

Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxhydroxyd.

(Über den Ort der aktiven Eigenschaften am Kohlenstoffkristall.)

Von **G. Ruess**, Universidad de Loja (Ecuador) und
F. Vogt, Universität Innsbruck.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. Okt. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Okt. 1946.)

Der thermische Zerfall des Graphitoxhydroxydes, der bei raschem Erhitzen auf etwa 200–300° explosiv erfolgt, ergibt ein außerordentlich voluminöses, äußerlich rußartiges Produkt. Bereits von *V. Kohlschütter*¹ ist dieses Zersetzungsprodukt eingehend beschrieben worden. Spätere Röntgenuntersuchungen von *Lowry* und *Morgan*² und von *U. Hofmann*³ haben die graphitische Natur des Reaktionsproduktes der explosiven Zersetzung von Graphitoxhydroxyd nachgewiesen. Von *Lowry* und *Morgan*², *O. Ruff* und Mitarbeitern⁴ und später von *Lamb* und *Ohl*⁵ wurde bereits ein beträchtliches Adsorptionsvermögen dieses graphitischen Kohlenstoffs festgestellt.

Die eigenartige Sekundärstruktur, die wir bei der explosiven Zersetzung von Graphitoxhydroxyd auf dem Objektträger des Elektronenmikroskops unter dem Einfluß der Temperaturerhöhung durch die Elektronenstrahlung⁶ beobachteten, hat uns veranlaßt, die Zersetzungsprodukte des Graphitoxhydroxyds, die wir wegen ihrer äußeren Beschaffenheit als Graphitoxhydroxydrüße (G. O. R.) bezeichnen werden, näher zu untersuchen.

¹ *V. Kohlschütter* und *P. Haenni*, Z. anorg. Chem. **105**, 121 (1918).

² *H. H. Lowry* und *S. O. Morgan*, J. physic. Chem. **29**, 1105 (1925).

³ *U. Hofmann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 435 (1928).

⁴ *O. Ruff*, *P. Mautner* und *F. Ebert*, Z. anorg. Chem. **167**, 185 (1927).

⁵ *A. B. Lamb* und *E. N. Ohl*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1287 (1938).

⁶ *G. Ruess*, Kolloid. Z. **109**, 149 (1944).

Darstellung der Graphitoxhydroxydrüße.

Die Darstellung der G. O. R. erfolgte aus drei verschiedenen höchstgereinigten Graphitoxhydroxyden, die durch nasse Oxydation von bayrischem Flockengraphit (Präp. 4), von bayrischem Pudergraphit (Präp. 5 und 8) und von Ceylon-Graphit der Fa. Schering (Präp. 6) dargestellt worden waren⁷.

Einige Gramm des Graphitoxhydroxyds wurden in ein einseitig geschlossenes Glasrohr von etwa 3 cm lichter Weite eingebracht, das am offenen Ende durch ein möglichst weites Rohr mit einem großen Kolben verbunden war. Nach Darüberschieben eines auf etwa 300° vorgeheizten Rohrofens erfolgte in wenigen Sekunden explosive Zersetzung (Verpuffung), wobei die Volumsvergrößerung bis zum 500-fachen des Volumens vor dem Verpuffen betrug.

Ein Teil der Ruße wurde jeweils mehrere Stunden im Hochvakuum einer Quecksilberdampfpumpe bei 300° ausgeheizt, um das von der Darstellung her adsorbierte CO bzw. CO₂ zu entfernen, und mit CO₂-freier, trockener Luft begast. Der andere Teil wurde durch etwa 12 Stunden im Wasserstoffstrom bei etwa 1000° erhitzt (*verkocht*), da die durch Verpuffen bei niedriger Temperatur erhaltenen Präparate immer noch geringe Mengen Sauerstoff und Wasserstoff wahrscheinlich in Form der verhältnismäßig stabilen sauren Gruppen des Graphitoxhydroxyds enthalten.

Eine Hälfte der verkochten Ruße wurde weiters durch langsame Oxydation im reinen CO₂-Strom bei 950° bis zu einem Gewichtsverlust von etwa 50% *aktiviert*. Sowohl die verkochten als auch die aktivierten Präparate wurden ebenfalls im Hochvakuum bei 300° entgast und nach dem Erkalten mit trockener, CO₂-freier Luft begast.

Halbmikro-C-Bestimmungen der zu Pastillen gepreßten Ruße zeigen deutlich die Wirkung der Reinigung durch das Verkoken. Wie Tabelle 1 zeigt, steigt der Gehalt an Kohlenstoff bei Präparat 4 und 6 nach dem Verkoken auf über 99% an, so daß sie unter Berücksichtigung des hohen Adsorptionsvermögens sicher als reine Kohlenstoffe anzusprechen sind. Nur bei Präparat 5, das aus feinstkristallinem Graphitoxhydroxyd (Korngröße des Ausgangsgraphits unter 0,01 mm) hergestellt worden war, beträgt der C-Gehalt auch nach dem Verkoken nur 93,8%, es werden also vermutlich noch geringe Reste von Oberflächenverbindungen festgehalten.

Tabelle 1.

Präparat	C-Gehalt	
	Ausgeheizt	Verkocht
4	81,2	99,1
5	81,7	93,8
6	80,0	99,1

Elektronenmikroskopische Untersuchung.

Die elektronenmikroskopischen Präparate wurden durch Dispergierung der Ruße in Xylol (in einzelnen Fällen in Alkohol oder Wasser) mit dem Objektträgervibrator nach *M. v. Ardenne*⁸ und Auftrocknen der Suspensionen auf Kollodiumfolien hergestellt. Außerdem wurde auch die Zersetzung von Graphitoxhydroxyd, das in wäßriger Suspension auf die Folien aufgebracht worden war, im Elektronenmikroskop beobachtet. Um die Einheitlichkeit der Ruße sicher festzustellen, wurden mindestens 20 verschiedene Präparate von jedem G. O. R. hergestellt und untersucht.

⁷ G. Ruess, Kolloid. Z. **110**, 17 (1945) und Mh. Chem. **76**, 381 (1947).

⁸ M. v. Ardenne, Kolloid. Z. **93**, 158 (1940).

Das elektronenmikroskopische Bild der G. O. R. ist in allen Fällen weitgehend einheitlich und äußerst charakteristisch. Im Gegensatz zu allen anderen elektronenmikroskopisch untersuchten Rußen, die kugelige, teilweise kettenförmig aneinandergereihte Aggregate aufweisen, zeigen G. O. R. dünne



Abb. 1. Elektronenmikrobild von Graphitoxhydroxydruß 4, elektronenmikroskopische Vergrößerung 34,500 fach.

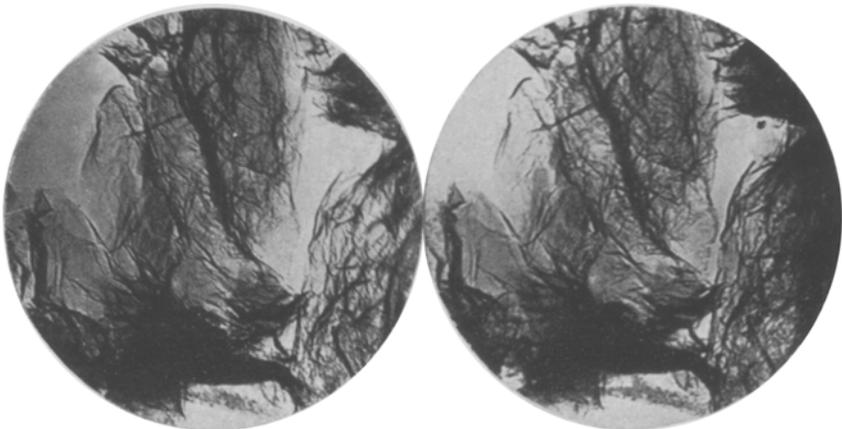


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Stereoaufnahme von Graphitoxhydroxydruß 6, elektronenmikroskopische Vergrößerung 36,500 fach, Achsenkonvergenzwinkel 6° .

flächige Gebilde, die etwa dem Bild von stark zerknitterten und übereinandergeworfenen Papierblättchen gleichen (Abb. 1). Eine besonders schöne Bestätigung dieses Bildes erhielten wir durch elektronenmikroskopische Stereo-Aufnahmen mit einem Achsenkonvergenzwinkel von 6° (Abb. 2).

