

Meine Diskussion wäre ohne Erwähnung der approximativen Invarianzbeziehung höchst unvollständig. Wie alle approximativen Beziehungen können sie unter bestimmten Bedingungen sehr genau gelten, unter anderen aber ganz entscheidend falsch sein. Die kritischen Bedingungen können durch den Zustand des Objektes gegeben sein, oder einen Typ von Phänomenen auszeichnen. Das bedeutendste Beispiel für die erste Gruppe ist der Fall geringer Relativgeschwindigkeiten. Hier sind die magnetischen Felder schwach, und die Spinrichtungen beeinflussen die anderen Koordinaten nicht. Das führt zur Russell-Saunders-Kopplung in der Spektroskopie [17]. Noch interessanter ist der Fall sehr hoher Geschwindigkeiten, in dem die Ruhmasse vernachlässigbar wird. Leider ist dieses Beispiel noch nicht in aller Ausführlichkeit diskutiert worden, obwohl es vielversprechende Anfänge gibt [18].

Der vielleicht wichtigste Fall spezieller Phänomene, bei denen mehr Invarianztransformationen als oben aufge-

[17] Siehe das Buch des Autors: Gruppentheorie und ihre Anwendungen auf die Quantenmechanik der Atomspektren. Vierweg, Braunschweig 1931; oder die englische Übersetzung von J. Griffin, Academic Press, New York 1959.

[18] H. A. Kastrup, Physics Letters 3, 78 (1962). Die zusätzlichen Invarianzoperationen bilden vermutlich die konforme Gruppe. Es wurde schon von E. Cunningham, Proc. London Math. Soc. 8, 77 (1909) und H. Bateman, ibid. 8, 223 (1910) bemerkt,

zählgt gelten, ist ziemlich allgemein. Er umfaßt alle Phänomene wie etwa Stöße von Atomen, Molekülen und Kernen, bei denen die schwache Wechselwirkung, die für den β -Zerfall verantwortlich ist, keine Rolle spielt. In all diesen Fällen ist die Paritätoperation eine zulässige Invarianzoperation. Das gilt auch in der gewöhnlichen Spektroskopie.

Bei einem anderen interessanten speziellen Typ von Phänomenen spielt auch die elektromagnetische Wechselwirkung nur eine untergeordnete Rolle. Damit wird die elektrische Ladung der Teilchen bedeutungslos, und die Vertauschung von Protonen und Neutronen, oder allgemeiner der Mitglieder eines Isotopenspin-Multipletts, wird eine Invarianzoperation. Dieses und andere Beispiele zusätzlicher Symmetrien führen zu hochinteressanten Fragen, die heute zentrales Interesse besitzen. Dieses Problem ist aber zu differenziert, um bei dieser Gelegenheit im einzelnen diskutiert werden zu können.

Eingegangen am 20. Februar 1964 [A 387]

Übersetzt von Dr. H.-D. Zeh, Heidelberg

dass die Maxwellschen Gleichungen für das Vakuum unter dieser Gruppe invariant sind. Diese Gleichungen beschreiben die Ausbreitung von Lichtwellen, die ja immer Lichtgeschwindigkeit haben. Neuerdings wurden diese Fragen auch von F. Fulton, F. Rohrlich u. L. Witten, Rev. mod. Physics 34, 442 (1962) und von J. Murai, Progr. theoret. Physics 11, 441 (1954) behandelt. Diese Arbeiten enthalten weitere Literaturhinweise.

Oberflächenoxyde des Kohlenstoffs

VON DOZ. DR. H.-P. BOEHM, DR.-ING. E. DIEHL, DIPL.-CHEM. W. HECK
UND DIPL.-CHEM. R. SAPPOK

AN ORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

Bei der Oxydation graphitischen Kohlenstoffs bilden sich an den Rändern der Kohlenstoffschichten saure Oberflächenoxyde (oder -hydroxyde bei Anwesenheit von Wasser). Mit mikrokristallinem Kohlenstoff ergab sich, daß bei der Reaktion mit Sauerstoff bei 400 bis 450 °C vier Gruppen unterschiedlicher Acidität entstehen: Je eine stärker saure und eine schwächer saure Carboxylgruppe sowie eine phenolische Hydroxylgruppe wurden nachgewiesen. Wahrscheinlich liegt außerdem eine Carbonylgruppe vor. Mit gelösten Oxydationsmitteln bildet sich bei Zimmertemperatur zusätzlich ein Äquivalent einer stärker sauren Carboxylgruppe. – Die möglichen Konstitutionen der sauren Oberflächenoxyde werden diskutiert. Auch an der Oberfläche des Diamanten werden Oberflächenoxyde gebildet, die sich chemisch nachweisen lassen. Beim Einwirken von Sauerstoff bei 800 bis 900 °C unter geringem Druck wird Diamant in schwarzen Kohlenstoff umgewandelt. Dabei spielen Oberflächenoxyde eine Rolle.

I. Einleitung

Elementarer Kohlenstoff tritt kristallin als Diamant oder als Graphit auf. Im Inneren der Raumnetzstruktur des Diamanten oder der Schichtstruktur des Graphits sind alle Kohlenstoffatome kovalent verknüpft. Die an der Oberfläche freiliegenden Valenzen können z. B. mit Sauerstoff abgesättigt werden; es bilden sich Oberflächenverbindungen.

Die Oberflächenoxyde beeinflussen die Eigenschaften der Oberfläche des Kohlenstoffs, z. B. die Benetzbar-

keit, das Adsorptionsvermögen der Aktivkohlen oder die Dispergierbarkeit von Farbrußen in Drucker-schwärze. Ruße, die als verstärkende Füllstoffe für Gummi verwendet werden, enthalten ebenfalls stets Oberflächenoxyde [*]. Ferner spielen Oberflächenoxyde

[*] Die Oberflächenoxyde scheinen zwar für die verstärkende Wirkung nicht unmittelbar verantwortlich zu sein, denn auch andere feinteilige Stoffe, z. B. das den Rußen morphologisch sehr ähnliche Siliciumdioxyd, [®]Aerosil, wirken ähnlich. Viele Eigenschaften der Ruße werden jedoch von Oberflächenoxyden beeinflußt, so reagieren z. B. „channel blacks“ in wäßriger Suspension sauer, „furnace blacks“ und „thermal blacks“ hingegen basisch. Wie die Oberflächenoxyde die Vulkanisationsfähigkeit und die Eigenschaften des Gummis beeinflussen, ist noch nicht restlos geklärt.

des Kohlenstoffs eine wichtige Rolle als Sauerstoffüberträger in Luftsauerstoff-Elementen. Acidität und Redoxverhalten der Oberflächenoxyde können zur Entsalzung von Meerwasser ausgenutzt werden [1].

Die Oberflächenoxyde des mikrokristallinen schwarzen Kohlenstoffs sind schon oft beschrieben worden. Aktivkohle reagiert mit Sauerstoff bereits bei 300 °C; ein Teil des umgesetzten Sauerstoffs bleibt an der Oberfläche gebunden und wird erst bei nachträglichem Erhitzen als CO und CO₂ freigesetzt [2, 3]. Je nach den Herstellungsbedingungen reagieren die Oberflächenoxyde des Kohlenstoffs sauer oder basisch [4].

Wird schwarzer elementarer Kohlenstoff durch Erhitzen im Vakuum von allen Oberflächenverbindungen befreit und unter Sauerstoff-Ausschluß abgekühlt, so bedeckt sich seine Oberfläche bei Sauerstoff-Zutritt mit *basischen* Oberflächenoxyden [5]. Ihre Konstitution ist noch unbekannt.

Wesentlich besser untersucht wurden die *sauren* Oberflächenoxyde, die bei der Oxydation mit Sauerstoff bei höherer Temperatur oder mit gelösten Oxydationsmitteln, z. B. NaOCl, entstehen [6, 7]. Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zur Kenntnis der sauren Oberflächenoxyde.

II. Ausgangsmaterial

Für die Untersuchung der Oberflächenoxyde des graphitischen Kohlenstoffs eignet sich mikrokristalliner Kohlenstoff besser als Graphit, weil seine spezifische Oberfläche viel größer ist und entsprechend größere Mengen Sauerstoff zu binden vermag.

Schwarzer mikrokristalliner Kohlenstoff (früher als „amorph“ bezeichnet), der z. B. in Form von Aktivkohle, Ruß und Kohleelektroden allgemein bekannt ist, besteht aus sehr kleinen Kristalliten, die analog der Graphitstruktur aus Schichten von Kohlenstoff-Sechsringen aufgebaut sind. Die Schichten sind zu Paketen gestapelt, ohne gegenseitig die dreidimensionale Orientierung wie im Graphitgitter zu besitzen. Der Schichtabstand ist mit 3,44 bis 3,65 Å größer als beim Graphit (3,354 Å). U. Hofmann und Mitarbeiter [8, 9] bestimmten für typische Aktivkohlen einen Schichtdurchmesser von ca. 30 Å und eine mittlere Höhe der Schichtpakete von 10 bis 13 Å.

