

erhalten — eine Flüssigkeit, welche bei 240—243° siedet und in Wasser löslich ist.

Die Salze desselben krystallisiren schlecht; nur ist es gelungen, schöne Krystalle des Chloroplatinats zu gewinnen. Die Doppelverbindung des Chlorhydrates mit Quecksilberchlorid bildet einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Die Reaction zwischen dem Chlorhydrat und Kaliumnitrit verläuft ziemlich stürmisch, wobei sich eine neutrale Verbindung mit menthonähnlichem, doch angenehmerem Geruche bildet. Siedepunkt dieser Verbindung ist 220°. Bromwasser wird durch diese Verbindung energisch entfärbt. Vermuthlich ist sie ein ungesättigtes Keton, welches mit Pulegon vielleicht identisch oder ihm isomer ist.

Unsere weitere Aufgabe ist, ausser genauerer Untersuchung aller Eigenschaften und Reactionen der beschriebenen Verbindungen, verschiedene Glykole, ungesättigte Alkohole und auch andere Derivate dieser Verbindungen zu gewinnen.

Petrowskoye-Rasumowskoye, 23. Mai 1898.

246. L. Staudenmaier:

Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure.

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Rosenheim.)

Bekanntlich geht der Graphit, wenn er öfters mit einer Mischung von chlorsaurem Kalium und rauchender Salpetersäure behandelt wird, schliesslich in ein gelb gefärbtes Product, die sogenannte Graphitsäure über. Diese Substanz, deren Kenntniss einen tieferen Einblick in die Structur des Graphitmoleküls gestatten müsste, ist bis jetzt vollständig räthselhaft, und es ist trotz zahlreicher, von verschiedenen Seiten ausgeführter Analysen nicht möglich, auch nur eine zuverlässige empirische Formel für dieselbe aufzustellen; ja es stehen sich sogar die Ansichten gegenüber, ob die aus verschiedenen Graphitsorten erhaltenen Graphitsäuren verschieden oder identisch sind. Ich bin nun schon seit längerer Zeit ebenfalls mit einer Untersuchung dieser Säure beschäftigt und habe es dabei vor allem sehr unangenehm empfunden, dass sie in grösseren Mengen kaum zu erhalten ist. Mein erstes Bestreben ging darum dahin, eine möglichst einfache Darstellungsmethode derselben aufzufinden.

Bisher verfährt man nach Brodie¹⁾, Gottschalk²⁾ und Berthelot³⁾ derart, dass man Graphit mit der 3—5-fachen Menge

¹⁾ Ann. d. Chem. 114, 6.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 95, 321.

³⁾ Ann. Chim. Phys [4] 19, 392.

feingepulverten chlorsauren Kaliums mischt und zu dieser Mischung unter Kühlung, allmählich und vorsichtig, möglichst concentrirte, rauchende Salpetersäure giebt, bis ein dünner Brei entsteht. Nach längerem Stehen erwärmt man vorsichtig 3—4 Tage lang auf etwa 60°, wäscht, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, mit verdünnter Salpetersäure aus, trocknet und behandelt dann das zerriebene Product genau wieder wie vorher mit chlorsaurem Kalium und rauchender Salpetersäure. Das gleiche Verfahren ist im Ganzen 4—6-mal, eventuell noch öfter anzuwenden, bis man endlich nach zwei bis drei Wochen zur rein gelben Graphitsäure gelangt, vorausgesetzt, dass man die Substanz nicht schon vorher in Folge von Explosion verloren hat¹⁾. Wegen der vielen Operationen, die man mit ihr vorzunehmen hat, ist es auch, wenn man nicht sehr gute Abzüge zur Verfügung hat, schwer, sich gegen die in reichlichen Mengen entweichenden, ungemein überriechenden und schädlichen Gase genügend zu schützen, sodass die Darstellung grösserer Mengen von Graphitsäure auf die Dauer fast unerträglich wird.

