

Krystalle der Natriumsalze und der zurückgebildeten freien Basen mit Sicherheit erkennen, ob Heteroxanthin, Paraxanthin oder Theophyllin vorliegt.

Aus der Mutterlauge vom Paraxanthin-Silbernitrat wurde das Theophyllin in der beim Paraxanthin beschriebenen Weise isolirt. Aus Wasser umkrystallisirt, erschien der Körper in langen glänzenden Säulen (2.26 g).

0.1498 g Sbst.: 0.0133 g H₂O bei 130°; 30.3 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Oxalsäure.

$C_7H_8N_4O_2 + H_2O$. Ber. H₂O 9.09, N 28.28

Gef. » 8.88, » 28.31.

Durch ihren Krystallwassergehalt ist die Substanz sofort als Theophyllin gekennzeichnet. Das Natriumsalz dieser Base ist schon makroskopisch von den entsprechenden Verbindungen des Heteroxanthins und Paraxanthins zu unterscheiden, da es als glanzloses, weisses Krystallmehl erscheint.

In der Mutterlauge von den 2.26 g Theophyllin befanden sich noch 0.57 g Substanz, welche gleichfalls als Theophyllin erkannt wurde, sodass die Menge desselben im Ganzen 2.83 g betrug.

Rechnet man die für 3-Methylxanthin, Paraxanthin und Theophyllin gefundenen Zahlen auf das Gesamt-Harnvolumen und auf 100 g verfüttertes Caffein um, so ergeben sich:

4.6 g 3-Methylxanthin; 1.05 g Paraxanthin; 7.4 g Theophyllin (wasserhaltig). Die Mengen der beiden letzten Körper sind, wie schon erwähnt, etwas zu niedrig.

432. L. Staudenmaier: Untersuchungen über den Graphit.

(Eingegangen am 2. October.)

1. Ueber Graphitsäure (aus Ceylongraphit). Zur Darstellung derselben wurde bisher der Graphit etwa 4-mal mit der gleichen Oxydationsmischung behandelt und nach jeder Oxydation das Product ausgewaschen, getrocknet und wieder zerrieben. Nach meinem kürzlich mitgetheilten Verfahren¹⁾ lässt sich ziemlich grosschuppiger Graphit ohne weitere Zerkleinerung in einer Operation in das grüne Product und dieses selbst wieder durch blosses Erwärmen mit Uebermangausäure in Graphitsäure überführen. Dabei stellt sich heraus, dass der Graphit bei diesen Uebergänge seine äussere Form in keiner Weise ändert. Man kann also in dieser Beziehung die durchsichtige Graphitsäure mit Vortheil zum Studium des Graphits selber benützen. Hr. Dr. Weinschenk in München hat die nach meinem Verfahren

¹⁾ Diese Berichte 31, 1481 und 32, 1394 ff.

dargestellten Producte schon vor längerer Zeit¹⁾ krystallographisch untersucht und gefunden, dass sich die einzelnen Blättchen der grünen Zwischenstufen und der Graphitsäure selber optisch einheitlich und vollständig gleich verhalten. Nach Allem unterliegt es offenbar keinem Zweifel, dass die vermeintlichen Krystalle der Graphitsäure nichts anderes sind als optisch einheitliche Pseudomorphosen nach den Spaltungsblättchen des Graphits, welche durch das früher nothwendige wiederholte Zerreiben vor den verschiedenen Oxydationen erhalten wurden. Auch die Graphitsäure aus Ceylongraphit krystallisirt nicht als solche, wie man allgemein annahm, ebensowenig wie diejenige aus irgend einem anderen Materiale. In der That kann man sie als vollkommen amorph, gelben Schlamm erhalten, wenn man das nach Erhitzen mit Ammoniak aufgequollene und missfarbig gewordene Product mit Uebermangansäure erwärmt. Derselbe lässt sich durchaus nicht mehr zum Krystallisiren bringen.