- [1] J. W. Blair u. G. W. Murphy, Advances Chem. Ser. 27, 206 (1960); B. B. Arnold u. G. W. Murphy, J. physic. Chem. 65, 135 (1961).
- [2] T. F. E. Rhead u. R. V. Wheeler, J. chem. Soc. (London) 103, 461 (1913).
- [3] B. R. Puri, D. D. Singh, J. Nath u. L. R. Sharma, Ind. Engng. Chem. 50, 1071 (1958).
- [4] H. R. Kruyt u. G. S. de Kadt, Kolloid-Z. 47, 44 (1929).
- [5] R. Burstein u. A. Frumkin, Z. physik. Chem. A 141, 219 (1929); A. Frumkin, Kolloid-Z. 51, 123 (1930).
- [6] U. Hofmann u. G. Ohlerich, Angew. Chem. 62, 16 (1950).
- [7] B. R. Puri, O. P. Mahajan u. D. D. Singh, J. Indian chem. Soc. 38, 135 (1961); B. R. Puri: Proceedings 5th Conference on Carbon (Pennsylvania State University, 1961). Pergamon Press, London 1962), Bd. I, S. 165.
- [8] U. Hofmann u. D. Wilm, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 504 (1936).
- [9] K. Biastoch u. U. Hofmann, Angew. Chem. 53, 327 (1940).

Wir verwendeten für unsere Versuche vorwiegend aus Zuckerkohle hergestellten Kohlenstoff [10], weil er sehr rein erhalten werden kann. Um möglichst weite Poren zu erzeugen, die eine gute Zugänglichkeit der Oberfläche gewährleisten, wurden die Zuckerkohlen durch Oxydation mit CO₂ bei 950 °C „aktiviert“. Dabei werden einzelne Kristallite aus dem Gefüge herausgebrannt. Bei einem Abbrand von etwa 50 % erreicht die spezifische Oberfläche ihr Maximum; durch weitere Oxydation wird sie nur wenig beeinflußt [8, 11]. Zum Teil wurden die Präparate „verkokt“, d. h. in reinem Stickstoff auf 1100 °C erhitzt. Dabei geht der größte Teil des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs und Wasserdampfs verloren. Die spezifischen Oberflächen der aktivierte und verkokten Zuckerkohlen wurden aus der Stickstoff-Adsorption bei -196 °C nach Brunauer, Emmett und Teller [12] zu 900 bis 1100 m²/g bestimmt. Eine technische Aktivkohle und einige typische Ruße wurden ebenfalls untersucht.

Zur Belegung mit Oberflächenoxyden wurden die Präparate beim Abkühlen nach der Aktivierung der Luft ausgesetzt, oder in Sauerstoff 5 bis 20 Std. lang bei 400 bis 450 °C oxydiert [13]. Wurde die aktivierte Zuckerkohle in reinem CO₂ abgekühlt, so entstanden nur basische Oberflächenoxyde.

Bei der „nassen“ Oxydation wurden die Präparate längere Zeit mit Lösungen von NaOCl, KMnO₄ oder (NH₄)₂S₂O₈ gerührt und anschließend gut ausgewaschen. MnO₂, bei der Oxydation mit KMnO₄ gebildet, wurde durch Kochen mit Salzsäure gelöst.

Zum Vergleich wurde oft auch die rohe, maximal auf 450 °C erhitzte Zuckerkohle untersucht, obwohl sie kein reiner Kohlenstoff ist. Ihr Röntgen-Beugungsdiagramm zeigt jedoch schon die typischen Interferenzen mikrokristallinen Kohlenstoffs.

III. Chemische Reaktionen

1. Neutralisation der sauren Gruppen

Die direkte potentiometrische Titration der sauren Oberflächenoxyde ist schwierig, weil sich die Endwerte des Potentials oft erst nach langer Zeit einstellen. Wir bestimmten daher die Acidität durch Neutralisation mit verschiedenen starken Basen. Am besten eigneten sich NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH und NaOC₂H₅. Mit 0,05 bis 0,1 N Lösungen wurde ein für jede Base charakteristischer Verbrauch bis zur Neutralisation erreicht. Höhere Basen-Konzentrationen brachten nur bei Natriumäthylat einen geringfügig zunehmenden Verbrauch. Es wurden also jeweils nur diejenigen sauren Gruppen vollständig neutralisiert, die wesentlich stärker dissoziert waren als die mit den Basen korrespondierenden Säuren.

- [10] U. Hofmann u. F. Sinkel, Z. anorg. allg. Chem. 245, 85 (1940).
- [11] P. L. Walker, R. J. Foresti u. C. C. Wright, Ind. Engng. Chem. 45, 1703 (1953).
- [12] S. Brunauer, P. H. Emmett u. E. Teller, J. Amer. chem. Soc. 60, 309 (1938).
- [13] H. P. Boehm u. E. Diehl, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 642 (1962).

Die pK-Werte der korrespondierenden Säuren betragen: 6,37 und 10,25 für die 1. und 2. Dissoziationsstufe der Kohlensäure, 15,74 für Wasser und 20,58 für Äthanol.

Überraschenderweise stehen die neutralisierten Basenmengen meistens recht genau in einfachen, ganzzähligen Verhältnissen zueinander (vgl. z. B. Tabelle 1).

Tabelle 1. Neutralisation saurer Oberflächenoxyde. (Die Präparate wurden mit O₂ bei 400 bis 450 °C oxydiert).

Präparat [*]	Sauerstoff [%] [**]	Verbrauch [mVal/100 g]			
		NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaOC ₂ H ₅
ZK 3, k. ox.	9,2	42	82	124	165
ZK 1, akt. ox.	7,3	21	43	71	89
ZK 1, akt. vk. ox.	10,7	35	72	102	137
ZK 1, roh	18,8	27	50	81	—
Eponit, ox.	—	15	34	62	106
CK 3, ox.	5,5	31	60	89	—
CK 3, vk. ox.	—	14	27	39	70
Philblack 0, ox.	—	57	109	164	233
Spheron 6, ox.	—	59	118	196	295

[*] Es bedeuten: ZK: Zuckerohle (Die Nummern kennzeichnen verschiedene Ansätze. Der Kürze halber wird in dieser und den folgenden Tabellen jeweils nur ein Beispiel für jede Zuckerohlesorte gebracht. Vollständige Tabellen finden sich bei E. Diehl, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1964 und in [26]; Eponit: Aktivkohle Eponit BEN® (Degussa, Hanau); CK 3: Ruß CK 3® (Degussa, Hanau); Philblack 0: Ruß Philblack 0® (Phillips Petrol. Co., USA); Spheron 6: Spheron®- Ruß (Cabot Corp., USA).

akt.: durch partielle Oxydation mit CO₂ bei 950 °C aktiviert;
vk.: durch Erhitzen auf 1100 °C in reinem N₂ verkocht;
ox.: mit O₂ bei 400 bis 450 °C mit Oberflächenoxyden belegt.

[**] Elementaranalytisch als Differenz zu 100 %.

Im Prinzip verhalten sich alle Kohlenstoff-Arten gleich, doch treten die einfachen Zahlenverhältnisse nur bei vollständig oxydierten Präparaten auf. Mit Na₂CO₃ werden doppelt so viele saure Gruppen neutralisiert wie mit NaHCO₃. Die Differenz des NaOH- und Na₂CO₃-Verbrauchs entspricht, ebenso wie die Differenz des NaOC₂H₅- und NaOH-Verbrauchs, ungefähr dem NaHCO₃-Wert. Wenn die Neutralisationswerte an verschiedenen Proben nicht ganz übereinstimmten, so traten die mit NaHCO₃ und die erst mit NaOH neutralisierbaren Gruppen, und genauso die mit Na₂CO₃ und die mit NaOC₂H₅ neutralisierbaren Gruppen doch jeweils in äquivalenten Mengen auf.

Aktivierte oder verkockte Präparate, die nicht oxydiert worden waren, neutralisierten praktisch kein Natriumhydroxyd. Die Ruße verbrauchten mehr Äthylat als erwartet. Ruß enthält beträchtliche Mengen ungeordneten, tetraedrisch verknüpften Kohlenstoffs [14], der bei der Oxydation leicht Alkohol- oder Aldehydgruppen bilden kann, die mit Natriumäthylat reagieren.