Luzi²⁾ kürzte das Verfahren dadurch etwas ab, dass er vom sogenannten Brodie'schen Graphit ausging. Behandelt man gewisse Graphitsorten, z. B. Ceylongraphit, kurze Zeit mit energischen Oxydationsmitteln, so blähen sie sich beim Erhitzen ausserordentlich stark auf und gerathen in sehr feine Vertheilung, sodass sie dem Oxydationsgemische, in welchem nicht blos der Graphit, sondern auch seine Oxydationsproducte unlöslich sind, eine grössere Oberfläche bieten und daher schneller oxydirt werden. Zur Beschleunigung der Darstellung schlägt Luzi ferner vor, schon kurze Zeit nach Zugabe der rauchenden Salpetersäure das Gemisch einen Tag lang auf dem Wasserbade auf 80—90° zu erhitzen. Er bemerkt dabei: »Es sind nach meinen Erfahrungen Explosionen nicht zu befürchten, wenn man bei diesen Temperaturen arbeitet.« Diese Angabe ist mir nur unter der Voraussetzung erklärlich, dass Luzi stets nur sehr geringe Mengen von Graphitsäure darstellte. Ich habe wiederholt versucht, nach diesem Verfahren einigermaassen grössere Quantitäten zu gewinnen, allein bei baldigem stärkerem Erhitzen erfolgte regelmässig Explosion. Bei der Reduction der Chlorsäure bilden sich stets reichliche Mengen von Chlordioxyd, das bei 60° heftig explodirt. Ausserdem dürfte bei diesen Temperaturen auch eine explosionsartige Zersetzung der concentrirten Chlorsäure erfolgen, da selbst verdünnte, wässrige Lösungen derselben schon bei 40° zu zerfallen beginnen.

In überraschend kurzer Zeit, nämlich in 10—12 Stunden, gelingt nach Moissan³⁾ die Darstellung von Graphitsäure, wenn man

1) conf. Gottschalk l. c.

2) Ztschr. für Naturwissensch. 64, 224.

3) Compt. rend. 119, 976 und 121, 538.

wasserfreie Salpetersäure (Monohydrat), dargestellt durch Destillation frisch geschmolzenen Salpeters mit sehr concentrirter Schwefelsäure, sowie die 20—30-fache Menge gut getrockneten chlorsauren Kaliums anwendet und zum Schlusse die Mischung allmählich auf 60° erwärmt. So ausgezeichnet nun auch dieses Verfahren zur Gewinnung kleiner Mengen von Graphitsäure ist, so kann es doch zur Darstellung grösserer Quantitäten nicht in Betracht kommen, denn es ist, wie sich aus meinem weiter unten beschriebenen Oxydationsverfahren ergibt, eine sehr grosse Flüssigkeitsmenge, also hier sehr viel schwer zu beschaffende, wasserfreie Salpetersäure erforderlich. Ausserdem muss schliesslich wieder bis zur Explosionstemperatur des Chlordioxyds erwärmt werden, was natürlich um so bedenklicher ist, je concentrirtere Salpetersäure und je mehr chlorsaures Kalium angewendet wird.

Luzi hat verschiedene Versuche gemacht, ein anderes Oxydationsmittel aufzufinden, jedoch ohne Erfolg. Auch ich habe mehrfach vergeblich versucht, die lästige Chlorsäure zu umgehen. Benutzt man daher die gewöhnliche Mischung, so gelangt man nach Gottschalk bei Anwendung von rauchender Salpetersäure von 1.525 spec. Gewicht nach fünf Oxydationen zur Graphitsäure. Dabei erleidet der Graphit, der nach der ersten Oxydation noch schwarz aussieht, bei den folgenden eine Farbenumwandlung derart, dass er nach der zweiten dunkelgrün, nach der dritten grasgrün, nach der vierten hellgrün und nach der fünften schwefelgelb wird. Obwohl also, wie man sieht, der Graphit bei diesen Oxydationen eine Reihe von Zwischenstufen durchläuft und es schon ein bedeutender Gewinn wäre, wenn man das noch rein grüne Product auf bequemere Weise als durch Chlorsäure in Graphitsäure überführen könnte, hat bis jetzt Niemand dasselbe auf sein Verhalten gegen andere Oxydationsmittel untersucht. Man braucht aber nur eine Probe in einem Reagensglase mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium und überschüssiger Schwefelsäure einige Secunden zu erhitzen, so erweist sie sich nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd (zur Reduction der höheren Manganoxyde) sofort gelb. Von den oben erwähnten fünf Oxydationen Gottschalk's können somit die beiden letzten durch dieses höchst einfache Verfahren ersetzt werden.

