

Zur Kenntnis des graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäure.

Von V. KOHLSCHÜTTER und P. HAENNI (†).

1. Einleitung.

Bekanntlich läßt sich Graphit durch gewisse Oxydationsmittel in eine grün bis gelb gefärbte Substanz verwandeln, die unter dem Mikroskop durchsichtig und kristallinisch erscheint, sich in keinem Lösungsmittel löst und beim Erhitzen unter Abscheidung von lockerem Kohlenstoff versprüht.

Der qualitativen Zusammensetzung nach handelt es sich um ein Produkt, das außer Kohlenstoff und Wasserstoff bis 45% Sauerstoff enthält und aus Graphit unter Gewichtszunahme entsteht. Es wird in der älteren Literatur bald als Graphitsäure, bald als Graphitoxyd bezeichnet, ohne daß eine strenge Unterscheidung der Benennungen vorgenommen wird; wo beide heute noch mit Absicht gebraucht werden, bezeichnet Graphit-„oxyd“ grüne Zwischenstufen, über die die gelbe Graphit-„säure“ erhalten wird, doch gelten beide Namen keinen speziellen chemischen Begriffen und sollen nicht mehr besagen, als daß es sich um eine durch Oxydation aus dem Graphit hervorgegangene Substanz handelt. In diesem Sinne wird im folgenden durchweg der üblichere Ausdruck Graphit-„säure“ gebraucht.

Graphitsäure wurde zuerst von BRODIE¹ mit Hilfe von Kaliumchlorat und Salpetersäure hergestellt und näher untersucht, allgemeineres Interesse erhielt sie aber erst, als BERTHELOT² die Fähigkeit durch Einwirkung der BRODIESchen Mischung Graphitsäure zu geben, als entscheidendes Kennzeichen für graphitischen Kohlenstoff aufstellte. Später machte namentlich MOISSAN³ unter diesem Gesichtspunkt von der BRODIESchen Reaktion systematisch Gebrauch, indem er sie zugleich zur Unterscheidung verschiedener Arten von Graphit benutzte, denn, wie schon den ersten Beobachtern aufgefallen war, werden verschiedene Graphite nicht nur verschieden leicht angegriffen, sondern liefern auch verschiedenartige Oxydationsprodukte, und, wie vereinzelt schon vorher, wurde sie in der Folge zu gleichem Zwecke vielfach angewendet.

Wie weit es berechtigt ist, die Definition des Graphits auf die Reaktion zu basieren, mag hier dahingestellt bleiben; sicher ist, 1. daß die ausgesprochenen Graphite sich in Graphitsäure verwandeln lassen, während die gewöhnlichen Kohlen sich bei gleicher Behandlung lösen, 2. daß man Graphitsäure bisher nur aus Graphiten erhalten hat, und 3. daß die Graphitsäuren aus verschiedenen Graphiten sich meist ohne weiteres voneinander unterscheiden.

Vom chemischen Standpunkt schien dies von Anfang an kaum anders deutbar, als daß ein konstitutiver Zusammenhang zwischen Graphit und Graphitsäure bestehe, mit anderen Worten, daß die Atomgruppierung,

¹ *Liebigs Ann.* 114 (1860), 6.

² *Ann. chim. phys.* [4] 19 (1870), 405.

³ *Ann. chim. phys.* [7] 8 (1896), 306.

die man in dem Oxydationsprodukte antrifft, in dem Molekül des Graphits, aus dem es hervorgegangen, vorgebildet sei, so daß die chemische Erkenntnis jener einen Schluß auf dieses zulassen müsse, und es, wie verschiedene Graphitsäuren, so verschiedene Graphitmoleküle gebe.

Versuche, Natur und Konstitution der Graphitsäure aufzuklären, haben indessen bisher zu keinerlei Erfolg geführt. Nicht einmal ihre Zusammensetzung konnte sichergestellt werden, denn es werden so viele Formeln angegeben, als Forscher sich mit ihrer Ermittlung befaßt haben.

Zwar erhielt kürzlich noch wieder LANG¹ bei der Oxydation einer größeren Anzahl natürlicher und künstlicher Graphite zwei scharf getrennte Reihen von grünen und gelben Graphitsäuren, die sich außer durch die Farbe auch durch die Zusammensetzung unterschieden, untereinander aber sehr nahe übereinstimmten, doch hängt sein Resultat wohl mit der Art der Darstellung zusammen, wie unten noch besprochen wird, und das einzige Resultat quantitativer Untersuchungen scheint gegenwärtig zu sein, daß die Graphitsäure keine einheitliche, durch eine bestimmte Molekularformel definierte Substanz ist.

Infolgedessen konnte neuerdings BALBIANO² die extreme Ansicht aussprechen, daß die Graphitsäure überhaupt keine chemische Verbindung, sondern nur eine Adsorptionsverbindung von Graphit und seinen Oxydationsprodukten Kohlenoxyd und -dioxyd sowie Wasser sei, deren Veränderungen sich aus der Abgabe der adsorbierten Stoffe ergeben.

Wir wollen gestehen, daß uns ein ähnlicher Gedanke vorschwebte, als wir uns vor einigen Jahren zuerst mit der Graphitsäure beschäftigten; er lag uns nahe, da ihr Verhalten uns in gewisser Hinsicht an Körper erinnerte, die KOHLSCHÜTTER und VOGDT³ als feste Lösungen von Stickstoff und Stickoxydul in Uranoxyden angesprochen haben, und unser Interesse war bei Gelegenheit von Studien über die Erscheinungsformen des Kohlenstoffs vor allem durch zwei Beobachtungen, die sich vielleicht aus dem Vorliegen einer festen Lösung oder Adsorptionsverbindung erklären konnten, auf die Graphitsäure gelenkt worden.

Erstens nämlich schien uns bemerkenswert, daß bei der Überführung von Graphit in Graphitsäure die äußere Form des ursprünglichen Materials unverkennbar erhalten bleibt, und zweitens war uns auffällig, daß auf verschiedenem Wege kohlige Substanzen durch einfache Reaktionen aus der Graphitsäure entstehen, die als graphitischer Kohlenstoff charakterisierbar sind und teilweise ebenfalls die Form des ersten Ausgangsmaterials erkennen lassen.

Wenn wir auch aus Gründen, die unten noch zu erwähnen sind, bald von der obigen Vermutung zurückkamen, so glaubten wir doch, beide Erscheinungen nach ihrer morphologischen Bedeutung genauer verfolgen zu sollen.

Die erstgenannte ist durch zahlreiche genauere Angaben bekannt und experimentell leicht zu bestätigen. Die hier wiedergegebene Untersuchung betraf hauptsächlich die zweite, m. a. w. die aus der Graphitsäure entstehenden kohligen Produkte, und zwar lediglich unter dem Gesichtspunkt ihrer spezifischen Form. Hierbei war es natürlich nötig, auf die Beziehung der Graphitsäure zum Graphit einzugehen, wozu viel schon vorliegendes Versuchsmaterial erneut durchgearbeitet werden mußte, weil es bei der Arbeit auf diesem Gebiete sehr auf unmittelbare Anschauung

¹ *Österr. Chem. Zeitg.* 19 (1916), 1; *C. B.* 16, I, 826.

² *Bull.* [4] 19 (1916), 191.

³ *Ber.* 38 (1901), 1419, 29--92.

ankommt, eine Aufklärung der chemischen Natur der Graphitsäure lag jedoch außer aller Absicht. Es genügte für uns die Feststellung, daß aus dem Graphit sauerstoffhaltige Substanzen entstehen, die ohne energische Temperatureinwirkung, durch einfache chemische Reaktionen Kohlearten von graphitischen Eigenschaften liefern können, und es kam uns nur darauf an, reproduzierbare Produkte zu bekommen.

2. Darstellung von Graphitsäure.

Da die Beschaffenheit der Graphitsäure von der Art des Graphits, der zu ihrer Darstellung dient, abhängt und ihrerseits wieder die Eigenschaften der Umwandlungsprodukte bestimmt, haben wir zwar die verschiedenartigsten Graphite zu Vergleichszwecken der Oxydation unterworfen, aber die ausschlaggebenden Versuche nur mit einer Graphitart, einem elektrischen Graphit ausgeführt, mit dem tatsächlich ein ziemlich hoher Grad von Reproduzierbarkeit erreicht wurde. Er war uns seiner Zeit von der *ACHESON-Graphit Co.* in Hamburg als besonders rein überlassen worden, und wirklich war der in ihm gefundene Aschengehalt praktisch Null. Unter dem Mikroskop stellte das sehr homogene Material kleine rundliche Knollen und äußerst feine Schuppen von gänzlich unregelmäßigen Umrissen, die teilweise zu größeren, lockeren Körpern zusammengefaßt waren, dar. Auf Papier und selbst auf Glas konnte man mit dem Pulver unter dem Finger einen schönen, metallischen Strich erhalten.

Um die geeignetste Methode zu finden, diesen Graphit in Graphitsäure überzuführen, haben wir die von verschiedenen Forschern benutzten Verfahren praktisch durchgemustert. Die meisten kommen auf Abänderungen der ursprünglichen *BRODIE'SCHEN* Reaktion hinaus, bei der Graphit mit der drei- bis fünffachen Menge Kaliumchlorat gemischt, mit konzentrierter Salpetersäure zum Brei angerührt und nach längerem Stehen auf 60° unter 4—6 maliger Wiederholung des ganzen Verfahrens erwärmt wird. Das Originalverfahren selbst, mit dem *GOTTSCHALK*¹, *BERTHELOT*², *STINGL*³, *LUZI*⁴ u. a. arbeiteten, eignet sich wegen der erforderlichen Zeit und der Unregelmäßigkeit, die durch Zersetzung des Oxydationsmittels beim Erwärmen verursacht wird, weder zur Darstellung größerer Mengen, noch zu einem vergleichenden Studium. Das Verfahren von *MOISSAN*⁵, bei dem wasserfrei Salpetersäure und Chlorat zur Anwendung kamen, kürzt die Reaktionsdauer bedeutend ab, ist aber wegen der Unbequemlichkeit der Handhabung und Beschaffung der wasserfreien Säure schlecht zu brauchen, und gestattet, nur ganz kleine Mengen Graphit auf einmal zu oxydieren. Wesentlich besser für präparative Zwecke ist die Methode von *STAUDENMAIER*⁶, bei der die wasserfreie Säure durch eine Mischung von Schwefelsäure und gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure ersetzt und die Oxydation in zwei Stufen vorgenommen wird, indem man das bei gewöhnlicher Temperatur zuerst entstehende grüne „Graphitoxyd“ aus dem Wasserbade mit saurer Permanganatlösung in gelbe „Graphitsäure“ überführt. Für vergleichende Versuche jedoch ist dies kombinierte Verfahren ebenfalls nicht zweck-

¹ *J. pr. Ch.* 95 (1865), 321.

² l. c.

³ *Ber.* 6 (1873), 391.

⁴ *Ber.* 25 (1892), 1378.

⁵ l. c.

⁶ *Ber.* 31 (1899), 1481.

mäßig; wohl aber kann man sich auf den ersten Teil beschränken, und hat dann bei bestimmter Art der Durchführung allerdings eine Methode, die selbst für quantitative Vergleichen den von FITZGERALD,¹ HYDN² u. a. vorgeschlagenen Modifikationen des alten BRODIESchen Verfahrens vorzuziehen ist.