Diese übereinstimmenden Zahlenverhältnisse der zur Neutralisation erforderlichen Basenmengen scheinen nicht zufällig aufzutreten. Sie deuten vielmehr darauf hin, daß (mindestens) vier verschiedenen saure Gruppen definierter Acidität in äquivalenten Mengen vorliegen. Wahrscheinlich sind also alle vier Funktionen Bestandteil einer größeren Gruppierung. Wir bezeichnen die Gruppen in der Reihenfolge abnehmender Acidität mit I bis IV, d. h. die Gruppe II beispielsweise

[14] U. Hofmann u. E. Groll, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1257 (1932); L. E. Alexander u. E. C. Sommer, J. physic. Chem. 60, 1646 (1956); C. W. Snow, D. R. Wallace, L. L. Lyon u. G. R. Crocker: Proceedings 3rd Conference on Carbon (Buffalo, N.Y., 1957). Pergamon Press, London 1958, S. 279.

wird erst von Na₂CO₃, nicht aber von NaHCO₃ neutralisiert.

Die einfachen Mengenverhältnisse bei der Neutralisation konnten auch an vielen weiteren Reaktionen gefunden werden. So wurden z. B. die Präparate mit einer Lösung von KJ und KJO₃ umgesetzt. Diese Lösung reagiert mit H⁺-Ionen unter Freisetzung der äquivalenten Menge Jod; es stellt sich der pH-Wert 7,5 ein. Stets war die von den sauren Oberflächenoxyden freigesetzte J₂-Menge der NaHCO₃-Menge bei der Neutralisation äquivalent.

Nach der „nassen“ Oxydation bei tiefer Temperatur wurden etwas andere Zahlenverhältnisse der Neutralisationswerte beobachtet (Tabelle 2). Hier entstanden auf je eine mit Na₂CO₃, NaOH oder NaOC₂H₅ neutralisierbare Gruppe zwei mit NaHCO₃ reagierende

Tabelle 2. Neutralisation der sauren Oberflächenoxyde naß oxydierter Präparate.

Präparat	Verbrauch [mVal/100 g]			
	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaOC ₂ H ₅
ZK 12, akt. vk. ox. [KMnO ₄]	61	89	125	147
Eponit, vk. ox. [KMnO ₄]	79	116	160	220
Eponit, vk. ox. [NaOCl]	107	163	214	262
Eponit, vk. ox. [(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈]	145	203	269	339
CK 3, vk. ox. [(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈]	21	30	36	57

Gruppen. Die zur Neutralisation verbrauchten Basenmengen verhielten sich also wie 2:3:4:5. Bei nachträglichem Erhitzen wurde, bei etwa 200 °C beginnend, eine der beiden stärker sauren Gruppen unter Abgabe der äquivalenten Menge CO₂ zerstört; dann findet man wieder das Verhältnis 1:2:3:4. Bei etwas höheren Temperaturen wurden auch die anderen Gruppen nacheinander abgebaut.

Auch hier wurde das einfache Zahlenverhältnis erst nach wiederholter, vollständiger Oxydation beobachtet. Die Oxydation war vollständig, sobald sich im alkalischen Milieu geringe Mengen eines braunen Kolloids vom Bodenkörper lösten. Bei der Oxydation entsteht zuerst eine der beiden Gruppen I sowie die Gruppe IV, zuletzt entstehen die Gruppe III und die zweite der stärker sauren Gruppen I (bei gleichzeitiger Zunahme der übrigen Gruppen).

2. Methylierung der sauren Gruppen

a) Mit Diazomethan

Die Umsetzung mit Diazomethan ist schon oft zur Bestimmung der sauren Oberflächenoxyde verwendet worden [6, 15, 16]. Ein Teil der dabei gebildeten Methoxylgruppen läßt sich leicht mit heißer verdünnter Salzsäure verseifen.

Wir verwendeten für die Methylierung Diazomethan, das teils in trockenem, teils in mit Wasser gesättigtem Äther gelöst war. Wie ein Vergleich der Tabellen 1 und 3 zeigt, sind die einzelnen Neutralisationswerte nicht zufällig durch die Stärke der gewählten Basen bedingt. In

[15] M. L. Studebaker, E. W. D. Huffmann, A. C. Wolfe u. L. G. Nabors, Ind. Engng. Chem. 48, 162 (1956).

[16] V. A. Garten, D. E. Weiss u. J. B. Willis, Austr. J. Chem. 10, 295 (1957).

trockenem Äther wurden alle sauren Gruppen methyliert, die sich mit NaOH neutralisieren ließen, d. h. die Gruppen I bis III. Die für wasserhaltigen Äther gefundenen Methoxylwerte entsprachen hingegen dem Basenverbrauch bei der Neutralisation mit Äthylat. Bei den rohen Zuckerkohlen entsprachen die in wasserhaltigem Äther erreichten Methoxylwerte, wie erwartet, der Summe von NaOH- und NaHCO₃-Verbrauch.

Die nach Verseifen mit heißer verdünnter Salzsäure zurückgebliebenen Methoxylgruppen entsprachen mit nur einer Ausnahme der Gruppe III, d. h. der Gruppe, die mit NaOH, aber nicht mit Na₂CO₃ neutralisiert werden kann. Dies weist auf Phenole hin. Die in trockenem Äther methylierten Präparate dürften alle verseifbaren Methoxylgruppen als Ester von Carbonsäuren oder Gruppen ähnlicher Acidität enthalten. Das Mehr an Methoxylgruppen, das mit feuchtem Äther an Stelle von trockenem eingebaut wurde, war gegen verdünnte heiße Salzsäure nicht beständig. Es handelt sich also nicht um Methyläther eines Alkohols.

Diazomethan bildet im allgemeinen mit Carbonsäuren leicht verseifbare Methylester, mit Phenolen aber nicht verseifbare Phenoläther. Mit Alkoholen reagiert Diazomethan nur in Gegenwart von Katalysatoren wie BF₃, ZnCl₂ [17] oder H₂O [18]; Lactone vom Typ des Fluoresceins werden unter Methylierung der Carboxylgruppen in die chinoide Form umgelagert [19].

Nach der Verseifung war das Neutralisationsverhalten gegen NaHCO₃ und Na₂CO₃ unverändert, während der NaOH-Verbrauch auf den Na₂CO₃-Wert absank (Tabelle 3). Es spielte dabei keine Rolle, ob in trockenem oder wasserhaltigem Äther methyliert worden war.

Tabelle 3. Methylierung der sauren Oberflächenoxyde mit Diazomethan.

Präparat	Methoxylgruppen [mVal/100 g] [*]			Basenverbrauch [mVal/100 g] nach der Verseifung		
	gesamt	nicht verseif- bar	ver- seif- bar	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH
ZK 3, vk. ox.	124	43	81	40	84	81
ZK 1, akt. ox.	72 (92)	30 (30)	42 (62)	21	41	42
ZK 1, akt. vk. ox.	(140)	(41)	(99)	36	—	69
ZK 1, roh	82 (109)	32 (30)	50 (79)	27	49	54
Eponit, ox.	(107)	(61)	(146)	—	—	—
CK 3, ox.	89	33	56	32	57	55

[*] Die Werte in Klammern gelten für wassergesättigte Ätherlösungen, die anderen für reine Ätherlösungen.

Die gleichen Ergebnisse wie mit trockener Diazomethan-Lösung wurden auch mit Dimethylsulfat erhalten, wenn verdünnte Natronlauge so langsam zugesetzt wurde, daß das Milieu stets schwach alkalisch blieb. Wenn, wie üblich, in stark alkalischem Milieu methyliert wurde, entsprachen die Methoxylgehalte dem Gehalt an Gruppen vom Typ III.

b) Mit Methanol

Einige Präparate wurden mit Methanol und Chlorwasserstoff verestert. Die Methylester-Mengen waren der Gruppe I oder II äquivalent (Tabelle 4). Welche der beiden Gruppen verestert wurde, ließ sich durch das

[17] E. Müller u. W. Rundel, Angew. Chem. 70, 105 (1958).

[18] H. Biltz u. H. Paetzold, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1069 (1922).

[19] O. Fischer u. E. Hepp, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1951 (1913).

Tabelle 4. Veresterung saurer Oberflächenoxyde mit Methanol und Chlorwasserstoff.

Präparat	Gehalt [mVal/100 g]		
	Gruppe I [b]	Gruppe II [c]	Methoxyl
ZK 3, vk. ox.	42	40	44
ZK 1, akt. ox.	21	22	23
ZK 1, akt. vk. ox.	47	53	57
CK 3, ox.	31	29	35
Eponit, vk. ox. [NaOCl]	107	56	60 [d]
Eponit, vk. ox. [KMnO ₄] [a]	14	15	16 [d]

[a] Unvollständig oxydiert.

[b] Gruppe I ergibt sich aus der Neutralisation mit NaHCO₃.

[c] Gruppe II wird aus der Differenz von Na₂CO₃- und NaHCO₃-Verbrauch bestimmt.

[d] Diese Präparate waren durch Überleiten eines Methanoldampf-Stickstoff-Gemisches über die auf 120 °C geheizten Präparate verestert worden.

