

213. L. Staudenmaier: Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Ich habe vor einiger Zeit¹⁾ ein Verfahren angegeben, welches die bis dahin als chemische Rarität erscheinende Graphitsäure rasch und bequem darzustellen gestattet. Da dieselbe wegen ihrer nahen Beziehungen zum Graphit von besonderem Interesse ist und mit der Zeit zweifellos der Ausgangspunkt für eine grosse Zahl von Untersuchungen werden wird, habe ich das Verfahren nach zwei Richtungen weiter ausgearbeitet.

I. Darstellung der Graphitsäure als Vorlesungsversuch.

Um eine möglichst grosse Beschleunigung der Oxydation zu bewirken, wie es hier nothwendig ist, muss der Graphit äusserst fein vertheilt werden, da sowohl Graphit und Graphitsäure, als auch alle Zwischenproducte in der Oxydationsmischung fast vollständig unlöslich sind. Bei den gewöhnlich im Handel vorkommenden Graphiten hat man bekanntlich zwei Arten zu unterscheiden: Die einen blähen sich nach der Behandlung mit gewissen Oxydationsmitteln beim Erhitzen auf, die anderen nicht. Beide erfordern zum Zwecke feiner Vertheilung ein verschiedenes Verfahren.

1. Sich aufblähende Graphite, z. B. Ceylongraphit.

2 g käuflicher Graph. ceylon. alcohol. (Merck in Darmstadt) werden mit der gleichen Gewichtsmenge chlorsauren Kaliums so fein als möglich zerrieben, das Pulver in eine Mischung von 10 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure und 5 ccm Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht, die sich auf Zimmertemperatur abgekühlt in einem Porzellanschälchen befindet, eingerührt, das Ganze auf ein Wasserbad gebracht und dasselbe angeheizt, sodass seine Temperatur in längstens einer Stunde auf 100° steigt, wobei man gelegentlich umrührt. Hat nach dieser Zeit die Gasentwicklung aufgehört, so wird der Schaleninhalt in viel Wasser gegeben, nach dem Absitzen und Decantiren der Graphit einige Male auf dem Filter ausgewaschen und ohne weiteres Trocknen in einer grossen Metallschale mit möglichst starker Flamme erhitzt, bis kein Aufblähen mehr erfolgt. Nach dem Abkühlen wird das Product abermals in Wasser gerührt, der oben schwimmende Theil abgehoben, abgesaugt und wiederum rasch erhitzt. Je feiner vorher der Graphit zerrieben wurde, desto kleiner sind die entstandenen wurmförmigen Gebilde. Da die grösseren ein rasches Ein-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1481.

dringen der Oxydationsmischung verhindern. so müssen sie durch ein feines Sieb entfernt werden.

Das erhaltene Product besitzt kein graphitartiges Aussehen, nimmt jedoch beim Reiben im Mörser sofort stark metallischen Graphitglanz an, was sich durch den Versuch zu zeigen empfiehlt.

Das Oxydationsverfahren während der Vorlesung selbst ist folgendes: In eine auf Zimmertemperatur abgekühlte Mischung von 12 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure und 6 ccm Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht, die sich in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade befindet, werden 3 g fein zerriebenes, chloresaures Kalium und 0.05 g obigen Graphits eingerührt und das Wasserbad mit kleiner Flamme eingeheizt, sodass seine Temperatur bis gegen Ende der Vorlesung auf 80° oder höher steigt. Um das alsdann entstandene grüne Zwischenproduct zu zeigen, giesst man eine Probe der Mischung in ein Reagensglas mit concentrirter Salpetersäure. Vorhandene Salze lassen sich durch Erwärmen leicht in Lösung bringen. Die Hauptmenge giebt man in eine Mischung von 20 ccm Wasser mit 10 ccm einer concentrirten Lösung von übermangansauerm Kalium, die sich in einem Rundkölbchen befindet, und erhitzt über freier Flamme, bis die Uebermangansäure ganz oder grösstentheils zersetzt ist. Auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxydlösung erscheint der Inhalt des Kölbchens durch suspendirte Graphitsäure gelb gefärbt. Der grösste Theil setzt sich zwar bald zu Boden, doch empfiehlt es sich, das Ganze auf einen Trichter zu giessen, der in lockerer Schicht Glaswolle enthält.

Etwa schwarz gebliebene, seitlich hängende Producte müssen beim Eingiessen in die Permanganatlösung weggelassen werden.