Von anderen Oxydationsmitteln vermögen vor allem Übermangansäure und Chromsäure Graphit in Graphitsäure überzuführen, doch geht, wie besonders CHARPY³ gezeigt hat, die Oxydation leicht zu weit, und es ist bei ihnen in noch viel höherem Maße als auch schon bei den Chloratmischungen von den sonstigen Reaktionsbedingungen, der Konzentration des Agens, der Einwirkungsdauer und vor allem der Temperatur abhängig, ob überhaupt Graphitsäure erhalten wird. So oxydiert eine Mischung von Permanganat und konzentrierter Schwefelsäure natürlichen und künstlichen Graphit bei gewöhnlicher Temperatur zu Graphitsäure, während bei 45° in der gleichen Zeit ein kleiner Teil, bei 100° mehr als die Hälfte zu Kohlendioxyd wird; durch Chromsäure geht bei 100° der gesamte Graphit in Kohlendioxyd über, bei 45° hat man Verhältnisse, wie mit Übermangansäure bei 100°, doch ist bei rechtzeitiger Unterbrechung auch hier Graphitsäurebildung nachweisbar.

Schon hieraus ergibt sich, daß die letztere nur eine Stufe in der oxydativen Veränderung des Graphits darstellt, und daß zur Erlangung vergleichbarer Präparate bestimmte Versuchsbedingungen eingehalten werden müssen.

Wir haben nach vielen fruchtlosen Versuchen, ein bequemeres Oxydationsmittel zu finden — wir arbeiteten u. a. mit Ozon, Perschwefelsäure, CAROScher Säure — die Darstellungsweise nach dem ersten Teile des STAUDENMAIERSchen Verfahrens folgendermaßen normiert: In die erkaltete Mischung von Graphit mit 40 ccm Schwefelsäure und 20 ccm Salpetersäure pro Gramm Substanz wurden im Verlauf einer Stunde 20 g feingepulvertes Kaliumchlorat eingetragen, und das Ganze, nachdem es unter häufigem Umrühren zwei Stunden gestanden hatte, in viel Wasser gegossen; dann wurde dekantiert, bis der Niederschlag infolge der Bildung kolloider Graphitsäure aufhörte, sich glatt abzusetzen, schließlich filtriert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Operation, die mit unserem Material, im Gegensatz z. B. zu Ceylongraphit, ruhig und ohne besondere Gasentwicklung verlief, wurde unter Umständen an demselben Präparat wiederholt; die Produkte werden entsprechend der Zahl von Oxydationen, die sie durchgemacht haben, bezeichnet (Graphitsäure „1“, „2“ . . .). Gleiche Nummern in verschiedenen Darstellungsreihen korrespondieren miteinander in Aussehen, Verhalten und Zusammensetzung weitgehend und hierin liegt wohl der Grund, daß LANG, der eine der unseren ähnliche Methode — jedoch unter Erwärmung — anwendete, selbst mit verschiedenen Graphiten, so übereinstimmende Analysenresultate, wenn auch in zwei Gruppen, erhielt; ein bestimmter Graphit gibt eben mit einem bestimmten Oxydationsgemisch bei gleichen Bedingungen und in gleicher Zeit das gleiche Produkt, sobald die Reaktion hinreichend gemäßigt verläuft, wie es gerade mit der Chloratmischung der Fall ist. Man hat dann keine bestimmte Verbindung, sondern die Reaktion verlangsamt sich nur sehr stark, und erst, wenn man das trockene Präparat erneuter Behandlung unterwirft, wird sie wieder

¹ *Journ. Soc. Chem. Ind.* 20 (1901), 444; *C. B.* 1901, 11, 241.

² *Journ. Soc. Chem. Ind.* 23 (1904), 300; *C. B.* 1904, 1, 1647.

³ *C. r.* 148 (1909), 920.

zum Fortschreiten gebracht. Daß grüne und gelbe Graphitsäuren bestimmten Graphiten chemisch zugeordnet sind, können wir nicht bestätigen. Immer trat zuerst grüne Substanz auf, die bei Anwendung der verhältnismäßig großen Chloratmenge allerdings bald in gelbe überging; trägt man aber nur wenig Chlorat ein, oder benutzt man ein vorher hergestelltes, für Chlorat verdünntes Gemisch, so wird aus demselben Graphit ein im feuchten Zustand leuchtend chromgrünes Präparat erhalten, das allerdings beim Trocknen sehr an Schönheit der Farbe einbüßt.

3. Bildungsweise der Graphitsäure.

Aus den Erfahrungen bei der Darstellung lassen sich einige Folgerungen auf die Bildungsweise der Graphitsäure ziehen, die uns von weitergehender Bedeutung zu sein scheinen, weil sie die Aufmerksamkeit auf einen den Reaktionsverlauf bestimmenden Faktor lenken, der, wie sich neuerdings zeigt, auch bei anderen Vorgängen eine Rolle spielt.

Da auch andere Oxydationsmittel Graphitsäure zu geben vermögen, handelt es sich bei der BRODIESCHEN Reaktion und ihren Modifikationen nicht um eine spezifische Wirkung von Chlorsäure und Salpetersäure, sondern nur um eine besondere Art, in der die Oxydation zur Durchführung gelangt. Die eigentlich wirksame Substanz ist bei ihr, wie wir aus der Farbe der bestwirkenden Oxydationsflüssigkeiten schließen, wahrscheinlich Chlordioxyd, dessen besondere Eignung vielleicht darin liegt, daß es zugleich Chlorierungs- und Oxydationsmittel ist, obwohl es uns nicht gelang, allein mit einer Mischung von Chlorat und Schwefelsäure, wie sie ja sonst zur Erzeugung von Chlordioxyd dient, bei gewöhnlicher Temperatur den Graphit mehr als spurenweise zu Graphitsäure zu oxydieren, während es bei 40—60° immer zu explosionsartigen Zersetzungen kam. Die Salpetersäure ist für den Oxydationsvorgang selbst ohne Bedeutung, da sie weder für sich, noch mit Schwefelsäure Graphitsäure liefert. Es fällt ihr jedoch im Prozeß eine besondere Funktion dadurch zu, daß sie in hervorragender Weise das Eindringen des Reagens in die Graphitsubstanz befördert. Um sich den Unterschied, den sie in dieser Beziehung gegenüber andern Substanzen aufweist, anschaulich zu machen, braucht man nur auf kleine Häufchen von Graphit Tropfen verschiedener Flüssigkeiten fallen zu lassen; man beobachtet dann, wie Salpetersäure rapid und vollständig, Schwefelsäure bereits wesentlich weniger leicht aufgesogen wird, während wäßrige, namentlich alkalische Flüssigkeiten sich ausbreiten und den Graphit auf ihrer Oberfläche schwimmen machen.

Die Salpetersäure spielt daher bei der Erzeugung von Graphitsäure vermutlich die gleiche Rolle wie bei der LUZISCHEN Reaktion¹ zur Unterscheidung von „Graphiten“ und „Graphititen“, die darauf beruht, daß ein verdampfbarer Stoff zwischen die Schuppen und noch feineren Teilchen eines Graphitstückes aufgesogen wird, und dann beim Erhitzen infolge des aus dem Innern kommenden Gasdrucks die Masse in feinsten Zerteilung auseinander drängt und so das eigentümliche Aufschwellen verursacht. Daß die Benetzbarkeit durch einen oberflächlichen Angriff der Graphitsubstanz seitens der Salpetersäure begünstigt wird, soll nicht für ausgeschlossen erklärt werden, sondern ist im Gegenteil wahrscheinlich, da kleine Mengen Kohlendioxyd bei der Reaktion auftreten.

Durch dies Verhalten hilft die Salpetersäure eine wichtige Voraus-

¹ Ber. 24 (1891) 4085.

setzung der Graphitsäurebildung erfüllen. Nur wenn die Oxydation gewissermaßen aus dem Innern heraus bzw. in der ganzen Masse zugleich ansetzt, kommt es zur Bildung von Graphitsäure. Greift das Oxydationsmittel von außen her an, so geht die Oxydation bis zu den einfachsten Produkten, da die Einwirkungsdauer für eine kleine Menge Graphitsubstanz verhältnismäßig lang ist, wenn die Reaktion nur Schicht um Schicht fortschreiten kann, und der schließliche Effekt immer — auch bei der Chloratmischung! — von der Zeit abhängt, während deren das Reagens wirkt. Infolgedessen bleibt bei Oxydationsmitteln, die weniger leicht als Salpetersäure in die Substanz eindringen, die Oxydation vielfach nicht bei Graphitsäure stehen, und wird anderseits eine Kohlenart, die sonst so graphitische Eigenschaften aufweist, wie z. B. Retortenkohle, auch durch die Chloratmischung meist nicht zu Graphitsäure, sondern zu Kohlendioxyd oxydiert, da ihre dichte Beschaffenheit die Aufnahme der Flüssigkeit verhindert. Hauptsächlich ist es demnach ein „topochemisches“ Moment, das hier den Verlauf und das Ergebnis der Reaktion bestimmt¹, wenn auch die an sich gemäßigte Wirkung des BRODIESchen Reagens dabei wohl von Vorteil ist.

Ist die Graphitsäurebildung einmal eingeleitet, so ist auch für solche Flüssigkeiten, die den Graphit schlecht benetzen und daher nicht in ihn eindringen, der Weg in das Innere freigelegt. Infolgedessen wirken auch solche Substanzen in der Richtung auf Graphitsäurebildung weiter, die, wie Übermangansäure, allein leicht zu gasförmigen Oxydationsprodukten führen, was zum Teil die Eigentümlichkeit der STAUDENMAIERSchen Darstellungsmethode ausmacht.

4. Äußerliche Beschaffenheit der Graphitsäure.

Hinsichtlich der allgemeinen Eigenschaften der Graphitsäure kann auf Mitteilungen verschiedener Autoren verwiesen werden. Die ausführlichste Beschreibung bietet die Arbeit von STAUDENMAIER², die zugleich besonders geeignet ist, richtige Vorstellungen von den Erscheinungen — wenigstens für Ceylongraphit — zu vermitteln. Einzelne Angaben finden daher hier nur so weit Platz, als sie zur Kennzeichnung des von uns benutzten Materials dienen oder Bekanntes für den Zweck dieser Arbeit ergänzen können.

Unsere Präparate sahen je nach der Zahl der Oxydationen, die sie in der angegebenen Weise durchgemacht hatten, im feuchten Zustand grün oder reingelb, im getrockneten braungrün oder dunkelgelb, später ockerbraun oder hellbraun aus. In der ein- oder zweimal behandelten Substanz waren meist noch dunkle Partikel zu beobachten, nach der dritten Oxydation war das Produkt dem Augenschein nach völlig homogen.

Unter dem Mikroskop machen die Produkte bis zur 3. und 4. Oxydation entschieden den Eindruck kristallisierter Substanz, aber niemals haben wir wirkliche Kristallformen feststellen können. Die Formen der Partikel sind vielmehr unverkennbar diejenigen der ursprünglichen Graphitteilchen. Setzt man den Graphit nur ganz kurze Zeit der Einwirkung des Oxydationsgemisches aus, so nimmt er schon eine schwarzgrüne bis blaugüne Farbe an. In diesem Stadium kann man besonders leicht beobachten, wie sich der Übergang vollzieht, denn man sieht oft an einem einzelnen Blättchen oder größeren Aggregat noch dunkle und bereits hell oder farbig durchscheinende Stellen unmittelbar nebeneinander.

