesen Wert aber nie erreicht. Trotz der verschiedenen Sauerstoffgehalte sind alle Präparate, deren C:O-Verhältnis zwischen 2 und etwa 5 liegt, in allen ihren charakteristischen Eigenschaften und insbesondere nach dem Röntgenbild, einheitlich als G.O. anzusprechen. Auf die in weiten Grenzen schwankende Zusammensetzung bei gleichzeitig völlig übereinstimmendem Erscheinungsbild hat U. Hofmann [12] wiederholt hingewiesen und alle für das G.O. entworfenen Formeln für unrichtig erklärt. Erst vor kurzem wurde neuerlich versucht [10], die Existenz der von Thiele mehrfach vertretenen „Graphitsäureformel $[\text{C}_6(\text{OH})_3]_n$ “ nachzuprüfen, indem genau nach den von Thiele angegebenen Arbeitsmethoden G.O. hergestellt und ihre Analysen mit den von parallel dazu dargestellten anders gereinigten Präparaten verglichen wurden. Ebenso wurden alle G.O. sowohl nach der Trocknung als auch während der Herstellung und des Auswaschens röntgenographisch untersucht und das Verhalten aller Präparate bei der Substitution der sauren Gruppen geprüft. Auch diese eingehenden Untersuchungen ergaben keinen Anhalts-

punkt dafür, daß die Darstellung von G. O. einheitlicher stöchiometrischer Zusammensetzung möglich ist, so daß eine allgemeine gültige Formel aufgestellt werden könnte.

Wasserstoffgehalt und Säureeigenschaften von G. O.

Von Thiele [3] und später von U. Hofmann und Mitarbeitern [2] ist am G. O. ein beträchtliches Baseneintauschvermögen festgestellt worden. G. O. vermag z. B. aus Na- und Ca-Acetatlösungen das Kation unter Freimachung von Essigsäure zu binden, ebenso vermag G. O. beträchtliche Mengen von Alkali und Erdalkalitionen aus den Hydroxyden einzutauschen. Von Thiele [3] wurden bei steigenden Angebotskonzentrationen an Hydroxyd Eintauschwerte bis zu 8 mval/g G. O. gemessen. Das G. O. besitzt also echte Säureeigenschaften. Von Hofmann und Holst [13] ist bereits versucht worden, die wahrscheinlich in Form von Hydroxylgruppen vorliegenden sauren Wasserstoffatome zu methylieren. Tatsächlich erwies sich die Methode der Substitution als gangbar, ein weiterer Hinweis auf die organische Natur der G. O.-Schichtebene. Die hier vorliegende Untersuchung der Methylierung der sauren Gruppen mit Diazomethan in Dioxanlösung ergab die bisher höchsten bestimmten Werte an Methoxylgruppen, entsprechend sauren Wasserstoffatomen, die gut mit den höchsten bestimmten Baseneintauschwerten übereinstimmen.

Außerdem wurden die G. O. mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Dabei wurden Werte gefunden, die annähernd mit der Methylierung übereinstimmen, entsprechend der geringeren Genauigkeit aber stärker schwanken, da die acetylierten Präparate wegen der Gefahr der Verseifung nicht mit Wasser ausgewaschen werden dürfen; der zum Waschen verwendete Äther, bzw. Dioxan lassen sich aber nie vollständig wieder aus dem G. O. entfernen, so daß die Einwaagen zur Acetylgruppenbestimmung um geringe Beträge unsicher sein können.

Sowohl bei der Methylierung als bei der Acetylierung wird der Schichtabstand im G. O. entsprechend dem Platzbedarf der Substituenten auf 8,4 bis 8,8 Å im trockenem Zustand aufgeweitet. Die Quellfähigkeit bleibt auch nach der Substitution erhalten.

Die Ergebnisse von Methylierung und Acetylierung gibt Tabelle 2.

Tabelle 2.
Methylierung und Acetylierung von G.O.

Graphit	Präparat	mval CH_3O auf 1 g G.O. Mittelwert a. 3 Best.	mval Acetyl auf 1 g G.O. Mittelwert a. 2 Best.
S 40	1	7,15	
S 40	1a	7,23	
Merck	2	5,98	5,01
Purity	3	6,62	6,78
S 40	4	9,15	6,70
Purity	5	6,81	6,44
Ceylon	6	7,64	8,72

Die Methylierung erfolgte durch wochenlanges Schütteln mit immer wieder erneuerten gesättigten Lösungen von Diazomethan in besonders gereinigtem und getrocknetem Dioxan, unter möglichstem Feuchtigkeitsabschluß, bis sich der immer wieder nach Auswaschen und Trocknen kleiner Proben bestimmte Gehalt an Methoxylgruppen nicht mehr änderte. Zur Gewinnung des reinsten Dioxans wurde das chemisch reine Handelsprodukt erst über Chlorkalzium getrocknet, dann zwei Wochen über Natrium aufbewahrt, anschließend mit einer wirksamen Fraktionierkolonne über Natrium destilliert und unter Kontrolle der Dielektrizitätskonstante die reine Dioxanfraktion abgetrennt. Da alle Verunreinigungen des Handelsproduktes und insbesondere ein Wassergehalt die Dielektrizitätskonstante stark erhöhen, ist dies die bequemste Methode, die Reinheit des Dioxans zu überprüfen. Die Präparate wurden nach der Methylierung mit Wasser ausgewaschen und erneut im Hochvakuum bei 70° getrocknet. Der Gehalt an Methoxylgruppen wurde nach der Halbmikromethode durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure, Destillation und maßanalytische Bestimmung nach Vieböck [14] ermittelt.

Die Acetylierung wurde mit Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr bei 70° durchgeführt, ebenfalls bis zur Erreichung des Endwertes, Auswaschen der acetylierten Präparate mit Äther, Trocknen im Hochvakuum bei 70° und Bestimmung der Acetylgruppen nach der Halbmikromethode von Kuhn und Roth [15].

Der Versuch, die Azetylierung, wie es zur vollständigen Acetylierung organischer Verbindungen vielfach vorgeschlagen

wird, unter Zusatz geringer Mengen konzentrierter Schwefelsäure durchzuführen, ergab im Laufe der Zeit Abbau der G.O., es tritt also hier die auch bei einzelnen organischen Verbindungen (Chinoiden, Benzochinon und verschiedenen Farbstoffen) bekannte reduzierende Acetylierung ein. Dies ist insofern bemerkenswert, als auch diese milde Reduktionsmethode wie alle anderen versuchten Reduktionsmethoden beim G.O. nicht zu einer Reduktion des Schichtebenessauerstoffes zu Hydroxylgruppen führt, sondern Abbau des G.O. unter Abnahme des Sauerstoffgehaltes bewirkt.

Auffallend ist, daß Methylierung und Acetylierung beträchtlich lange Zeit benötigen, um einen Endwert zu erreichen. Hamdi [5] hat beim Baseneintausch an G.O. geschlossen, daß der Eintausch deshalb so langsam erfolgt, weil ein Teil des an den Schichtebenen gebundenen Sauerstoffes erst im Verlaufe der Eintauschreaktion unter Bildung von zwei Hydroxylgruppen hydratisiert werden soll. Dagegen spricht aber, daß bei der Methylierung und Acetylierung bestgetrockneter G.O.-Präparate unter Feuchtigkeitsabschluß Werte an sauren Gruppen gefunden werden, die die höchsten Baseneintauschwerte, wie sie auch Hamdi [5] findet, in allen Fällen erreichen, meist sogar etwas höher liegen. Der Gehalt des G.O. an sauren Gruppen ist also im Dioxan nicht geringer als in stark alkalischer wässriger Suspension. Der Vergleich mit den von Hofmann und Holst [13] in ätherischer Diazomethanlösung gefundenen Methylierungswerten läßt wohl eher den Schluß zu, daß die langen Zeiten nur durch die schwere Erreichbarkeit aller sauren Gruppen zwischen den Schichtebenen bedingt ist. Im Äther, in dem das G.O. nur geringe Quellung aufweist (maximal etwa $8,4 \text{ \AA}$), die sogar unter dem Platzbedarf der Methoxylgruppen liegen dürfte, können nicht alle schwer zugänglichen OH-Gruppen erreicht werden, während im Dioxan, das die Schichtebenen auf etwa 15 \AA aufweitet, die vollständige Substitution möglich ist.

Im G.O. liegt also von vornherein eine bestimmte Menge saurer Gruppen vor. Diese dürften zu einem kleinen Teil aus Carboxylradikalen an den Schichtebenenrändern, deren Bildung von der Darstellung des G.O. her verständlich ist und die sich auch bereits mit Methylalkohol-Salzsäure-Gemisch [13] methylieren lassen, bestehen. Der überwiegende Teil aber dürfte in Form von Hydroxylgruppen innerhalb der Schichtebenen gebunden sein.

Es wurde nun noch auf verschiedene Weise versucht, den Unterschied zwischen dem auch bei bestgetrocknetem G.O. gefundenen H-Gehalt bei der Verbrennung und dem aus der Substitution mit organischen Radikalen ermittelten Gehalt an Hydroxylgruppen aufzuklären. Wie bereits erwähnt, scheint dieser Unterschied durch hartnäckig festgehaltenes molekular eingelagertes Wasser bedingt zu sein.

Es wurde versucht, diesen Wassergehalt durch Verdrängung des Wassers mit reinstem Dioxan und dielektrische Bestimmung der vom Dioxan aufgenommenen Wassermenge (Methode nach L. Ebert [16]) zu ermitteln, da ja die besonders starke Quellung des G.O. im Dioxan festgestellt worden war. Doch führten zahlreiche durchgeführte Bestimmungen durch Übergießen von G.O. mit reinstem Dioxan, kürzeres oder längeres Schütteln der Suspensionen, Abtrennen des Dioxans in der Zentrifuge oder durch Filtrieren und Bestimmung der Dielektrizitätskonstante mit dem Dielkometer wohl zu der Feststellung, daß auch von bestgetrockneten G.O.-Präparaten noch beträchtliche Mengen Wasser an das Dioxan abgegeben werden, doch konnten bei allen versuchten Arbeitsweisen nie reproduzierbare Werte für den Wassergehalt ermittelt werden. Es scheint hier wohl ein besonderes Beispiel der von Vollmar [17] beschriebenen Einflüsse von Quellungs- und Adsorptionserscheinungen auf dielektrische Messungen vorzuliegen, bei der der Feststoff einen Bestandteil der Flüssigkeitsmischung bevorzugt aufnimmt.