Wichtig zur Beurtheilung der Beziehungen zwischen Graphit und Graphitsäure ist ausser den eben erwähnten Pseudomorphosen die grosse Schnelligkeit, mit welcher Graphitsäure dargestellt werden kann. Bei dem früher beschriebenen²⁾ Vorlesungsversuche sind einzelne Theilchen in kaum 10 Minuten fertig oxydirt. Besonders leicht angreifbar ist Graphit von der Kleinitz im Grossvenedigergebiete, den mir Hr. Dr. Weinschenk zur Verfügung stellte. Die feinsten Partikelchen desselben lassen sich unter gewissen Bedingungen schon in einer Minute in Graphitsäure überführen. Während man nach dem bisherigen langwierigen Verfahren die Graphitsäurebildung als einen sehr complicirten Process auffassen musste, verläuft die Oxydation somit offenbar sehr glatt und direct auf die Graphitsäure zu.

Was die chemischen Eigenschaften der Graphitsäure anbelangt, so ist sie nach Brodie³⁾ saurer Natur und bildet zwei Reihen von Salzen. Auch Gottschalk⁴⁾ beschreibt Salze. Dieselben sind braun oder schwarz, von wenig einladendem, schlammartigem Aussehen. Sie zersetzen sich schon beim Auswaschen mit Wasser. Zur Feststellung der Basicität der Graphitsäure wurden von Berthelot und Petit⁵⁾ Titrationsversuche mit Barytwasser ausgeführt. Dagegen ist einzuwenden: Wenn die Graphitsäure glatt Salze bilden würde, dann müsste man sie aus denselben durch Zusatz einer stärkeren Säure unverändert zurückerhalten. Das ist aber thatsächlich nicht der Fall. Giebt man zu der schön gelben Substanz zunächst Alkalien, so wird

¹⁾ Groth's Zeitschrift für Krystallographie 28, 296.

²⁾ Diese Berichte 32, 1395.

³⁾ Journal für prakt. Chemie 95, 321.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 114, 6.

⁵⁾ Ann. Chim. Phys. [6] 20.

sie sofort missfarbig braun, beim Erwärmen schwarz. Darauffolgendes Uebersättigen mit einer Säure macht das braune Product zwar etwas heller, aber das schwarze ändert seine Farbe nicht mehr. Erst vermittle Uebermangansäure oder concentrirter Chlorsäure, also durch energische Oxydation, werden beide wieder gelb. Bei der Behandlung der Graphitsäure mit Alkalien geht somit eine tiefer greifende Umwandlung vor sich, die an dem jedenfalls nicht einheitlichen Schlamm nicht weiter controllirt werden kann. Alle bisher aufgestellten Formeln der sogenannten Salze sind daher werthlos.

Wegen der sonstigen, höchst unangenehmen Eigenschaften der Graphitsäure bemühte ich mich, zu einem derselben nahestehenden, für eine Untersuchung geeigneteren Producte zu gelangen. In dieser Richtung sind übrigens bereits Versuche angestellt. Erhitzt man Graphitsäure, so erfolgt plötzlich explosionsartiges Aufzischen unter Erglühen. Es hinterbleibt ein schwarzer, amorpher Rückstand, die sogenannte Pyrographitsäure (Pyrographitoxyd), während Kohlen säure, Kohlenoxyd und Wasser entweichen. Dieses Product wurde von Brodie sowie auch von Berthelot eingehend untersucht und auf Grund von Analysen eine Formel für dasselbe aufgestellt. Wenn man nun aber bedenkt, dass die Graphitsäure eine ausserordentlich complicirte organische Verbindung ist und dass ihre Zersetzung unter Erglühen erfolgt, dann kann man sich nicht vorstellen, wie ein einheitliches Product dabei entstehen sollte. Formeln sind somit auch hier wieder zu verwerfen. Berthelot führte ferner Reductionsversuche aus. Erhitzt man Graphitsäure mit der vielfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280° , so erhält man eine braune, amorphe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Substanz, die sogenannte Hydrographitsäure, mit der anscheinend nichts weiter anzufangen ist.

Ich wandte Zinnchlorür an. Beim Erwärmen mit demselben bildet sich sofort ein schwarzes Product. Dieses wurde bis jetzt nicht näher untersucht. Brodie sowie Gottschalk bemerken darüber, es sei nicht rein darzustellen. In der That gewinnt man wegen der Unlöslichkeit der Graphitsäure und dieses Reductionsproductes keine Sicherheit, ob nicht im Innern eines Blättchens nach der Reduction noch unveränderte Graphitsäure vorhanden ist, um so weniger, als beim Erhitzen etwas Verstäubung stattfindet. Auf folgende Weise gelangt man aber zum Ziele. Graphitsäure wird anhaltend auf dem Wasserbade mit einem Ueberschusse von salzsaurem Zinnchlorür erwärmt, das erhaltene Reductionsproduct ausgewaschen, getrocknet und erhitzt, sodass sich etwa noch vorhandene Graphitsäure unter Verstäubung und Hinterlassung von Pyrographitsäure zersetzt. Eine Oxydation des Ganzen nach Art des Graphits führt das Reductionsproduct wieder in Graphitsäure über, während die in der