¹ Vgl. hierzu: V. KOHLSCHÜTTER, Über disperses Aluminiumhydroxyd, *Z. anorg. Chem.* **105** (1918).

² *Ber.* **32** (1900), 2824.

Dementsprechend stellen auch die dunkeln Partikel, die man in den Produkten der ersten Oxydation noch bemerkt, nicht unangegriffenen Graphit dar, sondern die Blätter und Aggregate, die im auffallenden Licht vollständig schwarz aussehen oder metallisch reflektieren, lassen im durchfallenden Licht vielfach eine rauchartige Trübung erkennen, wobei die dunkeln Stellen mitunter nur einen kleinen Teil des sonst durchscheinenden Stückes ausmachen. Weiterhin beobachtet man farblos und gelb, gelegentlich auch grün oder rötlich durchscheinende Blättchen und geschichtete Täfelchen mit scharfen Kanten und Winkeln, hauptsächlich aber gelbe, lockere Körner von unregelmäßiger Gestalt. Die letzteren sind oft größer als die Individuen, die man in dem trockenen Graphitpulver unterscheiden kann; sobald man dieses jedoch in Wasser bringt, lagern sich die Graphitteilchen zu ganz den gleichen Gebilden zusammen; bisweilen hängen sie sich schnurenartig aneinander, und auch diese Formen findet man in den Graphitsäurepräparaten wieder.

Durch Beobachtung der Zwischenstufen kann man feststellen, daß die tafelförmigen Aggregate bisweilen aus rundlichen, dichten Graphitteilchen durch Aufblättern hervorgehen und daß Körner auch aus kleineren Bruchstücken, die anfangs abfallen, nach der Oxydation durch Zusammenlagerung entstehen.

Bei wiederholter Oxydation werden die Produkte zunehmend flockig, pulverig und immer deutlicher amorph, womit sich auch die äußere Gestalt des Ausgangsmaterials verliert. Gleichwohl kommt dessen Form dem Typus nach wieder zum Vorschein und man sieht dann unter dem Mikroskop, vor allem in Wasser, hauptsächlich tafelige, verhältnismäßig große Schollen. Durch Kristallisation sind diese jedoch nicht entstanden, denn abgesehen von ihrer unregelmäßigen Begrenzung ist direkt beobachtbar, wie sie sich aus kleineren schwimmenden Teilchen zusammenschieben.

5. Die scheinbare Kristallinität der Graphitsäure.

Die Frage der kristallinen Beschaffenheit der Graphitsäure ist nicht nur für diese selbst, sondern auch für die Beurteilung des Graphits von großer Bedeutung und daher schon mehrfach diskutiert worden.

Während STAUDENMAIER¹ hervorgehoben hat, daß sie eine vollkommen amorphe Substanz ist, hat namentlich WEINSCHENK² für ihre kristalline Natur geltend gemacht, daß man im konvergenten polarisierten Licht das Achsenbild eines optisch einachsigen, negativen, sehr stark doppelbrechenden Kristalls erhält. Auch andere Beobachter haben die Graphitsäure immer wieder als kristallisiert angesprochen. Schon vor WEINSCHENKS Untersuchung aber hat LUZI³, der auch beobachtete, daß größere Graphitsäureblättchen zwischen gekreuzten Nicols bei einer vollen Umdrehung viermal hell und dunkel werden, und hierin zunächst⁴ einen Beweis von Kristallinität sah, ausgesprochen, daß wohl nur eine optische Anomalie vorliege, da immer nur einzelne Partikel doppelbrechend erscheinen und sonst jede Andeutung von kristalliner Beschaffenheit fehlt.

In der Tat sind in allen Graphitsäurepräparaten mindestens einige doppelbrechende Partien leicht zu entdecken; meist ist das Präparat zwischen gekreuzten Nicols vollständig hell, und wo dies mit der trockenen

¹ Ber. 32 (1900), 2824.

² Z. Krist. 28 (1897), 291.

³ Ber. 26 (1893), 890.

⁴ Ber. 25 (1892), 1382.

Substanz nicht zu beobachten ist, tritt es deutlich zutage, wenn man sie in Wasser bringt. Wir glauben aber auch nicht, daß man dies im Sinne einer kristallinen Struktur deuten darf, sondern vermuten, daß man es hier entweder mit einem Fall sogenannter akzidenteller Doppelbrechung zu tun hat¹, wie man sie z. B. bei käuflichen Gelatineplatten antrifft, die infolge von Spannungen durch das Eintrocknen zuweilen deutlich das dunkle Kreuz und sogar die Farbenringe zeigen, oder wahrscheinlicher, daß sogenannte lamellare Doppelbrechung vorliegt, wie sie etwa in einem Stärkemehlkorn, das auch Polarisationserscheinungen doppelbrechender Substanzen erkennen läßt, besteht, oder wie sie von BRAUN² am Tabaschir beobachtet wurde, der hochdispersen Kieselsäure aus dem Bambus, die allerdings aufhört, doppelbrechend zu sein, sobald man sie in Xylol legt, vermutlich weil die ultramikroskopisch poröse Substanz infolge der Durchtränkung ein einheitliches Brechungsvermögen bekommt. Ganz analoge Erscheinungen stellte JOST³ auch an Präparaten von Fasertonerde nach WISLICENUS fest, die ebenfalls trotz ihrer unzweifelhaft amorphen, aber hochdispersen Beschaffenheit Doppelbrechung gibt und diese beim Einlegen in Wasser verliert. Gerade die Fasertonerde zeigt nun, namentlich wenn sie im Pulver zerfallen ist, unter dem Mikroskop außerordentlich viel Ähnlichkeit mit der Graphitsäure, nur mit dem Unterschied, daß die Doppelbrechung bei letzterer in Wasser deutlicher hervortritt.

Eine eingehendere Untersuchung des optischen Verhaltens würde von großem Interesse sein und soll womöglich noch ausgeführt werden. Faßt man vorläufig nur ins Auge, daß ein demjenigen einachsiger Kristalle ähnliches optisches Verhalten, wie die angeführten Beispiele zeigen, gerade bei solchen Substanzen gefunden wird, in denen ultramikroskopische Inhomogenität herrscht, so gewinnt man in den Beobachtungen über die Doppelbrechung einen Anhalt für die Auffassung, daß die Graphitsäure-„kristalle“ entweder Bruchstückchen gelatinöser Häutchen zu vergleichen sind, oder eine Dispersität von der Art der ultramikroskopischen Porosität jener Oxyde aufweisen, auf jeden Fall disperse Gebilde sind. Dies würde ja auch schon aus ihrer Natur als Pseudomorphose nach dem Graphitblättchen zu folgern sein, und da sie als solche durch Substanzaufnahme entstehen, ist mit einem gewissen Spannungs- bzw. Kompressionszustand für das Material der Graphitsäure in den einzelnen Blättchen zu rechnen. Daß die Ultramikronen dieser Gebilde doch noch selbst einachsige Kriställchen sind und daher Aggregatpolarisation vorliegt, ist immerhin möglich. Wichtig erscheint uns nur, daß die sichtbaren, scheinbar kristallinen Individuen keine Kristalle sind, sondern körperliche Dispersoide.

Im folgenden werden noch mehrere Tatsachen angeführt, die zu demselben Schluß nötigen. Zunächst sei nur erwähnt, daß alle Oxydationsprodukte des Graphits eine außerordentliche Neigung zeigen, Wasserdampf aus der Luft aufzunehmen. Im Vakuum getrocknete Präparate vermehren an der Luft schnell ihr Gewicht; das aufgenommene Wasser wird beim gelinden Erwärmen wieder ausgetrieben und auch im Vakuum an Schwefelsäure abgegeben, doch ist auch in langer Zeit nicht zu Gewichtskonstanz zu kommen. Je häufiger das Präparat mit der Oxydationsmischung behandelt wurde, desto ausgesprochener wird diese Erscheinung.

¹ Vgl. WINKELMANN'S Handbuch der Physik, Bd. VI, S. 1230.

² *Ann. d. Phys.* [4] 17, 364.

³ WISLICENUS, *Koll. Z.* 2 (Suppl.-Bd.), XI.

6. Chemische Zusammensetzung der Oxydationsprodukte.

Mit der wiederholten Oxydation pflegt sich die Färbung in der oben angegebenen Richtung zu verschieben, obgleich hier Unregelmäßigkeiten vorkommen, die mit der Art bzw. der Geschwindigkeit des Eintrocknens zusammenzuhängen scheinen. Die chemische Beschaffenheit wird jedoch gleichmäßig in der Weise geändert, daß die Produkte immer ärmer an Kohlenstoff werden. So ergaben sich für eine Serie von 5 aufeinanderfolgenden Oxydationen folgende Resultate:

1.	59.02% C	1.91% H	39.07% O (Differenz)
2.	56.4	2.11	41.49
3.	55.3	2.26	42.44
4.	54.7	2.01	43.3
5.	54.4	2.14	43.46

In denselben Produkten war weder Stickstoff noch Chlor vorhanden, dagegen ein wechselnder Aschengehalt von 0.5—2% (im wesentlichen Kaliumsulfat), der in Abzug gebracht ist.

Die Abnahme des Kohlenstoffgehaltes verlangsamt sich sichtbar. Wir haben jedoch nicht verfolgt, ob die Reaktion zu einem bestimmten Endprodukt führt, denn gleichzeitig mit der weiteren Anreicherung von Sauerstoff findet die Auflösung eines immer größer werdenden Anteils der Präparate statt, bis schließlich, bei genügend oft wiederholter Behandlung oder auch nur hinreichend langem Verweilen unter der Oxydationsmischung, überhaupt kaum noch feste Substanz zurückbleibt. Von allem Anfang gibt ja, wie schon HÜBNER¹, LUZI², SCHULZE³ gezeigt haben, auch die Chlorat-Salpetersäuremischung, neben der unlöslichen Graphitsäure, lösliche Produkte, vor allem Mellithsäure, und deren Menge nimmt bei fortgesetzter Behandlung offenbar zu.

Die Graphitsäure verhält sich im allgemeinen gegen Oxydationsmittel wie der Graphit selbst, doch ist die Einwirkung durchgreifender, wenn einmal eine Reaktion stattfindet; oxydierende Stoffe aber, die den Graphit nicht angreifen, wirken auch nicht auf die Graphitsäure.

Von hier aus ist auch das oben erwähnte Darstellungsverfahren von STAUDENMAIER zu beurteilen. Wir haben ein Produkt, das nach einer ersten Oxydation mit der Chloratmischung in einer zweiten Operation mit saurer Permanganatlösung, unter Entfernung des zunächst beigemengten Braunsteins mit Wasserstoffperoxyd, fertig gemacht wurde genauer untersucht und gefunden, daß es im Aussehen vollständig mit denen identisch war, die man nach dreimaliger Oxydation nach unserer Methode erhielt. Eine weitere sichtbare Veränderung fand auch durch erneute Behandlung nicht mehr statt, nur die Menge fester Substanz verringerte sich zusehends; ebenso wurde dreimal oxydierte Graphitsäure durch nicht zu konzentrierte Übermangansäure nicht weiter verändert, sondern nur teilweise gelöst.