Schließlich wurden an zwei Präparaten, deren bei der Verbrennung ermittelter Wassergehalt besonders weit auseinanderlag, neuerlich mehrere Verbrennungen durchgeführt, wobei es nach mehreren Versuchen gelang, der im Schiffchen eingewogenen Substanz im Verbrennungsrohr vor der eigentlichen Verbrennung durch Überleiten eines mit P_2O_5 getrockneten, auf 110° vorgewärmten Luftstroms noch einen großen Teil molekular adsorbierten Wassers zu entziehen, ohne daß merkliche Abgabe von CO_2 auf Grund beginnender Zersetzung eintrat. Dies ist bemerkenswert, als beim längeren Trocknen größerer Mengen G.O. bei 100 bis 110° immer bereits beginnender Abbau der G.O. eintrat, es gelang also nur bei sehr kleinen Mengen, die Trocknung so zu leiten, daß noch kein Abbau feststellbar wird. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3.
Analysen von G.O. mit vorheriger Trocknung der
Einwaage im Verbrennungsrohr.

G.O.	Abg. v. d. Verbrenn. % H ₂ O	% C	Bezogen auf vorgetrocknete Präparate					„Formel“
			% H	% Asche	% O	a. d. Verbr. mval H/g	a. d. Meth mval CH ₃ O/g	
4	4,82	67,5	1,04	1,58	29,9	10,4	9,52	C ₆ O (OH, 0,99-0,89 1,01-1,11
6	9,26	60,6	1,32	1,62	36,5	13,2	8,35	C ₆ O OH, 1,71-1,4 1,60-1,57

Präparat 6 gibt vor der Verbrennung wesentlich mehr Wasser ab als Präparat 4 im Einklang mit dem schon bei der ersten Verbrennung gefundenen wesentlich höheren Wassergehalt von 6. Während aber bei Präparat 4 der für die vorgetrocknete Substanz berechnete Gehalt an Wasserstoff aus der Verbrennung annähernd mit dem aus der Methylierung bestimmten Gehalt an sauren Gruppen übereinstimmt, besteht bei 6 noch eine beträchtliche Differenz. Diese Differenz zeigt, daß es bei diesem Präparat noch schwerer möglich ist, das gesamte Wasser ohne Zersetzung zu entfernen, das besonders hohe Wasserfesthaltevermögen gerade dieses Präparates zeigt sich auch in dem hohen Wassergehalt nach normaler Hochvakuumtrocknung bei 70°. In Tabelle 3 ist außerdem eine „Formel“ errechnet, bezogen auf 6 C-Atome, die die beiden Grenzen des Gehalts an gebundenem Wasserstoff (hier der Einfachheit halber unter Vernachlässigung der geringen Mengen Carboxylgruppen) berücksichtigt, die durch Methoxylbestimmung, bzw. Verbrennung gegeben erscheint.

Weiters wurden nun noch je etwa 0,5 g der G.O. 4 und 6 in der Kolloidmühle (exzentrische schnelllaufende Achatkugelmühle) mehrere Stunden feinst vermahlen und über P₂O₅ bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Verbrennungen dieser Präparate gaben folgendes Ergebnis:

Tabelle 4.
Verbrennung bestgetrockneter G.O.

G.O.	% C	% H	% Asche
4/fein. . . .	65,2	1,22	1,80
6/fein. . . .	60,7	1,34	1,64

Während bei Präparat 6 Werte erhalten wurden, die fast völlig mit den nach Trocknung im Verbrennungsrohr erhaltenen übereinstimmen, war die Trocknung von Präparat 4 in diesem Falle nicht entsprechend vollständig.

Wenn also auch wegen der enormen Hygroskopizität des G.O. und der äußerst verzögerten Wasserabgabe bei der Trocknung, die zudem erst im Gebiet der beginnenden Zersetzung ihr Ende findet, sämtliche Analysen im Hinblick auf den wahren Wasserstoffgehalt der G.O. eine gewisse Unsicherheit aufweisen, so lassen sich doch aus den oben beschriebenen Untersuchungen sicher ziemlich enge Grenzen für den wahren Gehalt an gebundenem Wasserstoff angeben, der zwischen den niedrigsten Werten aus der Verbrennung bestgetrockneter Präparate und dem durch Substitution bestimmten Gehalt an sauren Gruppen liegen muß. Ein beträchtlicher Teil des in den meisten Fällen von G.O. nach der Trocknung bei der Verbrennung abgegebenen Wassers ist molekular zwischen den Schichten eingelagert. Ebenso besteht eine deutliche Trennung zwischen Hydroxylgruppen und diesem verhältnismäßig fest adsorbiertem Wasser.

Die in Tabelle 3 errechnete „Formel“ für das G.O., das nach einem schon von Hofmann und König [11] gemachten Vorschlag richtiger als Graphitoxhydroxyd bezeichnet wird, zeigt deutlich die stark verschiedenen Sauerstoffgehalte, die auf keinerlei stöchiometrisches C:O-Verhältnis schließen lassen. Dagegen erscheint vielleicht auffällig, daß der Gehalt an Hydroxylgruppen, wie er sich aus der Methylierung errechnet, bei allen untersuchten G.O. ziemlich gut dem Wert von 1 OH auf 6 C-Atome nahekommt. Dieser durch Methylierung ermittelte Gehalt an Hydroxylgruppen deckt sich auch mit dem von Ulrich Hofmann und A. Frenzel [2] bei Verbrennungen erhaltenen Mindestgehalt von 7 bis 8% H_2O an bei 100° getrockneten Präparaten. Hullet und Nelson [18] kamen bei Messungen des Dampfdrucks beim G.O. zu einem tiefsten Wert bei etwa 8% H_2O -Gehalt. Dies entspräche wieder einem Verhältnis C:OH von etwa 6:1.

Struktur von G.O.

U. Hofmann, A. Frenzel und E. Csalyan [2] haben auf Grund von Drehkristallaufnahmen von G.O.-Einkristallen und von Intensitätsberechnungen im Zusammenhang mit den che-

mischen Eigenschaften eine Struktur für das G.O. vorgeschlagen, bei der die Sauerstoffatome ortsfest in äthylenoxydartiger Bindung an jeweils zwei nebeneinanderliegende C-Atome der erhalten gebliebenen C-Schichtebenen des Graphits gebunden sind. Die O-Atome können dabei in statistischer Verteilung alle möglichen Gitterstellungen einnehmen, bzw. die infolge des zu niedrigen C:O-Atomverhältnisses frei bleibenden Valenzen der C-Atome durch Doppelbindung abgesättigt sein. Die Schichtebenen sollen dabei flach und in derselben Orientierung wie im Graphit (jede zweite Schichtebene um $\frac{1}{3}$ der orthohexagonalen a -Achse verschoben und jede dritte Ebene in identischer Lage zur ersten) übereinander liegen. Abb. 1 zeigt das von U. Hofmann entworfene Modell der Graphitoxschichtebene.

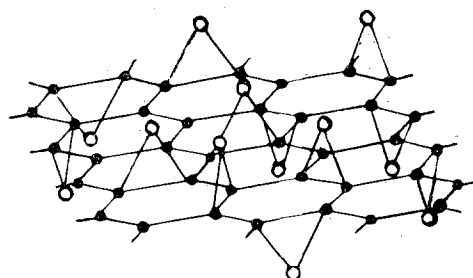


Abb. 1. Schichtebene des G.O. (G.O.-Molekül) nach Hofmann, Frenzel und Csalan.

○ = O-Atome ● = C-Atome

Später haben Carter, Moulds und Riley [19] darauf hingewiesen, daß die oxydativen Wirkungen des G.O. auf organische Verbindungen in einigen Fällen durchaus denen von Wasserstoffperoxyd entsprechen und daher die schon von Balfour, Riley und Robinson [9] vorgeschlagene Annahme von peroxydartigen O-O-Brückenbindungen zwischen den Graphitschichtebenen zu stützen versucht. In diesem Falle sollte es aber möglich sein, solchen peroxydartigen Sauerstoff in elementarer Form aus dem G.O. abzuspalten, was bisher noch in keinem Fall gelungen ist. Bei peroxydartiger Bindung des Sauerstoffes müßte außerdem bei der Quellung eine Aufspaltung der Brückenbindung erfolgen, dabei müßte im gequollenen G.O. die Zahl der vorhandenen Hydroxylgruppen um wesentliches größer sein als in trockenem. Dies ist auf Grund des schon vorher erwähnten Vergleichs zwischen der Methylierung in trockenem Zustand und dem Baseneintausch aus Laugen, in denen stärkste Quellung erfolgt, unmöglich. Eine Aufspaltung der -O-O-Brücken wäre außerdem

nur denkbar, wenn durch das Quellungsmittel die dann freierwerdenden O-Valenzen abgesättigt werden können. Dies ist aber in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, in denen G.O. außerordentlich gut quillt, wie z. B. Dioxan oder Pyridin, schwer vorstellbar. Eine peroxyartige Bindung des G.O.-Sauerstoffes erscheint daher als höchst unwahrscheinlich.

Auch die von U. Hofmann ursprünglich angenommene äthylenoxydartige Bindung würde eine wesentlich größere Reaktionsfähigkeit des gebundenen Sauerstoffes erwarten lassen, als sie tatsächlich festgestellt wird. Wie bereits mehrfach erwähnt, deuten die Ergebnisse von Methylierung und Baseneintausch darauf hin, daß in wässrigen oder alkalischen Suspensionen keine Aufspaltung der O-Bindung unter Anlagerung von Wasser stattfindet. Auch die zu erwartende Aufspaltung des Äthylenoxydringes durch Halogenwasserstoffsäuren oder durch Ammoniak tritt nicht ein, wie bereits U. Hofmann und Mitarbeiter [2] feststellten.

Um dieses Verhalten neuerdings zu prüfen, wurden die folgenden Versuche durchgeführt:

Über G.O. 3 wurde bei 70° durch vier Stunden ein Strom von trockenem HCl-Gas geleitet und das Präparat nachher im Hochvakuum bei 70° bis zur Gewichtskonstanz entgast. Eine Methylierung und Methoxybestimmung des so behandelten Präparates ergab 5,9 mval $\text{CH}_3\text{O/g}$ G.O. Chlorbestimmung nach Carius ergab 0,5 mval Chlor/g G.O. Das Präparat zeigte dasselbe Röntgenbild wie vor der Behandlung mit HCl.