Oxydationsmischung leicht lösliche Pyrographitsäure verschwindet. Eine abermalige Reduction mit Zinnchlorür muss jetzt offenbar ein von Graphitsäure freies Material liefern, sodass störende Nebenreactionen ausgeschlossen sind.

Das Reductionsproduct besitzt, wenn man bedenkt, dass es aus der etwa 42 pCt. Sauerstoff enthaltenden Graphitsäure in einfachster Weise entstanden ist, sehr merkwürdige Eigenschaften. Da die Graphitsäureblättchen, welche selber Pseudomorphosen nach dem Graphit sind, bei der Reduction abermals keine Aenderung ihrer äusseren Form erleiden, so sieht es wegen seiner schwarzen Farbe und seines metallischen Glanzes (namentlich beim Reiben) vollkommen graphitähnlich aus. Auch seine übrigen Eigenschaften sind buchstäblich dieselben wie beim Graphit: Es ist in jeder Flüssigkeit durchaus unlöslich, nicht schmelzbar, sehr schwer verbrennlich trotz seiner feinen Vertheilung. Nur Chlorsäure vermag es wieder in Graphitsäure überzuführen, selbst wenn beim Trocknen nach der zweiten Reduction nur Wasserbadtemperatur angewandt wurde. Dabei durchläuft es langsam dieselben Farbenwandlungen wie der Graphit. Das grüne Product kann durch freie Uebermangansäure sofort wieder in gelbe Graphitsäure übergeführt werden. Behandelt man das Reductionsproduct unmittelbar mit freier Uebermangansäure, so wird es — wie äusserst fein vertheilter Graphit — schnell weg-oxydirt unter ausschliesslicher Bildung von Kohlensäure.

Dieses Reductionsproduct gestattet nun natürlich eine viel energischere Anwendung chemischer Agentien als die Graphitsäure. Das kurze Resultat meiner langwierigen Bemühungen mit demselben ist aber, dass es wegen seiner ausserordentlichen Stabilität kein geeignetes Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen ist.

2. Ueber Pyro- und Pseudo-Graphitsäuren. Bei Erwägung der bisherigen Ergebnisse über die Graphitsäure und die zu ihr in unmittelbarer Beziehung stehenden Producte musste es allmählich wünschenswerth erscheinen, Versuche zur Verkleinerung des Moleküls anzustellen, um zu einfacheren Verbindungen zu gelangen. Die gewöhnlichen Mittel können hier wohl kaum Anwendung finden. Selbst feinsten Schlamm der Graphitsäure widersteht z. B. sogar mehrmaligem Erwärmen mit überschüssiger freier Uebermangansäure. Bei sonstigen Versuchen sich bildende kleine Mengen von Spaltungsproducten werden wegen ihrer Löslichkeit und geringeren Widerstandsfähigkeit bald weiter oxydirt, sodass zwischen Graphitsäure und Mellithsäure kein Zwischenglied bekannt ist.

Ich habe nur ein Oxydationsmittel gefunden, das auf Graphitsäure rasch einwirkt. Erhitzt man eine Probe im Reagensrohr mit einer Mischung von 3 Volumen concentrirter Schwefelsäure und 1 Volum Salpetersäure, so erhält man nach einigen Minuten eine gelbe Lösung.

