

362. Ulrich Hofmann: Krystallchemische Vorgänge an Kohlenstoff.

(Vortrag, gehalten am 29. September 1932 auf der auswärtigen Tagung der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Mainz; eingegangen am 31. Oktober 1932.)

Die beiden charakteristischen Modifikationen des Kohlenstoffs, der Graphit und der Diamant, gehören in ihrem Entstehen und in ihren meisten Reaktionen in das Gebiet der hohen Temperaturen. Während unsere Kenntnisse über die Bildungs-Bedingungen und das chemische Verhalten des Diamanten noch sehr gering sind, sind wir über die Chemie des Graphits u. a. auch durch einige eigenartige Reaktionen bei tiefen Temperaturen doch so gut unterrichtet, daß man in bezug auf die „schwarze Modifikation“ wohl von einer Krystall-Chemie des Kohlenstoffs sprechen darf.

Die Grundlage hierzu bilden aus neuerer Zeit eine Reihe bedeutender Arbeiten, von denen ich nur nennen möchte die Untersuchungen über die Krystall-Struktur von Debye und Scherrer¹⁾, die von Hassel und Mark, sowie von H. Ott²⁾ wesentlich ergänzt wurden; die Untersuchungen über die Eigenschaften der verschiedenen Erscheinungs-Formen des schwarzen Kohlenstoffs von V. Kohlschütter³⁾, von O. Ruff⁴⁾ und von E. Berl⁵⁾, und die Bestimmung der Verbrennungswärmen von W. A. Roth⁶⁾.

Hier möchte ich über einige auf dieser Grundlage aufbauende Beiträge zur Krystall-Chemie des Kohlenstoffs berichten, die ich mit einer Reihe von Mitarbeitern — A. Frenzel, E. Groll, W. Lemcke, P. Nobbe, D. Wilm, E. Csálán — gewinnen konnte.

Wir dürfen wohl heute mit Grund annehmen, daß schwarzer Kohlenstoff in reinem Zustande trotz der großen äußeren Unterschiede nur als Graphit existiert. Denn einerseits gelang es, die Interferenzen des Graphit-Gitters bei allen Kohlenstoff-Arten nachzuweisen, und andererseits finden sich die auffallenden aktiven Eigenschaften, das Adsorptionsvermögen und die katalytische Aktivität, in qualitativ gleicher Art sowohl bei den äußerlich strukturlos erscheinenden Rußarten und Aktivkohlen, als auch bei den schon im Aussehen den krystallinen Aufbau zeigenden Graphiten. Es bestehen nur quantitative Unterschiede, die durch die Größe der erreichbaren Oberfläche gegeben sind⁷⁾.

Diese Annahme ist bestätigt worden durch die Untersuchungen von Arndt und Pollack⁸⁾ über den Vorgang der Graphitierung und besonders durch Berl⁵⁾ und Mitarbeiter durch Aufnahme der Röntgen-Interferenzen und Bestimmung der metallischen Leitfähigkeit bei höchstaktiven Kohlen.

¹⁾ P. Debye u. P. Scherrer, *Physikal. Ztschr.* 18, 291 [1917].

²⁾ O. Hassel u. H. Mark, *Ztschr. Physik* 25, 317 [1924]; H. Ott, *Ann. Physik* [4] 85, 81 [1928].

³⁾ V. Kohlschütter, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* 105, 35 [1918].

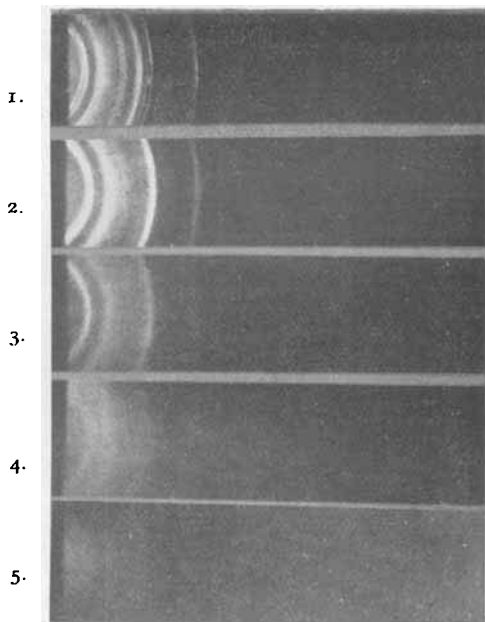
⁴⁾ O. Ruff, G. Schmidt u. W. Olbrich, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* 148, 313 [1925]; O. Ruff u. P. Mautner, *Kolloidchem. Beih.* 26, 312 [1928], u. a. O.

⁵⁾ E. Berl, K. Andress, L. Reinhardt u. W. Herbert, *Ztschr. physikal. Chem.* (A) 158, 273 [1932], u. a. O.

⁶⁾ W. A. Roth, *Ztschr. angew. Chem.* 41, 273 [1928], u. a. O.

⁷⁾ vergl. U. Hofmann, *Ztschr. angew. Chem.* 44, 841 [1931].

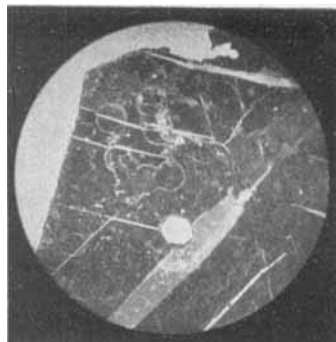
⁸⁾ K. Arndt u. A. Pollack, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* 201, 81 [1931].