2. Sich nicht aufblähende Graphite, z. B. böhmischer Graphit von Kruman.

Sind dieselben sehr feinschuppig, was eine allerdings auch gewöhnlich zutreffende Vorbedingung für ihre Verwendbarkeit ist, so werden sie zerrieben und zur Entfernung von Beimengungen mit einem vielfachen Gewichte Aetzkali geschmolzen. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird eine kleine Menge nochmals äusserst fein zerrieben.

Vorlesungsversuch: Man verwendet 0.1 g dieses Productes, 5 g chloresaures Kalium, eine Mischung von 18 ccm Schwefelsäure und 9 ccm Salpetersäure, sowie eine solche von 30 ccm Wasser und 10 ccm Kaliumpermanganatlösung und verfährt im Uebrigen wie beim Ceylgraphit. Da die Graphitsäure im Allgemeinen die Form des Ausgangsmateriales beibehält, so besteht sie hier im Gegensatze zur voluminösen Beschaffenheit des Productes aus aufgeblähtem Graphit,

aus feinen Schüppchen, die nicht über Glaswolle abzufiltriren sind, sondern eventuell auf einem Filter abgesaugt werden müssten.

Wie bereits in der früheren Abhandlung angegeben, wäre es gefährlich, einigermaassen grössere Quantitäten von Chlorsäure rasch zu erhitzen, dagegen hat es mit den erwähnten kleinen Mengen keinerlei Schwierigkeiten. Es wird niemals Explosion eintreten, selbst wenn man etwas unvorsichtig zu Werke geht.

Nach diesen Vorschriften kann man nun nicht nur bei der Vorlesung verfahren, sondern mit entsprechenden Modificationen auch dann, wenn eine rein physikalische Untersuchung Zweifel bestehen lässt, ob eine zu prüfende Substanz graphitartiger Natur ist oder nicht.

II. Darstellung der Graphitsäure in grösseren Quantitäten.

Das bereits früher angegebene Verfahren ist an sich ohne Weiteres auch der Anwendung im grossen Maassstabe fähig, man braucht ja nur das Oxydationsmittel der Graphitmenge entsprechend zu vermehren. Ein Umstand scheint dieses aber zu verbieten. Man könnte es für sehr bedenklich halten, gleich Kilogramme von Chlorsäure, zudem in stark concentrirter Schwefelsäure gelöst, zu verwenden. Schon das vorige Mal erwähnte ich jedoch, dass die Mischung an sich bei gewöhnlicher Temperatur in keiner Weise gefährlich ist, sondern lediglich die Explosivität der entweichenden, Chlordioxyd enthaltenden Gase zu berücksichtigen ist. Misslich ist aber bei Anwendung von aufgeblähtem Graphit, dass derselbe wegen seiner voluminösen Beschaffenheit oben schwimmt und sich unter ihm leicht grössere Gasblasen ansammeln. Ich stellte daher Versuche mit nicht aufgeblähtem, mässig fein vertheiltem Ceylongraphit (Graph. ceylon. alcob. Merck in Darmstadt) an, wobei sich ergab, dass auch bei diesem die einzelnen Blättchen vollständig von der Oxydationsmischung durchdrungen und oxydirt werden. Da derselbe zu Boden sinkt und nur wenig durch die entweichenden Gase emporgetrieben wird, fällt bei ihm die eigentliche Schwierigkeit, welche sich der Gewinnung sehr grosser Mengen von Graphitsäure entgegenstellte, fast vollständig weg.

Dieser Graphit wurde ohne jegliche Reinigung, unmittelbar wie er im Handel zu haben ist, verwendet. Als Verunreinigungen kommen bei ihm praktisch nur Quarz und Silicate, namentlich Glimmer, in Betracht, die wegen ihrer Unlöslichkeit bei der Graphitsäure bleiben. Dies hat jedoch keinen weiteren Nachtheil. Eine grössere Menge von Graphitsäure wird erst dann erforderlich sein, wenn es gelingt, von ihr aus zu löslichen, definirten Derivaten oder Spaltungsproducten zu gelangen. Ist dieses erreicht, dann kommen obige Beimengungen ohnehin nicht mehr in Frage.