Nach Vertreibung der überschüssigen Salpetersäure und Verdünnung mit wenig Wasser scheidet sich beim Erwärmen mit salzsaurem Zinnchlorür ein schwarzes Reductionsproduct aus. Eine genauere Betrachtung des Vorganges ergibt, dass auch in diesem Falle die Graphitsäure nicht unmittelbar selber oxydirt wird. Sie färbt sich zunächst schwarz und erst das schwarze Product wird weiter oxydirt und gelöst. Ich suchte daher, um die Ausbeute zu erhöhen, den Process in die beiden Phasen zu zerlegen, indem ich die Graphitsäure zuerst mit concentrirter Schwefelsäure erhitzte und dann das erhaltene Zersetzungsproduct der Oxydation unterwarf. Es stellte sich später heraus, dass ganz concentrirte Schwefelsäure nicht günstig ist, weil sie unnöthig energisch wirkt. Man verfährt daher folgendermaassen:

50 g Graphitsäure werden in einem geräumigen Kolben mit einer Mischung von 250 ccm roher concentrirter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser langsam auf gegen 180° erhitzt. Bei ungefähr 160° findet reichliche Kohlensäureentwicklung statt, welche später allmählich aufhört. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegeben, ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Um sich zu vergewissern, ob die Graphitsäure vollständig zersetzt ist, braucht man nur eine Probe zum Glühen zu erhitzen. Das fertige Product ändert sich dabei äusserlich nicht, während bei unvollständiger Zersetzung noch schwaches Aufzischen oder wenigstens Aufschwellen stattfindet.

Nachträglich möchte ich bemerken, dass sich bei der Darstellung der Graphitsäure nach meinem Verfahren unter gewissen Bedingungen leicht ziemlich viel überchlorsaures Kalium bildet, welches durch isomorph beigemischtes übermangansaures Kalium zum Theil roth gefärbt ist. Da dasselbe hier störend wirkt, muss die Graphitsäure davon frei sein. Auf chemischem Wege gelingt die Trennung kaum, dagegen sehr leicht durch Schlämmen mit Wasser.

Die vorher erwähnte Schwefelsäure (eine weitere Verdünnung derselben geht nicht an, weil sonst ihr Siedepunkt zu niedrig liegt) nimmt keinen wesentlichen Antheil an der Zersetzung der Graphitsäure, dieselbe wird durch die Temperaturerhöhung bewirkt. Man kann daher das erhaltene Product »Pyrographitsäure« nennen. Sie ist jedoch mit der bisher in der Literatur aufgeführten Pyrographitsäure durchaus nicht identisch, wie sich später ergeben wird.

Meine Pyrographitsäure besitzt folgende Eigenschaften: Sie ist schwarz, besitzt metallischen Graphitglanz, sieht, da im Wesentlichen auch jetzt noch die Pseudomorphosen nach dem Ausgangsmateriale erhalten sind, ganz wie Ceylongraphit aus, ist unlöslich in allen Lösungsmitteln, schwer verbrennlich, jedoch durch Oxydationsmittel ziemlich leicht angreifbar.

Verhalten gegen Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht: Kocht man Pyrographitsäure am Rückflusskühler 4—8 Stun-

den lang mit Salpetersäure, so hat die letztere eine rothe Farbe angenommen. Ein Theil der Pyrographitsäure ist scheinbar unverändert geblieben, löst sich jedoch nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser sehr leicht in Ammoniak oder Kalilauge mit schwarzer Farbe. Darauf folgende Uebersättigung mit einer Säure bewirkt einen schwarzen, flockigen Niederschlag. Salze, auch solche der Alkalien, veranlassen eine Fällung von ähnlichem Aussehen. Kocht man den ungelöst gebliebenen Theil abermals einige Stunden mit Salpetersäure, so verschwindet er vollständig und die Salpetersäure ist wieder roth gefärbt. Er ist somit Zwischenproduct zwischen der Pyrographitsäure und den in der Salpetersäure gelösten rothen Producten. Wird die salpetersaure Lösung zur Trockene verdampft, so hinterbleibt eine braunrothe Masse, die sich bei näherer Prüfung natürlich als ein Gemisch verschiedener Substanzen erweist. Dieselben sind in Wasser alle leicht löslich. Behandelt man sie im trocknen Zustande wiederholt mit Aether, so hinterlässt dieser nach dem Verdampfen einen rothgefärbten Rückstand. Der in Aether unlösliche Theil giebt an Alkohol lösliche Producte ab, die beim Verdunsten desselben dunkelbraunrothe Massen bilden, während der sowohl in Aether als auch Alkohol unlösliche Theil fast schwarzes Aussehen besitzt. Der ätherische und namentlich der alkoholische Auszug enthält ausserdem ein farbloses, krystallisirbares Product, jedenfalls Mellithsäure. Man sieht, dass die Pyrographitsäure beim Kochen mit Salpetersäure eine Reihe immer heller gefärbter Zwischenstufen durchläuft.