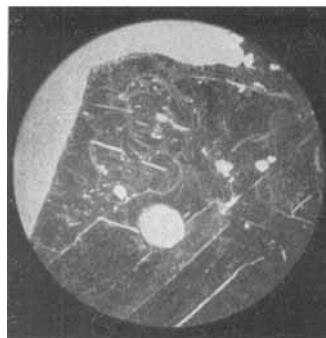
1. Ceylon-Graphit. — 2. CO-Kohlenstoff 700°. —
3. CO-Kohlenstoff 420°. — 4. Acetylen-Ruß. —
5. Carboraffin

Abbild. 1.
Röntgen-Bilder der Graphit-Alkali-
Verbindungen C_8K
von verschiedenen Kohlenstoffen.

a)

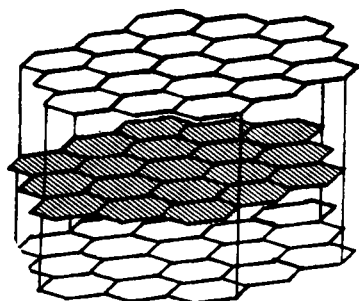


b)



Zwischen a) und b) wurde der Kry-
stall auf die Hälfte seines Gewichtes
abgebrannt.

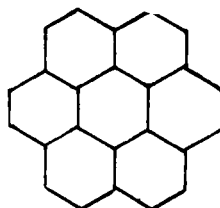
Abbild. 2.
Graphit-Einkristall bei der
Verbrennung in Luft bei 800°.



|—7.4 Å—|

Abbild. 3. Vergleich der Größe von Kohlenstoff-Krystallen und
organischen Molekülen.

Krystall des „flg. Benzin-
Ruß“ niederster Darstellungs-Temperatur



|—7.4 Å—|

Molekül des Hexabenz-
benzols

Die Leitfähigkeit des Graphits ist dadurch bedingt, daß die Schicht-Ebenen des Krystall-Gitters durch metallische Bindung miteinander verbunden sind. Der auffallende negative Temperatur-Koeffizient des elektrischen Widerstandes ist nach Nishijama⁹⁾ durch Verunreinigungen und Korngrenzen-Effekte verursacht; reiner, großkrystalliner Graphit besitzt wie ein echtes Metall einen positiven Temperatur-Koeffizienten.

Der Nachweis des sogar in der Größen-Ordnung mit grobkrystallinem Graphit übereinstimmenden metallischen Leitvermögens von Aktivkohlen durch Berl ist somit ein Beweis für das Vorliegen der Graphit-Struktur.

Einen letzten Beweis geben schließlich die von Fredenhagen¹⁰⁾ entdeckten Graphit-Alkalimetall-Verbindungen.

Die Bestimmung der Krystall-Struktur durch Schleede und Wellmann¹¹⁾ zeigt, daß die Schicht-Ebenen des Graphits erhalten geblieben sind, daß aber zwischen sie sich Schichten von Kaliumatomen eingeschoben haben, so daß der Abstand zweier Kohlenstoff-Schichtebenen von 3,38 auf 5,34 Å vergrößert worden ist. Die Kaliumatome sitzen dabei jeweils zwischen einem C-Atom und einer Sechseck-Lücke der beiden benachbarten Kohlenstoff-Schichtebenen.

Wir möchten diese Verbindungen als Legierungen des Kaliums mit den metallischen Schicht-Ebenen des Graphits deuten in Anlehnung an eine von Tammann und Sworykin¹²⁾ gegebene Deutung ähnlicher Verbindungen, u. a. weil der Platzbedarf der Kaliumatome gleich dem im Kaliummetall ist und das Kalium durch Quecksilber ausgewaschen werden kann. Die stöchiometrische Zusammensetzung C_6K ist gegeben durch vollständige Ausfüllung aller in jeder Zwischenschicht für die Kaliumatome erreichbaren Sechseck-Lücken.

Schon Fredenhagen hat beobachtet, daß mit Ruß die gleichen Verbindungen wie mit Graphit entstehen. Wir haben die Kaliumverbindungen bei einer Reihe von Kohlenstoffen bis herunter zu den Aktivkohlen dargestellt¹³⁾ und durch Aufnahme des Röntgen-Bildes und Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung C_6K eindeutig charakterisiert.

Die Röntgen-Interferenzen der C_6K -Verbindung (vergl. Abbild. 1) werden zwar mit zunehmender Kleinheit der Krystalle des Kohlenstoffs von Ceylon-Graphit über die Kohlenoxyd-Kohlenstoffe und den Acetylen-Ruß bis zu Carboraffin in bekannter Weise zunehmend verwaschener, die wichtigsten Interferenzen sind aber auch bei diesem Kohlenstoff, einer ausgesprochenen Aktivkohle, sicher erkennbar (in der Reproduktion nicht so deutlich wie im Original).

Die Röntgen-Bilder bestätigen die Existenz des Graphit-Gitters bei allen diesen Kohlenstoffen, denn die Krystall-Struktur der Kalium-Kohlenstoff-Verbindung ist durch die Krystall-Struktur des Graphits bedingt; die Analyse beweist, daß kein amorpher Kohlenstoff beigemischt ist, denn dieser könnte wohl nicht eine solche metallische Verbindung bilden, bestimmt aber nicht die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung ergeben.

Die Krystall-Chemie des Graphits bildet somit die Grundlage für die Chemie aller Erscheinungs-Formen des schwarzen Kohlenstoffs. Die großen Unterschiede zwischen den verschiedenen

⁹⁾ Z. Nishijama, Ztschr. Physik **71**, 600 [1931]; Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. (1) **21**, 171 [1932].