Die elektronenmikroskopische Untersuchung legt daher die Annahme nahe, daß beim Verpuffen des Graphitoxhydroxydes die großen Einzelkristalle in dünne, nur mehr wenige Graphitschichtebenen dicke Blättchen auseinandergerissen werden, die durch die explosionsartige Abgabe des zwischen den Schichtebenen gebundenen Sauerstoffs stark zerknittert werden, wobei die Ausdehnung der Schichtebenenpakete parallel zu den Ebenen weitgehend erhalten bleibt. Wegen der starken Zerknitterung und Verwerfung läßt sich die Ausdehnung der Blättchen im Elektronenmikroskop nicht genau bestimmen, doch sind Blättchendurchmesser von einigen 100 – 1000 Å wahrscheinlich, während die äußerst schwache Adsorption der Elektronenstrahlung insbesondere in den Randpartien der Präparate auf die sehr geringe Dicke der Blättchen schließen läßt. Es sollte also hier ein bis in molekulare Dimensionen lamellar aufgeteilter graphitischer Kohlenstoff, dessen Sekundärstruktur sich von der aller übrigen feinkristallinen Kohlenstoffe grundlegend unterscheidet, vorliegen.

Röntgen- und Elektronenbeugungsuntersuchung.

Zur Röntgenuntersuchung wurden *Debye-Scherrer*-Aufnahmen der G. O. R mit Ni-gefilterter Cu-K α -Strahlung in Kameras von 57,3 mm Durchmesser hergestellt. Die Aufnahmen wurden längs des Äquators von Hand mit einem Mikrophotometer von *Schmidt* und *Haensch* photometriert (Spaltbildbreite 0,08 mm, Ablesung alle 0,2 mm). Die Photometerkurven wurden zur Auswertung im Maßstab 1:10 gezeichnet.

Abb. 3. Photometerkurven der *Debye-Scherrer*-Aufnahmen von Graphitoxhydroxydruß 6:

- 3a. G. O. Ruß 6 ausgeheizt (300°, Hochvakuum).
- 3b. G. O. Ruß 6 verkocht (1000°, Wasserstoff).
- 3c. G. O. Ruß 6 aktiviert (950°, CO₂, 50% Abbrand).

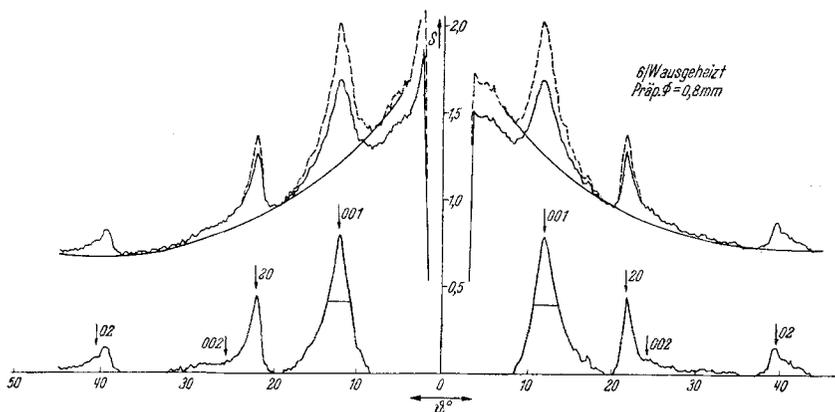


Abb. 3a.

Die *Debye-Scherrer*-Diagramme der G. O. R zeigen deutlich die auch bei allen anderen feinkristallinen Kohlenstoffen auftretenden Röntgen-

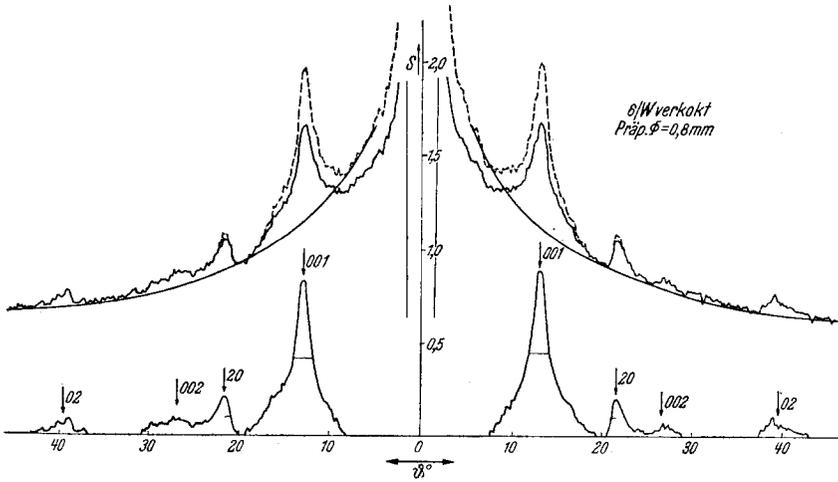


Abb. 3 b.

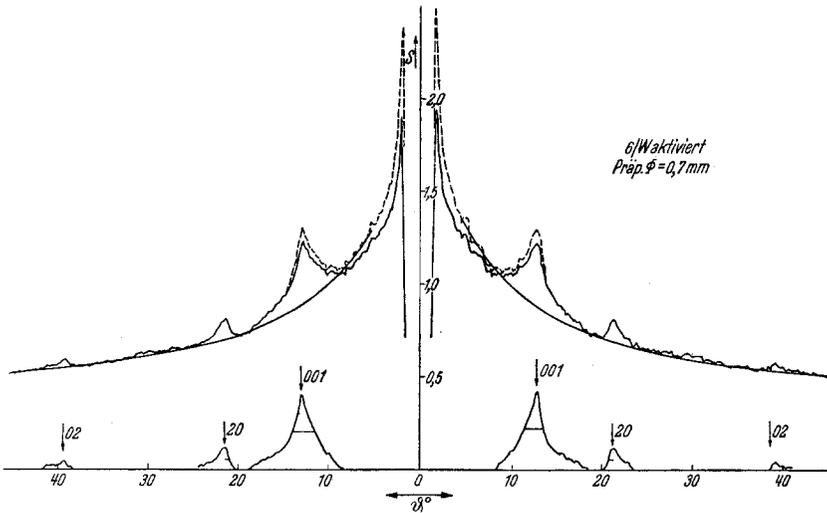


Abb. 3 c.

interferenzen des Graphits⁹, wenn durch gutes Stopfen der Markröhrchen eine genügende Menge des äußerst fein aufgeteilten Rußes in die Kapillaren eingebracht wird. Zum Unterschied von den übrigen feinkristallinen Kohlenstoffen zeigen aber nur die Schichtebeneninterferenzen (001) und (002) eine deutliche Verbreiterung infolge geringer Kristallgröße, während die beiden auftretenden Prismeninterferenzen (20) und (02) verhältnismäßig scharf erscheinen. Die Auswertung der Photometerkurven (Abb. 3)

⁹ Siehe u. a. U. Hofmann und D. Wilm, Z. Elektrochemie **42**, 504 (1936).

nach den Halbwertsbreiten der Interferenzen und Berechnung der Kristallgrößen nach *v. Laue* und *Brill*¹⁰ bestätigen diese Beobachtung. Die Prismeninterferenzen (20) und (02) der G. O. R. zeigen zwar den für Kreuzgitterinterferenzen charakteristischen flacheren Abfall nach größeren Winkeln¹¹, doch bleibt der Anstieg von kleinen Winkeln scharf, so daß die Kristallgrößenbestimmung nach der *Laue-Brillschen* Formel in a- und b-Richtung der Graphitkristalle nicht mehr möglich ist und die Basisflächen der Kristalle daher Durchmesser von mindestens 500 Å besitzen müssen. Andererseits aber ergibt die Bestimmung der Höhe der als sechsseitige Prismen angenommenen Graphitkristalle aus der Verbreiterung der (001) Interferenz Werte von etwa 20 Å. In Tabelle 2 sind die aus der Röntgenuntersuchung ermittelten Gitterkonstanten für die G. O. R. und die aus den Halbwertsbreiten errechneten Kristallgrößen angeführt.