Verhalten der Pyrographitsäure gegen Chlorsäure: Nach Gottschalk löst sich die durch Verpuffung gelber Graphitsäure erhaltene Pyrographitsäure in einer Mischung von rauchender Salpetersäure und chlorsaurem Kalium, also in der Mischung, welche Graphit in Graphitsäure überführt, nach Art der gewöhnlichen Kohlen sehr leicht auf. Meine Pyrographitsäure zeigt aber gegen Chlorsäure ein ganz überraschendes Verhalten. Die schwarzen Blättchen derselben werden nach einiger Zeit mit grüner Farbe durchsichtig, sodass man glauben möchte, das Uebergangsproduct des Graphits zur Graphitsäure vor sich zu haben. Vielfach sieht man aufgeblätterte Gebilde, wie man sie durch Erhitzen des Graphits nach der Behandlung mit starken Oxydationsmitteln erhält. Namentlich bei Zutritt von Sonnenlicht geht die grüne Farbe allmählich in gelblich-grün über, etwas oberhalb am Gefässe befindliche grüne Partikelchen werden sogar rein gelb, allein es gelingt nicht, das ganze Product mit gelber Farbe zu erhalten. Die Blättchen verschwinden allmählich vollständig und man erhält eine gelbe Lösung.

Meine Pyrographitsäure verhält sich somit bei der Behandlung mit Chlorsäure bezüglich der Farbenwandlungen täuschend wie der Graphit beim Uebergange in Graphitsäure, auch die Pseudomorphosen

nach demselben bleiben noch im Wesentlichen erhalten. Ich will daher ihre Graphitsäure-ähnlichen grünen und gelben Oxydationsproducte unter dem Namen »Pseudographitsäuren« zusammenfassen.

Da der Graphit beim Uebergange in Graphitsäure eine Reihe von Zwischenstufen durchläuft, bis schliesslich etwa 42 pCt Sauerstoff aufgenommen werden, so kann man ganz analog wie die Graphitsäure selbst auch die Zwischenstufen mit verdünnter Schwefelsäure erhitzen. Auch in diesen Fällen wird Kohlensäure abgespalten, aber natürlich in entsprechend geringerem Grade, und man erhält eine Reihe von Pyrographitsäuren. Die dem Graphit näher stehenden können ebenso wenig wie der Graphit selber durch die weiter unten angegebene verdünntere Chlorsäure oxydirt werden. Diesen Pyrographitsäuren entsprechen offenbar zum Theil wenigstens Pseudographitsäuren von mittlerer Beschaffenheit.

Eigenschaften der Pseudographitsäuren aus fertiger Graphitsäure. Die Producte sind, wie vorher erwähnt, viel leichter löslich, als die Graphitsäure. Die letztere ist bekanntlich lichtempfindlich und überhaupt ziemlich veränderlich. Diese unangenehmen Eigenschaften zeigen die grünen Pseudographitsäuren in ungleich höherem Grade. Beim Verdünnen mit Wasser erhält man sofort eine verfärbte, schleimige Masse. Selbst bei Anwendung von verdünnter oder concentrirter Salpetersäure, welche bei der Graphitsäure vorzügliche Dienste leistet, wird die Sache nicht wesentlich besser, so dass ich von dem Versuche, das grüne Zwischenproduct behufs weiterer Untersuchung in grösseren Mengen zu isoliren, abstand. Die Pseudographitsäuren sind viel weniger widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel. Zusatz kleiner Mengen freier Uebermangansäure zum grünen Producte bewirkt zwar gelbliche Färbung, bei Anwendung eines Ueberschusses tritt aber vollständige Zerstörung ein. Auch stark concentrirte Chlorsäure oxydirt bald weiter, wobei die entstehenden Verbindungen, bis an die Mellithsäure heran, stets gelbe Farbe besitzen. Das ausgewaschene und getrocknete grüne Product zischt beim Erhitzen nicht im Geringsten auf, wie es für die Graphitsäure und ihre Zwischenglieder so charakteristisch ist. Vorläufig will ich noch bemerken, dass man bei Anwendung von rauchender Salpetersäure statt der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure nach dem Eindampfen die gelben Pseudographitsäuren isoliren kann.