¹⁰⁾ K. Fredenhagen u. G. Cadenbach, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **158**, 249 [1926]; K. Fredenhagen u. H. Suck, ebenda **178**, 353 [1929].

¹¹⁾ A. Schleede u. Marianne Wellmann, Ztschr. physikal. Chem. (B) **18**, 1 [1932].

¹²⁾ G. Tammann u. A. Sworykin, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **168**, 218 [1928].

¹³⁾ in noch nicht veröffentlichten Untersuchungen mit P. Nöbbe.

Erscheinungs-Formen sind, wie schon O. Ruff entschieden ausgesprochen hat, durch den Ordnungsgrad des Kohlenstoffs bedingt, und diesen Ordnungsgrad halten wir in erster Linie für gegeben durch die Größe der Krystalle und durch die Struktur der aus diesen aufgebauten krystallinen Aggregate — in einem Wort durch die hierdurch bedingte Größe und Art der für jede Reaktion jeweils erreichbaren Oberfläche.

Auf dieser Grundlage gelang es uns, zur Chemie des Kohlenstoffs einige neue Beiträge zu liefern:

Die Reaktionen fester Körper sind durch ihre Krystall-Struktur bedingt und lassen sich nur durch Bestimmung der Veränderung der Krystall-Struktur bei der Reaktion verstehen.

Graphit krystallisiert in einem Schichten-Gitter. Der Abstand der Kohlenstoffatome voneinander ist in jeder Schicht viel kleiner (1.44 Å) als der Abstand von Schicht zu Schicht (3.38 Å). Dementsprechend werden die Atome in den Schichten durch sehr starke, wahrscheinlich homöopolare, Bindungen zusammengehalten, während Schicht mit Schicht nur durch eine wesentlich schwächere metallische Bindung verbunden wird. Dies zeigt sich, wie bekannt, in der Spaltbarkeit, bei Gleitung und Biegung, in der diamagnetischen Anisotropie; es gibt aber auch Reaktionen des Graphits, bei denen nur diese schwächste Bindung gelöst wird.

Eine solche Reaktion ist die Bildung der Graphitsäure¹⁴⁾. Durch die Oxydation wird die metallische Bindung gelöst — wie sich schon darin zeigt, daß Graphitsäure ein Nicht-leiter ist — und das Bindungsvermögen der Schicht-Ebenen durch Sauerstoff abgesättigt. Da diese Schicht-Ebenen jetzt nur noch durch zwischenmolekulare Kräfte untereinander zusammenhalten, vergrößert sich ihr Abstand auf über 6 Å.

Der Graphitsäure-Krystall ist also aus zweidimensionalen Makromolekülen¹⁵⁾ aus Hauptvalenz-Netzen¹⁶⁾ aufgebaut, analog wie die Cellulose aus Hauptvalenz-Ketten.

Ähnlich verläuft auch die Quellung von Graphit zu „blauem Graphit“ in Schwefelsäure, die starke Oxydationsmittel enthält. Wenn diese eigenartige Umwandlung auch noch lange nicht vollständig aufgeklärt ist, zeigt die Röntgen-Untersuchung doch deutlich, daß auch hier im Krystall nur der Abstand der Schicht-Ebenen geändert wird, und zwar, wie wir bereits feststellen konnten, durch Schwefelsäure, die zwischen die Schicht-Ebenen eindringt¹⁴⁾.

Beide Reaktionen verlaufen, weil die Schicht-Ebenen erhalten bleiben, wenn Weiterreaktionen vermieden werden, ohne Kohlenstoff-Verlust. Solche im Sinne Kohlschütters topochemische Reaktionen, bei denen die Krystall-Struktur weitgehend erhalten bleibt, hat man nach Freundlich als permutoid bezeichnet; man kann hier im Falle des Graphits auch in Anlehnung an Wo. Ostwald¹⁷⁾ von einer laminaren Reaktionsweise sprechen.

Diese Reaktionsweise ist aber nicht nur auf diese beiden ausgefallenen Sonderfälle beschränkt — nein, auch die wichtigste Reaktion — die Ver-

¹⁴⁾ vergl. U. Hofmann u. A. Frenzel, Kolloid-Ztschr. 58, 8 [1932], u. a. O.

¹⁵⁾ vergl. H. Staudinger, Helv. chim. Acta 5, 785 [1922], u. a. O.

¹⁶⁾ vergl. K. H. Meyer u. H. Mark, Ztschr. angew. Chem. 41, 943 [1928].

¹⁷⁾ Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. 55, 257 [1931].

brennung des Kohlenstoffs — dürfte im Anfangs-Stadium ähnlich verlaufen. Nach den Untersuchungen von Lothar Meyer¹⁸⁾ — in Fortsetzung der Arbeiten von Eucken und Shivonen¹⁹⁾ — erfolgt die Reaktion von Graphit mit Sauerstoff unter 1300° so, daß der Sauerstoff sich zunächst molekular zwischen den Schicht-Ebenen löst — äußerlich ähnlich, aber nicht zu verwechseln mit der chemischen Bindung von Sauerstoff bei der Graphitsäure-Bildung —, und daß dann durch das Auftreffen von weiteren Sauerstoff-Molekülen auf die Basis-Endflächen der Krystalle Kohlenstoff-Atome unter Kohlenoxyd- und Kohlendioxyd-Bildung herausgelöst werden, so daß vom Krystall nach und nach Schicht-Ebene für Schicht-Ebene abgehoben wird.