Die röntgenographische Untersuchung bestätigt also das Vorliegen von stark lamellenförmig ausgebildeten Graphitkristallen, deren Dicke nur mehr wenige Graphitschichtebenen beträgt, und läßt vermuten, daß die im Elektronenmikroskop sichtbaren dünnen zerknitterten Blättchen zumindest zum Teil kristallographisch einheitliche Bereiche darstellen.

Da der bei der Elektronenbeugung wirksame kohärente Kristallbereich bereits durch kleinere Fehlstellen im Kristallgitter unterbrochen wird, über die die Röntgenstrahlung hinausgreift¹², wurden zusätzlich Elektronenbeugungsaufnahmen zur Ermittlung der Teilchengröße ausgewertet. Aus Gründen der Meßgenauigkeit lassen sich bei den mit dem Elektronenmikroskop hergestellten Beugungsaufnahmen kaum größere Kristalldimensionen als etwa 100 bis 150 Å einwandfrei feststellen, andererseits ergibt nach *D. Beischer*¹³ die Kristallgrößenbestimmung aus der Verbreiterung der Elektroneninterferenzen nur bis zu etwa 100 Å gute Werte. Neben der Verbreiterung der (001) Interferenz, die aber wegen zu starker Schwärzung nicht mehr einwandfrei zu vermessen ist, ergibt sich aus der Schärfe der beim G. O. R. auftretenden Prismeninterferenzen einwandfrei, daß die Ausdehnung der Schichtebenen über der durch die Meßgenauigkeit gesetzten Grenze liegen muß (Abb. 4). Danach müssen mindestens über 100 Å im Durchmesser messende Schichtflächen kristallographisch ungestört sein und keine nennenswerten Fehlstellen oder Löcher aufweisen.

Messung des spezifischen Widerstandes.

Die Bestimmung des spezifischen Widerstandes der verkokten und aktivierten G. O. R. unter steigenden Preßdrücken zeigte ein besonders interessantes Verhalten, das gut mit der von uns angenommenen Struktur der Ruße erklärt werden kann und so gleichzeitig den Aufbau der Ruße aus dünnen, stark zerknitterten Lamellen völlig unabhängig bestätigt.

¹⁰ *M. v. Laue*, Z. Kristallogr. u. Mineral. **64**, 115 (1926); *R. Brill*, Zusammenfassung Kolloid. Z. **55**, 164 (1931).

¹¹ *M. v. Laue*, Z. Kristallogr. u. Mineral. **82**, 127 (1932).

¹² *R. Brill, Herbst* und *Rieder*, Z. Elektrochemie **46**, 500 (1940).

¹³ *D. Beischer*, Z. Elektrochemie **44**, 375 (1938).

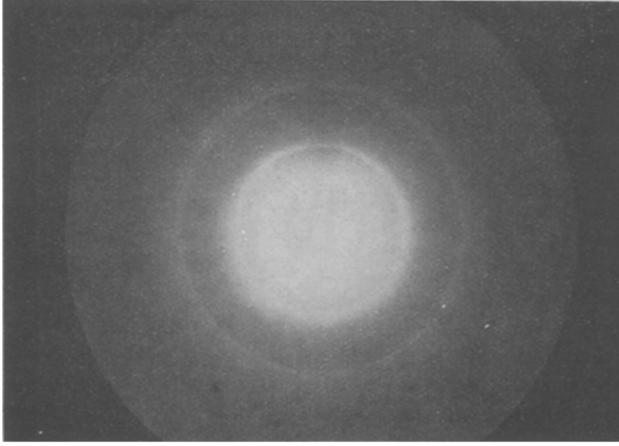


Abb. 4 a. Elektronenbeugungsaufnahme von Graphitoxhydroxydruf 5 verkott, Beschleunigungsspannung 94,100 V, Abstand: Präparatplatte 578 mm.

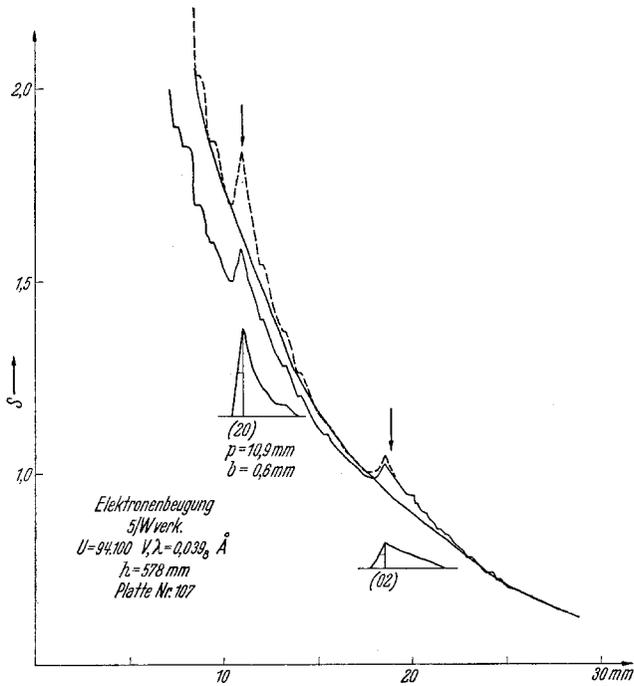


Abb. 4 b. Photometerkurve der Elektronenbeugungsaufnahme von Graphitoxhydroxydruf 5 verkott.

Die Widerstandsmessung erfolgte in einer zylindrischen Hohlform aus Bakelit, in der die Präparate zwischen zwei polierten Stahlstempeln durch eine Hebelpresse steigenden Drucken ausgesetzt werden konnten. Es wurde so der Widerstand von gepreßten Rußzylindern von etwa 2,5 mm Durchmesser und etwa 5 mm Höhe in *Wheatstonescher* Brückenschaltung gemessen.

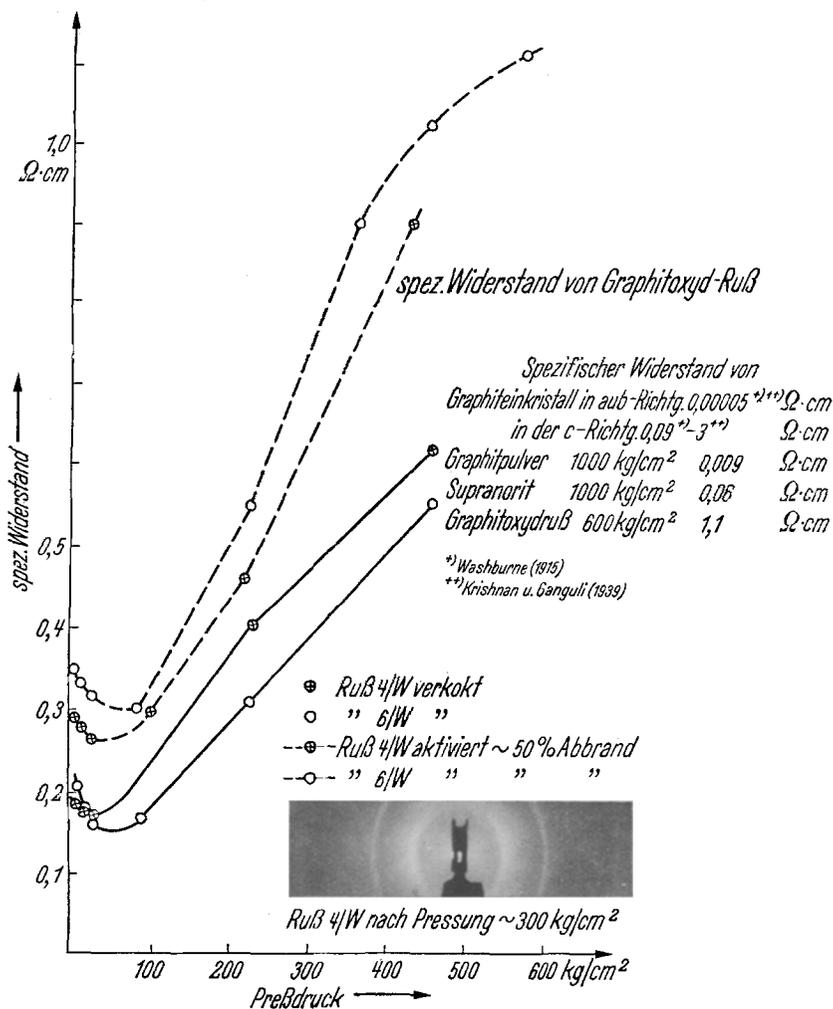


Abb. 5. Spezifischer Widerstand von Graphitoxhydroxydruß 4 und 6.
 Röntgenaufnahme eines Preßblättchens von Ruß 4.