Auf G.O. 4, bzw. 6 wurden steigende Konzentrationen einer wässrigen Bromwasserstoffsäure bei 70° je 24 Stunden unter öfterem Umschütteln einwirken gelassen. Nach Behandeln mit zwei-, bzw. dreinormaler HBr und Hochvakuumtrocknung ergaben sich bei der Verbrennung C- und H-Gehalte, die mit den Werten der Verbrennung vor der HBr-Behandlung gut übereinstimmen. Eine Zunahme des H-Gehaltes konnte nicht festgestellt werden. Das Röntgenbild zeigte keine Veränderung.

Nach Behandeln mit sechsnormaler HBr zeigte das Röntgenbild von 4 weitgehenden Abbau des G.O., die Verbrennung ergibt hier 79,0% und 0,44% H gegenüber 63,1% und 1,29% H vor der Behandlung mit HBr.

24stündiges Einwirkenlassen von zweinormaler Jodwasserstoffsäure ergibt im Röntgenbild sichtbaren weitgehenden Abbau

bis zu einem Schichtabstand von 3,7 Å. Die Verbrennung gibt 74,9% C und 0,8% H (Präparat 4).

Weiters wurde G. O. mit wasserfreiem NH_3 in verschiedener Weise behandelt:

Bei länger fortgesetztem Überleiten von trockenem NH_3 -Gas über G. O. bei 70° konnten nach Entgasung im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz NH_3 -Gehalte bis zu 7 mval/g G. O. bestimmt werden. Die Bestimmung des Ammoniakgehaltes im G. O. erfolgte einerseits durch Zerstörung des G. O. in konzentrierter Schwefelsäure mit Zusatz von Kaliumsulfat und etwas Quecksilber nach Kjeldahl und Bestimmung des Ammonsulfates durch Destillation, andererseits wurden völlig übereinstimmende NH_3 -Gehalte gefunden, wenn das G. O. nur mit konzentrierter Lauge versetzt und dann das frei werdende NH_3 abdestilliert wurde.

Behandeln von G. O. 3 mit NH_3 unter Druck im Autoklaven ergab bei 35° C und Drucken bis zu 50 atü ohne Abbau eine Aufnahme von 4,60 mval/g NH_3 , das durch Lauge leicht abspaltbar war, Steigerung von Druck oder Temperatur ergab völligen Abbau bis zu einem Schichtabstand von 3,7 Å.

Alle diese Untersuchungen beweisen deutlich, daß keine der bekannten Methoden zur Aufspaltung der Sauerstoffbindung im G. O. unter Bildung von Halogenhydrinen oder -Aminen, wie bei den Äthylenoxyden führt. Auch die gefundene Ammoniakaufnahme von G. O. läßt keinen solchen Schluß zu, da sie, wie die Abgabe des gesamten NH_3 bei einfacher Destillation mit KOH beweist, nur eine Neutralisation des sauren Wasserstoffes im G. O. darstellt. Damit stimmt auch die Höchstmenge an eingetauschem NH_4 -ion überein. Ebenso zeigen diese Versuche deutlich, daß durch Reduktion nie G. O. erhalten wird, das eine größere Menge von OH-Gruppen erhält, als sie bereits von vornherein vorhanden ist. In allen Fällen wird bei der Reduktion z. B. mit sechsnormaler HBr oder zweinormaler HJ, bzw. mit NH_3 unter Druck ein Abbau des G. O. unter starker Verringerung des Sauerstoffgehaltes beobachtet, der zu Produkten führt, die in ihren Eigenschaften vom G. O. grundsätzlich verschieden sind, nämlich bei einem Schichtabstand, der nur mehr wenig größer ist als im Graphit, kein Quellvermögen und keine explosive Zersetzung bei raschem Erhitzen mehr zeigen. Eine Darstellung eines Graphithydroxydes, wie es z. B. der Thieleschen „Formel“

entsprechen würde, erscheint unmöglich. Auch die früheren Untersuchungen U. Hofmanns und Mitarbeiter über die Reduktion des G.O. haben zu demselben Ergebnis geführt.

Für das von Ruff und Brettschneider [20] erstmalig beschriebene Kohlenstoffmonofluorid hat W. Rüdorff [21] eine Struktur vorgeschlagen, bei der die Fluoratome in Atombindung nach oben und unten an die Graphitschichtebenen gebunden sind. Die Beanspruchung der vier Valenzelektronen der C-Atome in der Schichtebene durch vier Atombindungen bedingt, daß die Graphitschicht nicht mehr aromatischen, sondern hydroaromatischen Charakter aufweist. Die Schichten sollten daher, entsprechend der tetraedrischen Verknüpfung, gewellt sein und der C-C-Abstand dem Abstand bei einfacher Bindung von $1,54 \text{ \AA}$ entsprechen. Tatsächlich wurden beim CF C-C-Abstände gefunden, die mit dieser Annahme übereinstimmen. W. Rüdorff [21] hat gleichzeitig auf die große Ähnlichkeit zwischen G.O. und Kohlenstoffmonofluorid hingewiesen. Auch U. Hofmann [2] hat bereits die Möglichkeit einer Wellung der Schichtebenen im G. O. erwähnt.

Auch beim G.O. läßt sich eine deutliche Vergrößerung des C-C-Abstandes in der Schichtebene feststellen, die einer tetraedrischen Wellung der C-Schichtebenen bei vergrößertem Abstand entsprechen könnte. Der aus den Prismeninterferenzen (200) und (020) bestimmte C-C-Abstand beträgt im Graphit $1,41 \text{ \AA}$, während für das G.O. bei U. Hofmann, A. Frenzel und E. Csalyan [2] ein C-C-Abstand von $1,43 \pm 0,002 \text{ \AA}$ bestimmt wurde. Wir fanden in guter Übereinstimmung damit bei den verschiedenen untersuchten G.O. Werte von $1,432$ bis $1,436 \text{ \AA}$. Da der im Röntgenbild festgestellte Abstand bei einer Wellung der Flächen die Projektion des C-C-Abstandes auf die Basisfläche angibt, entspricht dies bei tetraedrischer Wellung einem C-C-Abstand von $1,525 \text{ \AA}$ (Mittelwert). Dieser Abstand wäre in guter Übereinstimmung mit dem von Schoßberger und Mark [22] aus Elektroneninterferenzen ermittelten C-C-Abstand im Cyclohexan mit $1,51 \pm 0,03 \text{ \AA}$ oder im Äthan mit $1,52 \text{ \AA}$. Auch im G.O. ist außerdem der überwiegende Teil der vierten C-Valenzen in der Graphitschichtebene durch Atombindung an Sauerstoff abgesättigt, wie z. B. schon der außerordentlich hohe elektrische Widerstand des G.O. [23] anzeigt, so daß auch hier die Schicht hydroaromatischen Charakter trägt.

Beim höchstfluorierten CF ergibt sich allerdings aus der röntgenographisch festgestellten Verschiebung der Prismeninterferenzen ein C-C-Abstand von $1,54 \text{ \AA}$ bei tetraedrischer Wellung entsprechend dem C-C-Abstand in den meisten aliphatischen Verbindungen und im Diamant. Der C-C-Abstand im G.O. mit $1,52 \text{ \AA}$ bleibt etwas niedriger, trotzdem ist eine Wellung der Schichtebenen infolge des hydroaromatischen Charakters und auch aus der Ähnlichkeit mit dem Kohlenstoffmonofluorid zumindest sehr wahrscheinlich.

Bei der Annahme einer Wellung der C-Schichten im G.O. wird aber das Vorliegen einer orthoständigen (äthylenoxydartigen) Bindung des Sauerstoffes außer aus den früher erwähnten chemischen Gründen auch wegen der dazu nötigen ungewöhnlichen Valenzwinkelbeanspruchung (Abb. 2) schwer möglich. Dafür scheint hier am nächstliegenden eine Bindung des Sauerstoffes an je zwei metaständige C-Atome und bei geringer Beanspruchung des Valenzwinkels der C-Atome die Ausbildung eines Viererringes, dem die verhältnismäßig große Beständigkeit der Sauerstoffbindung gegen Aufspaltung zuzuschreiben wäre.

Das Vorliegen gewellter oder flacher Schichtebenen, ebenso wie die Anordnung des Sauerstoffes im G.O. ist durch Röntgenstrukturanalyse nur sehr schwer zu entscheiden, da das Röntgenbild des G.O. sehr linienarm ist, so daß zu wenig Interferenzen für eine eindeutige Intensitätsberechnung vorliegen. Hofmann, Frenzel und Csalan [23] haben seinerzeit für die äthylenoxydartige Bindung des Sauerstoffes und einen C-O-Abstand von etwa $1,57 \text{ \AA}$ die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten gefunden, während alle anderen ebenfalls überprüften Anordnungen schlechter dem tatsächlichen Interferenzbild entsprachen. Dies erschien zunächst klar für die äthylenoxydartige Bindung zu sprechen. Insbesondere zwei Gründe scheinen aber heute trotz dieser äußerst sorgfältigen Untersuchungen eine gewisse Berechtigung dafür zu geben, die Intensitäten insbesondere im Hinblick auf die G.O.-Struktur mit hydroaromatischer Wellung der C-Ebenen und metaständiger

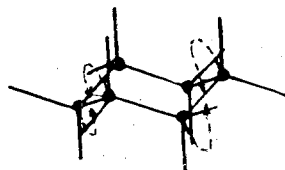


Abb. 2. Valenzwinkelbeanspruchung für die äthylenoxydartige Bindung bei Wellung der Schichten.

O-Bindung zu überprüfen. Einerseits mußten seinerzeit auf Grund des äußerst spärlich vorliegenden Materials über Kreuzgitterinterferenzen die (hk0)-Interferenzen des G.O. wegen ihrer Schärfe als Raumgitterinterferenzen angesprochen werden. Seither ist aber besonders auch durch die weiteren Arbeiten U. Hofmanns an feinkristallinen Kohlenstoffen die Kenntnis des Kreuzgittercharakters von Interferenzen wesentlich eingehender geworden. Schon U. Hofmann und D. Wilm [24] haben die (hk)-Interferenzen des G.O. als Typus von Kreuzgitterinterferenzen angeführt, die bei vollkommen scharfem Anstieg der Schwärzung von kleineren Winkeln oberflächlich das Bild ideal scharfer Raumgitterinterferenzen zeigen und nur durch den sanfteren Abfall nach größeren Glanzwinkeln ihren Kreuzgittercharakter verraten, wie es auch durch die Berechnung nach von Laue [25] verlangt wird. Andererseits konnte damals noch nicht in Betracht gezogen werden, daß ein beträchtlicher Teil des Sauerstoffes im G.O. in Form von Hydroxylgruppen vorliegt, da noch keine Untersuchungen über Baseneintausch und Methylierung durchgeführt worden waren.

