

Jodwasserstoffsäure, bei einem zweiten Versuch zu der noch heißen Lösung eine heiß gesättigte Lösung von 3.5 g Dipyridyl-Dijodbenzylat zugefügt. Das Tetrabenzyl-dipyridylviolett-jodid schied sich als mikroskopisches, violettes Krystallpulver aus. Es wurde mit Wasser gewaschen und im Wasserstoff-Strom getrocknet.

Die mit Jodwasserstoffsäure gefällte Substanzprobe (Schmp. 190°) wurde analysiert.  
0.2371 g Stbst.: 0.5343 g CO<sub>2</sub>, 0.1073 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>48</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>J<sub>2</sub>. Ber. C 61.92, H 4.77. Gef. C 61.49, H 5.06.

Bei anderen Versuchen wurde das Hydroxyd in gleicher Weise aus 5 g Dipyridyl-Dibrombenzylat in 250 ccm Wasser hergestellt. Nach 3-stdg. Erwärmen auf 95° wurde die Lösung auf ca. 40° abgekühlt und 2-proz. Bromwasserstoffsäure zugefügt, bis die violette Farbe der Lösung nach einigem Stehen verschwindet. Das ausgeschiedene Tetrabenzyl-dipyridylviolett-bromid wurde zunächst mit Wasser gewaschen und im Wasserstoff-Strom getrocknet, dann in Alkohol gelöst und in Äther filtriert, worauf es in sehr kleinen, schiefwinkligen Blättchen ausfiel.

0.2911 g Stbst.: 0.7290 g CO<sub>2</sub>, 0.1327 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>48</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 68.89, H 5.30. Gef. C 68.32, H 5.10.

Es ist besonders darauf zu achten, daß kein irgendwie bedeutender Überschuß an Bromwasserstoffsäure zugesetzt wird oder diese in zu großer Konzentration in die Lösung einfließt, da man sonst eine kaum nennenswerte Ausbeute erhält. Vorteilhafter wird daher die Fällung mit Dipyridyl-Dibrombenzylat erzeugt.

### 346. K. A. Hofmann und Curt Röchling: Die Glanzkohle, eine besondere Form des krystallinen Kohlenstoffs.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 31. Juli 1923.)

Über spiegelnden, silberfarbigen Kohlenstoff hat schon vor längerer Zeit W. Luzi<sup>1)</sup> Mitteilung gemacht. Er erhitzte Porzellantiegel in einem Gebläseofen auf etwa 1770°, stellte dann die Gebläseluft ab, so daß das weißglühende Porzellan plötzlich von einer leuchtenden, schwach rußenden Flamme umspült wurde. Nach etwa 15 Min. war das glatte Porzellan mit einem hellen, silberfarbigen, ganz metallisch ausschenden, vollkommen spiegelnden Überzug versehen, der sich teilweise in spiegelnden Facetten abblättern ließ. Dieser Kohlenstoff ist völlig undurchsichtig, gibt die bekannte<sup>2)</sup> Salpetersäurereaktion der natürlichen Graphite nicht und scheint frei von Beimengungen zu sein; doch mußte bei den sehr geringen Ausbeuten auf eine vollständige Analyse verzichtet werden.

Wir erhielten diese Form bei längerem Erhitzen eines teilweise bedeckten, glasierten Porzellantiegels in einem Hempelschen Ofen mit leuchtendem Teclu-Brenner als prachtvolle, metallisch glänzende Schicht an der inneren Oberfläche des Tiegels. Das auffallende Aussehen, die sehr große Härte und Elastizität sowie die Beständigkeit gegen chemische Agenzien, die wir alsbald an dieser Glanzkohle beobachteten, veranlaßten uns im Hinblick auf die Unvollständigkeit der Angaben von Luzi sowie mit Rücksicht auf Versuche über die Bildung und die Natur des Retorten-

1) B. 25, 214 [1892].

2) B. 24, 4085 [1891].

graphites zu einer eingehenden Untersuchung, über die im Folgenden berichtet wird.