Der spezifische Widerstand der G. O. R. nimmt anfänglich mit steigendem Druck bis zu etwa 50 kg/cm² gleichmäßig ab, wie es bei allen Kristallpulvern zu erwarten ist, da durch den Druck eine innigere Berührung der Kristallaggregate und damit eine Verringerung der Übergangswiderstände eintreten muß. Überraschenderweise aber steigt der

Widerstand bei weiterer Steigerung des Druckes wieder außerordentlich stark an (Abb. 5), bis er bei einem Druck von etwa 600 kg/cm^2 mit etwa $1 \Omega \cdot \text{cm}$ weit über dem Wert für alle anderen feinkristallinen Kohlenstoffe liegt. Dieses eigenartige Verhalten vermag unsere Strukturannahme in einfacher und überzeugender Weise zu erklären.

Es ist seit langem angenommen worden, daß die Leitfähigkeit von Graphit parallel zu den Schichten in Richtung der a- und b-Achse, wo sich die Leitungselektronen der metallischen Bindung in den Schichtzwischenräumen bevorzugt bewegen, wesentlich größer ist als senkrecht zu den Graphitschichtebenen in Richtung der kristallographischen c-Achse. Da die Messung der Leitfähigkeit an Einkristallen sich experimentell sehr schwierig gestaltet, schwanken die Angaben über die Größe dieser Anisotropie sehr stark. Während der geringe Widerstand des Graphits in a- und b-Richtung ziemlich einheitlich mit etwa $0,5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ angegeben wird, werden für den Widerstand in der dazu senkrechten c-Richtung Werte von 9×10^{-2} bis $3 \Omega \cdot \text{cm}$ angegeben¹⁴.

Bei der Messung des spezifischen Widerstandes von G. O. R. müssen wir annehmen, daß unter steigendem Druck die stark zerknitterten und verbogenen dünnen Graphitlamellen immer mehr und mehr flach gepreßt werden und sich wegen ihrer anisodimensionalen Form in steigendem Maß senkrecht zur Druckrichtung orientieren. Während also bei niederen Preßdrücken ein Mittelwert des Widerstandes senkrecht und parallel zu den Graphitschichtebenen gemessen wird, würde bei höheren Drücken mehr und mehr nur der Widerstand senkrecht zu den Schichtebenen in Erscheinung treten.

Orientierte Röntgenaufnahmen von bei einem Druck von 300 kg/cm^2 gepreßten Blättchen von G. O. R. zeigten deutliche Textur der (001) Interferenz (Abb. 5), d. h. die Intensität dieser Interferenz ist auf den Äquator der Aufnahme zusammengezogen. Dies bestätigt, daß in solchen Blättchen die einzelnen Schichtebenen, die diese Interferenz bewirken, senkrecht zur Druckrichtung annähernd parallel übereinanderliegen. Das Ansteigen des Widerstandes ist also tatsächlich durch eine solche Orientierung bewirkt, sobald der Orientierungseffekt das durch die bessere Berührung der Kristallaggregate bewirkte Absinken des Widerstandes überwiegt und man in steigendem Maß nur den wesentlich größeren Widerstand senkrecht zu den Schichtebenen mißt.

Bei einer guten feinpulvrigen Aktivkohle (Supranorit, bei 1300° verkokt), bei der ein Orientierungseffekt infolge der Kleinheit der außerdem fast isodimensionalen Kristalle kaum in Betracht zu ziehen ist, ist der spez. Widerstand bei einem Druck von 1000 kg/cm^2 durch die Übergangswiderstände zwischen den Einzelkristallen trotz der außerordentlich sperrigen Sekundäraggregate nur um etwa 2 Zehner Potenzen größer ($0,05 \Omega \cdot \text{cm}$) als der geringste an Graphiteinkristallen gemessene Widerstand in Richtung der Schichtebenen. Die Übergangswiderstände in der gepreßten Pastille

¹⁴ K. S. Krishnan und N. Ganguli, Nature (London) **144**, 667 (1939); G. E. Washburn, Ann. Physik (4) **48**, 236 (1915).

von G.O.R. dürften auf keinen Fall größer, eher aber kleiner sein als in den sperrigen Aggregaten des Supranorits, es wird also der hohe Widerstand des G.O.R. ganz überwiegend durch den Widerstand im Innern der Graphitkristalle senkrecht zur Basisfläche verursacht. Zieht man also von dem am G.O.R. gemessenen Widerstand von $1,1 \Omega \cdot \text{cm}$ bei 600 kg/cm^2 Druck, der bei höheren Drucken noch ansteigen müßte, den für Supranorit gefundenen Wert von $0,05 \Omega \cdot \text{cm}$ als Höchstwert für die möglichen Übergangswiderstände ab, so ergibt sich der Widerstand des Graphitkristalls senkrecht zur Basisfläche zu $> 1,05 \Omega \cdot \text{cm}$. Das Verhältnis des Leitvermögens im Graphitkristall parallel und senkrecht zur Basisfläche beträgt danach mindestens 2×10^4 .

Das wesentlich deutlichere Auftreten dieses Effektes nach der Aktivierung durch langsame Oxydation mit CO_2 bei 950° bis auf etwa 50% Abbrand läßt vermuten, daß hier einzelne kleinere Kristallbruchstücke, die sich vorher zwischen den größeren Platten verklemmten, weggebrannt wurden, und daß dadurch eine noch bessere Aufeinanderlagerung der dünnen Blättchen unter den Preßdruck ermöglicht wird.

Aktive Eigenschaften von G.O.R.

Die Oberfläche des einzelnen Kohlenstoffkristalls setzt sich aus zwei Arten von Flächen zusammen. Die an der Oberfläche liegenden Kohlenstoffschichtebenen bilden die Basisflächen der sechsseitigen Prismen, während die Prismenflächen durch die Ränder aller Schichtebenen gebildet werden. Die Prismenflächen sind also dadurch ausgezeichnet, daß in ihnen Kohlenstoffatome sitzen, die nur mit zwei Valenzen in der Schichtebene gebunden sind, bzw. nur 3 ihrer 4 Valenzen beim Kristallaufbau betätigen, also vermutlich ungesättigten Charakter aufweisen.

Es war naheliegend, in diesen ungesättigten Randatomen, also den Prismenflächen der Kohlenstoffkristalle, die Ursache für das hohe Adsorptionsvermögen und insbesondere für die katalytische Wirksamkeit des feinkristallinen Kohlenstoffs zu suchen und die Bildung von Oberflächenverbindungen – Oberflächenoxyden oder Sulfiden – durch Bindung an den Restvalenzen der Prismenflächen zu erklären.

Der Vergleich von Adsorptionsmessungen mit den aus der röntgenographischen Kristallgrößenbestimmung errechneten Größen der Prismen bzw. der Basisflächen konnte aber bisher infolge der meist ziemlich isodimensionalen Form der Kristalle von aktiven Kohlenstoffen keinen eindeutigen Beweis für diese Annahme erbringen¹⁵.

Wohl aber schien eine Untersuchung von *Wolf* und *Riehl*¹⁶ die Annahme der Adsorption an den *Prismenflächen* gut zu bestätigen. *Wolf* und *Riehl* haben dünne Graphitflitter mit Emanation beladen und auf die photographische Platte gelegt. Das Radiogramm dieser Flitter zeigte deutlich eine am Rand der vom Einkristall bedeckten Fläche verstärkte Schwärzung. Es war daher zu vermuten, daß die gesamte Emanation an den seitlichen Begrenzungsflächen des Einkristalls adsorbiert wurde. Wir halten diesen

¹⁵ Siehe z. B. *W. Lemcke* und *U. Hofmann*, *Z. angew. Chem.* **47**, 37 (1934).