Nach den gewöhnlichen Vorschriften erwärmt man einige Zeit nach Zugabe der rauchenden Salpetersäure zur Mischung von Graphit und chlorsaurem Kalium vorsichtig auf dem Wasserbade auf 60° . Wegen der Explosionsgefahr suchte ich das Erwärmen gänzlich zu vermeiden und das gelingt auch thatsächlich, wenn man den Graphit mit sehr viel überschüssiger rauchender Salpetersäure versetzt und dann bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in grösseren Zwischenräumen chlorsaures Kalium, vielleicht bis zum 20-fachen Gewichte des Graphits,

einrührt. Man kann dadurch in einer Operation zum grünen Producte gelangen, welches, wenn eine Probe durch Uebermangansäure rein gelb wird, in der weiter unten angegebenen Weise mit Uebermangansäure zu behandeln ist. Bei Zimmertemperatur dauert dieses Verfahren jedenfalls nicht so lange als das bisherige, ist aber fast mühelos und gestattet, da jede Explosionsgefahr ausgeschlossen ist, grössere Mengen von Graphit auf einmal in Angriff zu nehmen.

Moissan erreichte, wie oben angegeben, eine schnelle Oxydation des Graphits durch Anwendung wasserfreier Salpetersäure. Auch alle früheren Beobachter wiesen darauf hin, dass die Oxydation um so leichter erfolgt, je concentrirter, d. h. je wasserärmer die Salpetersäure und in Folge dessen dann auch die entstehende Chlorsäure ist. Daher drängte sich mir der Versuch auf, eine möglichste Concentration der Mischung in einfacherer Weise, etwa durch Zugabe eines stark Wasser entziehenden Mittels, zu bewirken. Als solches liegt nun allerdings concentrirte Schwefelsäure am nächsten, allein dieselbe erscheint ausgeschlossen, weil sie die Graphitsäure verändert und schliesslich zersetzt¹⁾. Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass die Behandlung von chlorsaurem Kalium mit concentrirter Schwefelsäure gerade die Darstellungsmethode des explosiven und darum möglichst zu vermeidenden Chlordioxyds ist. Zahlreiche Versuche zeigten jedoch, dass sie trotzdem hierzu verwendet werden kann. Dann braucht man aber durchaus keine rauchende Salpetersäure, sondern es genügt die gewöhnliche concentrirte Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht, eventuell, wenn man die Menge der Schwefelsäure etwas vermehrt, noch verdünntere²⁾:

In eine auf gewöhnliche Temperatur abgekühlte, in einer flachen Porzellanschale befindliche Mischung von einem Liter roher concentrirter Schwefelsäure mit $\frac{1}{2}$ L. concentrirter Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht rührt man zunächst 25 g aufgeblähten Graphit und dann allmählig in beliebigen Zwischenräumen etwa 450 g chlorsaures Kalium ein. (Je schneller man das chlorsaure Kalium hinzugiebt und je höher die Temperatur ist, desto schneller verläuft zwar die Oxydation, allein desto mehr ist auch chlorsaures Kalium hierzu erforderlich, da sich dabei die Chlorsäure theilweise von selber zersetzt.) Nach Zugabe desselben empfiehlt es sich, gelegentlich die Masse aufzurühren, um noch etwa am Boden befindliches chlorsaures Kalium in Lösung zu bringen. Hat die starke Gasentwicklung nachgelassen

¹⁾ conf. Gottschalk l. c.

²⁾ Ob die Salpetersäure überhaupt nothwendig ist, habe ich noch nicht geprüft, doch dürfte die Mischung bei Weglassung derselben leicht zu dickflüssig werden, da man die Schwefelsäure wohl nicht allzusehr mit Wasser verdünnen darf.