Neutralisationsverhalten eines veresterten Präparates „ZK 3, vk. ox.“ entscheiden: NaHCO₃- und Na₂CO₃-Verbrauch waren gleich (44 bzw. 40 mVal/100 g); also war Gruppe II verestert worden. Gleichzeitig sank der Natriumäthylat-Verbrauch auf 82 mVal/100 g. Offenbar war durch die Veresterung der Gruppe II auch die Gruppe IV in ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber Äthylat gehemmt worden, so daß nur noch die Gruppen I und III neutralisiert werden konnten.

3. Nachweis phenolischer Hydroxylgruppen

Die quantitative Übereinstimmung zwischen der Menge unverseifbarer Methoxylgruppen und der Differenz von NaOH- und Na₂CO₃-Titration deutet auf Phenole. Durch Umsetzung mit zwei typischen Phenolreagentien, 2,4-Dinitrofluorbenzol und p-Nitrobenzoylchlorid, konnte diese Annahme bestätigt werden.

Dinitrofluorbenzol reagiert mit Carbonsäuren nicht; mit Alkoholen nicht oder nur äußerst langsam. Sehr schwach saure phenolische OH-Gruppen, wie in Salicylsäure ($pK = 13,4$), reagieren ebenfalls nicht, lassen sich jedoch mit Dimethylsulfat methylieren [20].

Tabelle 5 zeigt, wie ausgezeichnet die nach vier für Phenole typischen Umsetzungen bestimmten Gehalte phenolischer OH-Gruppen übereinstimmen.

Tabelle 5. Nachweis phenolischer OH-Gruppen der sauren Oberflächenoxyde.

Präparat	Gehalt [mVal/100 g]		Umsetzung [mVal/100 g] mit	
	Gruppe III [a]	nicht verseifbare OCH ₃ -Gruppen	2,4-Dinitro- fluorbenzol [b]	p-Nitro- benzoyl- chlorid
ZK 3, vk. ox.	42	43	42	—
ZK 1, akt. ox.	29	30	30	—
ZK 4, akt. vk. ox.	39	—	37	40
ZK 1, roh	31	32	28	—
CK 3, ox.	32	33	13	29

[a] Gruppe III ergibt sich aus der Differenz von NaOH- und Na₂CO₃-Neutralisation.

[b] Umsatz nach [21] mit anschließender Stickstoff-Bestimmung.

[20] F. Sachs u. V. Herold, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2714 (1907).

[21] H. Zahn u. A. Würz, Z. analyt. chem. 134, 183 (1951).

4. Nachweis von Carboxylgruppen

Das Neutralisationsvermögen gegenüber NaHCO_3 und die Bildung verseifbarer Methoxylgruppen ließen vermuten, daß die stärker sauren Gruppen Carboxylgruppen seien. Diese Annahme wurde durch weitere Umsetzungen bestätigt.

a) Reaktion mit Thionylchlorid

Bei der Umsetzung mit Thionylchlorid wird Chlor gebunden, zu einem Teil in leicht hydrolysierbarer Form, während der Rest auch gegen heiße Natronlauge beständig ist [13]. Das leicht hydrolysierbare Chlorid dürfte als Säurechlorid einer Carbonsäure vorliegen. Mit reinem Wasser tritt die Hydrolyse nur sehr langsam ein, rascher mit Alkalien, besonders in der Wärme; dieses Verhalten entspricht dem aromatischen Säurechloride. Das abgelöste Chlorid war der für Gruppe II zu erwartenden Menge äquivalent (Tabelle 6).

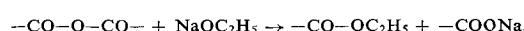
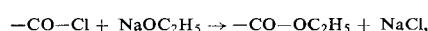
Tabelle 6. Reaktion der sauren Oberflächenoxyde mit Thionylchlorid.

Präparat	Gehalt [mVal/100 g]		Änderung des Basenverbrauchs [mVal/100 g]			
	Gruppe II	Hydrolysierbares Chlorid	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaOH	NaOC_2H_5
ZK 1, vk. ox.	15	16	—	+20	+18	0
ZK 3, akt. ox.	46	48	+47	+45	+41	-34
ZK 1, akt. vk. ox.	28	36	—	—	+33	—
ZK 3, akt. ox. (mit LiAlH_4 reduz.)	35	35	+35	+35	+35	-31
ZK 2, roh (bei 100 °C entgast)	61	61	+70	+61	+62	—
ZK 2, roh (bei 330 °C entgast)	9	11	—	—	—	—
Eponit vk. ox. $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$	30	31	+30	+32	+30	+8

Die Präparate „ZK 3, akt. ox.“, „ZK 3, akt. ox., m. LiAlH_4 reduz.“ und die in der Hitze partiell zersetzte Zuckerkohle „ZK 2“ zeigen dies deutlich; die meisten anderen Präparate enthielten gleiche Säremengen der Gruppen I und II.

Die mit Thionylchlorid behandelten Präparate wurden mit den vier Basen umgesetzt. Der Verbrauch entsprach wegen der Neutralisation des entstehenden Chlorwasserstoffs mit NaHCO_3 , Na_2CO_3 und NaOH der Summe aus ursprünglichem Neutralisationswert und hydrolysierbarem Säurechlorid. Die als „aktiviert“ bezeichneten Präparate verbrauchten jedoch weniger Äthylat als zuvor (Tab. 6). Der Fehlbetrag entsprach dem halben NaHCO_3 -Verbrauch dieser Präparate.

Der geringe NaOC_2H_5 -Verbrauch läßt sich durch eine Annahme erklären, die durch weitere Experimente bestätigt werden konnte: Jeweils zwei der stärker sauren Carboxylgruppen sind direkt benachbart und bilden mit Thionylchlorid ein Säureanhydrid. Sowohl Säurechloride, als auch Säureanhydride verbrauchen jeweils nur 1 Mol Natriummäthylat:



Säurechloride verbrauchen also ebensoviel Äthylat wie die freien Carbonsäuren, Säureanhydride hingegen nur die Hälfte. Anhydride binden 2 Mol NaOH.

Über die Bindung des hydrolysebeständigen Chlors, dessen Menge etwa dem doppelten NaHCO_3 -Wert entspricht, ist noch nichts bekannt.

b) Reaktion mit Ammoniak

Die pK-Werte zweier in ortho-Stellung benachbarter Carboxylgruppen unterscheiden sich im allgemeinen um 2 bis 3. Das Ammoniumsalz der schwächer sauren Carboxylgruppe neigt deshalb stark zur Hydrolyse und zerstellt sich leicht beim Erhitzen. Das Verhalten gegen Ammoniak vermag Hinweise auf die Stellung der stärker sauren Gruppen zu geben.

„Verkokte“ und „rohe“ Zuckerkohlen, die mit 0,05 N Ammoniak behandelt worden waren, enthielten nach dem Entgasen bei 20 °C die dem NaHCO_3 -Verbrauch äquivalente Menge NH_3 . Bei den „aktivierten“ Präparaten entsprach der NH_3 -Gehalt jedoch nur dem halben Bicarbonat-Wert. Die gleichen Ergebnisse erhielten wir, wenn die Präparate mit gasförmigem oder konzentriertem wäßrigem Ammoniak umgesetzt und bei 100 °C entgast wurden.

Die Ammoniumsalze der Gruppe I werden bei eben den Präparaten, die bei der Umsetzung mit Thionylchlorid Säureanhydride gebildet hatten, zur Hälfte zersetzt. Bei den aktivierten Zuckerkohlen sind also je zwei der stärker sauren Carboxylgruppen (I) benachbart, so daß An-

hydride oder Imide entstehen können. Wurden die mit konzentriertem wäßrigen oder gasförmigem Ammoniak umgesetzten Präparate nur bei 20 °C entgast, so blieb mehr NH_3 zurück, dessen Menge jedoch wiederum dem NaHCO_3 - oder Na_2CO_3 -Verbrauch entsprach.