¹⁶ *P. M. Wolf* und *N. Riehl*, *Z. angew. Chem.* **45**, 400 (1932).

Schluß deshalb nicht für völlig eindeutig, da die Prismenflächen aus unregelmäßig großen, mehr oder weniger weit vorstehenden Schichtebenen bestehen könnten, so daß die erhöhte Randadsorption durch das Zusammenwirken mehrfach übereinanderliegender freier Basisflächen zustandekommen würde (Abb. 6). Aus Elektronenbeugungsaufnahmen hat auch *Trendelenburg*¹⁷ auf eine solche Ausbildung von Graphitkristallen geschlossen.



Abb. 6. Mögliche Randausbildung von Graphitflocken.

E. Berl und Mitarbeiter¹⁸ haben vor längerer Zeit die Vermutung ausgesprochen, daß die besonders hohen Adsorptionsleistungen, die bei den mit Kaliumverbindungen aktivierten Säureteerkohlen erreicht werden, bedingt sind durch eine lamellare Auflockerung des Kristallgitters in Richtung der *c*-Achse, die durch intermediäre Bildung der intermetallischen Graphit-Kalium-Verbindungen im Verlauf der Aktivierung bewirkt sein könnte. Danach sollte also die starke Ausbildung der *Basisflächen* die hohen Adsorptionsleistungen bedingen.

Jedenfalls aber geht, wie *U. Hofmann* und *W. Lemcke*¹⁹ gezeigt haben, die Adsorption von Methylenblau, Tetrachlorkohlenstoff und Phenol bei den verschiedensten aktiven Kohlenstoffen gut mit ihrer katalytischen Wirksamkeit bei der Synthese des Bromwasserstoffs parallel, ebenso wie auch die Aktivierung die Adsorption und katalytische Wirkung in gleichem Maße steigern. Es scheinen daher dieselben Flächen oder Stellen der Kristalloberfläche für Adsorption und Bromwasserstoffkatalyse wirksam zu sein.

Der G.O.R. bot nun auf Grund der einwandfrei festgestellten lamellenförmigen Ausbildung der Einzelkristalle, die von der sonst fast immer isodimensionalen Ausbildung der Kristalle bei feinkristallinen großoberflächigen Kohlenstoffen völlig abweicht, eine neue Möglichkeit, einen vielleicht entscheidenden Beitrag zum Ort der aktiven Wirkungen am Kohlenstoffkristall zu liefern.

Methylenblauadsorption.

Die Methylenblauadsorption stellt ein gutes Maß für die wirksame Oberfläche dar, wenn die Konzentration der Methylenblaulösung nach der Adsorption hoch genug bleibt, daß praktisch die ganze Kohlenstoffoberfläche mit Methylenblau bedeckt ist. Die dazu nötige Ausgangskonzentration wurde durch einmalige Aufnahme der Adsorptionsisotherme ermittelt. Bei einer solchen Arbeitsweise entspricht eine

¹⁷ *F. Trendelenburg*, Z. techn. Physik **14**, 489 (1933).

¹⁸ *E. Berl* und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (A) **158**, 273 (1932).

¹⁹ a) *U. Hofmann* und *W. Lemcke*, Z. anorg. Chem. **208**, 194 (1932); b) *W. Lemcke* und *U. Hofmann*, Z. angew. Chem. **47**, 37 (1934).

Adsorption von 1 mg Methylenblau unter Annahme monomolekularer Oberflächenbedeckung einer adsorbierenden Oberfläche von 1 m^2 ²⁰.

Etwa 0,1 g G. O. R. wurde mit 100 ccm einer 0,075 % igen Methylenblaulösung ungefähr 12 Stunden geschüttelt, zentrifugiert und die Restkonzentration an Methylenblau in einem Teil der Lösung kolorimetrisch ermittelt. Ein durch gleichzeitiges Schütteln von 100 ccm Methylenblaulösung ohne Kohlenstoff ermittelter Blindwert für die Glasadsorption wurde jeweils abgezogen.

Die Methylenblauadsorption der G. O. R. mit bis zu 260 mg/g C (Tabelle 2) liegt erstaunlich hoch und erreicht bereits die Größenordnung der Aktivkohlen. Die Struktur der G. O. R. macht es unmöglich, ein solches hohes Adsorptionsvermögen nur den Prismenflächen der Graphitkristalle zuzuschreiben, wie dies der Vergleich der errechneten Größen der Prismenflächen mit der adsorbierenden Oberfläche deutlich zeigt (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Präparat	Gitterkonstanten in Å		Röntgenographisch best. Kristallgröße in Å		Errechnete Oberfläche		Methylenblau- adsorption mg/g C = Oberfläche in qm/g C	Katalytische Leistung mmol HBr/Stde/g C
	Schicht- abstand	C-C Abstand i. d. Schicht	Höhe aus (001)	Durchm. aus (20)	Prismen- fläche	Basis- fläche		
4 ausgeh.	—	—	—	—	—	—	228	4,1
4 verkocht	—	—	—	—	—	—	164	2,8
4 aktiv.	—	—	—	—	—	—	264	3,3
5 ausgeh.	3,6	1,39	20	> 500	0 — 37	460 — ∞	170	3,0
5 verkocht	3,4	1,40	36	> 500	0 — 35	240 — ∞	111	1,5
5 aktiv.	3,4	1,40	—	—	—	—	198	3,0
6 ausgeh.	3,6	1,39	17	> 500	0 — 37	540 — ∞	216	3,7
6 verkocht	3,4	1,40	25	> 500	0 — 35	350 — ∞	160	2,8
6 aktiv.	3,4	1,40	20	> 500	0 — 35	440 — ∞	262	3,5
Aktiv- kohle Degea 106 verkocht	3,6	1,39	10	20	940	940	470	12,2

Der Einwand, daß die Basisflächen der Graphitkristalle so zahlreiche Risse und Löcher aufweisen könnten, daß die dadurch zusätzlich vorhandenen randständigen C-Atome diese hohe Adsorptionsleistung verursachen könnten, kann dadurch entkräftet werden, daß bei der durch die Teilchengrößenbestimmung vorgegebenen Kristallhöhe die ungestörten zusammenhängenden Basisflächen einen maximalen Durchmesser von nur etwa 60 Å aufweisen dürften, um eine Adsorption von ca. 300 mg Methylenblau/g zu ermöglichen, wenn außerdem sämtliche vorhandenen Prismenflächen für die Methylenblauadsorption zugänglich wären. Tatsächlich

²⁰ F. Paneth und A. Radu, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1221 (1924). Siehe auch E. Berl und W. Herbert, Z. angew. Chem. 43, 904 (1930).

reicht aber die ungestörte Ausdehnung der Basisflächen über einen weit größeren Bereich, zumindest aber über 100 Å, wie sich aus der Schärfe der Elektroneninterferenzen ergibt.

Die Aktivierung der verkokten G. O. R. steigert das Adsorptionsvermögen noch beträchtlich. Neben einer bei den ohnehin äußerst fein aufgeteilten Rußen geringen Auflockerung der Sekundärstruktur, wie sie bei der Aktivierung von Aktivkohlen wesentlich ist, scheint die schon bei der Messung des spezifischen Widerstandes gemachte Annahme wahrscheinlich, daß durch die langsame Oxydation ein bevorzugter Wegbrennen kleinerer Kristallbruchstücke erfolgt, wodurch das Verhältnis der Größen der Basisflächen zu den Prismenflächen eher weiter zugunsten der Basisflächen verschoben werden könnte.

Die Adsorption von Methylenblau an Kohlenstoff kann nach den vorliegenden Untersuchungen auf keinen Fall nur an den Prismenflächen der Kristalle stattfinden, sondern muß zumindest an der Gesamtoberfläche, vielleicht sogar nur an den Basisflächen erfolgen.

Bestimmung der katalytischen Wirksamkeit bei der Bromwasserstoffsynthese.