Graphitsäure „3“	55.14 C	2.49 H	42.37 O
	55.16	2.00	42.87
	55.80	2.40	41.80
nach der Behandlung mit Übermangansäure:			
	55.5	1.87	42.63
	54.6	2.65	42.39
	54.0	2.61	42.39

¹ J. B. 1890, 518.

² J. B. 1892, 624; Ber. 25 (1892), 214, 1378.

³ Ber. 4 (1871), 802, 806.

Übermangansäure wirkt also energischer als die Chloratmischung, denn die Oxydation geht schon bei der zweiten Behandlung bis zu einem Produkt, das bei dieser erst beim dritten und vierten Mal entsteht. Ein sachlicher Grund für die Unterscheidung von Graphitoxyd und Graphitsäure besteht also nicht, wie inzwischen auch BALBIANO¹ festgestellt hat, und der Zweck der Behandlung mit Permangansäure ist nur, einige Stufen, die bei der BRODIESchen Oxydation durchlaufen werden, zu überschlagen. Zugleich allerdings wird der Vorteil erreicht, daß auch aus einem ungleichmäßigen Ausgangsmaterial, wie es die großblättrigen natürlichen Graphite stets sind, ein physikalisch ziemlich homogenes Präparat entsteht, denn bei der chemischen Auflösung verschwinden zuerst die kleineren Teilchen, die bei der ersten Oxydation schon so vollständig als möglich umgewandelt waren. Infolgedessen zeigt ein solches Produkt gerade die typischen Formen des Ausgangsmaterials sehr vollkommen.

7. Kolloide Graphitsäure.

Wenn man bei der Darstellung von Graphit das Oxydationsgemisch in Wasser gegossen und mehrmals dekantiert hat, tritt ein Moment ein, wo das Produkt sich nicht mehr so dicht wie vorher zu Boden setzt, sondern aufzuschwellen scheint, während die überstehende Flüssigkeit trübe bleibt. Durch weiter fortgesetztes Auswaschen kann eine zunehmende Menge des Bodenkörpers in dieser Weise zerteilt werden; die Graphitsäure unterliegt also einer typischen Kolloidisierung durch Entfernung von Elektrolyten.

Trennt man die trübe Flüssigkeit vom Bodensatz, so kann das kolloide Produkt durch Säuren in Flocken niedergeschlagen und abfiltriert werden.

Der im Vakuum über Ätznatron gewonnene Eintrocknungsrückstand ist hart und spröde, wie getrockneter Leim; er sieht frisch bereitet schmutzig hellgelb, wie Milchkaffee mit viel Milch aus, wird aber am Licht verhältnismäßig schnell dunkel; in einem frischen Präparat wurden 53.2% Kohlenstoff gefunden. Mit Wasser übergossen, zerteilt sich das feste Gel spontan zu einer trüben, kolloiden Lösung, die beim Kochen etwas dunkler wird, ohne daß jedoch eine Ausscheidung eintritt. Längere Einwirkung des Lichtes verwandelt es oberflächlich in einen vollständig graphitartig aussehenden Körper, und der — natürlich nur ganz äußerliche — Eindruck, daß man Graphit vor sich hat, wird durch die großblättrige, schuppige Beschaffenheit des Eintrocknungsproduktes noch erhöht. Die Veränderung, die sich vollzogen hat, bleibt aber auf die Oberfläche beschränkt, denn auch das schwarz gewordene Produkt gibt mit Wasser wieder eine kolloide Zerteilung unter Hinterlassung eines nur unbedeutenden Rückstandes.

Die in diesem Verhalten zum Vorschein kommende Fähigkeit der Graphitsäure, ein reversible Kolloid zu geben, beweist aufs neue die schon aus anderen Erscheinungen gefolgerte disperse Natur des gänzlich unlöslichen Oxydationsproduktes, denn die Kolloidisierung durch Auswaschen hat nach allen sonstigen Erfahrungen einen Zustand bereits hochgradiger Zerteilung zur Voraussetzung.

Die in der gewöhnlichen Weise hergestellten, trockenen Präparate lassen sich nicht kolloidisieren; es findet also beim Eintrocknen eine Verdichtung statt, die nicht ohne weiteres rückgängig zu machen ist, die Graphitsäure verhält sich somit nicht anders wie etwa ein Metallsulfid. Bei längere Zeit fortgesetzter Extraktion im Soxleth'schen Apparat gelang

¹ l. c.

es, die pulverigen Präparate so weit von aller Beimengung zu befreien, daß reines Wasser von einem derartigen Produkt keine Leitfähigkeit annahm, aber es wurde keine kolloide Zerteilung erhalten. Auch in allen anderen Lösungsmitteln erwiesen sich übrigens die Oxydationsprodukte des Graphits als unlöslich, wenigstens konnten wir nicht konstatieren, daß sie bei der Behandlung mit Alkoholen, Äther, Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform im Extraktionsapparat irgend etwas an die Flüssigkeiten abgegeben hätten.

Im übrigen zeigt die kolloide Graphitsäure sowohl in der Lösung wie als Gel alle Eigenschaften, die man an den pulverigen Präparaten beobachtet, in gesteigertem Maße, indem vor allem die Geschwindigkeit der verschiedenen Veränderungen, die sie erfährt, beträchtlich vermehrt wird.

Die Fähigkeit, Wasserdampf zu absorbieren, ist bei dem eingetrockneten Kolloid stärker entwickelt; die Zersetzung beim trockenen Erhitzen verläuft heftiger; mit Reduktionsmitteln, wie FeSO_4 , SO_2 usw. geht die kolloidgelöste Substanz schon in der Kälte fast momentan in ein schwarzes Produkt über, das sich pulverig absetzt; Alkalien färben dunkel und führen flockige Ausscheidung herbei.

Besonders bemerkenswert ist das Verhalten gegen konzentriertere Säuren (20—30%), das vor allem gut mit Schwefelsäure, aber auch mit HCl , HNO_3 , PO_4H_3 zu beobachten ist. Die schmutzig gelbe kolloide Lösung gibt keinen ebensolchen Niederschlag, wie dies bei Anwendung verdünnter Säuren der Fall ist, sondern fällt ein grünes Produkt, das sich schneller und dichter zu Boden setzt, als das gelbe; beim Verdünnen mit Wasser kommt wieder die schmutzig gelbe Farbe zum Vorschein. Es gleicht dem Farbenton nach demjenigen, das zuerst bei der Oxydation des Graphits auftritt, und da die Fällung durch die konzentrierteren Säuren offenbar eine stärkere Verdichtung des kolloid zerteilten Stoffes herbeigeführt hat, wird man annehmen können, daß auch die grüne Zwischenstufe einem geringeren Dispersitätsgrade entspricht, als die schließlich erhaltene gelbe Graphitsäure, so daß die wesentlichen Merkmale der nacheinander erhaltenen, durch ihre Färbung unterscheidbaren Oxydationsprodukte, da die Form der Graphitteilchen oft noch erhalten bleibt, offenbar in einem den kolloiden Dimensionen angehörenden Unterschied der Dispersität innerhalb der sichtbaren Partikel zu suchen sind.

8. Zersetzung beim Erhitzen.

Trockene Erhitzung

Erhitzt man Graphitsäure trocken im Rohr, so tritt eine lebhaftere Zersetzung ein, die sich von einem zischenden Versprühen bis zur Verpuffung und selbst Explosion steigern kann. Dabei scheidet sich unter Entwicklung von Gas und Wasserdampf eine tiefschwarze, ungeheuer voluminöse, kohlige Substanz ab, die als zusammenhängende, äußerst lockere Masse das Rohr füllt und wurstartig aus ihm herausquillt, oder in Flocken, die sich nur sehr langsam aus der Luft absetzen, fortgeschleudert wird.

BRODIE nannte die schwarze Substanz „Pyrographitsäure“, während BERTHELOT sie, entsprechend seiner Benennungsweise der Graphitsäure selbst, als „Pyrographitoxyd“ bezeichnete. Ersterer erhielt bei vorsichtigem Erhitzen der Graphitsäure zwischen 100 und 200° viel Wasser und eine anfangs schwache, allmählich stärker werdende Kohlensäureentwicklung, schließlich, wenn die Temperatur anhaltend auf 220—240°

gehalten wurde, einen Rückstand von 45.7% der angewendeten Graphitsäure, der der Zusammensetzung $C_{22}H_2O_4$ entsprach. Bei 250° verlor die schwarze Masse unter Abgabe von Wasser noch 2% an Gewicht und hatte die Zusammensetzung $C_{66}H_4O_{11}$, während bei stärkerem Erhitzen im Stickstoffstrom Kohlensäure und Kohlenoxyd austrat, ohne daß jedoch selbst bei Rotglut aller Wasserstoff und Sauerstoff entfernt worden wäre. BERTHELOT und PETIT¹ konstatierten, als sie eine Graphitsäure aus Hochofengraphit mit 62.7% Kohlenstoff im Einschmelzrohr erhitzten, außer der Bildung von Wasser die Entwicklung von CO und CO₂ im Verhältnis 3 : 2 und hatten einen Rückstand, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{46}H_6O_5$ zum Ausdruck gebracht werden konnte.

In beiden Fällen lagen offenbar keine einheitlichen Substanzen vor. Die Beschaffenheit des schwarzen Zersetzungsproduktes fand schon STINGL² ganz verschieden nach der Art des Graphits, von dem bei der Herstellung der Graphitsäure ausgegangen wurde. Die Säuren aus Graphiten mit blättriger Struktur geben einen Verkohlungsrückstand von starker Deckkraft und bedeutendem Färbevermögen, während man von den dichten Varietäten aus zu „Pyro“-Produkten kommt, denen beides fehlt, und LUZI³ betrachtete es als ein weiteres Kennzeichen der durch die Salpetersäurereaktion unterscheidbaren Graphite und Graphitite, daß die Pyrosäure der Graphite flockig, aufgebläht, außerordentlich leicht sei, diejenige der Graphitite dagegen ein feines, vollkommen unaufgeblähtes, schweres Pulver darstelle.

Auch alle anderen Forscher, die Graphitsäuren aus verschiedenen Ausgangsmaterialien unter den Händen hatten, wie MOISSAN, BERTHELOT, STAUDENMAIER usw. stellten fest, daß zwischen der Form der kohligen Zersetzungsprodukte und derjenigen der zugehörigen Graphitsäuren und Graphite ein enger Zusammenhang bestehe.

Unsere eigenen Beobachtungen gehen dahin, daß der Rückstand von der Zersetzung der Oxydationsprodukte aus verschiedenen Stadien der Behandlung ein und derselben Graphitart insofern verschieden sind, als mit der Wiederholung der Operation immer lockerere Produkte erhalten werden. Eine Graphitsäure „1“ schwillt bei der Zersetzung in viel geringerem Maße auf und liefert eine viel weniger tiefschwarze Masse, als dies bereits eine Graphitsäure „3“ tut; auch die Heftigkeit der Reaktion steigert sich in gleicher Richtung.