Die Ammoniakgehalte der Präparate waren bei diesen Versuchen durch Austreiben des NH_3 mit heißer 2 N NaOH bestimmt worden. Da hierbei auch Amide oder Imide zerstellt werden können, wurden die Ammoniumsalze nochmals mit der schwachen Base $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bestimmt. Außerdem wurde der Verbrauch an 0,05 N HCl (unter Berücksichtigung der stets vorhandenen basischen Oberflächenoxyde) und die Menge der gebildeten NH_4^+ -Ionen gemessen. Die Mengen der Ammonium-Ionen stimmten fast immer mit den NH_3 -Gehalten überein, die beim Austreiben mit NaOH gefunden wurden. Die (Carboxyl-)Gruppen I hatten also bei 100 °C noch keine Säureamide oder -imide gebildet.

c) Friedel-Crafts-Reaktionen

Mehrere Präparate, z. B. „Eponit vk. ox. $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ “, wurden mit Thionylchlorid in die Säurechloride übergeführt (vgl. Tabelle 6). Sodann wurde mit einer Lösung von Dimethylanilin und AlCl_3 in Nitrobenzol umgesetzt. Der Stickstoffgehalt des Reaktionsprodukts entsprach dem Chloridgehalt, d. h. der Hälfte des Bicarbonat-Verbrauchs, war also einer Gruppe I oder der Gruppe II äquivalent. Der NaHCO_3 -Verbrauch ging um die Hälfte zurück; die Neutralisationswerte mit den

vier Basen verhielten sich wie 1:2:3:4. Bei den naß oxydierten Präparaten hatte also die eine der beiden mit NaHCO_3 neutralisierbaren Gruppen I mit Thionylchlorid ein Carbonsäurechlorid gebildet, wie der glatte Verlauf der anschließenden Friedel-Crafts-Reaktion bestätigt. Die übriggebliebene Gruppe I war bei 200 °C thermisch stabil.

Bei verkokten Zuckerkohlen, die mit O_2 oxydiert worden waren, wurde ebenfalls Gruppe I umgesetzt, die Neutralisation nach der Friedel-Crafts-Reaktion ergab ein Verhältnis der sauren Gruppen von 0:1:2:3. Bei einer „aktivierten“ und mit O_2 oxydierten Zuckerkohle reagierte unter den gleichen Bedingungen das bei der Reaktion mit SOCl_2 entstandene Säureanhydrid und das Säurechlorid der Gruppe II.

d) Abbau nach Schmidt

Die Carboxylgruppen wurden unmittelbar durch den Schmidtschen Abbau in der Variante nach *Schroeter* [22] nachgewiesen. Nach Umsetzung mit Thionylchlorid wurde das Präparat „Eponit vk. ox. $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ “ mit Natriumazid in Äthanol behandelt; es enthielt die für den Austausch einer Carboxylgruppe gegen eine Urethangruppe erwartete Menge Stickstoff. Die Neutralisationswerte nahmen um den halben Bicarbonatwert ab.

5. Nachweis von Carbonylgruppen

Die bislang nachgewiesenen sauren Gruppen erklären nur einen Teil des Sauerstoffgehaltes der Oberflächenoxyde. In der Literatur werden die Oberflächenoxyde oft als Carbonylgruppen formuliert, die am Rande der Kohlenstoffschichten gebunden sind. Der Äthylatverbrauch bei der Neutralisation wird vielleicht durch Carbonylgruppen verursacht, die bei genügendem Alkaliüberschuß das Salz eines Halbacetals bilden. Folgereaktionen, die sonst leicht eintreten, wie die Aldolkondensation oder Cannizzaro-Reaktion, sind bei am Rande der Kohlenstoffschichten fixierten Carbonylgruppen nicht möglich. Diese Annahme ist wahrscheinlich, weil viele Aldehyde mit benachbarten negativen Substituenten (Hydroxylgruppen) in wäßrigem Methanol beträchtliche Mengen Acetal enthalten [23]. In Gegenwart von Natriumäthylat wird die Zwischenstufe, das Halbacetal, als Salz abgefangen.

Der Verbrauch an typischen Carbonylreagentien, wie Hydrazin, Semicarbazid oder Cyanwasserstoff lag im Bereich der zur Neutralisation verbrauchten NaHCO_3 - oder Na_2CO_3 -Mengen. Die verbrauchten Mengen der verschiedenen Reagentien waren aber nicht gleich.

Nach der Reaktion mit HCN und anschließender Verseifung stieg bei einer aktivierten und oxydierten Zuckerkohle der NaHCO_3 -Verbrauch auf das Doppelte an; es war also die äquivalente Menge neuer Carboxylgruppen entstanden.

Fast alle Carbonyl-Reagentien sind gleichzeitig starke Reduktionsmittel und können außerdem salzartig gebunden werden. Eine eindeutige Erklärung der Ergebnisse ist deshalb schwierig.

[22] G. Schroeter, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3356 (1909).

[23] N. C. Melchior, J. Amer. chem. Soc. 71, 3651 (1949).

6. Acetylierung

Mehrere Präparate wurden mit Acetylchlorid umgesetzt. Die Acetylgehalte der gereinigten Substanzen entsprachen stets dem NaOH-Verbrauch bei der Neutralisation. Bei enger Nachbarschaft jeweils zweier Carboxylgruppen entstehen mit Acetylchlorid cyclische Säureanhydride; andere Carbonsäuren, Phenole und auch Alkohole binden Acetylgruppen. Die Reaktion mit Natriumäthylat ist also keine einfache Neutralisation einer aciden Hydroxylgruppe, da sonst der Acetylgehalt – mindestens bei den „verkokten“ Präparaten – dem NaOC_2H_5 -Verbrauch entsprechen sollte.

Ein Präparat (ZK 1, akt. ox.) wurde mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat unter Rückfluß gekocht. Bei der Neutralisation nach der üblichen Reinigung wurden 182 mVal NaOH/100 g verbraucht. (Die direkte Acetylbestimmung mißlang). Wenn, wie bei der Umsetzung mit Acetylchlorid, alle mit NaOH neutralisierbaren Gruppen (70 mVal/100 g) acetyliert wurden, sollte sich bei der alkalischen Verseifung der NaOH-Verbrauch verdoppeln. Es wurden jedoch 42 mVal/100 g Acetylgruppen zusätzlich gebunden (die Neubildung saurer Gruppen bei der Acetylierung ist unwahrscheinlich). Vermutlich reagierten diese zusätzlichen Acetylgruppen nicht mit Hydroxylgruppen, denn mit Acetylchlorid entstanden 70 mVal Acetylgruppen/100 g.

Vielleicht hatte sich aus einem Aldehyd ein geminales Diacetat $-\text{CH}(\text{OAc})_2$ [24] gebildet. Wir vermuten, daß die Gruppe IV (die Ausgangsstoff enthielt 20 mVal/100 g) ein Aldehyd oder ein Keton ist.

7. Reduktionen

Die sauren Oberflächenoxyde verhielten sich gegenüber verschiedenen Reduktionsmitteln unterschiedlich (Tabelle 7). Bei der Reduktion nach *Clemmensen* mit amalgamiertem Zink und Salzsäure wurde die Gruppe IV stets, meistens aber alle vier Gruppen angegriffen. Häufig nahmen die Gruppen II und IV im gleichen Verhältnis ab; wahrscheinlich hängen beide Gruppen eng zusammen.

Bei zwei Präparaten („ZK 3, vk. ox.“, nach *Clemmensen* reduziert, und „ZK 1, akt. ox.“, mit LiAlH_4 reduziert) war die Abnahme der Gruppe II von einer äquivalenten Zunahme der Gruppe I begleitet. Die Gruppe II war also als Folge der Reduktion stärker sauer geworden.

Tabelle 7. Änderung der Menge saurer Gruppen nach der Reduktion der sauren Oberflächenoxyde.

Präparat	Reduktion mit	Veränderung der Gruppen [b]			
		I	II	III	IV
ZK 3, vk. ox. [a]	—	(20)	(21)	(1)	(20)
	Zn/HCl (bei 20 °C)	+18	-19	-1	-19
ZK 3, akt. ox.	—	(60)	(46)	(61)	(47)
	Zn/HCl (bei 20 °C)	0	0	-16	-13
	Zn/HCl (bei 100 °C)	-11	-15	-10	-18
	LiAlH_4	0	-11	0	-14
	NaBH_4	0	-21	-3	-11

[a] Dieses Präparat wurde durch Abschrecken der oxydierten Zuckerkohle erhalten. Dabei wurden praktisch keine Gruppen III gebildet.

[b] Die Werte in Klammern geben den Gehalt [mVal/100 g] in den Ausgangspräparaten an; die Werte ohne Klammern die Änderung nach der Reduktion.

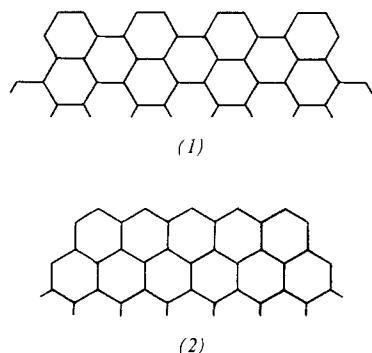
[24] E. Knoevenagel, Liebigs Ann. Chem. 402, 127 (1914).

Die Gruppe II ist wahrscheinlich, ebenso wie die Gruppe I, eine Carboxylgruppe. Mit LiAlH₄ oder mit NaBH₄ wurde die Gruppe II reduziert, z. B. bei „ZK 3, akt. ox.“, ohne daß eine stärker saure Carboxylgruppe entstand. Das deutet darauf hin, daß Gruppe II normalerweise als Lacton vorliegt. Eine dem Fluorescein ähnliche Struktur [16] stünde mit dem Ergebnis in Einklang, doch sind auch andere Strukturen denkbar (siehe unten).