Zur Untersuchung der katalytischen Wirksamkeit von G. O. R. haben wir die Darstellung von Bromwasserstoff aus den Elementen herangezogen. *U. Hofmann* und *W. Lemcke*^{19a} haben gezeigt, daß sich diese Reaktion zu solchen Untersuchungen besonders eignet, da sie leicht chemisch zu verfolgen ist und die halogenübertragende Wirkung eine spezifische Eigenschaft des Kohlenstoffs sein dürfte²¹. Bei etwa 150° liegt das Gleichgewicht der Reaktion praktisch bei 100 % Bromwasserstoff, doch verläuft die Reaktion von selbst nicht, am Kohlenstoffkatalysator aber eben mit gut meßbarer Geschwindigkeit. Da beide Reaktionspartner Gase sind, stören Diffusionsschwierigkeiten am Katalysator in weiten Grenzen kaum.

Die von uns verwendete Versuchsapparatur, die mit kleinen Änderungen der von *Hofmann* und *Lemcke* (l. c.) verwendeten gleich, zeigt Abb. 7.

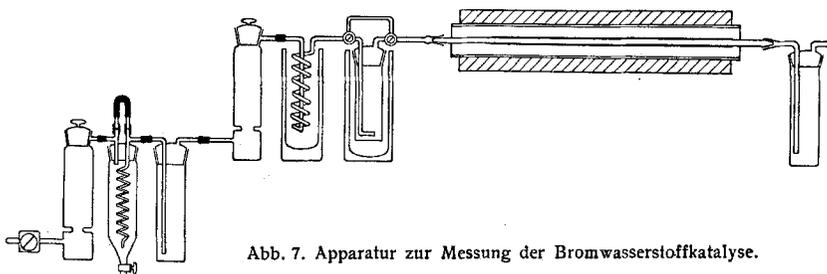


Abb. 7. Apparatur zur Messung der Bromwasserstoffkatalyse.

In einem etwa 1 m langen Glasrohr wurde eine bestimmte Menge des Rußes zwischen zwei Glaswollpfropfen leicht zusammengedrückt und der vor dem Ruß liegende Teil des Rohres mit Glaskugeln gefüllt, um eine gute Vorwärmung des Gasgemisches zu gewährleisten. Das Glasrohr befand sich in einem langen Ofen,

²¹ *N. C. Jones*, *J. phys. Chem.* **33**, 1415 (1929).

der die Reaktionstemperatur auf $+ \frac{1}{2}^{\circ}$ konstant zu halten gestattete, und ist vorher in ein Kupferrohr eingeschoben, um möglichst guten Wärmeausgleich über die ganze Länge zu sichern. Der Wasserstoff wurde einem Präzisionsgasometer für konstanten Druck entnommen, gereinigt, getrocknet und über einen Präzisionshahn durch einen Strömungsmesser geleitet, so daß mit auswechselbaren Kapillaren Strömungsgeschwindigkeiten von 50–1200 ccm/Stunde mit guter Konstanz gehalten werden konnten. Nach Vorkühlung in einer auf 0° gehaltenen Spirale trat der Wasserstoff in die ebenfalls auf 0° gekühlte Intensivwaschflasche mit Brom ein, so daß mit einem stets gleichbleibenden Gasgemisch, das der Sättigungskonzentration des Broms bei 0° entspricht, gearbeitet wurde. Der gebildete Bromwasserstoff konnte neben dem restlichen freien Brom in zwei mit Kaliumjodidlösung gefüllten Vorlageflaschen durch Titration bestimmt werden.

Die Durchführung der Messungen ist bei *Hofmann* und *Lemcke* (1. c.) eingehend beschrieben worden, so daß hier nur kurz nochmals auf die wichtigsten Punkte hingewiesen werden soll. Wesentlich ist, daß innerhalb gewisser Grenzen die pro Zeiteinheit und Gewichtsmenge Katalysator gebildete Bromwasserstoffmenge unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit konstant wird, wenn nach einer gewissen Einlaufzeit sich Adsorption und Desorption am Katalysator ausgeglichen haben. Der Absolutwert der Strömungsgeschwindigkeit ist dabei jeweils etwas zu niedrig, da die Strömungsgeschwindigkeit vor der Bromwaschflasche, also bei etwas erhöhtem Druck, gemessen wird und die Volumszunahme durch die Bromzumischung nicht berücksichtigt wird. Der hiedurch bedingte Fehler ist aber der jeweiligen Strömungsgeschwindigkeit proportional, so daß die Meßwerte zum relativen Vergleich unbedenklich verwendet werden können.

Die Konstanz der pro Katalysatormenge und Zeiteinheit gebildeten Bromwasserstoffmenge zeigt, daß innerhalb dieses Gebietes alle möglichen Versuchsfehler, wie z. B. ungeeignete Lagerung des Katalysators im Rohr oder der Einfluß der Reaktionswärme auf die Katalysatortemperatur, vernachlässigt werden können. Eine Rechnung nach *C. Wagner*²² ergibt, daß auch die Diffusion bei den angewendeten Strömungsgeschwindigkeiten keine Rolle spielt.

Die pro Stunde und pro g Kohlenstoff gebildete Menge Bromwasserstoff in Millimolen wird nach *Hofmann* und *Lemcke* als „Katalytische Leistung“ des Kohlenstoffs bezeichnet und ist nur abhängig von der Temperatur, dem Gesamtdruck und dem Mischungsverhältnis des zugegebenen Wasserstoff-Brom-Gemisches, gilt also in unserem Fall für 150°C , etwa Atmosphärendruck und einen Partialdruck des Broms von 66 mm Hg (Sättigungsdruck bei 0°).

Um einen sicheren Vergleich mit den von *Hofmann* und *Lemcke* an zahlreichen Kohlenstoffen gemessenen katalytischen Leistungen zu gewährleisten, haben wir die katalytische Leistung einer gereinigten und verkokten Aktivkohle „Degea 106“ (die uns von Prof. *Hofmann* freundlichst zur Verfügung gestellt worden war) neuerlich gemessen. Wir fanden als Mittelwert von 5 Messungen eine katalytische Leistung von 12,2 mMol HBr/Stunde/g Kohlenstoff in guter Übereinstimmung mit dem von *Hofmann* und *Lemcke* ermittelten Wert von 12,4 mMol/Stunde/g C.

²² *C. Wagner*, Z. physik. Chem. **193**, 1 (1943).

Die katalytische Leistung der G. O. R. (Tabelle 2) liegt ebenfalls so hoch, daß sie durch die Wirkung der Schichtebenenränder nicht mehr erklärt werden kann, jedoch bleibt die katalytische Leistung der G. O. R. im Vergleich mit den von Hofmann und Lemcke untersuchten Aktivkohlen hinter dem nach der Methylenblauadsorption zu erwartenden Wert zurück. Während z. B. die Aktivkohle „Degea 106“ bei einer Methylenblauadsorption von 420 mg/g C eine katalytische Leistung von 12,4 mMol HBr/Stunde/g C aufweist, zeigt der G. O. R. bei einer Methylenblauadsorption von 260 mg/g C eine katalytische Leistung von nur 3,5 mMol HBr/Stunde/g C.

Es könnte daran gedacht werden, dieses Verhalten durch das Vorhandensein einer verschiedenen Zahl „aktiver Stellen“ in der Katalysatoroberfläche zu erklären, wie dies zur Erklärung der Wirkung fester Katalysatoren vielfach angenommen wird. U. Hofmann und W. Höper²³ haben aber kürzlich an Hand des amerikanischen Gasrußes „Thermax“ gezeigt, daß eine Wirkung „aktiver Zentren“ bei der Bromwasserstoffkatalyse am Kohlenstoff äußerst unwahrscheinlich erscheint. Der Ruß „Thermax“ — nach Glühen bei 1300° praktisch reiner Kohlenstoff einer Kristallgröße von etwa 30 Å — zeigt im Elektronenmikroskop dichte kugelförmige Körner von etwa 3000—4000 Å Größe, die also etwa 10⁶ einzelne Graphitkristalle enthalten müssen. Nach Graphitierung bei 3000° sind, wie das Elektronenmikroskop zeigt, aus den Rußkörnern einzelne Graphiteinkristalle von etwa 3500 Å Durchmesser geworden. Die äußere Oberfläche des Rußes ändert sich bei der Graphitierung nicht wesentlich, wie auch die gleichbleibende Methylenblauadsorption vor und nach der Graphitierung zeigt. Andererseits aber müßte die Zahl der in der zugänglichen Oberfläche liegenden Ecken und Kanten, die als bevorzugte aktive Stellen gelten sollten, vor der Graphitierung 100 bis 10.000 mal größer sein als nach der Behandlung bei 3000°. Die katalytische Leistung der Ruße wird aber durch die Graphitierung nicht geändert, Ecken und Kanten als aktive Stellen haben also keinen maßgebenden Einfluß auf die katalytische Wirkung. Gleichzeitig erscheint ein Wirksambleiben etwaiger Fehlstellen in der Kristalloberfläche nach 24stündigem Glühen bei 3000° sehr unwahrscheinlich.