Daß dieser Reaktionsweise zumindest eine große Bedeutung für den Krystall-Abbau bei der Kohlenstoff-Verbrennung zukommt, können wir einmal durch Messungen an Einkrystallen²⁰⁾ während der Verbrennung in Luft bei 800° zeigen. Der Abbrand von den Endflächen her beträgt dabei gewichtsmäßig etwa 3-mal soviel wie der Abbrand vom Rande her. Das Einkrystall-Blättchen wird zunehmend dünner. Abbild. 2a zeigt, wie im Verlauf der Verbrennung infolgedessen ein sechseckiges Loch in den Krystall gebrannt wurde. Die Abbild. 2b zeigt den Krystall, nachdem er weiter auf die Hälfte verbrannt worden war. Es ist deutlich zu sehen, wie sich die sechseckigen „Ätzgruben“²¹⁾ des vorigen Stadiums jetzt zu Löchern vertieft haben, während die Begrenzung des Krystalls fast unverändert geblieben ist. Ein Angriff vom Rand her ist also fast nicht zu beobachten, während der Abbrand von den Endflächen her deutlich sichtbar wird.

Dieselbe Veränderung der Krystallform erfolgt auch bei der Oxydation mit Kohlendioxyd. Diesmal haben wir die Untersuchung an den kleinsten Graphit-Krystallen durchgeführt, an Aktivkohlen. Die Messung war möglich durch röntgenographische Bestimmung der Krystallform aus der Breite der Röntgen-Interferenzen nach dem von von Laue²²⁾ und R. Brill²³⁾ ausgearbeiteten, sehr exakten Verfahren^{23a)}. Wir suchten dabei zugleich Aufklärung zu erhalten über den Vorgang der Aktivierung, die bekannte auffällige Steigerung der aktiven Eigenschaften des Kohlenstoffs bei langsamer Oxydation, wie eben z. B. bei der Oxydation mit Kohlendioxyd. Es zeigte sich, daß die Aktivierung in erster Linie auf einer Vergrößerung der erreichbaren Oberfläche durch Auflockerung der krystallinen Aggregate — der allein mikroskopisch sichtbaren Körner — durch Zerstörung von Einzelkrystallen beruht. Doch ließ sich auch erkennen, wie die Zerstörung dieser Einzelkrystalle vor sich geht, und zwar bei Kohlenstoffen, die schon von vornherein eine sehr lockere Struktur besitzen, so daß die Möglichkeit bestand, daß die Einzelkrystalle gleichmäßig angegriffen wurden.

¹⁸⁾ L. Meyer, Ztschr. physikal. Chem. (B) 17, 385 [1932].

¹⁹⁾ A. Eucken, Ztschr. angew. Chem. 43, 986 [1930].

²⁰⁾ Für die freundliche Überlassung von Graphit-Einkrystallen möchte ich auch an dieser Stelle Hrn. Prof. A. Schleede in Leipzig meinen herzlichen Dank sagen.

²¹⁾ Ähnliche Ätzfiguren auf Graphit haben schon früher J. Brunner u. H. Hammer-schmidt, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 155, 255 [1926], beschrieben. In letzter Zeit ist auch von E. N. Grew u. B. Topley, Nature 129, 904 [1932], über eine solche Beobachtung berichtet worden. ²²⁾ M. v. Laue, Ztschr. Krystallogr. 64, 115 [1926].

²³⁾ vergl. R. Brill, Kolloid-Ztschr. 55, 164 [1931].

^{23a)} U. Hofmann u. D. Wilm, Ztschr. physikal. Chem. (B) 18, 401 [1932].

Den in Tabelle 1 aufgeführten Zahlen ist zugrunde gelegt, daß die Einzelkrystalle die Gestalt hexagonaler Prismen mit abgerundeten Prismen-Kanten²⁴⁾ haben, so daß die Krystallform dieser zylinder-ähnlichen Körper durch die Höhe und den Durchmesser eindeutig gegeben ist.

Tabelle 1: Krystallgröße und Aktivierung (aktiviert mit ca. 60% Abbrand).

Kohlenstoff	Krystallgröße in Å		Oberfläche in m ² /g			
	Durchmesser in Richtung der a-Achse	Höhe in Richtung der c-Achse	berechnet für die		geschätzt aus d. Adsorpt. von	
			Gesamt-Fläche	Prismen-Flächen	Methylenblau	Phenol
Acetylen-Ruß	19.5	15.0				
„ aktiviert	18.5	13.5	1750	1030	180	185
Carboraffin	20.5	10.0				
„ aktiviert	19.0	7.0	2400	1030	850	905
Degea-Gasmaskenkohle	19.5	10.0				
„ aktiviert	19.0	8.0	2200	1000	670	765
Aktivkohle	18.0	10.5				
„ aktiviert	18.0	8.0	2300	1090	580	750
Supranorit	23.0	7.5				
„ aktiviert	22.0	6.5	2300	890	750	935

Wir sehen, daß die Aktivierung — weniger deutlich bei Acetylen-Ruß, der eine ziemlich dichte Struktur besitzt, leicht erkennbar aber bei den Aktivkohlen von Carboraffin bis Supranorit — eine bedeutende Verkleinerung der Höhe und nur eine unbedeutende Verkleinerung des Durchmessers der Krystalle bewirkt. Dabei kann die Krystall-Ausdehnung in Richtung der Höhe wesentlich genauer gemessen werden als in Richtung des Durchmessers.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Oxydation mit Sauerstoff wie mit Kohlendioxyd gleichermaßen den Graphit-Krystall an seiner schwächsten Stelle angreift, in dem sie Schicht für Schicht vom Gitter abhebt und zerstört.