### I. Entstehungsbedingungen der Glanzkohle.

Unsere Darstellungsweise, bei der ein und dieselbe Flamme sowohl die erforderliche Temperatur erzeugt, als auch den abzuscheidenden Kohlenstoff liefert, hat vor dem Verfahren von Luzi den besonderen Vorteil, daß man bei genau bestimmbaren konstanten Temperaturen arbeiten und die Ausbeute durch die verlängerte Glühdauer beliebig steigern kann. Wir erhitzten demgemäß glasierte Hartporzellantiegel mit mäßig leuchtendem Teclu-Brenner im Hempel-Ofen so, daß die nur teilweise verbrannten Gase die Tiegel umspülten und auch in deren Innenraum dringen mußten. Letzteres wurde entweder dadurch erreicht, daß der über den Tiegelrand beträchtlich übergreifende Deckel durch Zwischenlagen von Asbeststreifen nur locker auflag, oder besser noch dadurch, daß mehrere im Boden durchlochte Tiegel mit den Öffnungen nach unten, also in umgekehrter Stellung, übereinander standen, so daß die Flamme größtenteils in den Hohlraum des unteren Tiegels eindrang und von da aus durch die Löcher in den Tiegelböden die Hohlräume zwischen den aufeinanderstehenden Tiegeln erreichte.

Schon Luzi gibt an, daß die Glanzkohle nur an glasierter Porzellanfläche entsteht, während an rauher Fläche sich graphit-ähnliche Kohle abscheidet. Auch wir fanden, daß zur Bildung von typischer Glanzkohle eine glatte Oberfläche Grundbedingung ist, doch eignet sich Quarzglas hierfür ebenso gut wie glasiertes Porzellan. Dieselben Materialien mit rauher Oberfläche liefern bei entsprechend hoher Temperatur eine metallisch platin-graue Form, die, wie später gezeigt wird, den Übergang zum Retortengraphit bildet, und liefern bei niedriger Temperatur rußartige Beschläge.

Es handelt sich hier um einen topochemischen Vorgang im Sinne der von V. Kohlschütter<sup>3)</sup> gegebenen Grundsätze, aber mit der Maßgabe, daß keine chemische Reaktion zwischen der polierten Fläche und den Bestandteilen der Flamme stattfinden darf. Denn eine hochpolierte Platte aus Edelstahl des Stahlwerkes Röchling bedeckte sich in Leuchtgasatmosphäre bei 1100° mit dicker schwarzer, leicht abfärbender Kohle. An den Wänden des die Stahlplatte (Durchmesser 30 mm, Höhe 10 mm) enthaltenden glatten Porzellantiegels war kein Kohlenstoff abgeschieden. Hier haben also das Eisen bzw. die im Eisen vorhandenen Stoffe (0.35% C, 0.35% Mn, 0.25% Si, 13% Cr, 0.5% Ni, 0.03% P, 0.03% S) den Kohlenstoff aus dem Gas über die Metallcarbide hinweg katalytisch in amorpher bzw. mikrographitischer Form abgetrennt.

Die zur Bildung von Glanzkohle an dem unveränderlichen Kontakt aus glasiertem Hartporzellan erforderliche Temperatur ist nach unten hin begrenzt durch 650°, von wo aus nach abwärts rußartige Produkte entstehen. Bei obiger Versuchsanordnung zeigt sich auch eine obere Begrenzung bei etwa 900°, insofern als von da ab auf der Glanzkohle die oben erwähnte metallisch platin-graue Form sich absetzt, indem die Häufungsgeschwindigkeit die Ordnungsgeschwindigkeit überholt im Sinne der von F. Haber entwickelten Begriffe.

Entscheidend ist auch die Natur des den Kohlenstoff abscheidenden Gases. Denn ein mit Cyan, Benzol oder Naphthalin carburiertes Leuchtgas gab bei tieferen Temperaturen nur rußartige und bei höheren nur graphitische Produkte. Allerdings konnte man diese Änderung in der Form der Kohlenstoffabscheidung zunächst auf die durch den gesteigerten Kohlenstoffgehalt des Gases erhöhte Häufungsgeschwindigkeit zurückführen; aber besondere Versuche zeigten, daß auch die chemische Struktur des den Kohlenstoff abscheidenden Gases mitentscheidend wirkt.

Zu diesem Nachweis wurde von der bisherigen Arbeitsweise insofern abgewichen, als die Reaktionsgase in die bedeckten Tiegel geleitet wurden und diese durch Gas- oder elektrische Heizung die erforderliche Wärme erhielten. Tritt das geeignete Reaktionsgas genügend langsam ein, so erhält man hier infolge der regulierbaren Häufungsgeschwindigkeit auch oberhalb 900° bis über 1400° typische Glanzkohle, und zwar bis wenigstens 1300° von zunehmender Reinheit, sofern sich die Oberfläche der Tiegel nicht durch die Hitze verändert.

So wurde festgestellt, daß neben Leuchtgas auch verd. Gemische von diesem oder von Wasserstoff mit Benzin, Petroläther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, nicht aber solche mit Acetylentetrachlorid oder Benzol sich zur Glanzkohlebereitung eignen. Letztere geben stets überwiegend graphitischen Ruß.