IV. Mögliche Strukturen der sauren Oberflächenoxyde

Das vorliegende, aus der Literatur und unseren Arbeiten bekannte Material reicht nicht aus, um vollständige und eindeutige Angaben über die Konstitution der sauren Oberflächenoxyde zu erlauben. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die wichtigsten Ergebnisse gebracht werden. Beim Vergleich der Arbeiten verschiedener Autoren ist zu beachten, daß selten auch nur ähnliche Präparate verwendet wurden.

Bei der Oxydation von Graphit-Einkristallen mit absolut trockenem Sauerstoff entsteht die „Lehnstuhl“($11\bar{2}$)-Begrenzung der Kohlenstoff-Sechseckschichten (1), bei Anwesenheit von Wasser die „Zickzack“($10\bar{1}$ l)-Begrenzung (2) [25]. Unsere Ausgangssubstanzen enthielten



stets Wasserstoff; wahrscheinlich lag also nach der Oxydation Form (2) vor. Es ist nicht bekannt, welche Begrenzung bei der Oxydation mit CO_2 , d. h. bei der Aktivierung entsteht. Wir beobachteten Unterschiede im Verhalten der Oberflächenoxyde verkörter und aktierter Zuckerkohle. Vielleicht bleibt die ursprüngliche Begrenzung bei der Belegung mit Oberflächenoxyden weitgehend erhalten.

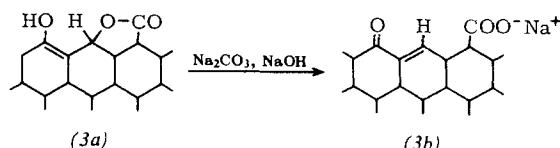
Die sauren Oberflächenoxyde sind am Rande der Kohlenstoffschichten gebunden. Bei 2700 °C graphitierter Ruß neutralisiert nach der Oxydation mit O₂ bei 450 °C kein Natriumhydroxyd [26]. Die Oberfläche des graphitierten Rußes besteht nur aus den Basisflächen des Graphits [27] und enthält nur sehr wenige randständige Kohlenstoffatome, die saure Gruppen, z. B. Carboxylgruppen, bilden können.

[25] G. R. Hennig, Proceedings 5th Conference Carbon (Pennsylvania State University, 1961). Pergamon Press, London 1962, Bd. I, S. 143; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 629 (1962).

[26] H. P. Boehm, E. Diehl u. W. Heck, Rev. gén. Caoutchouc 41, 461 (1964).

[27] H. P. Boehm, Z. anorg. allg. Chem. 297, 315 (1958).

Wir wiesen vier verschieden stark saure Gruppen nach, die meistens in äquivalenten Mengen vorlagen: eine stärker saure Carboxylgruppe (I), eine schwächer saure Carboxylgruppe (II) und eine phenolische Hydroxylgruppe (III). Die Gruppe IV ist wahrscheinlich eine Carbonylgruppe. Die Gruppen II und IV scheinen eng zusammenzuhängen. Die eine Erklärung hierfür wäre, daß die schwächer saure Carboxylgruppe II als Hydroxylacton vorliegt, das dem Phenolphthalein oder Fluorescein ähnlich ist. Plausibel wäre die Anordnung von Lacton- und Hydroxylgruppe in Formel (3a). Die



geringere Acidität der Carboxylgruppe II würde so befriedigend erklärt, denn bekanntlich bildet Phenolphthalein mit Natriumcarbonat, aber nicht mit Bicarbonat das gefärbte Salz, das der Form (3b) analog ist. Für diese Annahme spricht eine Absorptionsbande im IR-Spektrum des stark oxydierten Pigmentrusses „[®]Carbolac“, die der Carbonylgruppe eines γ -Lactons zugeschrieben wurde [16].

Die H-C-Bindung in (3a) oder (3b) könnte die Folge einer Decarboxylierung sein: Bei Zimmertemperatur oxydierter Kohlenstoff verliert ja beim Erhitzen eine Carboxylgruppe; bei der Oxydation bei 400 °C ginge diese Carboxylgruppe sofort nach ihrer Bildung verloren.

Bei den mit CO₂ aktivierten Zuckerkohlen stehen jeweils zwei der Carboxylgruppen I in so enger Nachbarschaft, daß sie ein Anhydrid bilden können (vgl. die Reaktion mit SOCl₂). Ein Strukturmodell der sauren Oberflächenoxyde, das auch diese Beobachtung berücksichtigt, wird an anderer Stelle ausführlich diskutiert [26].

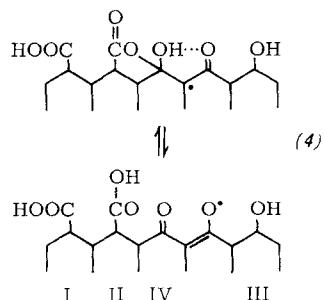
An Rußoberflächen wurden chinoide Gruppen nachgewiesen [28]. Bei der polarographischen Reduktion trat eine Stufe bei einer der Reduktion von Chinonen entsprechenden Spannung auf. Nach Behandlung des Rußes mit LiAlH₄ verschwand die polarographische Reduktionsstufe. Durch polarographische Oxydation wurden in gleicher Weise Hydrochinone nachgewiesen. Nach Methylierung mit Diazomethan ließ sich der Ruß nicht mehr oxydieren. Im IR-Spektrum des Pigmentrußes „[®]Carbolac“ tritt bei 1580 cm⁻¹ die Absorption einer Carbonylgruppe auf, die über eine Wasserstoffbrücke gebunden ist [28]. Nach der Methylierung verschob sich die Absorption zu 1690 cm⁻¹ und entsprach einer normalen Carbonylgruppe. Demnach ist also eine Hydroxylgruppe einer Carbonylgruppe benachbart. In oxydierten Rußen ließen sich freie Radikale nachweisen [29, 30]. Wahrscheinlich stehen die Radikale mit den chinoiden Gruppen in engem Zusammenhang [30].

[28] J. V. Hallum u. H. V. Drushel, J. physic. Chem. 62, 110, 1502 (1958).

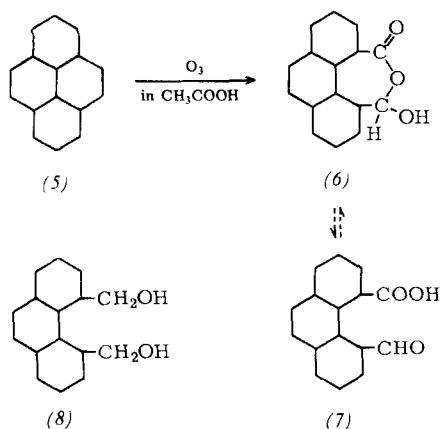
[29] J. B. Donnet u. G. Henrich, Bull. Soc. chim. France 1960, 1609.

[30] J. B. Donnet, G. Henrich u. G. Riess, Rev. gén. Caoutchouc 38, 1803 (1961).

Eine andere Erklärung für das gekoppelte Auftreten von Carboxylgruppe II und Carbonylgruppe IV, die mit den experimentellen Befunden ebenfalls verträglich ist, wäre ein Lactol einer Aldehydcarbonsäure oder einer Ketocarbonsäure. In (4) ist das Modell einer Zickzack-Kante gezeigt, die neben einem solchen Lactol alle nachgewiesenen Gruppen I bis IV enthält. (Bei der Oxydation in wässriger Lösung tritt eine weitere Carboxylgruppe auf). Das Lactol ist dem fluorescein-ähnlichen Lacton sehr ähnlich.



Für ein solches Lactol spricht folgendes: Bei der Oxydation von Pyren (5) mit Ozon in Eisessig [31] oder mit H_2O_2 und OsO_4 [32] erhält man die 4-Formyl-phenanthren-5-carbonsäure (7), die normalerweise als Lactol (6) vorliegt [33, 34]. (6) oder (7) reagiert mit Diazomethan zum verseifbaren Carbonsäureester [34]; mit



Alkohol und Mineralsäure entsteht hingegen der Pseudoester der Lactolform [33, 34]. Beide Verbindungen werden von $LiAlH_4$ zum Diol (8) reduziert [35].

Bei der Reduktion von (7) mit amalgamiertem Zink/Salzsäure werden sowohl die Aldehydgruppe, als auch die Carboxylgruppe angegriffen, es entsteht 1,8-Dihydropyren [33].

Ketocarbonsäuren, bei denen die funktionellen Gruppen an benachbarten Stellen eines aromatischen Ringes gebunden sind, verhalten sich ähnlich wie die Aldehydcarbonsäuren [34].