Ein interessantes Ergebnis dieser Messungen der Krystallform aktiver Kohlen ist auch die auffallende Kleinheit der Krystalle. Die Krystalle von Supranorit bestehen z. B. nur aus zwei bis drei Schicht-Ebenen!

Dabei werden die Absolutwerte der Krystallgröße bestätigt durch den Vergleich der aus der Krystallgröße berechneten Oberfläche mit der empirisch aus der Adsorption von Methylenblau und Phenol geschätzten Oberfläche. Die Werte in Tabelle 1 gelten für jeweils genau gleich aktivierte Kohlenstoffe. Die Aktivierung erfolgte, um zu erreichen, daß sich möglichst die Oberfläche aller Krystalle an der Adsorption beteiligte. Die Werte stimmen bei den Kohlenstoffen, bei denen dies ihrer lockeren Struktur nach möglich ist, sehr gut überein (also bei den Aktivkohlen, aber nicht bei Acetylen-Ruß), besonders wenn man annimmt, daß die Adsorption nur an den Prismen-Flächen erfolgt, weil in diesen Flächen an den Stellen, wo die Kohlenstoff-

²⁴⁾ Die Abrundung ist anzunehmen, weil bei wenigen Sechsecken in der Schicht-Ebene eine scharfeckige Ausbildung einer Sechseck-Fläche, wie sie bei Einkrystallen zu sehen ist, nicht mehr möglich ist.

sechseck-Netze enden, homöopolare Valenzen der Kohlenstoffatome freiliegen, die Krystall-Oberfläche also besonders ungesättigt sein muß²⁵⁾.

Die Krystallgröße der Aktivkohlen (ca. $10 \times 20 \text{ \AA}$) liegt also nicht mehr viel über der Ausdehnung großer organischer Moleküle. Dabei haben wir wahrscheinlich noch nicht einmal die kleinstmöglichen Kohlenstoff-Krystalle untersucht, denn E. Berl maß für von ihm dargestellte A-Kohlen eine Methylenblau-Oberfläche von $1200 \text{ m}^2/\text{g}$, wir für Carboraffin nur $850 \text{ m}^2/\text{g}$.

Diese Kleinheit der Kohlenstoff-Krystalle wird u. a. berücksichtigt werden müssen bei den Theorien über die Adsorption an Kohle. Der Platzbedarf zu adsorbierender Moleküle kann der Oberfläche eines Einzelkrystalls vergleichbar werden. Weiter tritt die Bedeutung der „Ultraporen“²⁶⁾, der Zwischenräume zwischen den Krystallen im krystallinen Korn, für die Vorgänge bei der Aktivierung deutlich hervor. Die adsorbierende Fläche kann keinesfalls mehr als eben angesehen werden u. a. m.

Schließlich möchte ich noch über eine neue Kohlenstoff-Art berichten, die einen Hinweis gibt, auf welche Weise die Bildung von Kohlenstoff erfolgen kann. Wir haben diesen Kohlenstoff dargestellt^{26a)} durch thermische Zersetzung von Benzin bei etwa 900° im Gasraum — aber unter Ausschluß von Luft — in Wasserstoff. Durch Zersetzung an einer Wand entsteht unter gleichen Bedingungen Glanzkohlenstoff, bei höheren Temperaturen Retorten-Graphit. Dieser Kohlenstoff entsteht bei fast gleicher Krystallgröße wie Glanzkohlenstoff ($12 \times 17 \text{ \AA}$) nicht in dichten Platten, sondern als feines Pulver. Wir wollen ihn „flammenlos gebildeten Benzin-Ruß“ benennen. Der Name soll beschreiben, daß der Kohlenstoff wie die Ruße im Gasraum entsteht, aber nicht in einer Flamme — also nicht bei einem Oxydations-Vorgang, sondern durch thermischen Zerfall des Benzins.

Entsprechend der feinen Verteilung durch die Entstehung im Gasraum liegt bei diesem Kohlenstoff die Oberfläche fast aller Krystalle frei; daher zeigt er die seiner Krystallgröße entsprechenden bedeutenden aktiven Eigenschaften. Adsorptionsvermögen und katalytische Aktivität erreichen fast die der Aktivkohlen.

Bei Glanzkohlenstoff sind diese Eigenschaften fast unmeßbar klein, weil nur die Oberfläche der wenigen, in der Oberfläche des dichten, krystallinen Aggregates liegenden Krystalle zugänglich ist. Die feine Verteilung bleibt übrigens auch bei unserem Kohlenstoff nur dann erhalten, wenn er sofort nach dem Entstehen aus dem heißen Reaktionsraum entfernt wird.

Auffallend ist nun, daß das Adsorptionsvermögen dieses „flg. Benzin-Russes“ erst nach dem Aktivieren beobachtet wird. Zugleich hat der Kohlenstoff vor dem Aktivieren eine sehr hohen Wasserstoff-Gehalt, der nicht adsorbierten Verunreinigungen (Zersetzungsprodukten) entstammen kann, sondern chemisch gebunden sein muß, da er sich nicht durch wochenlanges Extrahieren mit organischen Lösungsmitteln, ja nicht einmal durch Erhitzen auf 500° im Hochvakuum entfernen läßt. Der Wasserstoff-Gehalt verschwindet erst beim Erhitzen auf ca. 900° sowohl in einem oxydierenden Gas (Aktivieren), als auch in einer Wasserstoff-Atmosphäre (Verkoken). Bei diesem

²⁵⁾ Eine experimentelle Bestätigung hierfür haben vielleicht P. M. Wolf u. N. Riehl, Ztschr. angew. Chem. 45, 400 [1932], durch Untersuchung der Adsorption von Emanation an Graphit-Einkrystallen erbracht.