In Übereinstimmung hiermit steht eine Angabe in einem Patent von Gebr. SIEMENS & Co.⁴, nach der die kolloide Graphitsäure bei der Zersetzung eine besonders feine Form des Kohlenstoffes gibt, die man vorteilhaft als Bindemittel für andere Kohlenstoffarten bei der Herstellung von Kohlen für elektrische Zwecke verwenden kann, da der beim Erhitzen ausgeschiedene gut leitende Kohlenstoff eine dichte Verbindung des Materiales liefert.

Im übrigen zeigt der ganze Zersetzungs Vorgang große Unregelmäßigkeiten in seinem Verlauf und ist schwer so zu regulieren, daß er einerseits wirklich zu Ende kommt, andererseits nicht in eine regelrechte Explosion übergeht. Ihn einigermaßen zu verfolgen, schien uns aber wichtig, um vor allem die Frage zu entscheiden, ob in der Graphitsäure von vornherein lediglich eine feste Lösung, oder was auf das gleiche hinauskommt,

¹ J. B. 1890, I, 286.

² Ber. 6 (1873), 391.

³ Ber. 25 (1892), 1378.

⁴ C. B. 15, I., 409.

eine Adsorptionsverbindung vorliegen könne, wie oben erörtert wurde. Seine quantitative Untersuchung erwies sich schwieriger als erwartet wurde, da im geschlossenen Gefäß die Reaktion oft so heftig war, daß schon bei Anwendung von etwa 0.1 g Substanz, wie sie notwendig ist, um hinreichende Mengen von Zersetzungsprodukten zu erhalten, eine Zertrümmerung des Apparates stattfand; einige orientierende Versuche haben sich aber doch ermöglichen lassen.

Zunächst zeigten bereits Handversuche, bei denen eine Graphitsäure „3“ in kleinen offenen Kölbchen verschieden schnell in einem Asbestheizkasten erhitzt wurde, daß die Temperatur, bei der Verpuffung oder wesentlich beschleunigte Zersetzung eintritt, von der Dauer der Vorerhitzung abhängt: Die Explosionspunkte liegen um so tiefer, je langsamer angeheizt wird.

Beobachtete Explosionspunkte	Bis zur Erreichung des Explosionspunktes vergangene Zeit
134° } 148° } 141° }	2 Stunden
158° } 167° } 165° }	1 Stunde
181° } 184° } 193° }	½ Stunde

Beim Einsenken in den erhitzten Kasten

Diese Beobachtungen deuten unbedingt darauf hin, daß eine chemische Zersetzung, die gasförmige Substanzen liefert, stattfindet, die scheinbare Explosion aber andererseits darauf beruht, daß in einem gewissen Temperaturgebiet die Zersetzungsgeschwindigkeit stark zunimmt, jedoch erst eine Art Übersättigungsgrenze überschritten werden muß, jenseits deren dann die Gase stürmisch entweichen.

In demselben Sinne sprechen die folgenden Versuche, welche beweisen, daß die Präparate bei genügend langsamer Erhitzung weitgehend zersetzt werden können, ohne daß eine explosionsartige Reaktion stattfindet, und daß das Gebiet stark erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur um so tiefer liegt, sondern auch die Zersetzung selbst um so weniger heftig verläuft, je langsamer man zu ihm gelangt.

Sie wurden in der Art durchgeführt, daß kleine gewogene Mengen Substanz in einem U-Rohr zwischen Glaswollepfropfen unter Durchleiten von Wasserstoff im Luftbade langsam erhitzt und die Gewichtsabnahme von Zeit zu Zeit festgestellt wurde. Zur Verwendung kam eine Graphitsäure „1“ mit 59.02% C.

Versuch 1. Es wurde so geheizt, daß in 10' die Temperatur von 210° erreicht war; die Gewichtsabnahme betrug dann 4.07%. Als das Rohr wieder in den Kasten gebracht wurde, trat bei 219° explosionsartige Zersetzung ein, bei der schwarze lockere Kohle über die Wände des ganzen Rohres geschleudert wurde; die weitere Gewichtsabnahme betrug 19.2%, im ganzen also 23.27%.

Versuch 2. Die Temperatur wurde so langsam gesteigert, daß erst in etwa 6 Stunden der Punkt erreicht wurde, wo die Substanz lebhaft verpuffte (210°); als sie auf 175° gestiegen, war die Abnahme zu 6.48% gefunden worden, bei der Verpuffung kamen weitere 16.69% hinzu und beim Erhitzen auf 250° noch 1.15%, so daß die beobachtete Gesamt- abgabe 24.32% betrug.

Versuch 3. Es wurde noch langsamer erhitzt, so daß erst nach etwa 12 Stunden (mit Unterbrechung über Nacht) bei 200° schnellere Zersetzung als schwache Verpuffung eintrat. Bei 150° hatte die Substanz aber schon vorher 8.64% verloren; bei der Explosion verlor sie noch 14.01% und bei weiterer langsamer Erhitzung 1.87%, so daß der Verlust im ganzen 25.12% ausmachte.

Versuch 4. Bei noch langsamerer Erhitzung (während etwa 24 Stunden) war bei 195° ein Punkt gesteigerter Zersetzung gerade noch beobachtbar, doch wurde die Substanz nicht mehr umhergeschleudert. Vorher hatte sie bei 170° 20.45%, bei 185° weitere 2.87% abgenommen, bei 195° vermehrte sich der Gewichtsverlust nur noch um 1.01%, bei 235° um 1.18%, so daß er insgesamt 25.41% war.

Bei diesem Verfahren entgehen einerseits gewisse Anteile der Substanz leicht der Zersetzung, da sie mit der Kohle im ganzen Rohr ausgebreitet werden, andererseits hält die Kohle die Zersetzungsprodukte teilweise durch Adsorption fest. Um eine völlige Zerlegung herbeizuführen, wurde eine bestimmte Menge derselben Graphitsäure in einem Kolben von etwa 300 ccm mit Schliff und Hahn zersetzt; im Schliffstück war ein Glaswollpfropfen angebracht, um die verstäubende Kohle zurückzuhalten. Vor der Erhitzung wurde der Kolben mit der Substanz an der Quecksilberpumpe evakuiert und gewogen; nach der ziemlich heftig erfolgten Verpuffung wurden die Gase abgepumpt und die Gewichtsabnahme bestimmt; sie betrug 56.51%; es blieb daher ein Rückstand von 43.9%.

Um die entwickelten Gase zu gewinnen, wurde als Zersetzungsgefäß eine kleine Glaskugel mit langem Ansatzrohr benutzt, die unter Zwischenschaltung einer Kugel mit Glaswolle mit einer Quecksilberbürette in Verbindung stand. Der Apparat wurde evakuiert und das Volumen des Raumes bis zum Hahn der Bürette bestimmt, das zu dem in der Bürette selbst gemessenen hinzugerechnet werden mußte. Durch verschieden rasche Temperatursteigerung im Heizkasten wurde die Substanz zersetzt, nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur das Volumen abgelesen und hernach unter erneutem Erwärmen von dem ausgetretenen Gas durch Senken des Nivaugefäßes soviel als möglich zur Analyse abgesogen. Das Gas bestand, bis auf Spuren von Luft, aus CO und CO₂.

Die Versuchsergebnisse sind im folgenden tabellarisch zusammengestellt; sie beziehen sich auf eine Graphitsäure „5“ mit 54.4% C. Die Zahlen in der 2. Kolonne geben die Zeit an, die bis zum Eintritt der stürmischen Zersetzung erhitzt wurde.

	Angewandte Substanz	Erhitzungszeit	Erhaltene Gasmenge	Verhältnis CO/CO ₂
1.	0.1118 g	6'	24.9	1.54
2.	0.1446	7'	29.3	1.58
3.	0.0811	30'	27.8	1.78
4.	—	4 ^h	10.7	2.04

In einzelnen Fällen wurde auch versucht, die Gase zu bestimmen, die vor der Explosion austreten. Da man schwer den Punkt trifft, wo die letztere noch nicht eintritt und doch genügend Gas entwickelt ist, waren die Gasproben nur klein; einmal wurden in 1 ccm 0.1 CO₂, 0.9 CO, ein anderes Mal in 0.7 ccm 0.1 CO₂ und 0.6 CO gefunden.

Insgesamt läßt sich aber aus diesen Versuchen ableiten, daß sich bei der Zersetzung der Graphitsäure im wesentlichen CO und CO₂ entwickeln, und daß man um so mehr CO erhält, je länger die Anheizungszeit vor der Zersetzung ist.

Auch hieraus folgt, daß die Gase nicht als solche in der festen Substanz vorhanden sind, sondern daß sie durch eine chemische Reaktion gebildet werden, die Graphitsäure also keine bloße Adsorptionsverbindung ist.

Natur des Rückstandes.

Das voluminöse Zersetzungsprodukt bietet den Anblick eines hervorragend schönen, tief sammetschwarzen Rußes, ist aber infolge seiner lockeren Beschaffenheit recht unbequem zu handhaben.

Da es aus demselben Grunde offenbar ein starkes Adsorptionsvermögen für gasförmige Substanzen besitzt, fielen die unmittelbar mit ihm erhaltenen Analysenresultate schwankend aus.

Es wird jedoch im Gegensatz zu gewöhnlichem Ruß und zu Graphit von Wasser leicht besetzt und sinkt darin verhältnismäßig rasch unter. Dadurch wird es zugleich von den adsorbierten Gasen befreit und in eine für die Untersuchung geeignetere Form gebracht; bei 150° getrocknet ergab die Analyse dann 99,7% C und keine Spur eines Aschengehaltes.

Kurze Zeit mit einem für Chlorat verdünnten Oxydationsgemisch behandelt und in Wasser gegossen, lieferte es eine gelblichweiße kolloide Substanz, die durch Schwefelsäure grünlich, durch Reduktionsmittel schwarz gefärbt wurde; bei der sonst angewandten Behandlung wurde sie, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen, oxydiert.

Auch ohne Zuhilfenahme von Wasser läßt sich die voluminöse Kohle zu einem dichteren Pulver agglomerieren, wenn man sie gelinde preßt; besonders gut läßt sich das bewerkstelligen, wenn man nacheinander kleine Mengen Graphitsäure in einem Reagenzrohr, in dem ein zweites als Stempel gleitet, zersetzt und die das Rohr bis oben füllende Kohle jedesmal zusammendrückt. Auf diese Weise sind leicht größere Quantitäten eines Produktes zu erhalten, das hernach zu stärkerer Komprimierung in eine Pulverpresse gebracht werden kann.

Bei einer solchen Pressung erhält man einen Körper, der alle äußeren Eigenschaften von Graphit zeigt: er hat metallischen Glanz, fühlt sich fettig an, läßt sich mit dem Messer schneiden und gibt auf Papier einen Strich, den man von dem typischen Graphitstrich nicht unterscheiden kann. Außerdem lieferte die Masse sogar Graphitsäure, als man sie nach dem Normalverfahren oxydierte, wenn auch die Menge gering war und der größere Teil gelöst wurde, wie es bei derselben Kohle in unverdichtetem Zustande stets vollständig geschah.

Offenbar also ist die tiefschwarze, lockere Kohle als ein äußerst feinzerteilter Graphit anzusehen, der die eigentlichen Eigenschaften des graphitischen Kohlenstoffes durch seinen Zerteilungszustand eingebüßt hat, aber durch mechanische Pressung zum Teil wieder zu erhalten vermag.