Da gegen diese Folgerungen eingewendet werden könnte, daß die einzelnen Graphitkristalle im Rußkorn auch so in Art von Zwiebelschalen angeordnet sein könnten, daß die Ecken und Kanten der Einzelkristalle an der Oberfläche nicht in Erscheinung treten, haben wir im Anschluß an die Untersuchungen von Hofmann und Höper (1. c.) auch versucht, diesem Einwand zu begegnen.

Bei der elektronenmikroskopischen und röntgenographischen Verfolgung der Graphitierung von Thermax-Ruß²⁴ wurde festgestellt, daß ein 3 Stunden bei 1620° geglühtes Präparat, bei dem die röntgenographische Teilchengrößenbestimmung eine Kristallgröße von etwa 70 Å auswies,

²³ U. Hofmann und W. Höper, Naturwiss. **39**, 225 (1944).

²⁴ A. Ragoss, U. Hofmann und R. Holst, Kolloid-Z. **105**, 118 (1943).

im Elektronenmikroskop bereits deutlich das Hervortreten der Kristallecken am Rand der Rußkörner zeigt, deren vermeßbarer Abstand gut die aus der Röntgenuntersuchung bestimmte Teilchengröße bestätigt. Abb. 8a zeigt die glatten kugelförmigen Aggregate des Thermax 1300⁰, die aus Kristallen von etwa $30 \times 30 \text{ \AA}$ Größe bestehen, Abb. 8b Thermax 1620⁰ mit an den Rändern bereits wegen des Vorspringens der Kristallecken rauhen Körnern und einer Größe der Einzelkristalle von etwa $60 \times 80 \text{ \AA}$, Abb. 8c die glatten, sechseckigen Graphiteinkristalle von etwa 3500 \AA

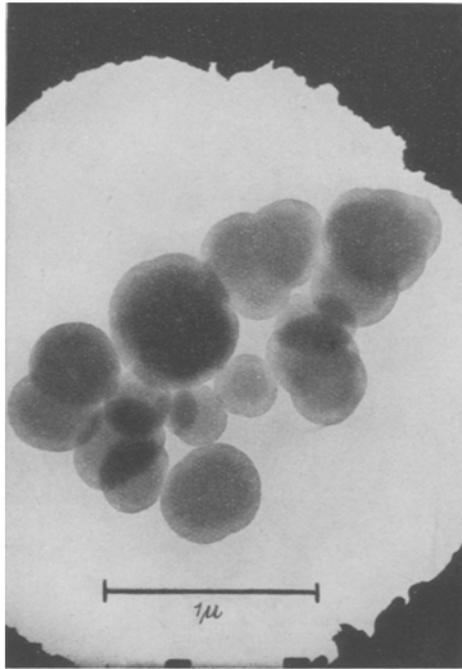


Abb. 8a. „Thermax“ verkocht bei 1300⁰, Kristallgröße $30 \times 30 \text{ \AA}$, katalytische Leistung 0,05 mMol HBr/Stunde /g Kohlenstoff, elektronenmikroskopische Vergrößerung 28.000fach.

Durchmesser des Thermax 3000⁰. Wir haben die katalytische Leistung dieser drei Ruße neuerlich gemessen und den auch von *U. Hofmann* und *W. Höper* (i. c.) für Thermax 1300⁰ und 3000⁰ angegebenen Wert von 0,05 mMol HBr/Stunde/g C für alle drei Ruße gefunden.

Dies erscheint uns als der sichere Beweis dafür, daß die katalytische Wirkung bei der Bromwasserstoffbildung an Kohlenstoff nicht von Kristallecken und Kanten als bevorzugten aktiven Stellen ausgeübt wird. Die geringere katalytische Leistung der G. O. R. im Verhältnis zur Methyleneblauadsorption gegenüber den Aktivkohlen findet aus den bisherigen Untersuchungen noch keine einwandfreie Erklärung.

Die scheinbare Aktivierungswärme der Bromwasserstoffbildung an Kohlenstoff ist von *Hofmann* und *Lemcke* (1. c.) und später von *G. M. Schwab* und *F. Lober*²⁵ zu 15 bis 20 kcal bestimmt worden. Da die katalysierende Wirkung bei der Bromwasserstoffsynthese auf einer Aktivierung des Halogens beruhen dürfte²¹, hat *G. M. Schwab* (1. c.) daraus geschlossen, daß die Brommoleküle, deren Dissoziationswärme 25 kcal beträgt, mit etwa 25 – 30 kcal zwischen den Graphitschichtebenen gebunden werden und dadurch die homöopolare Brom-Brom-Bindung so weit geschwächt wird,

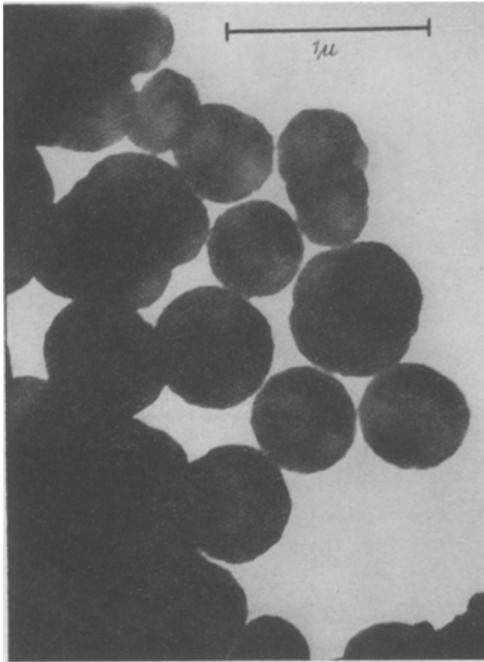


Abb. 8 b. „Thermax“ 3 Stunden bei 1620° graphitiert, Kristallgröße $70 \times 80 \text{ \AA}$, katalytische Leistung 0,05 mMol HBr/Stunde/g C, elektronenmikroskopische Vergrößerung 27.000 fach.

daß das Brom jetzt mit dem Wasserstoff mit nur noch 15 – 20 kcal reagieren kann. Magnetische Messungen von *R. Juza*, *R. Langheim* und *Hahn*²⁶ haben ergeben, daß die Suszeptibilität des an der Kohle adsorbierten Broms sich von der der Brommolekeln unterscheidet und das angelagerte Brom den für die freien Atome charakteristischen Paramagnetismus aufweist.

²⁵ *G. M. Schwab* und *F. Lober*, Z. physik. Chem. (A) **186**, 321 (1940).

²⁶ *R. Juza*, *R. Langheim* und *Hahn*, Z. angew. Chem. **51**, 354 (1938).