Röntgenographische Untersuchung.

Von allen G.O. wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung einer mit 37 kV und 12 mA betriebenen Siemensröhre in einer Kamera von 57,3 mm Durchmesser angefertigt. Die Präparate wurden in Markröhrchen von 0,5 bis 0,6 mm \varnothing aufgenommen. Die $\text{CuK}\beta$ -Strahlung wurde durch ein 0,025 mm starkes Nickelblech ausgefiltert.

(hk)-Interferenzen.

G.O. zeigt außer (001) Interferenzen nur (hk0)-Interferenzen, die bei der Photometrierung deutlich den Charakter von Kreuzgitterinterferenzen aufweisen und daher als (hk)-Interferenzen einzelner Schichtebenen indiziert werden. Die einzelnen G.O.-Schichten sind also im Kristall in *a*- und *b*-Richtung nicht mehr zu einander orientiert und liegen nur in durchschnittlich gleichem Abstand übereinander. Interferenzen schräg zur *c*-Achse treten nicht auf. Bei allen untersuchten G.O. wurden nur die zwei Interferenzen (20) = (11) und (02) = (31) gefunden; die von U. Hofmann noch mit geringer Intensität festgestellten Interferenzen (40) = (22) und (42) = (51) = (13) konnten in keinem

Fall mehr festgestellt werden. Dies kann darauf zurückzuführen sein, daß wir keine kristallographisch so einwandfreien Graphite als Ausgangsmaterial zur Verfügung hatten wie den von U. Hofmann seinerzeit verwendeten fast völlig aschefreien Ceylon-graphit.

Die Intensität der (hk)-Interferenzen wurde für einzelne G.O.-Schichtebenen unter folgenden Annahmen berechnet: Es wurde in allen Fällen angenommen, daß die vorhandenen O-Atome und OH-Gruppen innerhalb des angegebenen Atomverhältnisses statistisch regellos über die G.O.-Schichtebene verteilt sind. Zur Berechnung werden alle möglichen Plätze mit O-Atomen besetzt angenommen und das Streugewicht dieser angenommenen O-Atome so weit erniedrigt, daß die Wirkung der dem jeweiligen G.O.-Verhältnis entsprechenden Menge an O-Atomen, bzw. Hydroxylgruppen entspricht. Die Wasserstoff-

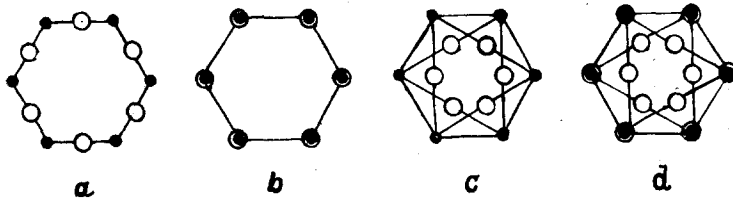


Abb. 3. Anordnung der mittleren Lagen der O-Atome, bzw. OH-Gruppen, auf die C-Atom-Sechsecknetze projiziert.

● = C ○ = O, bzw. OH

atome der Hydroxylgruppen wurden nicht berücksichtigt. Für folgende Anordnung der Sauerstoffatome wurden die Intensitäten berechnet: (Siehe Abb. 3):

- a) O-Atome in äthylenoxydartiger Bindung über und unter den Kantenmitten. C:O-Verhältnis 2,5:1;
- b) peroxydartige O bzw. Hydroxylgruppenbindung über und unter den C-Atomen. C:O-Verhältnis 2,5:1;
- c) metaständige Bindung der Sauerstoffatome über und unter den Schichtebenen. C:O-Verhältnis 2,5:1;
- d) gleichzeitige Bindung des Sauerstoffes in Metastellung nach c) und Bindung von Hydroxylgruppen nach b) C:O:OH-Verhältnis 6:1,6:1.

Als Grundlage für die Berechnung wurde der Atomformfaktor für C in einfacher Bindung (Diamant) nach Lonsdale [26]

entsprechend der Annahme gewellter C-Ebenen und der von James und Brindley [27] angegebene Faktor für Sauerstoff verwendet. Polarisations- und Lorentzfaktor für Debyeaufnahmen, ebenso der Häufigkeitsfaktor wurden berücksichtigt. Die Adsorption wurde vernachlässigt. Einen Vergleich zwischen den errechneten Werten und den von Hofmann, Frenzel und Csalan [23] gemessenen, bzw. aus eigenen Aufnahmen geschätzten Werten für die Intensitäten der (hk)-Interferenzen zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5.
Intensitäten der (hk)-Interferenzen.

Indizierung	I gemessen ¹	I geschätzt	I berechnet nach			
			a	b	c	d
(11)	345	st.	810	191	300	300
(31)	100	m.	100	100	100	100
(22)	(< 1)	—	—	10	56	32
(42)	40	—	124	28	54	48

¹ Werte gemessen bei U. Hofmann, A. Frenzel und E. Csalan [23]. Alle Intensitäten sind zum besseren Vergleich auf I(31) = 100 bezogen.

Bei äthylenoxydartiger Bindung des Sauerstoffes würde also bei Vorliegen eines Kreuzgitters einzelner Schichtebenen die Intensität von (11) gegenüber (31) wesentlich zu hoch, ebenso wie auch die Intensität von (42) wesentlich zu hoch erhalten wird. Bindung von O-Atomen nur ober oder unter den C-Atomen würde die Intensität von (11) gegenüber (31) zu gering werden lassen, während Anordnung *c* und *d* das Verhältnis (11) zu (31) richtig wiedergeben. Die für (22) und (42) gefundenen Intensitäten entsprechen allerdings in keinem Fall den von U. Hofmann gemessenen Werten und es müßten diese Interferenzen auf Grund ihrer errechneten Intensitäten auch auf unseren Aufnahmen noch sichtbar sein. Doch muß hier noch der Kreuzgittercharakter der Interferenzen berücksichtigt werden. Auf Grund der von Laue [25] angegebenen Gleichung für die Intensitätsverteilung der Kreuzgitterinterferenzen bei durchsichtigen Präparaten

$$I_{hk} = C \frac{1}{\sin \vartheta \sqrt{\sin^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta_{hko}}}$$

wird der Abfall nach größeren Winkeln bei Interferenzen mit großem Winkel immer flacher, die Interferenzen werden einseitig stärker verbreitert. Bereits bei dem noch kein vollkommenes Kreuzgitter zeigenden Kohlenoxydkohlenstoff haben Hofmann und Wilm [24] festgestellt, daß alle Interferenzen mit $\vartheta > 45^\circ$ unsichtbar werden. Auch bei allen anderen feinkristallinen Kohlenstoffen treten solche Interferenzen nicht auf. Hier wäre außerdem denkbar, daß eine nicht im ganzen Kristall gleichmäßig erfolgte Wellung der Schichtebenen, bzw. das Herausrücken einzelner C-Atome aus den Gleichgewichtslagen die Intensitäten der höheren (hk)-Interferenzen stärker beeinflussen könnte. Es dürfte also dem Fehlen dieser Interferenzen, bzw. ihrem Intensitätsverhältnis keine allzu entscheidende Bedeutung für die vorliegende Lage der O-Atome zuzusprechen sein. Gerade bei der äthylenoxydartigen Bindung des Sauerstoffes würden die Intensitäten von (22) und (42) zwar bei Annahme geordneter Lage der Schichtebenen übereinander wie im Graphit gut übereinstimmen [23], da aber der Kreuzgittercharakter der Interferenzen zur Annahme der ungeordneten Lage der Schichtebenen zwingt, wird das Intensitätsverhältnis von (22) und (42) gegenüber (11) und (31) gerade bei dieser Annahme besonders ungünstig.

Die Intensitätsberechnung für die wenigen auftretenden (hk)-Interferenzen erlaubt so zwar keine eindeutige Entscheidung für die Atomlagen in *a*- und *b*-Richtung, wohl aber steht insbesondere die Annahme *d*, die einen durchschnittlichen Gehalt an OH-Gruppen und metaständig gebundenem Sauerstoff, wie er der chemischen Untersuchung mehrerer G.O. entspricht, annimmt, nicht im Widerspruch mit der Intensitätsberechnung.

(001)-Interferenzen.

Auch die Untersuchung der Atomanordnung in Richtung der *c*-Achse ist beim G.O. dadurch erschwert, daß nur eine, bzw. zwei (001)-Interferenzen auftreten. In allen Fällen ist die Interferenz des Schichtabstandes, die wir, da wegen der ungeordneten Lage der Schichtebenen übereinander keine höhere Identitätsperiode auftritt, mit (001) indizieren, mit großer Intensität sichtbar, so daß an ihrer Lage die Aufweitung des Schichtabstandes bei der reversiblen und eindimensionalen Quellung bequem verfolgt werden kann. Die nächste Ordnung (002) tritt

aber bereits nur mehr bei bestimmten Quellungsstufen mit genügender Intensität auf. Alle höheren Ordnungen fehlen.

Während die Quellung von Graphitpulvern über verschiedenen Wasserdampfdrucken im allgemeinen zu einer stetigen Aufweitung des Gitters in Richtung der *c*-Achse bis auf etwa 11 Å ohne definierte Zwischenstufen führt, wobei die (002)-Interferenz innerhalb eines gewissen Gebietes größere Intensität aufweist, zeigte die Quellung von G.O. in Dioxan, die bis zur größten bisher gemessenen Aufweitung der Schichten (14,5 Å) unter vollkommenem Zusammenhalt der Kristalle führt, ein anderes Bild. Die Quellung über Dioxan bei verschiedenen Dampfdrucken ergibt zwei im Röntgenbild deutlich unterschiedene Quellungsstufen, bzw. manchmal das Vorliegen beider Quellungsstufen nebeneinander. In beiden Quellungsstufen treten neue Interferenzen auf, die an orientierten Aufnahmen von über Dioxan gequollenen G.O.-Filmen, wie sie durch Ausgießen und Eintrocknen wässriger Suspensionen von G.O. auf glatten Flächen entstehen, durch ihre Textur einwandfrei als höhere (001)-Interferenzen identifiziert werden konnten. Dadurch erschien auch hier eine Möglichkeit gegeben, Intensitätsberechnungen für die (001)-Interferenzen durchzuführen.