[31] H. Vollmann, H. Becker, M. Corell u. H. Streeck, Liebigs Ann. Chem. 531, 66 (1937).

[32] F. G. Oberender u. J. A. Dixon, J. org. Chemistry 24, 1226 (1959).

[33] M. S. Newman u. H. S. Whitehouse, J. Amer. chem. Soc. 71, 3664 (1949).

[34] G. M. Badger, J. E. Campbell, J. W. Cook, R. A. Raffael u. A. I. Scott, J. chem. Soc. (London) 1950, 2326.

[35] M. S. Newman u. C. W. Muth, J. Amer. chem. Soc. 73, 4627 (1961).

Mit der Annahme eines Lactols würde das Reduktionsverhalten der sauren Oberflächenoxyde erklärt. Bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink werden die Carboxylgruppe II und die Gruppe IV gleichmäßig angegriffen. Die Reaktion mit Natriumäthylat, das im großen Überschuß angeboten wird, wäre als Bildung des Salzes eines Halbacetals der Aldehydgruppe aufzufassen. Folgereaktionen, wie Aldolkondensation oder Cannizzaro-Reaktion, können nicht stattfinden.

Es läßt sich nur schwer entscheiden, ob die Formulierung der Oberflächenoxyde als Lacton (3a) oder als Lactol (4) vorzuziehen ist. Die Erfahrungen der organischen Chemie, die an relativ kleinen Molekülen gewonnen wurden, können nicht bedenkenlos auf sehr große oxydierte Ringsysteme angewendet werden.

Vielleicht stehen auch nur jeweils zwei saure Gruppen, z. B. I und III sowie II und IV, nebeneinander. Die gleiche Häufigkeit aller vier Gruppen könnte dann darauf beruhen, daß die beiden Kombinationen an gleich häufigen Kohlenstoffrändern verschiedener Struktur gebunden sind.

Die nachgewiesenen funktionellen Gruppen erklären höchstens 50 % des analytisch ermittelten Sauerstoffgehaltes. Dies wird von anderen Autoren bestätigt [5]. Extrem fein gemahlener und anschließend oxydierter Graphit gab beim Entgasen im Vakuum zwischen 100 und 250 °C neben Kohlenoxyden auch elementaren Sauerstoff ab [36]. Es ist noch ungeklärt, wie dieser Sauerstoff gebunden ist. Vielleicht ist er an Fehlstellen mit hoher π -Elektronendichte an den Basisflächen des Graphits chemisorbiert.

V. Oberflächenoxyde am Diamant

Diamant, der im Blue Ground der vulkanischen Schlote Südafrikas gefunden wird, verhält sich ebenso wie jeder frisch zerkleinerte Diamant hydrophob. Das erlaubt eine leichte Trennung vom hydrophilen Begleitgestein, z. B. durch Flotation oder – wie früher – mit geteerten oder gefetteten Flächen, an denen der Diamant haften bleibt, während das Gestein vom Wasser fortgespült wird. Der in Sedimenten vorkommende Diamant ist hingegen hydrophil. K. A. Hofmann beobachtete, daß feinteiliges Diamantpulver nach Behandlung mit Calciumhypochlorit-Lösung in verdünntem Ammoniak stabile Suspensionen bildet [37]. Es lag nahe anzunehmen, daß Oberflächenoxyde die Ursache dafür seien.

Die Untersuchung der Oberflächenoxyde am Diamanten schien besonders deshalb reizvoll, weil der Diamant als Muttersubstanz der aliphatischen Verbindungen betrachtet werden kann, während sich die aromatischen vom Graphit ableiten. Man darf daher ein anderes Verhalten der Oberflächenoxyde erwarten: Phenolische Hydroxylgruppen z. B. können nicht auftreten.

Für die Untersuchungen am Diamant standen nur verhältnismäßig kleine spezifische Oberflächen zur Verfügung, an denen entsprechend geringe Mengen von Oberflächenoxyden gebildet werden. Wegen des hohen Preises und der beschränkt-

[36] Ju. A. Sarifjanz, W. F. Kisseljew, N. N. Leschnew, I. S. Nowikowa u. G. G. Fedorow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 143, 1358 (1962).

[37] K. A. Hofmann: Anorganische Chemie. 1. Aufl., Vieweg, Braunschweig 1918, S. 287.

ten Menge eines hinreichend feinteiligen Diamantpulvers konnten die Einwaagen nicht beliebig vergrößert werden. Es gelang uns, ein Diamantpulver mit einer spezifischen Oberfläche von ca. $17 \text{ m}^2/\text{g}$ zu erhalten, bei dem die Untersuchung der Oberflächenoxyde mit modifizierten analytischen Methoden noch möglich war.

Mit Königswasser und Flußsäure gereinigter Diamant wurde mit Sauerstoff bei 400°C oder mit Lösungen von Natriumhypochlorit oder Ammoniumpersulfat bei ca. 20°C oxydiert. Die Präparate wurden, falls erforderlich, gründlich gewaschen und durch Entgasen im Hochvakuum bei 100°C getrocknet.

Die Oxydation durch Sauerstoff wurde mit einer Thermomikrowaage untersucht: Die Bildung der Oberflächenoxyde setzt bei etwa 260°C ein. Die Abgabe von Kohlenoxyden beginnt erst bei 350°C und wird bei 380°C sehr deutlich.

Die potentiometrische Titration der sauren Gruppen ergab eine relativ flach ansteigende Kurve ohne deutliche Wendepunkte. Die Neutralisation durch Schütteln mit verschiedenen starken Basen ließ keine einfachen Mengenverhältnisse der verbrauchten Basen erkennen (Tabelle 8). In Tabelle 9 sind die Ergebnisse einiger weiterer

$\text{mVal}/100 \text{ g}$ Kalium zurückgehalten, die sich nach der Hydrolyse acidimetrisch bestimmen ließen (vgl. Tabelle 9). Über 400°C ging die Zahl der aktiven Gruppen zurück; das stimmt mit dem Ergebnis der thermogravimetrischen Analyse überein. Bei 800°C wurden fast alle Oberflächenoxyde abgebaut, der NaHCO_3 -Verbrauch bei der Neutralisation fiel auf Null, der NaOH -Verbrauch auf $0,5 \text{ mVal}/100 \text{ g}$.

Wir vermuteten, daß bei dem thermischen Abbau der Oberflächenbelegung freie Radikale entstehen. Ihre Menge sollte sich durch sofortige Umsetzung des bei 800°C entgasten Diamanten mit elementarem Chlor ohne vorherigen Luftzutritt bestimmen lassen. Die Menge des so gebundenen Chlors paßte ausgezeichnet zu dem Ergebnis der Reaktion mit Kalium, wenn diese Reaktion und das anschließende Abpumpen zwischen 100 und 400°C durchgeführt wurden (Umsatz ca. $20 \text{ mVal}/100 \text{ g}$). Das gebundene Chlor war gegen Hydrolyse, auch mit heißer Natronlauge, resistent. Das Diamantpulver wurde in ähnlicher Weise bei 800°C mit Wasserstoff behandelt; danach vermochte es nur sehr viel weniger Kalium zu binden (vgl. Tabelle 9). Die bei hohen Temperaturen entgasten Präparate waren hydrophob, im Gegensatz zum hydrophilen, oxydierten Diamant. Die Benetzungswärme [*] in Wasser betrug für ein oxydiertes Diamantpräparat $0,7 \text{ cal/g}$, für daselbe Präparat nach Entgasen bei 800°C $0,5 \text{ cal/g}$, und $0,35 \text{ cal/g}$ nach Einwirkung von Wasserstoff bei 800°C .

Durch diese Reaktionen ist die Existenz von Oberflächenoxyden am Diamant bewiesen. Die Oberflächenoxyde entstehen teilweise schon beim Lagern an der Luft. Die technische Gewinnung des Diamanten durch Flotation kann dadurch erheblich gestört werden [38]. Der Reibungskoeffizient von im Hochvakuum ausgeheiztem Diamant nimmt bei Luftzutritt bedeutend ab [39]. Das gleiche ist beim Graphit bekannt [40] [**]. Die bei Zimmertemperatur an der Luft gebildeten Oberflächenoxyde reagieren nicht sauer.

Tabelle 8. Neutralisation oxydierter Diamantpulver.

Präparat	Verbrauch [$\text{mVal}/100 \text{ g}$]			
	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaOH	NaOC_2H_5
Diamant, ox. $[\text{O}_2]$	3,3	4,9	5,2	6,9
Diamant, ox. $[\text{NaOCl}]$	0	1,2	1,4	2,8
Diamant, ox. $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$	1,2	2,7	3,4	4,8

Tabelle 9. Chemische Umsetzungen der Oberflächenoxyde des Diamanten.