und wird eine Probe mit Uebermangansäure rein gelb, so giesst man das Ganze in viel Wasser, lässt absitzen, decantirt und behandelt nun wiederholt mit Wasser. Wenn die löslichen Producte grossentheils entfernt sind, schwillt bei Zugabe neuen Wassers jedesmal ein Theil des Oxydationsproductes stark an und bleibt in schleimigem Zustande suspendirt, sodass die überstehende Flüssigkeit auch nach längerem Absitzen getrübt bleibt. Da durch Entfernung derselben kein bemerkenswerther Verlust entsteht, decantirt man wie vorher. Sind die reducirend wirkenden Zersetzungsproducte der Chlorsäure (und Salpetersäure) vollständig ausgewaschen, so erfordert die Ueberführung des grünen Productes in Graphitsäure nur sehr wenig Uebermangansäure. Die Gewichtsmenge habe ich nicht genauer festgestellt, doch genügen bei Anwendung von 25 g Graphit reichlich 7 g übermangansaures Kalium. Dieselben werden unter Erwärmen in 120 ccm Wasser gelöst, nach dem Abkühlen mit verdünnter Schwefelsäure (15 ccm conc. Schwefelsäure, 75 ccm Wasser) versetzt und nunmehr zum grünen, wieder in eine Porzellanschale gebrachten Producte hinzugegeben. Alsdann erhitzt man auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Rothfärbung, versetzt mit Wasserstoffsperoxyd (oder Salzsäure mit oder ohne Alkohol) und lässt noch einige Zeit stehen, wobei man ebenso, wie vorher nach Zusatz der Uebermangansäure, gelegentlich die Masse durcheinander rührt. Die nunmehr fertige Graphitsäure wird nach Gottschalk mit verdünnter Salpetersäure (1.28 spec. Gewicht), dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen und getrocknet.

Was die Zeit anbelangt, welche der Graphit nach diesem Verfahren zur Oxydation erfordert, so ist sie im Vergleich mit den bisherigen Methoden äusserst kurz und hauptsächlich nur von der Geschwindigkeit der Zugabe des chlorsauren Kaliums abhängig. Verwendet man z. B. bei einer Temperatur von 20° nur 1 g Graphit, 40 ccm Schwefelsäure (oder etwas mehr), 20 ccm Salpetersäure und 30 g chlorsaures Kalium und rührt in die Säuremischung zuerst das chlorsaure Kalium und, wenn sich dasselbe grösstentheils gelöst hat, den Graphit ein, dann zeigt derselbe bei öfterem Umrühren schon nach 5 Minuten eine deutliche Farbenwandlung, er bekommt einen Stich in's Bläuliche und Grünliche, ist nach $\frac{1}{4}$ Stunde blaugrün und nach etwa einer Stunde ist das Product in der Oxydation so weit vorgeschritten, dass es mit Uebermangansäure sofort gelb wird. Bei Anwendung grösserer Mengen von Graphit jedoch ist es, wie oben angegeben, nothwendig, zuerst den Graphit und dann erst das chlorsaure Kalium allmählich innerhalb mehrerer Stunden oder sogar 1 bis 2 Tagen einzurühren, und zwar jedesmal, wenn die Gasentwicklung nachlässt.

Wie man sieht, ist auch hier wiederum jegliches Erwärmen der Chlorsäure enthaltenden Mischung überflüssig und daher sicher auch

bei Oxydationen im grösseren Maassstabe keine eigentliche Gefahr vorhanden. Doch empfiehlt es sich, schon bei Sommertemperaturen oberhalb 20° im Allgemeinen nicht mehr als 20—25 g Graphit gleichzeitig in einer Schale zu oxydiren. Wegen seiner voluminösen Beschaffenheit, sowie in Folge der fortwährenden Gasentwicklung der Mischung bleibt derselbe grösstentheils auf der Säure schwimmen, und es sammeln sich unter ihm leicht etwas grössere Mengen von Gasen an, welche in allerdings ziemlich harmloser Weise explodiren können, wenn bei nicht genügend schnellem Einrühren des chlorsauren Kaliums locale Ueberhitzung eintritt. Bei Anwendung grösserer Mengen vertheilt man daher den Graphit lieber auf zwei oder mehrere Schalen und stellt dieselben mit der zugehörigen Portion chlorsauren Kaliums in geringer Entfernung neben einander. Vor Zugabe neuen Oxydationsmittels werden in allen stets zuerst die vorhandenen Gasblasen durch vorsichtiges Umrühren beseitigt, sowie die Flüssigkeiten gut durchgeführt, um auch gelöste Gase einigermassen zu entfernen, dann erst wird das chlorsaure Kalium eingerührt, derart, dass es möglichst schnell von der Flüssigkeit bedeckt wird. Während dessen soll natürlich auch der Abzug¹⁾ nicht allzusehr mit Gasen angefüllt sein. Bei wenig über 0° liegenden Temperaturen kann man aber zweifellos 50—100 g Graphit unter gleichzeitiger Reduction der Flüssigkeitsmenge in einer Schale oxydiren. Ich gedenke darüber im nächsten Winter nähere Versuche anzustellen.