Es wurden hierbei etwa 40 g der betreffenden Flüssigkeit mittels des Wasserstoff- oder Leuchtgasstromes (1 Gasblase in 1 Sek.) innerhalb 48 Stdn. dem Tiegelinneren bzw. dem glasierten Porzellanrohr zugeführt. Die Ausbeuten an abgeschiedenem Kohlenstoff beliefen sich auf 20–30% vom C-Gehalt der betreffenden Flüssigkeit. Als Kontaktemperatur eignet sich das Gebiet von 1100–1300° am besten.

Die Glanzkohle entsteht demnach aus dem Methan-Kohlenstoff an glatten, chemisch sich nicht betätigenden Flächen oberhalb 650°, wenn die Abscheidungsgeschwindigkeit nicht größer ist als die von der Oberfläche bestimmte Ordnungsgeschwindigkeit.

## II. Eigenschaften und Struktur der Glanzkohle.

Hier ist neben dem metallischen Hochglanz bei völliger Undurchsichtigkeit und der glasartig spröden Elastizität besonders auffallend die selbst den Graphit noch übertreffende Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien. Kocht man die Glanzkohle 10 Stdn. lang mit der 100-fachen Menge konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Quecksilbersulfat, so erleidet sie keine Gewichtsänderung. Man kann so zur Reinigung alle Beimengungen an Ruß und dergl. fortoxydieren. Retortengraphit erfährt bei dieser Behandlung je nach seiner Herkunft Gewichtsabnahmen bis zu 14%, natürliche Graphite werden hierbei zunächst unter Gewichtszunahme oxydiert und bei längerer Behandlung teilweise abgebaut.

Auch das von W. Luzi<sup>4)</sup> empfohlene Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure greift wohl die natürlichen Graphite und teilweise auch den Retortengraphit an, nicht aber die Glanzkohle. Selbst  $\frac{1}{4}$ -stdg. Schmelzen

<sup>4)</sup> Aus einem Gemisch von Chloroform und Leuchtgas hat kürzlich auch Brandstätter, C. 1922, II, 410, beim Durchleiten durch glühende Röhren aus schwer schmelzbarem Glas glänzenden Kohlenstoff erhalten.

<sup>5)</sup> B. 24, 4085 [1892].

mit Natriumsulfat<sup>6)</sup> läßt diese unverändert, desgleichen Abrauchen mit Fluorammonium, Behandlung mit Brom usw.

Die chemische Analyse ergab für beste Glanzkohle bei der Verbrennung 99.06% C und 0.48% H, demnach praktisch reinen Kohlenstoff, wenn man die infolge der Schwerverbrennbarkeit unvermeidlichen Analysenfehler berücksichtigt.

Da keine Spur von Asche nachgewiesen werden konnte, ist jede chemische Beteiligung der Oberfläche bei der Glanzkohlebildung ausgeschlossen.

Das spez Gew. der Glanzkohle wurde zu  $d_4 = 2.07$  bestimmt, demnach höher als für besten Ceylongraphit = 1.92 und etwas niedriger als für den von M. Pirani<sup>7)</sup> und W. Fehse am Kohleglühfaden bei 3000° aus Dämpfen abgeschiedenen Graphit = 2.12.

Das elektrische Leitvermögen wurde gemeinsam mit Hrn. Kurt Arndt nach dessen Methode<sup>8)</sup> ermittelt und etwa gleich  $\frac{1}{8} - \frac{1}{15}$  von der des bestleitenden Ceylongraphites oder gleich  $\frac{1}{3} - \frac{1}{8}$  von der des Achesongraphites gefunden.

Besonders auffällig ist die glasartig spröde, federnde Elastizität und die Härte der Glanzkohle. Bei 900° dargestellt, zeigt sie etwa Quarzhärte, bei 1100° ungefähr die des Topas, und bei 1300° bereitet, wird sie auch von einem scharfen Korundsplitter nicht mehr geritzt. Zwar sind diese Härtebestimmungen infolge der absolut glatten Oberfläche der Glanzkohle und ihrer federnden Elastizität unsicher, doch geht aus ihnen bestimmt hervor, daß die Glanzkohle hiernach weit abrückt vom Graphit und sich dem Diamanten nähert.

Freilich kommt die auffallend geringe Härte des natürlichen Graphites = 0.5 bis 1 nur dadurch zustande, daß unter dem ritzenden Druck sich die Graphitteilchen stets in die Richtung der Spaltfläche dieser Krystalle legen, wo nur die vierte schwache Valenz des Graphit-Kohlenstoffs wirksam ist. Wenn es gelänge, die Graphitkrystalle nicht parallel, sondern senkrecht zu ihrer Spaltfläche zu untersuchen, so würde man eine dem Diamanten näherkommende Härte finden müssen.