Ich habe nun verschiedene Oxydationsversuche in grösserem Maassstabe ausgeführt. Da Wintertemperatur herrschte, wurde dabei die Flüssigkeitsmenge gegen früher beträchtlich reducirt. Wegen der Verunreinigungen, die dieser Graphit enthält, ist es nicht nothwendig, die 18-fache Gewichtsmenge chlorsauren Kaliums anzuwenden. Man giebt einfach in Zwischenräumen von demselben so lange hinzu, bis die Bildung des grünen Productes nahezu fertig ist und lässt dann noch längere Zeit stehen, sodass die Zersetzung des schwer auszuwaschenden chlorsauren Kaliums eine möglichst vollständige wird. Die grösste Menge Graphit, die ich bis jetzt in einem Gefässe oxydirte, war 250 g. Dieselben wurden in eine Mischung von 7 L roh concentrirter Schwefelsäure und 3 L Salpetersäure von 1.37 spec. Gewicht gegeben. Nach 6 Tagen war die Oxydation beendet bei einer Temperatur von ungefähr 0°. Doch würde ich auch bei höheren Temperaturen keinen Anstand nehmen, in einem entsprechend grossen Gefässe etwa gleich 1 kg Graphitsäure auf einmal darzustellen, obwohl man auch hier den Graphit ohne bemerkenswerthen grösseren Arbeitsaufwand auf mehrere Gefässe vertheilen könnte.

Eine besondere Kühlung ist niemals erforderlich, da man durch langsames Einrühren, sowie durch Vermehrung der Flüssigkeitsmenge etwa in dem früher angegebenen Verhältnisse genügend im Stande ist, eine Erwärmung innerhalb der Mischung zu verhindern. Bei höheren Temperaturen wirkt ausserdem der Umstand günstig mit, dass die Oxydation und daher auch die Zersetzung der Chlorsäure viel schneller verläuft, sodass beim langsamen Zugeben des chlorsauren Kaliums eine Ansammlung allzu grosser Mengen derselben verhindert wird. Nähere Vorschriften über das Verfahren bei verschiedenen Temperaturen lassen sich nicht geben. Verhältnissmässig sehr geringe Temperaturunterschiede haben einen ausserordentlich grossen Einfluss auf die Schnelligkeit des Vorlaufes der Oxydation, sodass dieselbe bei 20° unter übrigens gleichen Bedingungen vielleicht ebenso viele Stunden braucht als bei 0° Tage.

Da es bis jetzt nicht möglich ist, die Chlorsäure vollständig durch ein anderweitiges Oxydationsmittel zu ersetzen und die Mischung daher nicht bloss explosive, sondern auch im höchsten Grade unangenehm riechende Gase in grosser Menge entwickelt, sodass sie sich bei meinen Versuchen im Freien auf sehr weite Entfernungen bemerklich machten, bemühte ich mich, dieselben zu beseitigen. Wenn Chlorsäure oxydirend wirkt, geht sie in Chlor oder niedere Oxyde derselben über. Gelänge es, diese durch Zusatz eines anderweitigen Mittels wiederum zurückzuoxydiren, so liesse sich dadurch die Gasentwicklung unterdrücken und die erforderliche Menge Chlorsäure herabsetzen, denn sie würde dann nur Sauerstoff übertragend wirken. In ver-

dünnter Lösung führt nun allerdings z. B. Uebermangansäure Chlor in Chlorsäure über, allein wendet man hier statt des chlorsauren Kaliums Mischungen derselben mit übermangansaurem Kalium an, so bildet sich Manganheptoxyd, das ebenfalls explosiv ist und sich unter Abscheidung grosser Mengen von Superoxyd bald zersetzt. Auch Zusatz anderweitiger Oxydationsmittel führte zu keinem Resultat. Man könnte, um wenigstens den üblen Geruch zu beseitigen, versucht sein, die entweichenden Gase etwa durch Natronlauge absorbiren zu lassen, doch habe ich damit sehr schlimme Erfahrungen gemacht.

Wie früher angegeben¹⁾, wird das grüne Product vor der Ueberführung in das gelbe ausgewaschen. Man soll jedoch nicht öfters Wasser anwenden, da hierbei auch der scheinbar nicht aufquellende und zu Boden sinkende Theil solche Veränderungen erleidet, dass ein nachheriges Filtriren und Auswaschen der Graphitsäure erschwert wird. Man giesst daher die überstehende Säuremenge ab, bringt das grüne Product in das mehrfache Volumen Wasser und erwärmt nach dem Absitzen und Decantiren 1—2 Mal mit verdünnter Salpetersäure (gleiche Volumen Wasser und Salpetersäure von ungefähr 1.4 spec. Gewicht) oder verdünnter Schwefelsäure (4 Volumen Wasser und 1 Volumen concentrirte Schwefelsäure).