Erhitzung unter Druck.

Es lag nach diesem Ergebnis nahe, die Zersetzung der Graphitsäure unter Druck vorzunehmen, um die Bildung der lockeren Kohle zu verhindern und so vielleicht von vornherein Graphit zu erhalten, dem das Zersetzungsprodukt durch nachträgliche Pressung nur angenähert werden kann. In der Tat bestätigte der folgende Versuch die Erwartung.

Eine kleine metallene Pastillenpresse, in deren Hohlkörper etwa 1 g Graphitsäure eingedrückt war, wurde auf einer Aluminiumplatte erhitzt, so daß das Thermometer, das mit Aluminiumblech und -gries an dem Hohlkörper verpackt war, 160—180° zeigte. Bei dieser

Temperatur zersetzt sich nach den vorausgehenden Versuchen die Graphitsäure langsam, aber schließlich vollständig.

Das Produkt sah nach mehrstündiger Erhitzung, während deren die Schraube von Zeit zu Zeit angezogen wurde, stark graphitisch aus. Sehr merkwürdig war, daß es in einigen Fällen sogar die typische strahlige Struktur von Ceylongraphit hatte, die man gewöhnlich als ein Zeichen der kristallinen Beschaffenheit dieser Graphitart ansieht, während eine Kristallisation von Kohlenstoff nach den Entstehungsbedingungen nicht in Frage kommen kann. Allerdings war diese Struktur, die man bei dem natürlichen Graphit unmittelbar sieht, nur mit der Lupe zu beobachten; die Ähnlichkeit mit einer graphitgefüllten Spalte an einem Handstück von Ceylon, das wir zum Vergleich herangezogen, war aber höchst auffällig.

Die ziemlich festen Stücke ließen sich mit dem Messer schaben, wie natürlicher kompakter Graphit, und zeigten auf den Schnittflächen lebhaften Glanz; der Strich war gänzlich graphitisch. Beim Behandeln mit der Oxydationsmischung hinterblieb unverkennbar Graphitsäure; doch möchten wir auf diesen Befund keinen besonderen Nachdruck legen, da das Präparat selbst noch etwas unzersetzte Substanz enthielt. Die Stücke blähten sich beim Erhitzen leicht auf; das versprühte Material aber war ziemlich dicht und blieb auf einem Haufen liegen.

9. Zersetzung durch Erhitzung unter Schwefelsäure.

Wie STAUDENMAIER zuerst angab, kann dieselbe Veränderung wie durch trockenes Erhitzen dadurch erreicht werden, daß man die Graphitsäure mit Schwefelsäure auf 180° erhitzt.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß eine plötzliche Verpuffung gänzlich vermieden wird, und man leicht ein einheitliches Produkt bekommt; der Natur des Produkts nach nimmt es eine Mittelstellung zwischen der einfachen Versprühung und der Zersetzung unter Druck ein: Die entstehende Kohle ist lockerer als die in der Presse erhaltene, aber bedeutend dichter, als diejenige, die beim trockenen Erhitzen entsteht.

STAUDENMAIER bezeichnete sie als „Pyrographitsäure“, hob aber den Unterschied seines Produktes gegenüber dem von BERTHELOT so genannten Zersetzungsrückstand hervor und betonte den graphitartigen Eindruck, den es machte und der noch dadurch erhöht wurde, daß bei seinen Versuchen die Substanz die ursprüngliche Form des zur Herstellung verwendeten Ceylongraphits bewahrt hatte.

Nach unseren Beobachtungen handelt es sich auch hier um nicht anderes als Kohlenstoff, der allerdings immer etwas Schwefelsäure aufgenommen hat, aber wieder deutlich die allgemeinen Eigenschaften von Graphit aufweist, wenn auch nicht so ausgeprägt wie das unter Druck entstandene Zersetzungsprodukt; es fehlt ihm z. B. der unmittelbar wahrnehmbare graphitische Glanz, doch läßt sich Papier damit haltbar und glänzend anfärben.

Mit der Oxydationsmischung lieferte die Substanz Graphitsäure, die teilweise in feiner Zerteilung in der Flüssigkeit blieb, während ein anderer Teil mit tiefbrauner Farbe in Lösung ging und schließlich vollständig oxydiert wurde. Auch STAUDENMAIER fand, daß seine Pyrographitsäure sich in ein der ursprünglichen Graphitsäure ähnliches Oxydationsprodukt, das er „Pseudographitsäure“ nannte, verwardelte.

Beim trockenen Erhitzen trat kein Versprühen oder Aufschwellen mehr ein; es war also von Haus aus keine unzersetzte Graphitsäure mehr vorhanden.

Um festzustellen, ob es sich, wie STAUDENMAIER annahm, bei der Zersetzung mit Schwefelsäure nur um den gleichen Vorgang handelt, der sich beim trockenen Erhitzen abspielt, haben wir die Reaktion mit 50% iger Säure in einem Apparat durchgeführt, der das Auffangen des entwickelten Gases gestattet, und seine Zusammensetzung ermittelt; bei 140° traten die ersten Gasblasen auf, bei 160° ging die Reaktion ruhig und hinreichend schnell zu Ende.

Das Gas bestand wieder aus CO und CO₂; das Verhältnis beider variierte in dem Sinne, daß um so mehr CO erhalten wurde, je länger die Anheizungszeit vor dem Eintritt der sichtbaren Gasentwicklung war; der CO₂-Gehalt überwog aber von vornherein beträchtlich.

Ungefähre Erhitzungszeit bis zur Gasentwicklung (140—160°)	CO/CO ₂
15'	0.16
1/2 h	0.20
2h	0.34
8h	0.57
24h	0.75

Eine Analyse des mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschenen und bei 130° getrockneten Rückstandes lieferte 95.0 C; der Rest war im wesentlichen Wasser und etwas nicht entfernbar Schwefelsäure.

10. Reduktionsprodukte der Graphitsäure.

Schon lange ist bekannt, daß sich Graphitsäure durch die verschiedensten Reduktionsmittel in kohlige oder graphitische Substanzen überführen läßt. BRODIE sowie GOTTSCHALCK beobachteten dies bei der Einwirkung von Schwefelalkali-, Zinnchlorür- und saurer Kupferchlorürlösung; BERTHELOT erhielt mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure im Einschlußrohr bei 280° braune bis schwarze Reduktionsprodukte, die bei verschiedenen Ausgangsmaterialien verschieden aussahen und zusammengesetzt waren und von ihm als „Hydrographitsäuren“ bezeichnet wurden. Sie versprühten nicht mehr beim Erhitzen und lieferten bei erneuter Behandlung mit der BRODIESchen Mischung Graphitsäure von annähernd gleichen Eigenschaften zurück. STAUDENMAIER untersuchte das mit Zinnchlorür erhaltene Reduktionsprodukt von Graphitsäure aus schuppigem Ceylongraphit, das er frei von Graphitsäure darstellte, und wies namentlich wieder auf dessen graphitartiges Aussehen und Verhalten hin.

Wir selbst haben uns mit den Produkten, die mit Ferrosulfat und Zinnchlorür erhalten werden, eingehender beschäftigt und auch gefunden, daß sie dem ursprünglichen Graphit sehr ähnlich sind. Sie zeigen, namentlich beim Reiben, den eigentümlichen Glanz und fühlen sich fettig an; selbst unter dem Mikroskop sind sie kaum vom echten Graphit zu unterscheiden.

Zur Darstellung wurde Graphitsäure auf dem Wasserbade mit Wasser angerührt und mit dem Reduktionsmittel versetzt. Die Reaktion trat rasch unter Schwarzfärbung der festen Substanz ein; das sich gut absetzende Produkt wurde filtriert, mit Säure und Wasser so vollständig als möglich ausgewaschen und getrocknet.

Charakteristisch für die von uns untersuchten Substanzen war der hohe Gehalt an eingeschlossenen Fremdstoffen (Eisenoxyd und Zinn-

säure), der einerseits das graphitische Verhalten nicht zu beeinträchtigen schien, anderseits durch chemische Reagenzien nur sehr schwer zu entfernen war. In einem mit Zinnchlorür gewonnenen Präparat fanden wir 70.66 bzw. 70.41% C, und erst durch längeres Kochen mit Salzsäure gelang es, die beigemengte Zinnsäure teilweise zu entfernen, so daß der Gehalt auf 93.4 bzw. 97.5% C stieg.

Dieser sekundäre Graphit verbrannte in einer Sauerstoffatmosphäre außerordentlich schwer, weil bald eine Schlacke von Zinnoxid ihn einhüllte; er erinnerte hierin ganz an das Verhalten mancher natürlicher Graphite. Umgekehrt verglimmte ein mit Ferrosulfat reduziertes Produkt, einmal erhitzt, sehr leicht an der Luft, weil der Eisengehalt als Sauerstoffüberträger wirkt; dabei hinterblieb stets ein feines Skelett von ziegelrotem Eisenoxyd genau in der Form des angewendeten Materials. Beide Substanzen ließen sich leicht aufs neue abwechselnd zu Graphitsäure oxydieren und wieder reduzieren, wobei allmählich eine merkliche Zerkleinerung des Materials eintrat. Zuerst nahm nur der Kohlenstoffgehalt der festen Produkte langsam ab, schließlich verminderte sich ihre Menge stark; eine Graphitsäure „I“ mit 59.0 C gab, reduziert und wieder oxydiert, eine Säure mit 57.7% C, bei der zweiten Wiederholung der Operation eine solche mit 57.3%. Ein Teil der zuletzt angeführten Substanz verblieb in augenscheinlich kolloider Form in der oxydierenden Flüssigkeit, denn als man sie nach Verjagung der überschüssigen Salpetersäure mit Zinnchlorür versetzte, färbte sich die Lösung intensiv schwarz, indem sich — offenbar unterstützt von der als Schutzkolloid wirkenden Zinnsäure — kolloider Graphit bildete. Ein weiterer, immer zunehmender Teil wurde wohl auch zu wirklich löslichen Produkten weiter oxydiert.

11. Übersicht über die Zersetzungsprodukte der Graphitsäure.

Im folgenden werden die kohligen Derivate der Graphitsäure speziell hinsichtlich der Eigenschaften, die über den graphitischen Charakter entscheiden, nochmals einander gegenübergestellt.

1. Produkte durch Hitzezersetzung.

- a) Beim trocknen Erhitzen auf etwa 200° entstehende lockere Kohle:
 - Leicht zu verblasende Flocken tief sammetschwarzen Rußes.
 - Kohlenstoffgehalt 99.7%.
 - Starkes Adsorptionsvermögen für Gase.
 - Beim Reiben zwischen den Fingern glanzlose, wenig haftende Färbung.
 - Auf Papier unvollkommener, mattschwarzer Wischstrich.
 - An der Luft leicht verbrennend.
 - Mit konzentrierter Salpetersäure unter Gasentwicklung tiefbraune Lösung, die durch vollständige Oxydation bald hell wird.
 - Durch Pressung grauschwarz; graphitischer Glanz und Strich.
- b) Durch Erhitzen unter Schwefelsäure auf 160—180° erhaltene Kohle:
 - Grauschwarzes, dichtes Pulver vom Aussehen des ursprünglichen Graphits. Kohlenstoffgehalt: 95.0%.
 - Merkliches Adsorptionsvermögen (z. B. für Schwefelsäure und Wasser).
 - Schwerer verbrennlich als a).
 - Schwerlöslich in Salpetersäure
 - Mit der Chloratmischung wenig fein zerteilte Graphitsäure.