Vorbehandlung	Umsetzung	Umsetzung [$\text{mVal}/100 \text{ g}$]
ox. $[\text{O}_2]$	Titration bis pH 7	2 [a]
ox. $[\text{O}_2]$	NaHCO_3	2,5
ox. $[\text{O}_2]$	SOCl_2	2,5
ox. $[\text{NaOCl}]$	Diazomethan	7,4 [a]
ox. $[\text{NaOCl}]$	Acetylchlorid	3,7 [a]
ox. $[\text{O}_2]$ (bei 100°C entgast)	Kalium	20
ox. $[\text{O}_2]$ (bei 500°C entgast)	Kalium	11
bei 800°C i.V. entgast	Cl_2 (bei 100°C)	20
bei 800°C i.Vak. entgast, danach bei 800°C mit H_2	Kalium	4,1

[a] Diese Ergebnisse wurden mit einem anderen Ausgangsmaterial als die übrigen Werte erhalten.

Umsetzungen zusammengestellt. Wie aus den übereinstimmenden Ergebnissen bei der Titration (bis pH 7), der Neutralisation mit NaHCO_3 und der Umsetzung mit Thionylchlorid hervorgeht, enthielt der Diamant etwa $2,5 \text{ mVal}/100 \text{ g}$ stärker saure Carboxylgruppen. Vermutlich waren sie an den Ecken und Kanten der Diamantkristallchen gebunden.

Wir nahmen an, daß die Oktaederflächen der Diamantkristalle mit tertiären Hydroxylgruppen abgesättigt werden. Durch die Salzbildung mit metallischem Kalium kann der Gehalt an aktivem Wasserstoff bestimmt werden. Dazu wurde Kalium im Hochvakuum auf oxydierten Diamant destilliert, der zuvor bei verschiedenen Temperaturen entgast worden war; der Kalium-Überschuß wurde sodann bei 300°C abdestilliert. Beim Entgasen zwischen 25 und 400°C wurden stets etwa 20

Bei dem thermischen Abbau der Oberflächenoxyde machten wir eine interessante Beobachtung: Bei schlechtem Vakuum, bei ca. 10^{-2} bis 10^{-1} Torr, färbte sich der Diamant bei 800°C dunkel. Diese Dunkelfärbung, die

[*] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. W. Häbich für die Messung der Benetzungswärmen.

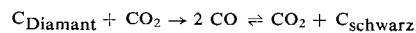
[38] I. N. Plaksin, V. S. Aleksejew, Hochschulnachr. Nichteisenmetallurgie (russ.) 6, 32 (1963); siehe Chem. Abstr. 59, 2194 (1963).

[39] F. P. Bowden u. A. E. Hanwell, Nature (London) 201, 1279 (1964).

[40] R. H. Savage, J. appl. Physics 19, 1 (1948); F. P. Bowden u. J. E. Young, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 208, 444 (1951).

[**] Dies hat z.B. zur Folge, daß Diamantlager ebenso wie graphitgeschmierte Lager in Weltraum-Flugkörpern nicht verwunden werden können, weil sie sehr stark verschleißend. Ursprünglich vorhandene monomolekulare Oxydschichten würden in solchen Lagern sehr rasch abgetragen. Die Lager funktionieren an der Luft nur, weil die Oxydschicht an verletzten Stellen sofort erneuert wird.

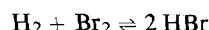
bereits früher beschrieben wurde [41], beruht darauf, daß Diamant an der Oberfläche in den thermodynamisch bevorzugten schwarzen, mikrokristallinen Kohlenstoff umgewandelt wird. Die Umwandlung wird durch Sauerstoff-Spuren katalysiert. Der dunkle Belag auf dem Diamanten wurde unter einem Sauerstoffdruck von 1 atm. bei 400 °C rasch zu Kohlenoxyden oxydiert. Bei großen Diamantkristallen bedeckten sich bei 0,4 Torr O₂-Druck zwischen 650 und 850 °C die (111)- und die (110)-Flächen, oberhalb von 850 °C auch die (100)-Flächen, mit samtschwarzem Kohlenstoff [41]. Im Vakuum wird Diamant bei 1350 °C noch nicht umgewandelt. In Gegenwart von wenig Sauerstoff vollzieht sich die Umwandlung schneller als die Oxydation des schwarzen Kohlenstoffs; erst bei höheren O₂-Drucken wird der schwarze Kohlenstoff rascher oxydiert. Bei dieser Katalyse durch Sauerstoff müssen Oberflächenoxyde eine Rolle spielen. Im stationären Zustand der schwarzen Schicht wird die Umwandlungsgeschwindigkeit von der Diffusion des Sauerstoffs durch die Schicht bestimmt. Es wird also laufend Sauerstoff verbraucht; vermutlich werden Oberflächenoxyde gebildet, die zu flüchtigen Kohlenoxyden und schwarzem Kohlenstoff zerfallen. Mit reinem CO beobachteten wir bei 900 °C keine Umwandlung; mit reinem CO₂ nur eine geringfügige Dunkelfärbung. Ein Boudouard-Gleichgewicht, etwa nach



kann daher ausgeschlossen werden.

Daß die Dunkelfärbung wirklich auf schwarzen mikrokristallinen Kohlenstoff vom Graphittyp zurückzuführen ist, wiesen wir aus der katalytischen Aktivität bei der Bromwasserstoff-Synthese nach.

Das Gleichgewicht



liegt bei 150 °C nahezu völlig auf der rechten Seite; ohne Katalysator wird jedoch in homogener Gasphase kein HBr gebildet. Die Reaktion wird von Graphit und schwarzem mikrokristallinem Kohlenstoff katalysiert [42]. Die katalytische Leistung ist ein Maß für die spezifische Oberfläche [43].

Abbildung 1 zeigt die katalytische Leistung der gleichen Diamantprobe nach verschiedenen Vorbehandlungen. Der Diamant wurde in drei Formen verwendet: nach

[41] T. Evans u. C. Phaal, Proceedings 5th Conference on Carbon (Pennsylvania State University, 1961). Pergamon Press, London 1962, Bd. I, S. 147.

[42] U. Hofmann u. W. Lemcke, Z. anorg. allg. Chem. 208, 194 (1932).

[43] A. Clauss, H. P. Boehm u. U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 290, 35 (1957).

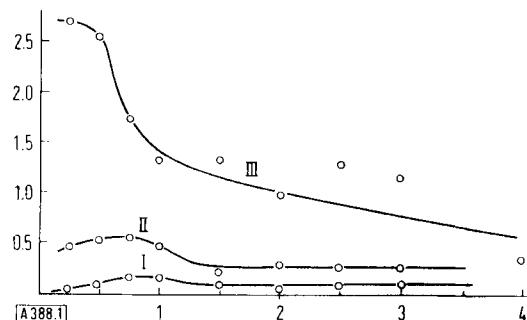


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der katalytischen Leistung bei der HBr-Synthese. (T = 150,0 °C; H₂-Druck = 1 atm; Br₂-Druck = 67 Torr).
 I: Oberflächenoxyd-belegter Diamant;
 II: Dasselbe Präparat wie unter I nach Entgasen im Hochvakuum bei 800 °C;
 III: Dasselbe Präparat wie unter II nach Dunkelfärbung bei niedrigem O₂-Druck bei 800 °C.
 Ordinate: Katalytische Leistung [mmol HBr pro Stunde und g Kohlenstoff].
 Abszisse: Zeit [Stunden].

Oxydation mit NaOCl, nach anschließendem Entgasen im Hochvakuum (<10⁻⁵ Torr) bei 800 °C und schließlich nach der Bedeckung mit dem schwarzen Überzug durch Erhitzen auf 800 °C im schlechten Vakuum ($\approx 10^{-1}$ Torr). Bei der dritten Probe sank die katalytische Leistung im Verlauf der Messung eigenartigerweise allmählich ab und ging nahezu auf Null. Das Diamantpulver war am Ende dieses Versuchs wieder hell gefärbt, d. h. der dunkle Belag war unter den Bedingungen der HBr-Synthese verflüchtigt worden. Man muß daraus schließen, daß der schwarze Kohlenstoffbelag extrem feinteilig und reaktionsfähig war. Hierfür spricht auch eine alte Beobachtung [44], daß Diamant, der in einer evakuierten Crookeschen Röhre durch eine Glimmentladung oberflächlich erhitzt worden war und sich mit schwarzem Kohlenstoff überzogen hatte, sich an der Luft nach Jahren wieder heller färbe.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den European Research Associates, Brüssel, für Unterstützung bei diesen Untersuchungen. Die Firma Diamanten-Winter, Hamburg, stellte preiswertes feinteiliges Diamantpulver zur Verfügung. Herrn Prof. Dr. U. Hofmann sind wir für stete Förderung und für wertvolle Anregungen zu großem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 3. April 1964 [A 388]

[44] S. Crookes, Chem. News 74, 39 (1896).