Dass bei Anwendung dieses Oxydationsverfahrens keine Gefahr vorhanden ist, wenn man die angegebenen Vorsichtsmaassregeln beobachtet, habe ich mich durch zahlreiche Versuche unter für eine Explosion günstigen Bedingungen überzeugt. So habe ich z. B. in eine Mischung von 1400 ccm Schwefelsäure, 700 ccm Salpetersäure und 35 g Graphit, bei meist oberhalb 20° liegender Temperatur und theilweise sogar im directen Sonnenlichte innerhalb 24 Stunden 660 g chlorsaures Kalium eingerührt. Es erfolgte keine Explosion. Als ich nach weiterem zwölfstündigem Stehen die erste Probe entnahm, ergab sich, dass die Oxydation bereits beendet war. Absichtlich herbeigeführte Explosionen zeigten, dass sie ganz ungefährlich sind, wenn nur die Augen geschützt sind, denn bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt niemals Explosion durch die ganze Masse hindurch, sondern es verpuffen lediglich die Gase, die sich unter dem Graphit angesammelt haben oder sich bereits in der Luft befinden. Ein bemerkenswerther Substanzverlust tritt dabei ebenfalls nicht ein, da wegen der rein oberflächlichen Verpuffung niemals die Schale zertrümmert wird.

¹⁾ Ich habe in Ermangelung für diesen Zweck genügend geeigneter Abzüge sämmtliche Versuche im Freien ausführen müssen.

Um eine schnelle und gleichmässige Oxydation des Graphits zu ermöglichen, sowie um ihn von gröberer Verunreinigungen zu befreien, ist derselbe vorher in möglichst feine Vertheilung zu bringen. Zu diesem Zwecke sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden. Wendet man wieder Mischungen von Schwefelsäure, Salpetersäure und chlorsaurem Kalium an, so kommt man bei der Verarbeitung grösserer Mengen Graphits auf folgende Weise wohl am einfachsten zum Ziele. Man trägt in eine Mischung von 300 ccm roher conc. Schwefelsäure und 100 ccm conc. Salpetersäure (1.4 spec. Gewicht) zunächst 50 g gemahlener Ceylongraphit (oder besser ebenfalls käuflichen Graph. ceylon. alcoh.) und alsdann in kurzen Zwischenräumen unter häufigem Umrühren 100 g chlorsaures Kalium ein und lässt einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Darauf giebt man die Masse in Wasser und verfährt nach dem Auswaschen in bekannter Weise, indem man den Graphit in einer möglichst grossen Metallschale portionenweise rasch zum Glühen erhitzt, die aufgeblähte Masse nach dem Erkalten in Wasser rührt und den schwimmen bleibenden Theil zur weiteren Oxydation verwendet. Die aus solchem Graphit erhaltene Graphitsäure ist für qualitative Zwecke durchaus genügend rein, für quantitative müsste der Graphit zur vollständigen Entfernung von Kieselsäure und Silicaten nach dem Aufblähen und Beseitigen des gröberer Sandes noch mit Aetzkali geschmolzen oder mit Flussssäure behandelt werden. Letztere kann man übrigens auch erst bei dem grünen Producte, vor der weiteren Oxydation mit Uebermangansäure, anwenden.

Das Ergebniss der vorliegenden Abhandlung ist nun in Kürze folgendes: Fein vertheilter Ceylongraphit geht bei Behandlung mit einer geeigneten Mischung von Schwefelsäure, Salpetersäure und chlorsaurem Kalium schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell in ein grünes Product über, das mit einer geringen Menge von Uebermangansäure sofort in gelbe Graphitsäure überführbar ist. Da keine Erwärmung der Chlorsäure enthaltenden Mischung stattfindet, kann man ohne Gefahr mit verhältnissmässig grossen Substanzmengen arbeiten. Berücksichtigt man nun, dass nach Brodie der Graphit beim Uebergange in Graphitsäure an Gewicht zunimmt, dass also die Ausbeute eine sehr gute, sowie, dass das gesammte Arbeitsverfahren höchst einfach und mit jederzeit im Laboratorium vorhandenen, billigen Substanzen auszuführen ist, so kann man in Anbetracht der bisherigen langwierigen Methoden die Graphitsäure nunmehr wohl eine leicht zugängliche Substanz nennen.

Freising bei München. Chem. Laborat. d. kgl. Lyceums.