Fügt man zur Lösung der Pseudographitsäuren Zinnchlorür, so wird die Flüssigkeit rasch dunkel und beim Erwärmen scheidet sich ein schwarzes Reductionsproduct aus. Zur Gewinnung desselben wendet man bei der Oxydation der Pyrographitsäure eine Mischung von Schwefelsäure und Wasser an und zwar bei einer Temperatur von etwa 20° auf je 1 g Pyrographitsäure 40 ccm reine concentrirte Schwefelsäure und 20 ccm Wasser, rührt in dieselbe die Pyrographit-

säure und dann allmählich in grösseren Zwischenräumen das chloresäure Kalium (15 g) ein. Zu beachten ist aber auch hier, was ich bereits bei der Darstellung der Graphitsäure erwähnte, dass geringe Temperaturunterschiede einen ganz ausserordentlichen Einfluss auf die Wirkung der Chlorsäure haben. Ist die letztere zum grössten Theile zersetzt, so wird die Mischung auf dem Wasserbade schliesslich unter Zusatz von Salzsäure bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs erwärmt. Nach dem Erkalten filtrirt man das ausgeschiedene schwefelsaure Kalium ab, versetzt das Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser, fügt eine reichliche Menge salzsauren Zinnchlorürs hinzu und erwärmt längere Zeit auf dem Wasserbade. Der erhaltene schwarze Niederschlag wird zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Man sieht, dass dieses Reductionsproduct zur Pseudographitsäure in derselben Beziehung steht, wie das Reductionsproduct der Graphitsäure zur letzteren. Ueber seine Eigenschaften und seine weitere Untersuchung werde ich später berichten.

Theoretisches.

Es könnte zunächst die Frage aufgeworfen werden, ob die Graphitsäure überhaupt ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Ermittlung der chemischen Constitution des Graphits ist. Die im Verhalten gegen organische Verbindungen sehr wenig studirte Chlorsäure könnte Complicationen bewirken und zu einem Producte führen, das in seiner Constitution wesentlich vom Graphit abweicht. Darauf ist zu bemerken, dass die Eingangs erwähnten optisch einheitlichen Pseudomorphosen der Graphitsäure nach dem Graphit mit voller Sicherheit die nahen Beziehungen zwischen beiden bewiesen. Da nun nicht zu bezweifeln ist, dass der Graphit eine sehr hohe Molekulargrösse besitzt, so folgt daraus weiter, dass auch die Graphitsäure eine complicirte, von den bisher untersuchten Gebieten der organischen Chemie sehr weit entlegene Verbindung ist. Meine Versuche über dieselbe haben in der That gezeigt, dass vorläufig wenig Aussicht besteht, unmittelbar mit ihr selber Erfolge zu erzielen. Insbesondere ist in dieser Beziehung das durch blosses Erwärmen mit Zinnchlorür sich bildende, ausserordentlich stabile und graphitähnliche Reductionsproduct, sowie die anscheinend vollständige Unlöslichkeit aller ihr nahe stehenden Producte und die grosse Widerstandsfähigkeit der Graphitsäure gegen freie Uebermangansäure beweisend.

Wegen der sonstigen fatalen Eigenschaften der Graphitsäure führen bei den sich daher aufdrängenden Spaltungsversuchen die gewöhnlichen Methoden kaum zum Ziele. Einen Ausweg konnte ich bis jetzt nur in der Benutzung des Umstandes finden, dass die Graphitsäure — entsprechend ihrer Entstehung und ihrem Verhalten — einen

mit Sauerstoff stark überladenen Kohlenstoffcomplex darstellt, der bei Steigerung der Temperatur Kohlenstoff in der Form von Kohlen-säure abspaltet. Ich nahm, um eine explosionsartige Zersetzung zu verhindern, das Erhitzen unter verdünnter Schwefelsäure vor. Man könnte nun wohl Einwendungen gegen die Benutzung derselben machen, allein ich glaube, dass das durchaus graphitähnliche Verhalten meiner Pyrographitsäuren dieselben zur Genüge widerlegt. Bemerken muss ich jedoch, dass die Graphitsäure z. B. auch beim Ueberhitzen mit Wasser Zersetzung erleidet, ja dass man auch eine solche ohne Explosion bewirken kann, wenn man trockne Graphit-säure sehr langsam von 100 auf 200° erhitzt. Da jedoch das Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure am bequemsten auszuführen ist, habe ich in dem Bestreben, alle in Frage kommenden Producte möglichst leicht zugänglich zu machen, dieselbe bevorzugt, muss mir jedoch weitere Versuche in der angedeuteten Richtung vorbehalten.