²⁶⁾ vergl. die Arbeiten von Bruns, Dubinin, E. Landt u. a. über die Umkehrung der Traubeschen Regel bei der Adsorption von Fettsäuren an Kohle.

^{26a)} U. Hofmann u. Edeltraut Groll, B. 65, 1257 [1932].

Verkoken wächst der Krystall in Richtung der Schicht-Ebenen von 17 auf 23 Å! Dieses Wachstum ist nicht durch Rekristallisation zu erklären, denn diese wurde bei reinem Kohlenstoff nie unter 1100° beobachtet.

Wir möchten vielmehr dieses auffallende Verhalten des Kohlenstoffs damit erklären, daß der Kohlenstoff nach der Darstellung in „unfertigem Zustand“ erhalten wird, weil er entsprechend dem Darstellungsverfahren zu kurze Zeit bei der Bildungs-Temperatur belassen wurde. Den „unfertigen Zustand“ stellen wir uns so vor, daß die Schicht-Ebenen der Krystalle sich an den Rändern noch über ununterbrochene C—C-Bindungen in ungeordnete Kohlenstoff-Ketten und -Ringe fortsetzen, die als unvollständige Zersetzungsprodukte noch Wasserstoff gebunden enthalten und erst durch die Oxydation beim Aktivieren zerstört werden müssen, damit die allein adsorbierend wirkende Oberfläche des Graphitkerns freigelegt wird, oder durch das Verkoken zersetzt werden müssen, wobei der Wasserstoff in Form flüchtiger Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen — Teere — abgespalten wird und der übrige Kohlenstoff sich gittermäßig um den Kern anordnet und so das Auswachsen des Krystalls bewirkt.

Wir glauben, daß solche „unfertigen Kohlenstoff-Krystalle“ viel häufiger sind, daß sie als Zwischenstufen der Kohlenstoff-Bildung immer auftreten, wenn die Kohlenstoff-Teilchen nicht lange genug bei der Bildungs-Temperatur gehalten werden. Dafür sprechen u. a. ähnliche Beobachtungen an Flammen-Rußen, bei denen die Kohlenstoff-Teilchen ja durch Abschrecken erhalten werden, wenn auch hier durch die gleichzeitige Oxydation bei der Entstehung diese Randgebilde zum größten Teil abgebaut werden.

Wir glauben auch, daß die Steinkohlen aus ähnlichen, hier über die ungeordneten Randgebilde dicht zusammengewachsenen Kohlenstoff-Teilchen bestehen, und daß bei dem Backen beim Verkoken ein ähnlicher Vorgang des Auswachsens der Graphitkerne erfolgt. Freilich liegen die Vorgänge hier lange nicht so einfach wie beim „flg. Benzin-Ruß“, bei dem ja auch das Freiliegen der Einzelteilchen die Beobachtung und Untersuchung wesentlich erleichtert.

Der „flg. Benzin-Ruß“ erreicht nach dem Verkoken genau die Krystall-Größe des Glanzkohlenstoffs (12×23 Å), die er ja auch infolge der gleichen Darstellungs-Temperatur besitzen sollte. Es ist schon im „unfertigen Krystall“ die von der Darstellungs-Temperatur bedingte Krystall-Größe vorgegeben. Der Krystall entsteht also mit einem Mal in der richtigen Größe und wächst nachträglich nicht mehr weiter. Das zeigt ja auch Glanzkohlenstoff, bei dem die Krystalle im krystallinen Aggregat nicht mehr weiterwachsen.

Danach müssen wir uns den Bildungs-Vorgang des Kohlenstoff-Krystalls in diesem Falle folgendermaßen vorstellen: Der Kohlenwasserstoff (Benzin) wird durch die Wärme dehydriert. Aus den noch nicht vollständig dehydrierten Kohlenwasserstoff-Ketten bildet sich mit großer Geschwindigkeit ein Klumpen, der, ohne wesentlich weiterzuwachsen, langsam unter der Einwirkung der Wärme, von innen nach außen fortschreitend, unter Wasserstoff-Abgabe in den Graphit-Krystall übergeht. Es entsteht nicht ein Krystall-Keim, an dem sich weitere Benzin-Moleküle unter Weiterwachsen des Krystalles zersetzen, sonst müßte die Krystall-Größe des entstehenden Kohlenstoffs unter anderem vor allem von der Zeit abhängig sein, die der gebildete Kohlenstoff in dem Darstellungsraum verbleibt. Daß der noch

unfertige Klumpen nicht weiter wächst, könnte man sich so erklären, daß bei der Bildung des Klumpens die Doppelbindungen alle abgesättigt werden, so daß keine weitere Anziehung auf neue, durch Dehydrierung gebildete, ungesättigte Kohlenwasserstoff-Ketten mehr stattfindet.

Die ungeordneten Kohlenstoffwasserstoff-Ketten und -Ringe, die der Graphitkern der „unfertigen Krystalle“ trägt, sind Oberflächen-Verbindungen besonderer Art. Die Existenz solcher Oberflächen-Verbindungen ist möglich, weil der Graphit-Krystall in den Prismen-Flächen an den Rändern der Schicht-Ebenen freie homöopolare Valenzen besitzt, deren Reaktionsfähigkeit erhalten bleibt, auch wenn sie aus einem metallischen Krystall herauswachsen, ähnlich wie wenn sie einem organischen Molekül entstammten. Der Graphit-Krystall kann an den Schichtebenen-Rändern ähnlich reagieren wie organische Moleküle.