Von den G.O. 3, 4, 5 und 6 wurden etwa 0,1 mm dicke Filme durch Ausgießen wässriger Suspensionen auf dünnes Kupferblech hergestellt; nach dem Eintrocknen wurden die Filme vom Kupferblech abgelöst und im Hochvakuum bei 70° getrocknet. Schmale Filmstreifen wurden dann im Markröhrchen in Exsiccatoren durch zwei bis drei Wochen entweder über Dioxan beim Schmelzpunkt (12°) oder über Dioxan bei 20° aufbewahrt. Gleichzeitig wurde die Gewichtszunahme von im Wägegöläschen eingewogenem G.O. über Dioxan bei 12° und 20° bestimmt. Nach zwei bis drei Wochen wurden die Markröhrchen rasch entnommen, etwa 1 bis 2 cm vom Präparat entfernt abgeschmolzen und die Abschmelzstelle mit Wachs gedichtet. Diese Präparate wurden in einer Kamera von 114,6 mm Ø, sonst wie vorher beschrieben, mit CuK α -Strahlung aufgenommen. Die mit der Blättchenebene senkrecht zum Primärstrahl orientierten Präparate wurden während der Aufnahmen gedreht.

So wurden in fast allen Fällen Aufnahmen erhalten, die Präparate von völlig einheitlichen Quellungsstufen zeigten. Nur in einigen wenigen Fällen wurden beide Quellungsstufen

nebeneinander festgestellt. Abb. 4 zeigt die Aufnahmen eines G.O.-Films nach Hochvakuumtrocknung, nach Quellung über Dioxan bei 12° und nach Quellung über Dioxan bei 20°.

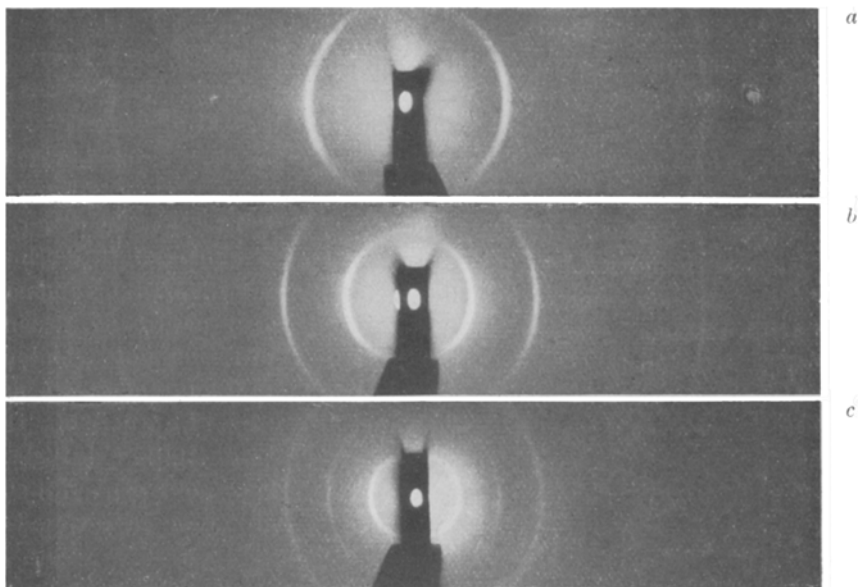


Abb. 4. Röntgenaufnahmen orientierter Graphitoxhydroxyd-Filme vor und nach Quellung über Dioxandampf bei 12°, bzw. 20°.

a = G.O.-Hochvakuum, trocken. — *b* = G.O. über Dioxan bei 12°, 1. Stufe. — *c* = G.O. über Dioxan bei 20°, 2. Stufe.

1. Stufe:

Über schmelzendem Dioxan bei 12° wurden von G.O. 13% Dioxan/g Trockensubstanz aufgenommen. Dabei wurde der Schichtabstand in allen Fällen von 6,1 auf 9,8 Å aufgeweitet. In dieser Quellungsstufe tritt neben der intensiven (001)-Interferenz bei 9,8 Å noch die Interferenz (002) mit guter Intensität auf. Die Lage dieser Interferenz mit 4,9 Å entspricht gleichzeitig gut der stärksten Interferenz des flüssigen Dioxans, ist aber im G.O. durch ihre Schärfe und Textur einwandfrei als (001)-Interferenz zu identifizieren. Höhere (001)-Interferenzen treten nicht auf.

2. Stufe:

Bei 20° wurden von G.O. aus Dioxandampf etwa 57% Dioxan/g Trockensubstanz aufgenommen. Aus der Lage der

(001)-Interferenz ergibt sich ein Schichtabstand von $14,5 \text{ \AA}$. Daneben treten die Interferenzen (002) und (003) mit großer Intensität und (004) und (006) mit sehr geringer Intensität auf. Hier entspricht die Lage der nach (001) intensivsten, völlig scharfen (003)-Interferenz wieder mit $4,83 \text{ \AA}$ ungefähr der stärksten Interferenz des flüssigen Dioxans.

Diese Ergebnisse der Röntgenuntersuchung der Quellungsprodukte von G.O. mit Dioxan schienen uns eine gewisse Aussicht zu bieten, die verschiedenen Möglichkeiten für die Struktur des G.O. in Richtung der *c*-Achse, bzw. die Art der Dioxan-einlagerung durch Intensitätsberechnungen zu überprüfen.

Neben einigen anderen weniger wahrscheinlichen Annahmen, die auch durch die Intensitätsberechnungen ausgeschlossen werden, haben wir dabei folgende Annahmen für die Struktur der Makromoleküle des G.O. untersucht.

I. Flache C-Ebenen, C-C-Abstand $1,43 \text{ \AA}$, O-Atome orthoständig über und unter den Schichtebenen gebunden, C-O-Abstand $1,57 \text{ \AA}$ entsprechend einer Entfernung der O-Atome von den Schichtebenen von etwa $1,4 \text{ \AA}$. (Annahme von Hofmann, Frenzel und Csalan [23].) C:O-Atomverhältnis $2,5:1$. Das Vorliegen von OH-Gruppen an den Schichtebenen an Stelle eines Teiles der O-Atome, die ebenfalls einen Abstand von $1,4$ bis $1,5 \text{ \AA}$ von den Schichtebenen aufweisen müßten, beeinflußt innerhalb des gegebenen C:O-Verhältnisses die Intensitäten dieser Anordnung nicht wesentlich.

II. Tetraedrisch gewellte C-Ebenen, C-C-Abstand $1,52 \text{ \AA}$, O-Atome metaständig über und unter den Schichtebenen gebunden, C-O-Abstand $1,43 \text{ \AA}$ (Summe der Atomradien), Valenzwinkel am Sauerstoff 120° , Entfernung der O-Atome von den jeweils unteren, bzw. oberen Begrenzungsflächen der C-Schicht $0,72 \text{ \AA}$, C:O-Atomverhältnis $2,5:1$. Eventuelle Bindung von Hydroxylgruppen an den Schichtebenen nicht berücksichtigt.

III. Tetraedrisch gewellte C-Ebenen wie II. Entsprechend der chemischen Untersuchung Sauerstoff und OH-Gruppen an den Schichtebenen gebunden, C:O:OH-Verhältnis wie $6:1,6:1$. O-Atome metaständig über und unter den Schichtebenen wie II, OH-Gruppen über und unter den C-Atomen der Schichtebenen, Abstand von den jeweils oberen und unteren Begrenzungsflächen der Schicht $1,43 \text{ \AA}$.

Für die Molekülstruktur des Dioxans dürfte nach den verschiedenen Angaben, die sich auf Ramanspektrum [28], Elektronenbeugung [29] und Dipolmessungen [30] stützen, der Sesseltyp mit tetraedrischer Wellung die wahrscheinlichste Anordnung sein. Wir haben daher in den hier durchgeführten Strukturuntersuchungen diese Anordnung gewählt (C-C-Abstand 1,54 Å, C-O-Abstand 1,44 Å, Winkel C-O-C und C-C-O 109° [29]).

Die Aufweitung der G.O.-Schichten gegenüber dem hochvakuumgetrockneten G.O. ergibt sich aus dem Schichtabstand der gequollenen Präparate in der ersten Stufe zu 3,7 Å und in der zweiten Stufe zu 8,4 Å (9,8—6,1 Å, bzw. 14,5—6,1 Å). Dies entspricht gut dem Platzbedarf einer Dioxanschicht in der ersten und zweier Dioxanschichten in der zweiten Stufe. Für die Art der Einlagerung dieser Dioxanschichten ergeben sich die Möglichkeiten a) einer Einlagerung der Dioxanmoleküle flach mit der gewellten Sechseckebene parallel zu den G.O.-Schichten und b) einer Einlagerung der Dioxanmoleküle senkrecht zwischen den Schichten. Dazwischen sind auch Übergänge vorstellbar.

Aus der Aufweitung der G.O.-Schichten in der ersten Stufe ergibt sich, daß bei der Annahme a) die Dioxanmoleküle von den OH-Gruppen der nach III gewellt angenommenen G.O.-Schichtebene einen Abstand von etwa 2,9 Å, von den O-Atomen bei flacher Schichtebene nach I von etwa 3,2 Å aufweisen müßten. In der zweiten Stufe ergibt sich, wenn für den Abstand der Dioxanschichten voneinander der durch die Interferenz des flüssigen Dioxans gegebene Abstand von 4,9 Å angenommen wird, ein etwas kleinerer Abstand zwischen Dioxan und G.O. von etwa 2,85 Å nach III und 3,1 Å nach I.

Während diese Abstände durchaus im Bereich der Möglichkeit liegen, erscheint die Einlagerung von Dioxan mit seiner Molekülebene senkrecht zu den G.O.-Schichten nach b) räumlich wegen der viel zu kleinen notwendigen Abstände zwischen Dioxan und G.O.-Schicht, bzw. zwischen den Dioxanschichten der zweiten Stufe nicht möglich. Ebenso schließt die Intensitätsberechnung diese Möglichkeit in beiden Stufen einwandfrei aus, da in der ersten Stufe (003) sichtbar werden müßte und in der zweiten Stufe das Intensitätsverhältnis (002) zu (003) falsch wiedergegeben wird.