Was den Namen Pyrographitsäure anbelangt, so findet sich derselbe bereits in der Literatur für das durch Ueberhitzen der Graphit-säure auf 250° durch momentane Verpuffung erhaltene schwarze Zer-setzungsproduct. Da dasselbe nach den betr. Autoren jedoch keine Beziehungen zu Graphit und Graphitsäure mehr erkennen lässt, sondern sich wie gewöhnliche Kohle verhält, so dürfte eine besondere Benennung dieses Productes mit diesem leicht Täuschung erregenden Namen überhaupt überflüssig sein.

Meine Pyrographitsäuren sind sehr viel leichter angreifbar und ihre Derivate sehr viel leichter löslich; ich glaube daher, nach dem erwähnten Verfahren eine wirkliche Verkleinerung des Graphitsäure-moleküls erreicht zu haben. Jedenfalls beweisen aber diese Producte mit Sicherheit, dass Graphit und Graphitsäure durchaus nicht so isolirt dastehen, wie man bisher allgemein annahm. Es giebt eine Reihe kohligter Substanzen, die sich physikalisch und chemisch dem Graphit ähnlich verhalten, ebenso eine Reihe grüner und gelber, graphitsäureähnlicher Producte. Die charakteristischen Merkmale der Graphitsäure, welche sie als ganz eigenartige Verbindung erscheinen lassen, verlieren sich in den Pseudographitsäuren allmählich.

Es liegen zahlreiche Analysen der Graphitsäure vor, und jeder der verschiedenen Forscher, welche sich mit ihr beschäftigten, hat eine andere Formel für sie aufgestellt. Ich glaube, dass es eine bestimmte Formel für dieselbe überhaupt nicht giebt, denn sie ist offenbar keine einheitliche Substanz. Wegen ihrer amorphen Beschaffenheit bietet sie von vornherein absolut keine Garantie für Einheitlichkeit, ebensowenig wie die amorphen Oxydationsproducte der Kohlen, für die man im Ernste doch auch keine Formeln aufstellen wird. Man hat, wie ich besonders hervorheben muss, durch das schöne Aussehen

getäuscht, die Bedeutung der Graphitsäure überschätzt, sie ist um nichts besser, als die Huminsubstanzen aus Kohlen. Nach dem bisherigen Oxydationsverfahren wurde der Graphit etwa viermal mit der gleichen Mischung behandelt, bis man gelbe Graphitsäure erhielt. Schon nach der ersten Oxydation und noch mehr nach jeder folgenden lässt sich, wie Hübener zeigte und Luzi bestätigte, in der Lösung Mellithsäure nachweisen. Es erfolgt also fortwährend langsam Mellithsäurebildung, da natürlich die Graphitsäure nicht absolut widerstandsfähig gegen Chlorsäure ist. Hübener wies ferner nach, dass bei sehr lange andauernder Behandlung mit Chlorsäure schliesslich die ganze Graphitsäure in Mellithsäure übergeht. Mit Rücksicht auf die complicirte Zusammensetzung der Graphitsäure und den oben geführten Nachweis, dass es eine Anzahl ihr täuschend ähnlicher Producte von grösserer und geringerer Widerstandsfähigkeit und Löslichkeit giebt, kann man unmöglich annehmen, dass ihr Uebergang in Mellithsäure plötzlich erfolge, sondern es wird vielmehr eine Reihe gelber Zwischenstufen durchlaufen werden, welche, weil ebenfalls noch Pseudomorphosen nach dem Graphit bildend und zunächst noch schwer löslich, nicht von derselben unterschieden werden können. Ihr Gemisch ist das, was man »Graphitsäure« nennt, während die leichter löslichen Beimengungen eine Gelbfärbung des Lösungsmittels bedingen. Das Vorhandensein letzterer erklärt die Literaturangaben, dass die Graphitsäure in Wasser, Alkohol, Aether usw. mit gelber Farbe, sowie, dass auch die sogenannten Salze etwas löslich seien, denn die nach meinem Verfahren dargestellte Graphitsäure ist nicht löslich. Durch die Behandlung mit freier Uebermangansäure sind — das ergibt sich wieder aus dem Vergleich mit den Pseudographitsäuren — die chemisch weniger widerstandsfähigen Producte, die zugleich die leichter löslichen sind, entfernt worden, und es erklärt sich jetzt auch, warum zwischen Graphitsäure und Mellithsäure kein Zwischenglied nachgewiesen werden konnte, weil man eben die wirklichen Zwischenglieder für gelöste Graphitsäure hielt! Allerdings sind das nach dem weiter oben Erwähnten jedenfalls nur geringe Mengen, sodass ihre Isolirung praktisch keine Bedeutung erlangen kann.