- c) Unter mechanischem Druck erhaltene Kohle:
 Deutlich graphitisches, festes Produkt.
 Strahlige Struktur mit lebhaftem, schwarzgrauem Glanz wie bei natürlichem Graphit.
 Abfärbend wie Graphit, glänzender, graphitischer Strich auf Papier.
 Stark herabgesetzte Entzündbarkeit.
 Teilweise löslich in Salpetersäure.
 Mit der Chloratmischung teilweise Graphitsäure (?).

2. Reduktionsprodukte.

Graphitische Eigenschaften auch am lockeren Material hervortretend.
 Geringer Glanz.
 Zwischen den Fingern grauschwarze, mehr oder minder haftende Färbung.
 Dunkelgraphitgrauer Strich auf Papier.
 Starke Imprägnation durch adsorbierte Substanzen.
 Verbrennbarkeit stark beeinflußt durch die imprägnierenden Stoffe:
 schwer verbrennlich bei Zinnsäure-, leicht verbrennlich bei Eisenoxydgehalt.
 Leicht zu Graphitsäure oxydierbar.
 Zunehmende Zerteilung bei der Oxydation.

12. Über die Beziehung zwischen graphitischem Kohlenstoff und Graphitsäure.

Wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, geht die gewöhnliche Auffassung der Graphitsäure von der Ansicht aus, daß der Bau des Graphitmoleküls in ihr zum Vorschein komme; das Ziel ihrer Erforschung war daher immer, durch die Erkenntnis der Natur und molekularen Konstitution der Oxydationsprodukte die Konstitution des Graphits selbst aufzuklären.

Deutlichen Ausdruck findet diese Anschauung z. B. in Betrachtungen STAUDENMAIERS, der vermutet, daß die Graphitsäure zwar ein chinonartiger Körper sei, aber noch weit entfernt liege von den sonst bearbeiteten Molekulargrößen der Kohlenstoffchemie, und also erst ein langwieriger Ab- oder Aufbau das Molekül der Graphitsäure und damit des Graphits kennen lehren werde. Später wurde die Erreichung des Zieles u. a. auch von DIMROTH¹ auf diesem Wege in Aussicht gestellt; bisher jedoch haben die Abbauprobe keine irgendwie befriedigende Resultate ergeben. Das einzige definierte Produkt von höherem Molekulargewicht, das sich fassen ließ, ist Mellithsäure, dasselbe also, das — nach DIMROTH wahrscheinlich neben Fluorenderivaten — auch bei der Oxydation von amorphem Kohlenstoff entsteht.

Gerade aber für dieses Oxydationsprodukt hat HANS MEYER² gezeigt, daß die Menge, die aus verschiedenen Kohlenarten unter gleichen Bedingungen zu erhalten ist, von 0—40% variiert, und betont, daß dies sehr gegen eine Vorbildung der Mellithsäuregruppierung in der Kohle spricht.

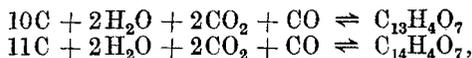
Da somit fraglich ist, ob die Graphitsäure überhaupt etwas mit dem Graphitmolekül zu tun hat, war die neuerdings von BALBIANO³ ver-

¹ *Liebigs Ann.* 399 (1913), 120.

² *Monatshefte* 35 (1913) 163.

³ *Bull. soc. chim.* [4] 19 (1916), 191.

tretenen Ansicht sehr erwägenswert, nach der die Graphitsäuren aus verschiedenen Graphiten nichts sein sollen als Adsorptionsprodukte von Graphit, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser. Nach BALBIANO schwankt die Zusammensetzung dieser Produkte, die am besten als „Hydrocarboxygraphite“ zu bezeichnen wären, in engen Grenzen; sie bilden sich und spalten sich in folgendem Sinne:



und die Abgabe von CO, CO₂ und H₂O, die unter der Wirkung höherer Temperatur und chemischer Agenzien beobachtet wird, würde danach nur als Befreiung des Graphits von den adsorbierten Stoffen anzusehen sein.

Obwohl an sich die Möglichkeit der Existenz derartiger Adsorptionsverbindungen oder fester Lösungen mit ziemlich konstanter Zusammensetzung nicht geleugnet werden soll, ist eine solche Auffassung für die Graphitsäure doch nicht anwendbar. Dagegen spricht — auch wenn man ganz davon absieht, daß für ein Adsorptionsprodukt die immerhin einigermaßen übereinstimmende Zusammensetzung bei der energischen Oxydationsmethode kaum zu erwarten wäre, — vor allem das optische Verhalten, und zwar sowohl das unmittelbare Aussehen, das vom schwarzen Kohlenstoff nichts mehr erkennen läßt, als auch die Durchsichtigkeit und Färbung der Blättchen unter dem Mikroskop, weiter aber auch die Tatsache, daß man aus dem gleichen Präparat bei verhältnismäßig tiefer Temperatur je nach der Art der Erhitzung CO und CO₂ in verschiedenen Verhältnissen austreiben kann. Die beiden Gase können also wohl kaum fertig gebildet in ihm vorhanden sein, und es ist nicht zu bezweifeln, daß bei der Bildung der Graphitsäure ein durchgreifender Angriff auf den Graphitkohlenstoff stattgefunden hat.

Zu welcher Verbindung oder Verbindungsgruppe er geführt hat, bleibt unentschieden. Da aber die Graphitsäure direkt aus Kohlenstoff durch starke Oxydationsmittel erhalten wird, ist unwahrscheinlich, daß der gefundene Wasserstoff anders als in Form von H₂O oder OH in ihr gebunden ist. Es ist daher wohl auch zulässig, den Oxydationsgrad des Kohlenstoffs, d. h. das Verhältnis C : O nach Abzug einer dem H-Gehalt entsprechenden Menge O vom Gesamtsauerstoff zu bestimmen, zumal beim Erhitzen Wasser reichlich als solches vor der Zersetzung ausgetrieben wird.

Dann ergeben die von verschiedenen Autoren festgestellten Bruttoformeln und unsere Versuche folgende Verhältnisse:

		(:)
BRODIE:	C ₁₁ H ₄ O ₅ = C ₁₁ O ₅ · 2H ₂ O	3.6
GOTTSCHALK, STINGL:	C ₁₁ H ₄ O ₅ = C ₁₁ O ₄ · 2H ₂ O	2.75
LUZI:	C ₂₁ H ₅ O ₁₃ = C ₄₈ O ₁₇ · 9H ₂ O	2.8
BERTHELOT:	C ₂₆ H ₂₀ O ₁₅ = C ₂₈ O ₁₀ · 5H ₂ O	2.8
BALBIANO:	C ₁₃ O ₅ · 2H ₂ O	2.6
	C ₁₄ O ₅ · 2H ₂ O	2.8
Graphithsäure „1“	(nach unseren Versuchen)	3.37
„	„2“	3.05
„	„3“	3.02
„	„4“	2.70
„	„5“	2.76

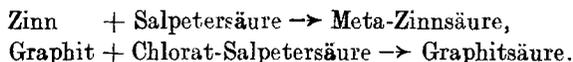
Der Oxydationsgrad entspricht danach also ungefähr dem eines Oxydes C₂O, womit jedoch keineswegs gesagt sein soll, daß etwa dieses bzw ein Polymeres davon vorliegt.

Von größerer Bedeutung für das Graphitproblem als diese schematische Zusammensetzung des Oxydationsproduktes erscheint sein physikalischer Zustand.

Die oft scheinbar kristallinen Substanzen sind ausgesprochen disperse und zwar hochdisperse Gebilde, wie aus ihrem Verhalten gegenüber dem polarisierten Licht, ihrer Fähigkeit zur Bildung reversibler kolloider Zerteilungen und der Beschaffenheit der nicht mehr zerteilbaren Eintrocknungsrückstände folgt. Die immer zuerst entstehenden grünen Produkte entsprechen den weniger feinen, die gelben und fast farblosen den feinsten Zerteilungsgraden, wie aus der Farbenänderung durch Verdichtung bewirkende Mittel und der von den grünen zu den gelben zunehmenden Reaktionsfähigkeit hervorgeht.

Durch den chemischen Angriff des Graphits findet also, was früher zu wenig beobachtet wurde, zugleich eine zunehmende Zerteilung statt, die im Verlauf der Einwirkung mehr und mehr in den Erscheinungen in den Vordergrund tritt, da der Oxydationsgrad sich nur unwesentlich ändert, während die Eigenschaften der Produkte dies sehr wesentlich in der Richtung auf eine zunehmende Kolloidierung tun.

Damit aber ergibt sich eine Auffassung, die die Graphitsäure an die Seite anderer, in ähnlicher Weise erhältlicher kolloider Produkte bringt. Besonders nahe liegt vielleicht die Analogie:



Die Natur der Zinnsäure oder besser Zinnsäuren ist durch MECKLENBURGS¹ Untersuchungen aufgeklärt worden: man erhält durch Oxydation von Zinnmetall kolloide Produkte von verhältnismäßig grober, aber unter gegebenen Bedingungen bestimmter Zerteilung, die sich bis zu den feinen und feinsten Graden abstufen läßt.

Das Verhalten dieser und ähnlicher Produkte haben im Anschluß an eine Untersuchung über die Kolloidierung des Thoriumoxyds KOHLSCHÜTTER und FREY² durch die Vorstellung verständlich zu machen gesucht, daß sich chemische Reaktionen an Molekülen abspielen können, ohne daß diese sich aus einem Teilchenverbande, in dem sie sich durch den kolloiden Zustand befinden, lösen. So erklärt es sich, daß derartige Substanzen chemischen, sogar mit Auflösung bzw. Kolloidierung verbundenen Veränderungen unterworfen werden können und schließlich doch die Teilchengrößen des ursprünglichen Präparates zurückerhalten werden.

Für die Graphitsäure führt das zu der Anschauung, daß in ihr ein kolloides Produkt vorliegt, in dessen Teilchen die Moleküle einer durch Oxydation entstandenen Kohlenstoffverbindung vereinigt sind; die im Teilchen zusammengefaßten Moleküle können Reaktionen durchmachen, ohne den Teilchenverband aufzugeben, und eine solche „Partikelreaktion“ ist die Reduktion der Graphitsäure zu Kohlenstoff, der seinerseits Graphitsäure zurückliefert.

Die mikroskopisch sichtbaren Blättchen und Schuppen sind natürlich nicht die Teilchen, um die es sich hier handelt, sondern die letzteren sind erst die konstituierenden Partikel jener ersteren. Solange aber die primären Teilchen erhalten bleiben, wird auch das Blättchen, das aus ihnen

¹ *Z. anorg. Chem.* **64** (1903), 368; **74** (1912), 207; **84** (1913), 120.

² *Z. Elektrochem.* **22** (1916), 145.

gebildet ist, zusammenhalten und so kommt es, daß die kohligen Reduktionsprodukte die Form der sichtbaren Graphitsäurepartikel bewahren und Graphitsäure von gleichartigem Aussehen zurückbilden können. Wenn hierbei eine allmähliche Verkleinerung der Teilchen und damit zunehmende Kolloidierung stattfindet, so ist dies nur die vorauszusehende Folge davon, daß immer einzelne Moleküle, namentlich solche, die an der Oberfläche liegen, aus dem Teilchenverbände herausgelangen und in Lösung gehen werden.