Es werden daher bei der Intensitätsberechnung nur die Werte für Annahme a) mit flach eingelagerten Dioxanmolekülen

angeführt, dabei erscheint es aber möglich, daß die Dioxanmoleküle um geringe Beträge gegen die Schichtebene gedreht vorliegen. Tabelle 6 gibt die geschätzten und berechneten Intensitäten für die Annahmen I, II und III. In der ersten Stufe wurde eine flach liegende Dioxanschicht, in der zweiten Stufe unter A zwei flache Dioxanschichten mit einem Abstand zwischen den Dioxanschichten von $4,8 \text{ \AA}$ in der Mitte des G.O.-Schichtzwischenraumes angenommen. Die für die zweite Stufe unter B angeführten Intensitäten wurden errechnet für die Annahme, daß die Dioxanschichten unter Aufweitung des Abstandes zwischen ihnen an die O-Atome, bzw. OH-Gruppen des G.O., bis auf $2,75 \text{ \AA}$ angenähert werden. Dieser Abstand entspricht etwa dem Abstand der O-Atome bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken, wie er z. B. von Zachariasen [31] für Alkohole, bzw. Bernal und Fowler [32] und Morgan und Warren [33] im flüssigen Wasser knapp oberhalb des Schmelzpunktes angegeben wird. Die Annahme einer Wechselwirkung zwischen den Äthersauerstoffen des Dioxans und den OH-Gruppen des G.O. scheint auch deshalb möglich, da die Höchstmenge des eingelagerten Dioxans in der zweiten Stufe eben etwa der Menge der im G.O. vorhandenen Hydroxylgruppen entspricht, bzw. größere Dioxanmengen nicht aufgenommen werden.

Tabelle 6.
Intensitäten der (001)-Interferenzen.

In- dizierung	1. Stufe				2. Stufe						
	I gesch.				I gesch.	A			B		
		I.	II.	III.		I	II	III	I	II	III
(001)	s. s. st.	100	100	100	s. st.	100	100	100	100	100	100
(002)	s. st.	15	25	20	m.	12	17	16	6	4	10
(003)	—	0,1	1,5	0,8	st.	20	28	26	14	11	20
(004)	—	0,4	0,6	0,8	s. s. schw.	0,0	0,9	0,4	0,8	7	0,9
(005)	—	0,3	0,0	0,1	—	—	0,1	0,0	—	0,0	—
(006)	—	0,7	0,0	0,1	s. s. schw.	0,9	1,1	1,3	0,3	0,0	0,9

In der ersten Stufe entsprechen sowohl die für Annahme I wie für Annahme III berechneten Werte gut den beobachteten Intensitäten.

In der zweiten Stufe entsprechen die Anordnungen A II sowie B III am besten den tatsächlich beobachteten Intensitätsverhält-

nissen. Auch B I könnte in Betracht gezogen werden. Gegen die Annahme A II, die das Vorhandensein von Hydroxylgruppen außer acht läßt, spricht einwandfrei der chemische Befund, der zur Annahme von Hydroxylgruppen zwischen den Schichten zwingt.

Die Anordnung B III, die am besten die geschätzten Intensitäten wiedergibt, ist gleichzeitig die chemisch wahrscheinlichste. Sie berücksichtigt bei Wellung der C-Ebenen das Vorhandensein von Hydroxylgruppen zwischen den Schichten entsprechend der Analyse, und die Einlagerung der Dioxanschichten erfolgt so, daß zwischen diesen Schichten ein Abstand von etwa 5 \AA vorliegt. Dieser Abstand ist nur um wenig größer als der häufigste Molekülabstand im flüssigen Dioxan, den die Interferenz bei $4,8$ bis $4,9 \text{ \AA}$ anzeigt. Demgegenüber würde die Anordnung B I, deren Intensitätsverhältnisse ebenfalls annähernd entsprechen könnten, einen ziemlich stark vergrößerten Abstand zwischen den Dioxanschichten von $5,5 \text{ \AA}$ erfordern, was nicht wahrscheinlich erscheint.

Das Vorliegen gewellter Schichtebenen im G.O., wie es infolge der Absättigung des größten Teiles der vierten C-Valenzen durch Atombindung am wahrscheinlichsten ist, wird also durch die Intensitätsberechnung für die Atomlagen in Richtung der *c*-Achse nicht ausgeschlossen. Ebenso lassen die errechneten Intensitäten für die (hk)-Interferenzen die bei gewellten Schichtebenen wahrscheinlichste metaständige Bindung der O-Atome neben Hydroxylgruppen zu.

Die chemische und röntgenographische Untersuchung führen also etwa zu folgendem Bild für die Struktur des G.O., das auch mit den bisher bekannten Eigenschaften des G.O. in Einklang steht.

Die Kohlenstoffschichtebenen des Graphits haben infolge der Absättigung eines großen Teiles der freien vierten C-Valenzen bereits überwiegend hydroaromatischen Charakter und sind dementsprechend gewellt mit einem C-C-Abstand von $1,52 \text{ \AA}$.

Die Schichten liegen nur mehr in durchschnittlich gleichem Abstand, aber gegeneinander unorientiert übereinander.

Der überwiegende Teil der vierten Valenzen der Kohlenstoffatome in der Schichtebene ist einerseits durch O-Atome,

andererseits durch Hydroxylgruppen abgesättigt. Die O-Atome sind in statistischer Verteilung abwechselnd ober- und unterhalb der Schichtebenen an je zwei metaständige C-Atome mit einem C-O-Abstand von etwa $1,43 \text{ \AA}$ gebunden.

Das Verhältnis der C-Atome zu den metaständigen O-Atomen kann dabei von $C : O = 6 : 1$ bis $6 : 2,5$ schwanken, ohne daß sich dabei die charakteristischen Eigenschaften des G.O., wie z. B. explosive Zersetzung und Quellfähigkeit, wesentlich ändern.

Die OH-Gruppen des G.O. sind im Abstand von etwa $1,43 \text{ \AA}$ oberhalb und unterhalb der C-Atome gebunden, und zwar beträgt das Verhältnis von C-Atomen zu OH-Gruppen im G.O., wie es sich insbesondere aus der Methylierung ergibt, anscheinend weitgehend unabhängig vom C:O-Verhältnis etwa 6:1. Dasselbe Verhältnis ergibt sich nach Hofmann und Frenzel [2] und eigenen Analysen auch aus der Verbrennung besonders sorgfältig getrockneter Präparate. Die Menge der OH-Gruppen scheint auch bei geringer werdendem Sauerstoffgehalt des G.O. weitgehend erhalten zu bleiben. So ergibt z. B. das gegenüber Präparat 1 wesentlich weniger hoch oxydierte Präparat 1a bei der Methylierung denselben Gehalt an OH-Gruppen wie Präparat 1 und zeigt aber noch volle Quellfähigkeit und explosive Zersetzung ebenso wie das charakteristische Röntgenbild des G.O. Auch Hofmann und Holst [13] fanden bei der Methylierung von G.O.-Präparaten nach thermischem Abbau bei 130° noch kaum eine Abnahme der nach Methylierung erhaltenen Methoxylwerte, während nach Abbau bei 180° mit dem fast völligen Verlust der Quellfähigkeit und weitgehender Abnahme des Schichtabstandes auch eine starke Abnahme des Gehaltes an sauren Gruppen festgestellt wurde.

Vielleicht lassen diese Beobachtungen den Schluß zu, daß die besonderen Merkmale des G.O., wie der Schichtabstand von etwa 6 \AA , mit unorientierter Lagerung der Schichten übereinander und die Quellung wie die explosive Zersetzung auch wesentlich von dem Gehalt an OH-Gruppen zwischen den Schichtebenen abhängig sind.

Von Hofmann, Frenzel und Csalan [23] wurde bei Verfolgung des thermischen Abbaues von G.O. zu Graphit mit abnehmenden Sauerstoffgehalten eine beträchtliche Zunahme der Leitfähigkeit des G.O. festgestellt, auch solange noch die übrigen

charakteristischen Eigenschaften des G.O. unverändert geblieben waren. Es scheint also mit sinkendem Sauerstoffgehalt und damit unvollständiger Absättigung der vierten Valenzen eine Zunahme freier Elektronen an den Schichtebenen und keine Absättigung der nicht besetzten Valenzen der Kohlenstoffschicht durch Doppelbindung einzutreten.

An den Rändern der G.O.-Schichtebenen können außerdem noch in geringer Menge (etwa 0,3 bis 0,5 mval/g G.O. [13]) Gruppen von stärker saurem Charakter, wahrscheinlich Carboxylgruppen; vorhanden sein. Wegen ihrer geringen Menge wurden diese Gruppen, die sich bereits durch Methylalkohol-Salzsäure-Gemisch methylieren lassen, bei den vorliegenden Untersuchungen nicht in Betracht gezogen.

Das Modell einer G.O.-Schichtebene und die Schichtenfolge im trockenen G.O. und nach Quellung mit Dioxan in beiden Quellungsstufen, wie es aus den vorhergehenden Überlegungen wahrscheinlich erscheint, zeigen Abb. 5a und 5b.

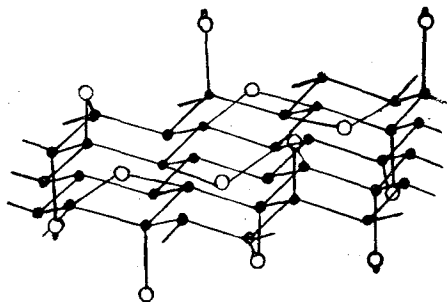


Abb. 5a. Struktur der Graphitoxhydroxyd-Schichtebene (G.O.-Molekül).
(Gewellte C-Ebene, metaständige Bindung von O bei gleichzeitiger Bindung von OH-Gruppen an der Schichtebene.)

● = C-Atome ○ = O-Atome ⚬ = OH-Atome

Das G.O. wäre an sich richtiger als Kohlenstoffoxyhydroxyd zu bezeichnen, da der graphitische Charakter der Kohlenstoffschicht infolge der Wellung nicht mehr gegeben erscheint und der Gehalt an Hydroxylgruppen maßgebend für die Eigenschaften der Verbindung ist. Der beim Abbau beobachtete kontinuierliche Übergang in Graphit, bzw. die nur aus kristallinem Graphit mögliche Darstellung lassen es aber richtiger erscheinen, die Verbindung entsprechend dem Vor-

schlag von Hofmann und König [11] als Graphitoxyhydroxyd zu bezeichnen.