Aus der Härte der Glanzkohle folgt demnach, daß bei dieser die vierte Kohlenstoffvalenz erheblich stärker sich betätigt als beim typischen Graphit, und diese Folgerung wird bestätigt durch die Röntgen-optische Untersuchung, über die Hr. E. Schiebold später an anderem Orte ausführlich berichten wird.

Hier seien in aller Kürze nur die Hauptergebnisse hervorgehoben: Die Glanzkohlen besitzen keine rein diamantartige Struktur, sie nähern sich vielmehr dem Graphitaufbau. Dies geht entschieden daraus hervor, daß die dem Graphit eigentümliche, starke Reflexion an der Spaltebene {0001} in allen Glanzkohlen-Diagrammen auftritt, während sie beim Diamant vollständig fehlt. Andererseits treten doch gewisse Abweichungen in der Lage und Intensität der Spektren in den Glanzkohlen-Diagrammen gegenüber den Graphitspektren auf, die außerhalb der Versuchsfehler liegen. Auch zeigen sich typische Diamantlinien bei den besten Glanzkohlen

Hierdurch, sowie durch die abnorme Härte, Elastizität, den Hochglanz und die außerordentliche chemische Beständigkeit wird die Annahme berechtigt, daß die Glanzkohlen in ihrem Aufbau einen Übergang vom Graphit

<sup>6)</sup> siehe die Methode von E. Donath zur Unterscheidung von Graphit und amorpher Kohle.

<sup>7)</sup> Z. El. Ch. 1923, 168.

<sup>8)</sup> Z. El. Ch. 1907, 165.

zum Diamant vorstellen, allerdings mit erheblicher Annäherung an den Graphit. Dieser Übergang ist in folgendem Sinne zu verstehen:

In den Glanzkohlen sind die vier C-Valenzen nicht gleichwertig wie im Diamant, sondern es ist eine Valenz schwächer als die drei anderen, aber sie ist erheblich stärker als beim Graphit. Rein geometrisch würde sich diese Valenzänderung in einer Deformation des Graphit-Rhomboeders ausdrücken mit der Tendenz der Annäherung an die für Diamant typische Würfelform. Hiermit ist gleichzeitig eine Verkürzung der Raumdiagonalen, d. i. die Richtung der schwächeren Valenz, verbunden.

Im einzelnen lehrte die Röntgen-optische Untersuchung, daß nach unserem ursprünglichen Verfahren (Heizung und Kohlhung der Tiegel mit derselben Flamme bei ca. 900°) sich der Glanzkohle meist Graphit beimengt, wahrscheinlich deshalb, weil sich außer dem Methan auch das Benzol und Acetylen des Leuchtgases an der Kohlenstoffabscheidung mitbeteiligen.

Nach dem zweiten Verfahren (beim Einleiten des kohlenstoff-abscheidenden Gases in die besonders geheizten Tiegel) lassen sich naturgemäß Benzol usw. ausschließen, und man erhält aus den Gemischen von Chloroform oder Petroläther mit Wasserstoff schon bei 1000—1100° reine Glanzkohle ohne Graphit.

Von 1300° an genügt hierfür auch Leuchtgas, vermutlich aus dem Grunde, weil von da ab das Acetylen als endotherme Verbindung beständiger wird und damit wohl auch das Benzol sich nicht mehr an der Kohlenstoffabscheidung beteiligt.

Charakterisiert ist das Spektrum der reinen Glanzkohle durch starke Verschiebung nach kleineren  $\vartheta = 2\alpha$ -Werten bzw. Ausbleiben mehrerer typischer Graphitlinien und das Auftreten gewisser Diamantlinien.

### III. Beziehungen der Glanzkohle zum Retortengraphit.

Wenn somit die Glanzkohle wegen ihrer Annäherung an den Diamanten besonderes wissenschaftliches Interesse verdient, so kommt ihr auch praktisch<sup>9)</sup> eine große Bedeutung zu, denn sie bildet einen wesentlichen Bestandteil des Retortengraphites. Dieser enthält in seinen technischen Sorten als Beimengung wechselnde Mengen von unreiner amorpher Kohle neben typischem Graphit, der ihm die beträchtliche elektrische Leitfähigkeit erteilt. Als Bindemittel und die Härte verursachend wirkt die Glanzkohle. Ihr Nachweis im Retortengraphit gelingt mittels der Röntgen-optischen Methode, sowie durch chemischen Abbau mittels quecksilberhaltiger Schwefelsäure, wobei die Glanzkohle am beständigsten ist.