Der Kohlenstoff, der so aus Graphitsäure entsteht, weist nun in stark abgestuftem Grade die morphologischen Kennzeichen von Graphit oder amorpher Kohle auf, je nach den Bedingungen, unter denen er sich bildet; es ist daher die Frage aufzuwerfen, welche Faktoren sein Auftreten in der einen oder anderen Form veranlassen oder begünstigen.

In einer vorausgehenden Arbeit¹ hat der eine von uns dargelegt, daß die wichtigsten und am besten übersichtbaren Bildungsweisen von Graphit sich darauf zurückführen lassen, daß Kohlenstoff sich aus molekularer Zerteilung durch Vorgänge abscheidet, die in irgendeiner Weise örtlich gebunden sind, wie es insbesondere bei Reaktionen der Fall ist, die sich an Grenzflächen, in Grenzschichten, oder innerhalb fester Verbindungen abspielen. Diese Entstehung macht in Verbindung mit zahlreichen anderen Tatsachen wahrscheinlich, daß die Eigentümlichkeit des graphitischen Kohlenstoffs in einer besonderen Art von Dispersität begründet ist, die durch eine flächenhafte Anordnung vermutlich selbst flächenhafter Teilchen von ultramikroskopischen Dimensionen zustande kommt. Weiter wurde gezeigt, daß die Erfahrungen und Folgerungen in Übereinstimmung stehen mit den Vorstellungen, die man sich vom Raumgefüge des Graphits nach den Interferenzbeobachtungen von DEBYE und SCHERRER² machen muß: um das Graphitgitter aufzubauen, müssen C-Moleküle in Ebenen miteinander verkettet werden und solche Ebenen sich derart übereinanderlagern, daß Valenzkräfte, die senkrecht zu den Ebenen von den in ihnen gelagerten C-Atomen ausgehen, den Zusammenhalt zwischen ihnen aufrecht erhalten können; wo der Abstand zwischen den C-Ebenen zu groß wird, als daß die Anziehungskräfte noch wirken, wird es vielleicht nicht zur Bildung des eigentlichen Raumgitters kommen, doch wird der Kohlenstoff noch typische, graphitische Eigenschaften besitzen können.

Die hiernach erforderlichen Voraussetzungen zur Bildung der graphitischen Form sind gegeben, wenn Kohlenstoff in den flächenhaften, die ursprüngliche Form des Graphits bewahrenden Graphitsäureteilchen entsteht.

Infolgedessen erhält man selbst in wäßrigen Lösungen leicht Kohle von graphitischer Beschaffenheit durch Reduktionsmittel, die keine Zerstörung der pseudomorphen Graphit äureblättchen verursachen.

Wo dagegen die Kohlenstoffabscheidung unter gleichzeitiger stürmischer Gasentwicklung, wie bei der Zersetzung durch trockenes Erhitzen erfolgt, wird durch mechanische Gegenkräfte aus dem Innern der festen Substanz die formgebende Wirkung der örtlichen Bindung gestört und das Raumgitter gewissermaßen im Entstehungszustande pulverisiert; man bekommt daher die lockere, rußartige Kohle, die in Aussehen und Verhalten dem amorphen Kohlenstoff nahesteht.

Aber ihre Teilchen haben doch offenbar schon die Eigentümlichkeit der graphitischen Form, so daß man in ihr vielleicht sehr nahe die Primär-

KOHLSCHÜTTER, Über den graphitischen Kohlenstoff. *Z. anorg. Chem.* 105 (1918), 35.

² *Phys. Z.* 18 (1917), 291.

teilchen des Graphits vor sich hat, die bei geeigneter Verbindung zu ausgedehnteren und übereinandergelagerten Ebenen ausgesprochenen Graphit geben würden, und tatsächlich erhält man solchen ja sehr angenähert, wenn die Zersplitterung des Materials durch mechanischen Druck verhindert oder auch nur die lockere Kohle nachträglich zusammengepreßt wird.

Die Beobachtungen bei der Zersetzung der Graphitsäure bestätigen somit einerseits, daß zwischen Graphit und amorphem Kohlenstoff kein anderer Unterschied als der der Ausbildungsform besteht, und erklären sich andererseits aus den als allgemein erkannten Bildungsbedingungen des Graphits, für die sie die Beweise um ein anschauliches Beispiel vermehren.

Dann aber gelangt man auch von hier aus zu der Anschauung, daß der Graphit selbst nur eine besondere disperse Form des schwarzen Kohlenstoffs ist.

Die von DEBYE und SCHERRER gefundene merkwürdige Tatsache, daß der Abstand der Kohlenstoffebenen sich leicht durch verhältnismäßig geringe mechanische Kräfte ändern läßt, statuiert eine gewissermaßen in den Wirkungsbereich der Molekularkräfte übergreifende Dispersität im „kristallinen“ schwarzen Kohlenstoff, die durch die Beschränkung der Ausdehnung der lückenlosen Ebenen — noch weit unterhalb der unmittelbar wahrnehmbaren größeren Aggregationsform! — vervollständigt wird.

Verschiedene Graphite entsprechen danach verschiedenen dispersen Zuständen, und die Erfahrung, daß sie verschiedene Graphitsäure liefern, findet hierdurch eine einfache Erklärung.

Von den neuen Erkenntnissen über die Natur des graphitischen Kohlenstoffs fällt aber zugleich Licht auf die Bildung der Graphitsäure selbst.

Wenn die Kohlenstoffmoleküle so gelagert sind, wie es oben skizziert wurde, so entsteht auch das Oxydationsprodukt unter besonderen räumlichen Bedingungen, von denen eine „topochemische“ Wirkung auf den Bildungsvorgang ausgeht, geradeso wie dies beim Graphit selbst der Fall ist: Die Oxydation vollzieht sich unter einer Art Druck, durch den chemische und physikalische Kondensationsvorgänge befördert werden müssen. Das Resultat ist die sicherlich chemisch hochkondensierte Substanz der Graphitsäure, in der sehr wohl bis zu Teilchen entwickelte Moleküle vorliegen können.

Ihre chemische Natur aufzuklären, bleibt freilich immer noch eine erst zu lösende Aufgabe. Dabei können aber die hier mitgeteilten Tatsachen und Gesichtspunkte einerseits vor Enttäuschungen bewahren, andererseits die Arbeit unterstützen; ersteres, weil nach der ganzen Bildungsart, Natur und Beschaffenheit der Graphitsäure nicht auf einheitlich verlaufende Reaktionen zu rechnen ist, letzteres, weil man wird annehmen dürfen, daß gewöhnliche Reaktionen unter den besonderen Bedingungen auch einen besonderen Verlauf nehmen, also topochemisch beeinflußt werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Entstehungsbedingungen und Eigenschaften der Kohlenarten untersucht, die auf verschiedene Weise aus Graphitsäure erhalten werden. Dabei werden unter „Graphitsäure“ die festen Oxydationsprodukte verstanden, die aus einem reinen, elektrisch gewonnenen Graphit mit einer Mischung von Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorat nach einem Normalverfahren erhalten wurden, ohne Rücksicht auf das Stadium der Einwirkung auf den Graphit.

2. Für die Bildung von Graphitsäure ist es wesentlich, daß das Oxydationsgemisch von der Graphitsubstanz in der ganzen Masse aufgenommen wird, und der chemische Angriff für sie gleichzeitig und aus dem Inneren heraus stattfindet. Dies wird durch die Salpetersäure befördert; oxydierende Agenzien, die nicht in die Substanz eindringen, führen, indem die Reaktion von außen nach innen fortschreitet, zu den einfachsten Oxydationsprodukten; graphitartige Kohlen, die durch ihre physikalische Beschaffenheit das Eindringen verhindern, geben auch mit der obigen Mischung keine Graphitsäure.

3. Mit Dauer und Wiederholung der oxydierenden Behandlung erfährt der Kohlenstoffgehalt des Produktes eine langsame Abnahme, der Zerteilungsgrad der Masse eine rasche Zunahme. Die zunächst nach dem Graphit pseudomorphen Graphitsäureblättchen lösen sich allmählich bis zu reversiblen kolloiden Produkten auf; auch die ersteren sind aber bereits mehr oder minder disperse Körper. Grüne Produkte entsprechen geringerer, braune bis gelbe mit abnehmender Indensität der Färbung höherer Dispersität; verschieden gefärbte Graphitsäuren sind daher nicht bestimmten Graphiten ein für allemal genetisch zugeordnet.

4. Beim trockenen Erhitzen auf gegen 200° scheidet sich aus der Graphitsäure Kohlenstoff unter gleichzeitiger Abgabe von Wasser, CO und CO_2 ab. Die Zersetzung erfolgt je nach der Art der Vorerhitzung mit verschiedener Heftigkeit; ebenso ändert sich das Verhältnis von CO und CO_2 im austretenden Gasgemisch; die Temperatur, bei der Verpuffung eintritt, liegt um so tiefer, je langsamer angeheizt wird.

Die entstehende Kohle besteht nach dem Behandeln mit Wasser aus reinem Kohlenstoff; sie zeigt alle Eigenschaften eines Rußes (Farbe, Lockerheit, Adsorptionsvermögen, Oxydierbarkeit), läßt sich aber verhältnismäßig leicht zu einer dichten Masse von graphitischer Beschaffenheit pressen. Wird die Zersetzung von vornherein unter mechanischem Druck vorgenommen, so entsteht ein Körper von noch ausgesprochenem graphitischem Charakter.

5. Unter Schwefelsäure zersetzt sich die Graphitsäure bei $160\text{--}180^{\circ}$ ebenfalls unter Abscheidung von CO und CO_2 in einem von der Erhitzungsart abhängigen Verhältnis; das Gasgemisch enthält relativ mehr CO_2 ; der Kohlenstoff vereinigt in sich Eigenschaften von amorpher Kohle und Graphit.

6. Durch reduzierende Flüssigkeiten entstehen aus Graphitsäure mit Nebenprodukten der Reaktion imprägnierte kohlige Substanzen, die auch dem ursprünglichen Graphit äußerlich nahestehen; ihr chemisches Verhalten ist zum Teil stark von den Beimengungen beeinflusst.

7. Die Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen der Entstehungsweise und Beschaffenheit der Kohlearten aus Graphitsäure entsprechen der Erfahrung, daß es zur Bildung von graphitischem Kohlenstoff kommt, wenn die Abscheidung von Kohlenstoff in einer das Auftreten dieser Ausbildungsform des schwarzen Kohlenstoffs begünstigenden Weise örtlich gebunden ist.

8. Zugleich bestätigen die Erscheinungen die früher entwickelte Auffassung, daß zwischen amorpher Kohle und Graphit kein wesentlicher Unterschied besteht, und die Eigentümlichkeit des letzteren auf einer besonderen Verteilungsart und Dispersität beruht. Es ist anzunehmen, daß die hierdurch für den chemischen Angriff gegebenen Voraussetzungen auch den besonderen Verlauf und das spezifische Produkt der Reaktion bedingen, das in der Graphitsäure vorliegt.

Bern, Juli 1918.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juli 1918.