Solche chemischen Oberflächen-Verbindungen an der Kohle sind schon öfter angenommen worden, Oberflächen-Oxyde z. B. von Rhead und Wheeler²⁷⁾, Naray Szabo²⁸⁾, Eucken¹⁹⁾ u. a. Zur Erklärung der Elektrolyt-Adsorption von Kohlenstoff nehmen Frumkin²⁹⁾ und Kruyt³⁰⁾ sogar zwei verschiedene Oxyde an, von denen das eine — labile — entsteht, wenn im Hochvakuum völlig entgaster Kohlenstoff — mit wahrscheinlich freier Graphit-Oberfläche — mit Sauerstoff in Berührung kommt, das andere — stabile — bei langem Erhitzen von Kohlenstoff in oxydierender Atmosphäre. Das labile Oxyd bildet mit Wasser ein Hydroxyd, der Kohlenstoff lädt sich positiv auf. Das stabile Oxyd bildet eine Säure, der Kohlenstoff lädt sich negativ auf.

Auch die Beobachtung, daß Kohlenstoff bis zu 20 % Schwefel binden kann, der nicht extrahierbar ist, wird von Wibaut³¹⁾ so gedeutet, daß der Schwefel chemisch an die Oberfläche der Kohlenstoff-Krystalle gebunden ist, da die Krystall-Struktur des Kohlenstoffs sich nicht ändert.

Wir glauben diese Annahme stützen zu können durch Darstellung dieser Schwefelverbindungen an Kohlenoxyd-Kohlenstoffen³²⁾, bei denen sich zeigen läßt, daß die gebundene Schwefelmenge mit der aus der Krystall-Größe berechneten Oberfläche regelmäßig ansteigt (vergl. Tab. 2).

Tabelle 2: Kohlenoxydkohlenstoff-Schwefel-Verbindungen.

Darst.-Temperat. d. Kohlenstoffs	gebunden. Schwefel	berechn. Oberfläche des Kohlenstoffs	
		Prismen-Fläche	Gesamt-Fläche
900°	0.0 %	—	—
700°	0.7 %	92	170 m ² /g
550°	2.8 %	155	300 m ² /g
450°	5.6 %	—	—
420°	7.0 %	470	720 m ² /g

²⁷⁾ Rhead u. Wheeler, Journ. chem. Soc. London **101**, 833 [1912], **103**, 461 [1913].

²⁸⁾ St. v. Naray Szabo, Ztschr. Elektrochem. **33**, 15 [1927].

²⁹⁾ A. Frumkin, Kolloid-Ztschr. **51**, 123 [1930], u. a. O.

³⁰⁾ H. Kruyt u. G. de Kadt, Kolloid-Ztschr. **47**, 44 [1929].

³¹⁾ J. P. Wibaut u. E. J. van der Kam, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 121 [1930].

³²⁾ noch nicht veröffentlichte Untersuchungen mit P. Nobbé.

Vielleicht kann Kohlenstoff auch Oberflächen-Halogenide bilden: N. C. Jones³³⁾ wies kürzlich darauf hin, daß der Kohlenstoff zwar die Bildung von Phosgen und die Bildung der Halogenwasserstoffe katalysiert, aber nicht die zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff möglichen Reaktionen. Der Kohlenstoff aktiviert also vielleicht allein das Halogen. Bei der Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen an Kohlenstoff bestimmten wir die Aktivierungswärme an Aktivkohle wie an Ceylon-Graphit zu 21000 cal³⁴⁾. Da die Dissoziationswärme des Brom-Moleküls 45000 cal/mol beträgt, ist es möglich, daß diese Aktivierungswärme von 21000 cal die an Kohlenstoff erniedrigte Dissoziationswärme des Broms ist. Die Erniedrigung wäre dann dadurch zu erklären, daß die Kohlenstoff-Oberfläche die entstehenden Bromatome chemisch bindet.

Auch die Darstellung von kolloidem Graphit (Aquadag usw.), die ja nie durch mechanische Zerkleinerung allein möglich ist, beruht wahrscheinlich darauf, daß durch chemische Einwirkung die Oberfläche der Graphit-Krystalle mit lyophilen Verbindungen bedeckt wird, die den Graphit-Krystall erst benetzbar machen und dann im Schweben halten.

Wir führen die Bildung aller dieser Oberflächen-Verbindungen auf die Reaktionsfähigkeit der ungesättigten chemischen Valenzen der Kohlenstoffatome zurück, die in den Prismen-Flächen des Graphit-Krystalls liegen.