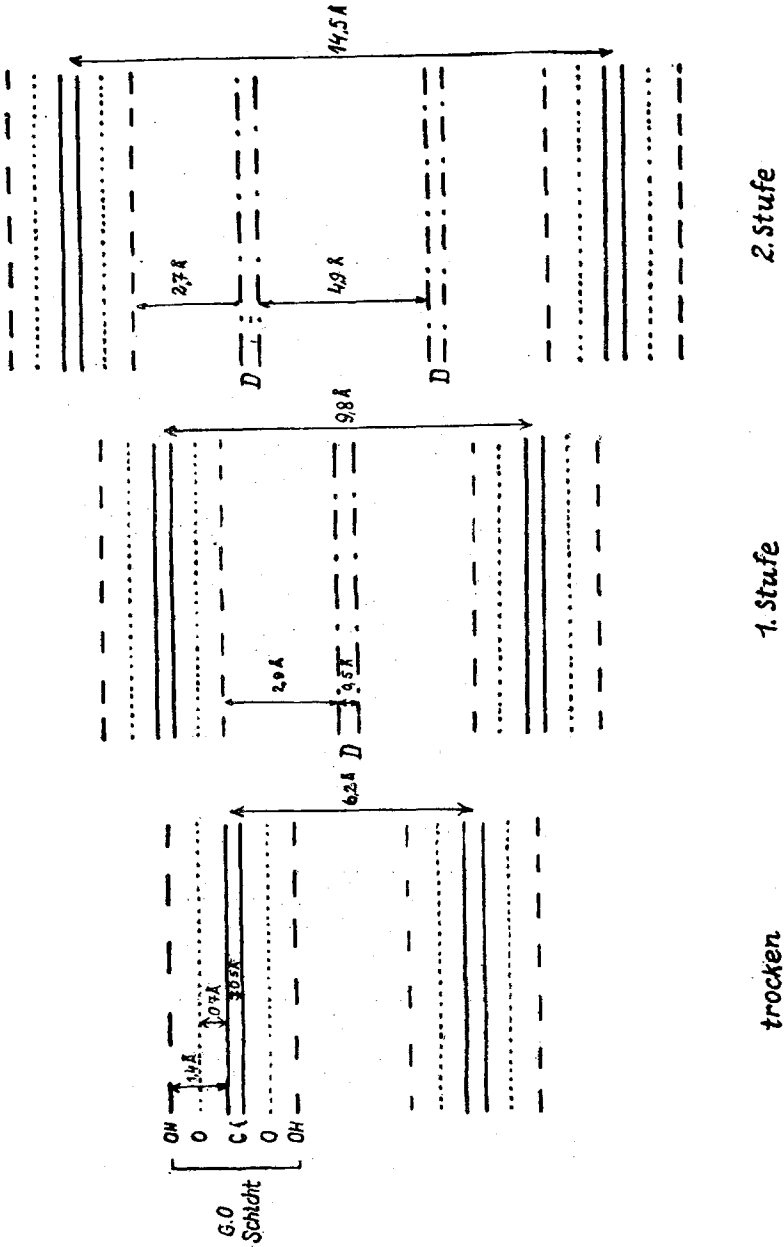


Abb. 5b. Struktur der Schichtebenen. Schichtebenenfolge, Schichtabstand G.O. trocken und nach Quellung über Dioxan 1. und 2. Stufe. (Schnitt in Richtung der orthohexagonalen *o*-Achse.)

Quellung von Graphitoxhydroxyd.

Alle bisherigen Angaben über die Quellung des G.O. weisen darauf hin, daß Quellung nur in Flüssigkeiten mit hohem Dipolmoment erfolgt. Die besonders starke Quellung in Dioxan, einem dipolfreien Lösungsmittel, die wir zur Strukturberechnung ausnützen konnten, widerspricht den bisherigen Feststellungen. Gleichzeitig wurde bei der Quellung über Dioxan eine Aufweitung des Schichtabstandes bis auf $14,5 \text{ \AA}$ festgestellt, während im neutralen Wasser trotz der hohen Dielektrizitätskonstante, die Aufweitung des Schichtabstandes nur 11 \AA erreicht. Eine größere Aufweitung als 11 \AA konnten wir außer bei Dioxan nur noch in konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure beobachten, in denen die Quellung bis zu einem Schichtabstand von $12,6 \text{ \AA}$ erfolgt.

Entgegen den bisherigen Feststellungen, daß die Quellung des G.O. kontinuierlich erfolgt, ergibt die Quellung über Dioxan einen diskontinuierlichen Verlauf, der, wie es die Strukturberechnungen wahrscheinlich machen, mit der Ausbildung von zwei diskreten Dioxanschichten zwischen jeder G.O.-Schicht beendet ist. Die dabei eingelagerte Höchstmenge an Dioxan entspricht annähernd der vorhandenen Menge an Hydroxylgruppen und die Abstände zwischen den Dioxan- und G.O.-Schichten mit etwa $2,8 \text{ \AA}$ dem bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken bekannten Abstand. Für die besonders bevorzugte Einlagerung des Dioxans könnte vielleicht auch die geometrische Ähnlichkeit des sesselförmigen Dioxanmoleküls mit der gewellten G.O.-Schichtebene eine gewisse Rolle spielen.

Hendricks und Jefferson [34] machen so z. B. für die Struktur der Wasserschichten in Silikaten die Annahme, daß sich hier Sechsecknetze aus Wassermolekülen ausbilden, deren Kantenlänge gut mit der Sechseckkante der Silikatschichten übereinstimmt. Diese Wasserschichten sollen dann gegenseitig und mit den Silikatschichten durch H-Brücken verbunden sein.

Bei dem zweiten bisher bekannten Beispiel der eindimensionalen innerkristallinen Quellung, dem Montmorillonit, haben Bradley, Grim und Clark [35] bei der Quellung eine diskontinuierliche Wasseraufnahme festgestellt. Die später von U. Hofmann und A. Hausdorf [36] neuerlich durchgeführten Untersuchungen haben zu einer Erklärung für die scheinbar

kontinuierliche Wasseraufnahme von Pulverpräparaten geführt. Danach werden in unregelmäßiger Folge zwischen den Silikatschichten ganze Wasserschichten eingelagert, die aber im allgemeinen regellos über den ganzen Kristall verteilt sind, so daß ihre Zahl jedes beliebige Verhältnis zur Zahl der Silikatschichten annehmen kann. Dabei soll bei Wassergehalten, bei denen die Zahl der Wasserschichten ein ganzzahliges Vielfaches der Zahl der Silikatschichten beträgt, eine regelmäßige Verteilung der Wasserschichten überwiegen, die das Auftreten höherer (001)-Interferenzen ermöglicht.

Auch bei der Quellung von G.O. über Wasser tritt zwischen einem Schichtabstand von etwa 8,3 bis 11 Å die (002)-Interferenz auf und zeigt bei etwa 9 Å-Abstand ein Maximum. Der Abstand von 9 Å entspricht aber einer Aufweitung der G.O.-Schichten um etwa 3 Å, also um die Dicke einer Wasserschicht. Es scheint also auch beim G.O. möglich, daß das Auftreten dieser Interferenz gerade die Einlagerung einer abgeschlossenen Wasserschicht zwischen jeder G.O.-Schicht anzeigt, bzw. daß die Einlagerung des Wassers ähnlich erfolgt, wie es von U. Hofmann und A. Hausdorf [36] für den Montmorillonit vorgeschlagen wurde.

Eine neuerliche Untersuchung der Quellung des G.O. bei verschiedenen Wasserdampfdrücken, die wir an drei verschiedenen G.O. durchführten, ergab in den Dampfdruckkurven der Quellung in allen Fällen etwa bei einem Wasserdampfpartialdruck von 9 mm Hg und einer Wasseraufnahme von ungefähr 0,1 g H₂O/g. HV trockenes G.O. einen deutlich erkennbaren Knick. Ebenso fanden wir in der Kurve, die den Schichtabstand in Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck angibt, einen Knick bei etwa demselben Wasserdampfpartialdruck und eine zweite Richtungsänderung der Kurve bei etwa 9 Å Schichtabstand. Abb. 6 zeigt die Wasseraufnahme von G.O. 4 und 5 in g H₂O/g HV getrockneter Substanz, bzw. die Zunahme des Schichtabstandes in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck.

Die Untersuchung der Quellung erfolgte so, daß die G.O. im Wägegäschen in Exsiccatoren über Schwefelsäure-Wassermischungen verschiedener Konzentration durch mehrere Wochen bei 20° bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt wurden und die Wasseraufnahme aus der Gewichtszunahme bestimmt wurde.

Gleichzeitig wurden Markröhrchen mit den G.O. in den Exsiccatoren aufbewahrt und — bei erreichter Gewichtskonstanz der Präparate in den Wägegläschen — entnommen, sofort 2 cm

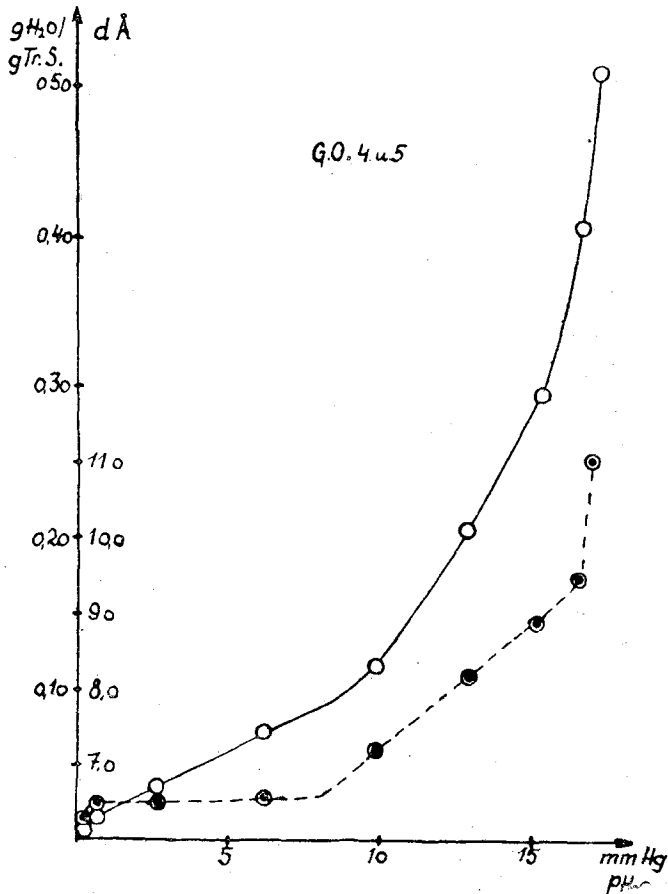


Abb. 6. Wassergehalt und Schichtabstand in Abhängigkeit vom Dampfdruck (20°).