Die Darstellungsweise von Retortengraphit ist insofern ähnlich mit der von Glanzkohle, als in beiden Fällen sich der Kohlenstoff aus Gasen an heißen Oberflächen abscheidet. Aber beim Retortengraphit stammt dieser Kohlenstoff wenigstens teilweise nicht aus Methan, und er kommt an rauen, chemisch nicht unveränderlichen, zumeist eisenhaltigen Flächen zustande, wodurch typische Graphitbildung neben unreiner amorpher Kohle begünstigt wird.

Läßt man aber Methan-Kohlenstoff aus den für Glanzkohlebildung geeigneten Gasen an dieser selbst oder an rauen, unangreifbaren Flächen von unglasierten Porzellan sich abscheiden, dann nimmt er zwar außer-

<sup>9)</sup> Die betreffenden Verfahren sind zum D. R. P. angemeldet.

lich die schuppig rauhe, metallisch platin-glänzende Form des Retortengraphites an, er kann aber so frei von Graphit erhalten werden und bildet dann eine von der typischen Glanzkohle insofern verschiedene Form, als die glänzend glatte Oberflächenentwicklung fehlt. Für diese ist eben die Grundbedingung maßgebend, daß die Abscheidung des Methan-Kohlenstoffs an glatter, unveränderlicher Oberfläche bei (wenigstens bis zu 1400°) möglichst hoher Temperatur, gleichmäßig und mit einer der Ordnungsgeschwindigkeit angepaßten Häufungsgeschwindigkeit erfolgt.

Steigt die Temperatur im glatten Porzellantiegel über 1300°, so kann das zutretende Leuchtgas auf der mit Glanzkohle bedeckten inneren Tiegelfläche Kohlenstoff in so schnellem Tempo abscheiden, daß glänzende, perl-schnur-artige Fäden oder platinartig-metallische Dendriten aus der Fläche im Tiegelinnern emporwachsen, die chemisch und Röntgen-optisch der reinen graphitfreien Glanzkohle entsprechen.

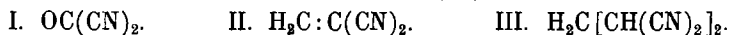
Diese ist demnach eine besondere Form des kristallisierten Kohlenstoffs, die je nach den örtlichen Bedingungen ihrer Abscheidung verschiedene Ausbildung ihrer Oberfläche erfahren kann, sich aber mit größter Sicherheit an glatten, unveränderlichen Flächen abscheidet.

### 347. Otto Diels und Bruno Conn: Über Methylen-bis-malonitril und Pentan-hexanitril und ihr Verhalten gegen Wasser in der Hitze.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 8. August 1923.)

Bei Versuchen zur Gewinnung des Carbonylcyanids (I) haben sich O. Diels, H. Gärtner und R. Kaack<sup>1)</sup> auch mit der Darstellung des Methylen-malonitrils (II) beschäftigt. Statt dieser Verbindung erhielten sie indessen Methylen-bis-malonitril (III), dessen eigentümliches Ver-



halten gegen heißes Wasser<sup>2)</sup> ein genaueres Studium der bei der Reaktion zwischen Formaldehyd und Malonitril entstehenden Produkte wünschenswert erscheinen ließ.

Hierbei haben sich die Beobachtungen, die Knoevenagel<sup>3)</sup> und andere Forscher<sup>4)</sup> bei der Kondensation von Aldehyden mit Acetessigester und ähnlichen Verbindungen gemacht haben, insbesondere der überragende Einfluß der Temperatur während des Kondensationsvorganges und der Menge des Kondensationsmittels im großen und ganzen bestätigt. Nur bewirkt die durch die Anwesenheit der CN-Gruppen bedingte große Beweglichkeit der H-Atome gewisse graduelle, wenn auch nicht prinzipielle Unterschiede.

Es ist z. B. trotz mehrfacher Bemühungen nicht gelungen, unter den Produkten der Kondensation von Formaldehyd mit Malonitril das einfache oder polymere Methylen-malonitril (II) zu fassen, obwohl das intermediäre Auftreten dieser Verbindung als höchst wahrscheinlich gefolgert werden muß. So wird zweifellos, wie dies für die Bildung von Benzyliden-bis-acetessigester schon früher angenommen worden ist, die Entstehung des

<sup>1)</sup> B. 55, 3439 [1922].      <sup>2)</sup> l. c., S. 3446.

<sup>3)</sup> B. 29, 172 [1896], 31, 730, 740, 2588 [1898].

<sup>4)</sup> vergl. z. B. Meerwein und Schürmann, A. 398, 215 [1913].