Bei der nunmehr folgenden Behandlung mit Uebermangansäure kann namentlich bei der Untersuchung von Proben, um festzustellen, ob die Oxydation genügend weit vorgeschritten ist, sehr leicht die Täuschung entstehen, dass dieselbe noch nicht beendet sei, obwohl es in Wirklichkeit der Fall ist. Die Uebermangansäure zersetzt sich nämlich beim Erhitzen ziemlich schnell und hat, wenn man zu wenig anwendet, nicht genügend Zeit, in die aus Graph. ceyl. alcob. erhaltenen, etwas grösseren Blättchen einzudringen. Nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd erscheinen dann wohl die feineren derselben gelb, die grösseren sind aber grün geblieben.

Bemerken möchte ich ferner, dass die Anwendung von Salzsäure und Alkohol²⁾ zur Reduction der höheren Manganoxyde sich nicht empfiehlt, da bei längerem Erwärmen mit dieser Mischung leicht nachträglich wiederum Missfärbung der Graphitsäure eintreten kann, offenbar, weil die Oxydationsproducte des Alkohols langsam reducirend wirken.

Wie vorauszusehen war, ist es nicht angezeigt, statt Mischungen von Schwefelsäure und Salpetersäure, mit etwas Wasser versetzte Schwefelsäure anzuwenden. Wenn auch die Salpetersäure anscheinend keinen weiteren Antheil an dem Verlaufe der Oxydation nimmt, so entsteht doch bei Weglassung derselben unter Anderem ein wesentlicher Nachtheil dadurch, dass sich das chlorsaure Kalium namentlich

¹⁾ l. c. S. 1485.

²⁾ l. c. S. 1485.

in der Kälte beim Einrühren leicht zu harten Klümpchen zusammenballt und dann sehr schwer auflöst.

Nach dem Vorstehenden lassen sich nunmehr kleine Mengen von Graphitsäure bequem während einer Vorlesung darstellen, und auch die Gewinnung grosser Quantitäten bereitet keine Schwierigkeiten, denn zur Erreichung des mit Uebermangansäure sofort Graphitsäure liefernden grünen Zwischenproductes ist überhaupt nichts weiter erforderlich, als das Zusammengeben der unmittelbar käuflichen Ausgangsmaterialien, sodass die ungemein mühsame und widerliche Aufgabe nach allen Seiten befriedigend gelöst sein dürfte. Ich bin nun gegenwärtig auch mit Versuchen über das Verhalten verschiedener Graphitarten sowie amorpher Kohle und des Kohlenstoffs gegen diese Oxydationsmischung beschäftigt. Ueber einen Theil meiner bisherigen Versuche über die Graphitsäure selber werde ich in Bälde berichten.

Freising bei München, chem. Laboratorium des kgl. Lyceums.

214. S. Tanatar: Eine neue Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 6. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Diese Säure entsteht bei der Einwirkung des Chlorstickstoffs auf Hydrazin. Seitdem Hentschel¹⁾ gezeigt hat, dass man eine Benzol-lösung des Chlorstickstoffs gefahrlos herstellen und handhaben kann, wird wahrscheinlich diese bisher gefährliche und gern vermiedene Verbindung in den Kreis der gebräuchlichen Reagentien treten. — Ich nehme dreimal mehr Benzol, als Hentschel vorschreibt und bekomme also eine 3.3-procentige Lösung von Chlorstickstoff. 30 ccm dieser Lösung habe ich mit der kalten wässrigen Lösung von 1.5 g Hydrazinsulfat im Scheidetrichter unter öfterem Schütteln zwei Stunden zusammenwirken lassen. Hierauf habe ich die wässrige Lösung mit Natronlauge genau neutralisirt, 10 ccm normaler Schwefelsäure zugesetzt und ein Viertel der Flüssigkeit abdestillirt. Das saure Destillat giebt mit Silbernitrat sofort einen weissen Niederschlag, der in Salpetersäure sich vollständig löst. Ein Körnchen des trocknen Salzes explodirt beim Erhitzen sehr heftig. Zweifellos ist es Stickstoffsilber, AgN_3 . Die Ausbeute ist aber nur klein: ich habe in zwei Versuchen 5 pCt. und 6.5 pCt. der theoretischen Menge an Stickstoff-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1434, 2642.