— Wassergehalt - - - - Schichtabstand

vom Präparat entfernt abgeschmolzen und die Abschmelzstelle mit Wachs gedichtet. Aus den Röntgenaufnahmen dieser Präparate wurden die Schichtabstände bestimmt. Die Resultate für die verschiedenen G.O. stimmten völlig überein.

Eine Deutung des Verlaufes von Wasseraufnahme und Aufweitung des Schichtabstandes scheint in folgender Weise möglich.

Bis zu einem Gehalt von etwa 10% Wasser bez. auf Trockensubstanz erfolgt die Aufnahme von Wasser relativ langsam, ebenso steigt in diesem Abschnitt der Schichtabstand nur sehr wenig, von 6,1 bis etwa 6,8 Å, an. Die Aufnahme von 11% Wasser entspricht aber wieder etwa 6 mmol Wasser/g TS, also etwa dem Gehalt an Hydroxylgruppen und gleichzeitig der Höchstmenge in mmol an Dioxan, das eingelagert werden kann. Die geringe Aufweitung des Schichtabstandes deutet darauf hin, daß dieses Wasser in kleinem Abstand verhältnismäßig fest an den Schichtebenen angelagert wird. Vielleicht lagert sich dieses Wasser vornehmlich in die Lücken zwischen den über die Ebene des gebundenen Sauerstoffs herausragenden OH-Gruppen ein. Die weitere Wasseraufnahme und Aufweitung des Schichtabstandes erfolgt dann rascher, und zwar sind bei etwa $p_{\text{H}_2\text{O}} = 16,7 \text{ mm Hg}$ etwa 36% Wasser bez. auf TS eingelagert, bei gleichzeitiger Aufweitung des Schichtabstandes auf 9,4 Å. Diese Aufweitung würde also etwa der Einlagerung einer vollständigen Wasserschicht von etwa 3 Å Dicke zwischen jeder G.O.-Schicht entsprechen. Darauf würde auch das Auftreten der (002)-Interferenz mit größter Intensität in der Nähe dieses Schichtabstandes hindeuten. Die weitere Wasseraufnahme und Aufweitung des Abstandes erfolgt dann außerordentlich rasch bis zu etwa 11 Å und 51% H_2O bez. auf TS, bzw. im alkalischen Medium bis zur Aufteilung der G.O.-Kristalle in einzelne Schichtebenen unter Ausbildung von kolloiden Lösungen. Sicherlich erfolgt allerdings, worauf auch schon die unscharfen Knickpunkte hindeuten, nicht eine Ausbildung ungestörter ebener Wasserschichten geordneter Struktur, sondern es muß angenommen werden, daß die Anordnung der H_2O -Moleküle durch Wärmeschwingung und Diffusion stark gestört wird.

Durch Untersuchung der Quellung von G.O.-Filmen in Wasser und anderen Quellungsmitel soll weiterhin versucht werden, die Vorgänge bei der Quellung des G.O., insbesondere im Hinblick auf die von Hofmann und Hausdorf [36] für die Quellung des Montmorillonits entwickelten Vorstellungen zu untersuchen.

Zusammenfassung.

Eine größere Anzahl verschiedener G.O. wurde dargestellt und analysiert. Durch Methylierung und Acetylierung wurde die Menge an sauren Gruppen ermittelt. Durch besondere Trocknungs-

methoden wurde in einem Fall auch bei der Verbrennung ein H-Gehalt gefunden, der dem durch Substitution ermittelten Gehalt an sauren Gruppen nahekommt; während in allen anderen Fällen die Wasserabgabe bei der Verbrennung immer noch etwas über dem sich durch die Substitution ergebenden H-Gehalt bleibt. In keinem Fall spricht die analytische Untersuchung für eine einheitliche stöchiometrische Zusammensetzung des G.O.

Für die Struktur der G.O.-Schichtebene (des G.O.-Moleküls) wird vorgeschlagen, daß die Kohlenstoffschichtebene im G.O. wegen ihres hydroaromatischen Charakters gewellt vorliegt. Dies macht metaständige Bindung der O-Atome unter Ausbildung von Viererringen wahrscheinlich. Daneben sind an den Schichtebenen OH-Gruppen gebunden. Intensitätsberechnungen an G.O. und Einlagerungsprodukte von Dioxan in G.O. deuten ebenfalls auf diese vorgeschlagene Struktur hin. Die Schichtebenen liegen im G.O.-Kristall gegenseitig ungeordnet in durchschnittlich gleichem Abstand übereinander, wie sich aus der Kreuzgitterstruktur der (hk0)-Interferenzen und dem Fehlen von (hkl)-Interferenzen ergibt.

Das Vorliegen äthylenoxydartiger oder peroxydartiger Bindung, wie bisher vorgeschlagen wurde, erscheint aus chemischen Gründen unwahrscheinlich, ebenso wie auch die Intensitätsberechnung keine Stütze dafür bietet. Das Verhältnis von C:O-Atomen im G.O. schwankt in weiten Grenzen, zwischen etwa 6:1 und 6:2,5, während das Verhältnis von C-Atomen zu OH-Gruppen meistens etwa 6:1 beträgt.

Für die bisher unter den Namen Graphitoxyd und Graphitsäure bekannte Verbindung soll der Name Graphitoxhydroxyd, nach einem schon von Hofmann und König [11] gemachten Vorschlag, gewählt werden.

Die Quellung des G.O. erfolgt entgegen den bisher gemachten Annahmen gerade in dem dipolfreien Dioxan besonders stark, und zwar wird eine Höchstmenge an Dioxan eingelagert, die etwa der Menge der vorhandenen Hydroxylgruppen entspricht. Die Abstände der G.O.-Schichten von den Dioxanschichten (die Quellung mit Dioxan erfolgt einwandfrei diskontinuierlich) würden die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zulassen.

Die Dampfdruckkurve der Quellung über Wasserdampf und die dabei jeweils erfolgende Aufweitung des Schichtabstandes

deuten darauf hin, daß auch die Quellung mit Wasser nicht völlig kontinuierlich erfolgt, wie bisher angenommen wurde.

Ich bin Herrn Professor Dr. U. Hofmann für wertvolle Beratung bei der Durchführung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Literatur.

- [1] B. C. Brodie, Liebigs Ann. **114**, 6 (1860).
- [2] U. Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **61**, 435 (1928); U. Hofmann und A. Frenzel, Ber. deutsch. chem. Ges. **63**, 1248 (1930); Z. Elch. **37**, 613 (1931); Koll. Z. **58**, 8 (1932); **61**, 297 (1932); **68**, 149 (1934); **69**, 351 (1934); U. Hofmann, A. Frenzel und E. Csalan, Liebigs Ann. **510**, 1 (1934); U. Hofmann und E. König, Z. f. anorg. allg. Ch. **234**, 311 (1937); U. Hofmann und R. Holst, Ber. deutsch. chem. Ges. **72**, 754 (1939); zusammenfassend bei U. Hofmann, Erg. exakt. Naturw. **18**, 229 (1939).
- [3] H. Thiele, Z. f. anorg. allg. Ch. **190**, 145 (1930); Koll. Z. **56**, 130 (1931); Koll. Z. **80**, 1 (1937); Trans. Faraday Soc. **34**, 1033 (1938).
- [4] H. Pallmann, Koll. Z. **101**, 72 (1942).
- [5] H. Hamdi, Koll. Beih. **54**, 554 (1943).
- [6] R. Jodl, Bodenkunde und Pflanzenernährung **34** (79), 170 (1934).
- [7] L. Staudenmayer, Ber. deutsch. chem. Ges. **31**, 1481 (1899).
- [8] U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm, Z. Kristall. Abt. A, **86**, 340 (1933).
- [9] A. E. Balfour, H. L. Riley und R. M. Robinson, J. chem. Soc. (London), 456 (1936).
- [10] G. Ruess, Koll. Z. **110**, 17 (1945).
- [11] U. Hofmann und E. König l. c.
- [12] Zuletzt U. Hofmann, Koll. Z. **104**, 112 (1943).
- [13] U. Hofmann und R. Holst l. c.
- [14] F. Vieböck, Ber. deutsch. chem. Ges. **63**, 2818 (1930).
- [15] R. Kubn und H. Roth, Ber. deutsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933).
- [16] L. Ebert, Ang. Chemie **47**, 305 (1934).
- [17] H. Vollmar, Z. Elch. **50**, 150 (1944).
- [18] Hullet und Nelson, Transact. Amer. elektroch. Soc. **37**, 103 (1920).
- [19] A. H. Carter, L. de V. Moulds und H. L. Riley, J. chem. Soc. (London), 1305 (1937).
- [20] O. Ruff und O. Brettschneider, Z. anorg. u. allg. Ch. **217**, 1 (1934).
- [21] W. Rüdorff, Wr. Chem. Ztg. **47**, 172 (1944).
- [22] H. Mark und F. Schoßberger, Erg. exakt. Naturw. **16**, 232 (1937).
- [23] U. Hofmann, A. Frenzel und E. Csalan l. c.
- [24] U. Hofmann und D. Wilm, Z. Elch. **42**, 504 (1936).
- [25] M. v. Laue, Z. Kryst. u. Min. **82**, 127 (1932).

- [26] K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc., A, **123**, 194 (1929).
- [27] James und Brindley, Phil. Mag. **12**, 104 (1931).
- [28] K. W. F. Kohlrausch und W. Stockmair, Z. phys. Ch., B, **31**, 382 (1936); Bishambar Dayal Satsena, Proc. Ind. Ac. Soc., A, **12**, 321 (1940).
- [29] L. E. Sutton und L. O. Brockway, J. am. Soc. **57**, 473 (1935).
- [30] J. Boeseken, F. Fellegen und P. Cohen-Henriquez, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54**, 733 (1935).
- [31] W. H. Zachariasen, J. chem. Physics **3**, 158 (1935).
- [32] J. D. Bernal und R. Fowler, J. chem. Physics **1**, 515 (1933).
- [33] J. Morgan und B. E. Warren, J. chem. Physics **6**, 166 (1938).
- [34] St. B. Hendricks und M. E. Jefferson, Americ. Mineralogist **23**, 863 (1938).
- [35] W. F. Bradley, R. E. Grim und G. L. Clark, Z. Krystallogr., A, **97**, 216 (1937).
- [36] U. Hofmann und A. Hausdorff, Z. Krystallogr., A, **104**, 265 (1942).