Da es sich auf diesem Gebiete vor Allem um die Gewinnung allgemeiner Gesichtspunkte handelt, so möchte ich gleich concrete Vorstellungen einführen. Die Graphitsäure, wie auch der Graphit und die Kohlen, gehen nicht blos bei der Behandlung mit Chlorsäure, sondern auch durch verschiedene andere, genügend energisch wirkende Oxydationsmittel schliesslich in Mellithsäure über. Letztere ist somit Endproduct aller Oxydationen dieser Gebilde. Mit Rücksicht auf die Bildung von Phtalsäure aus Naphtalin kann man sich, umgekehrt analog ausgehend von der Mellithsäure, 2 benachbarte Carboxylgruppen zum Kohlenstoffringe ergänzen. Bezüglich des

Kohlenstoffcomplexes wird man sich daher die Graphitsäure als zur Condensationsreihe Benzol-Naphtalin gehörig denken müssen. Ausser Kohlenstoff enthält dieselbe nur noch Wasserstoff und Sauerstoff. Wegen der schliesslichen Entstehung der Mellithsäure darf man wohl das Vorhandensein von Carboxylgruppen annehmen. Allein für wichtiger halte ich ihre bisher nicht weiter berücksichtigten Haupteigenschaften: ihre Reducirbarkeit (selbst schweflige Säure wirkt langsam ein), ihre gelbe Farbe, ihre Lichtempfindlichkeit und überhaupt leichte Veränderlichkeit. Sie erweist sich auf Grund derselben offenbar als ein Chinon. (Salzsaures Hydroxylamin wirkt ebenfalls reducirend.) Damit stimmt überein, dass (verdünnte) Chlorsäure in der That auch Chinon-bildend wirkt. So liefert sie nach Carius, Krafft, Kekulé und Strecker aus Benzol (und wie mir meine später mitzutheilenden Versuche zeigten z. B. auch aus *p*-Phenolsulfosäure) eine ziemliche Menge eines Dichlorchinons, sowie auch andere gechlorte Chinone und Hydrochinone. Wenn nun die Graphitsäure in Folge weiterer Oxydation allmählich in Mellithsäure übergeht, so wird unter Aufspaltung von Kohlenstoffringen die Zahl der Carboxylgruppen relativ zu-, die Zahl der chinonartigen Bindungen abnehmen; die Zwischenglieder sind daher alle, weil ebenfalls Chinone, gelb gefärbt. Von diesen Gesichtspunkten aus erscheint die Aufgabe der Graphituntersuchung wesentlich anders, als bisher angenommen wurde. Man wird nicht mit den obersten Gliedern der langen aromatischen Condensationsreihe, mit der Graphitsäure beginnen, sondern mit den einfachsten, möglichst nahe an der Mellithsäure liegenden Spaltungsproducten derselben.

Bauschanalysen des Reductionsproductes der Graphitsäure, sowie der Pyro- und Pseudo-Graphitsäuren und anderweitiger Producte, sollen später folgen. Ich bitte mir die Bearbeitung des Gebietes noch einige Zeit überlassen zu wollen.

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

483. L. Spiegel: Zur Kenntniss des Dinitrophenylpyridinchlorids.

(Eingegangen am 27. October.)

Im letzten Hefte dieser Berichte (S. 2571) hat E. Vongerichten eine kurze Mittheilung über diesen, sehr leicht bei der Einwirkung von gewöhnlichem Dinitrochlorbenzol auf Pyridin entstehenden Körper gemacht. Auch ich habe mich seit einiger Zeit mit dem Studium desselben beschäftigt, und Hr. Dr. Vongerichten hat mir auf eine bezügliche Anfrage mit grösster Liebenswürdigkeit die weitere Bear-