Berücksichtigt man diese Verbindungs-Fähigkeit der Oberfläche der Kohlenstoff-Krystalle und besonders die am „flg. Benzin-Ruß“ gezeigte Existenz von Zwischenstufen zwischen organischen Verbindungen und elementarem Kohlenstoff, sowie die geringen Dimensionen der Kohlenstoff-Krystalle, so drängt sich die Frage auf: was ist dann überhaupt noch der krystalchemische Grund für den Unterschied zwischen dem Krystall einer hochkondensierten aromatischen Verbindung, wie dem Krystall von Hexabenzobenzol (Coronen)³⁵⁾ und einem äußerlich so ähnlichen Graphit-Krystall von z. B. „flg. Benzin-Ruß“ (s. Abbild. 3)? Auch im Krystall von Hexabenzobenzol sind wahrscheinlich die Kohlenstoffsechseck-Netze flach übereinander angeordnet. Die 6 C-Atome in der Mitte sind, wie im Graphit, nur an Kohlenstoffatome gebunden. Die Schicht-Ebenen des Kohlenstoffs sind nicht sehr viel größer als die des Hexabenzobenzols. Beide können an ihren Rändern chemische Verbindungen eingehen, und doch ist — um nur einen wesentlichen Unterschied zu nennen — Hexabenzobenzol als organisches Molekül bei 500° im Vakuum glatt sublimierbar, während der Kohlenstoff-Krystall bei dieser Temperatur noch nicht den geringsten Dampfdruck zeigt. Der Grund für die Verschiedenheit wird in der metallischen Bindung liegen. Sowie die metallische Bindung zwischen übereinanderliegenden Kohlenstoffsechseck-Netzen aufgerichtet wird, haben wir einen Kohlenstoff-Krystall mit all seinen charakteristischen Eigenschaften. Dann ist aber auch an der Grenze zwischen hochkondensierten organischen Verbindungen und kleinsten Graphit-Krystallen kein Bereich für die Existenz von amorphem Kohlenstoff, Kohlenstoff, der aus ungeordneten C-Atomen bestände, denn die Einstellung metallischer Bindung ist notwendig mit der Einordnung in das Graphit-Gitter verbunden.

³³⁾ N. C. Jones, Journ. physical Chem. **33**, 1415 [1929].

³⁴⁾ U. Hofmann u. W. Lemcke, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **208**, 194 [1932].

³⁵⁾ dargestellt von R. Scholl u. K. Meyer, B. **65**, 902 [1932].

Wir erwähnten, daß die Reaktionsfähigkeit der Oberfläche des Graphit-Krystalls so groß ist, daß sich schon bei Zimmer-Temperatur in Luft Oberflächen-Oxyde²⁹⁾ bilden. Absolut reiner Kohlenstoff dürfte nur im Hochvakuum bei 900° zu erhalten sein. Unter üblichen Bedingungen wird die Oberfläche stets mit chemischen Verbindungen bedeckt sein. Die Reinheit von elementarem Kohlenstoff kann also immer nur relativ sein, sie ist von der freiliegenden Oberfläche abhängig.

Nur bei Kohlenstoff von dichten krystallinen Aggregaten, wie Glanzkohlenstoff und Retorten-Graphit, oder von beträchtlicher Krystall-Größe, wie bei grobkrystallinen Graphiten, wird die freiliegende Oberfläche im Verhältnis zur Menge des Kohlenstoffs so gering, daß die Analyse einen Reinheitsgrad von 100% C gibt. Die dagegen bei der Analyse von Aktivkohlen auch bei bester „Reinigung“ stets gefundenen ca. 3% Verunreinigungen dürften größtenteils solchen Oberflächen-Verbindungen der kleinen freiliegenden Graphit-Krystalle zuzuschreiben sein und sind demnach als Wesensbestandteil des elementaren Kohlenstoffs zu betrachten.

363. Hellmut Bredereck: Nucleinsäuren: Ringstruktur der Pyrimidin-nucleoside.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 3. November 1932.)

Nach der Isolierung der einzelnen Nucleotide und Nucleoside durch P. A. Levene¹⁾ bleiben als weitere Probleme für die Erforschung des komplizierten Nucleinsäure-Moleküls die Frage nach der Ring-Struktur der einzelnen Nucleoside und Nucleotide und weiterhin, wie die Nucleotide miteinander zum Gesamtnucleinsäure-Molekül verknüpft sind.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Frage nach der Ring-Struktur der Nucleoside und Nucleotide. Es sollen zunächst die Ergebnisse bei den Pyrimidin-nucleosiden Uridin und Cytidin mitgeteilt werden. Die Frage, ob der Zucker-Komponenten der beiden Nucleoside, der *d*-Ribose, Pyranoid- oder Furanoid-Struktur zukommt, wurde gelöst mit Hilfe der Trityl-Methode von Helferich²⁾.

Die Berechtigung einer Anwendung dieser Methode im vorliegenden Falle mußte vorerst an einer Reihe von Modellversuchen geprüft werden. Zunächst wurde versucht, ein synthetisches Purin-glucosid zu tritylieren. Theophyllin-glucosid³⁾ lieferte mit Tritylchlorid in Pyridin ein Trityl-theophyllin-glucosid (I), das bei der Acetylierung ein Triacetyl-trityl-theophyllin-glucosid ergab.

Bis vor kurzem war die Erfahrung, daß bei Polyhydroxylverbindungen nur primäre Hydroxyle befähigt sind, mit Tritylchlorid zu reagieren, von allen Seiten bestätigt worden. Nun wurde aber von Hudson und Hockett⁴⁾ mitgeteilt, daß eine Reihe von Methyl-pentosiden dennoch mit Tritylchlorid in Reaktion treten. Die Feststellung wurde getroffen auf Grund einer beobachteten Drehungsänderung, isoliert konnten die entsprechenden Verbindungen nicht werden⁵⁾. Falls es also gelang, ein Trityl-nucleosid, z. B.

¹⁾ Von Levene zusammengefaßt in dem Buch: „Nucleic Acids“.

²⁾ z. B. Helferich, Jünger, Moog, B. 58, 872 [1925].

³⁾ E. Fischer u. Helferich, B. 47, 210 [1914].

⁴⁾ Hockett u. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 4456 [1931].

⁵⁾ Eine Beschreibung der Versuche ist in Aussicht gestellt.