Nach *W. Rüdorff*²⁷, der die Einlagerung von Brom in das Graphitgitter und die Bildung des Bromgraphits eingehend untersucht hat, ist aber eine Einlagerung von Brom zwischen die Graphitschichtebenen unter Aufweitung bei den Temperaturen und Konzentrationen der Bromwasserstoffsynthese nicht möglich. Die vorhandene Affinität des Broms senkrecht zu den Kohlenstoffebenen, die durch die Bildung des Bromgraphits bei hohen Konzentrationen an Brom und tiefen Temperaturen bewiesen wird, läßt aber vermuten, daß das Brom bevorzugt an die

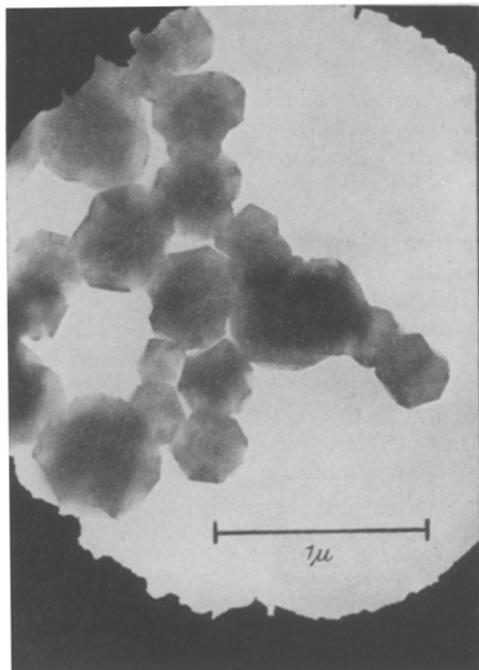


Abb. 8c. „Thermax“ 24 Stunden bei 3000° graphitisiert, Kristallgröße etwa 3500 Å, katalytische Leistung 0,05 mMol HBr/Stunde/g C., elektronenmikroskopische Vergrößerung 28.500fach.

äußeren Basisflächen der Graphitkristalle unter entsprechender Erniedrigung seiner Dissoziationsenergie angelagert werden kann. Die Annahme eines solchen Reaktionsmechanismus würde unsere aus der Untersuchung der lamellaren G.O.R. gewonnene Anschauung stützen, daß die Halogenkatalyse an Kohlenstoff eine Eigenschaft der Basisflächen des Graphitkristalls darstellt.

²⁷ *W. Rüdorff*, *Z. anorg. Chem.* **245**, 383 (1941); *W. Rüdorff*, *Wiener Chem. Ztg.* **47**, 178 (1944).

Bildung von sauren Oberflächenoxyden.

Auf die Bildung von sauren Oberflächenoxyden an aktivem Kohlenstoff durch längeres Behandeln der Kohlen im feuchten Sauerstoffstrom bei Temperaturen zwischen 300⁰ und 600⁰ haben erstmalig *H. Kruyt* und *G. de Kadt*²⁸ hingewiesen. Nach eigenen bisher unveröffentlichten Untersuchungen werden saure Oberflächenoxyde an Aktivkohlen auch durch nasse Oxydation mit Salpetersäure gebildet, außerdem lassen sich die gebildeten sauren Gruppen ebenso wie im Graphitoxhydroxyd mit Diazomethan methylieren. Die große Stabilität der sauren Oberflächenverbindungen, die erst durch Erhitzen auf über 900⁰ vollständig zerstört werden, schien es ziemlich sicherzustellen, daß die sauren Gruppen an den freien Valenzen der Schichtebenenränder gebunden vorliegen müssen. Bisher unveröffentlichte Untersuchungen von *U. Hofmann* und Mitarbeitern, die wir einer freundlichen Mitteilung von *U. Hofmann* verdanken, haben ergeben, daß nach dem Beladen von Aktivkohlen mit sauren Oberflächenoxyden deren Adsorptionsvermögen wie auch katalytische Wirksamkeit beträchtlich abnehmen, daß also vermutlich dieselben Stellen der Oberfläche für die Sauerstoffbindung und für Adsorption und Katalyse wirksam sind.

Die Untersuchung der sauren Gruppen des Graphitoxhydroxyds⁷ hat gezeigt, daß hier diese Gruppen, die sich chemisch durchaus ähnlich verhalten wie die sauren Gruppen an Aktivkohlen, innerhalb der Graphitschichtebenen gebunden vorliegen müssen. Wir haben daher vermutet, daß auch bei den aktiven Kohlenstoffen entgegen den bisherigen Annahmen saure Gruppen auch an den Basisflächen der Graphitkristalle gebunden sein könnten.

G. O. R. bei 1000⁰ verkocht und bei 950⁰ mit CO₂ aktiviert, wurde zwei Stunden im Quarzrohr unter Überleiten von Sauerstoff, der bei Zimmertemperatur mit Feuchtigkeit gesättigt war, auf 420 bis 480⁰ erhitzt und im Hochvakuum abgekühlt. Ein weiterer Teil desselben verkochten und aktivierten Rußes wurde etwa 4 Stunden mit konzentrierter Salpetersäure $d = 1,4$ am Wasserbad erhitzt und solange mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser mit Diphenylamin keine Blaufärbung mehr ergab. Nach 12 stündigem Trocknen bei 150 — 200⁰ wurde der oxydierte Ruß bei 300⁰ im Hochvakuum entgast.

Etwa 100 bis 200 mg der so mit sauren Oberflächenoxyden beladenen Ruße wurden mit jeweils 50 ccm 0,02 normaler wäßriger Kalilauge mehrere Stunden geschüttelt und nach Absitzenlassen der Ruße, was sehr lange Zeit in Anspruch nahm, da die oxydierten Ruße bereits stark dazu neigen, mit der Lauge kolloide Lösungen zu bilden, in einem Teil der Lösung, der Verbrauch an KOH für die Neutralisation der sauren Oberflächenoxyde ermittelt. Die auf verschiedene Weise oxydierten G. O. R. ergaben gut übereinstimmende Werte für den Gehalt an sauren Gruppen (Tab. 3). In beiden Fällen wurde ein Blindwert dadurch ermittelt, daß die gleiche Menge Ruß mit destilliertem Wasser geschüttelt und die an das Wasser abgegebene Säure durch Titration bestimmt wurde. Der Verbrauch an KOH betrug für die Blindprobe nie mehr als 0,05 mval KOH/g und wurde von dem Endwert für den KOH-Eintausch in Abzug gebracht. Der beim G. O. R. erreichte Gehalt an sauren Gruppen entspricht etwa den höchsten an guten Aktivkohlen bisher erreichten Gehalten, wie sie z. B. von *Kolthoff*²⁹ angegeben werden.

²⁸ *H. Kruyt* und *G. de Kadt*, Kolloid. Z. **47**, 44 (1929).

²⁹ *I. M. Kolthoff*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4473 (1932).

Auch die festgestellte Menge an sauren Gruppen am oxydierten G.O.R. macht eine Bindung der sauren Oberflächenoxyde nur an den freien Valenzen der Prismenflächen sehr unwahrscheinlich.

Die Untersuchung der katalytischen Leistung der G.O.R. vor und nach dem Beladen mit sauren Oberflächenoxyden (Tab. 3) zeigt überdies einen Abfall der katalytischen Leistung nach der Oxydation um etwa $\frac{2}{3}$. Die katalytische Wirksamkeit wird also durch die Anlagerung von sauren Gruppen stark beeinflußt, danach erscheint wahrscheinlich, daß die sauren Gruppen bevorzugt die Basisflächen der Kristalle blockieren.

Tabelle 3.

Präparat	Katalytische Leistung mMol HBr/Stde/g	mval KOH/g aus 0,02 n-KOH
8 verkocht aktiv.	3,0	0,0
8 verkocht aktiv., O ₂ oxydiert	1,0	3,2
8 verkocht aktiv., HNO ₃ oxydiert	1,1	3,4

Die vorliegenden Untersuchungen am G.O.R. lassen es also entgegen den bisher geltenden Anschauungen als ziemlich sicher erscheinen, daß die aktiven Eigenschaften des schwarzen elementaren Kohlenstoffs, wie Adsorption, katalytische Wirksamkeit und Bildung von Oberflächenverbindungen, auch durch die von den Basisflächen der Kohlenstoffkristalle nach außen wirkenden Kräfte bedingt sind. Ob daneben auch die bisher meist allein dafür verantwortlich gemachten Prismenflächen mit ihren randständigen C-Atomen bei den aktiven Eigenschaften mitwirken, erscheint bisher in keinem Fall erwiesen.

Zusammenfassung.

Durch thermische Zersetzung von Graphitoxhydroxyd entstehen äußerst fein aufgeteilte graphitische Kohlenstoffe (Graphitoxhydroxydruß), deren Sekundärstruktur von allen anderen feinkristallinen Kohlenstoffen verschieden ist.

Das aus der elektronenmikroskopischen Untersuchung gefolgerte Vorliegen feinsten Graphitlamellen wird durch Kristallgrößenbestimmung aus der Verbreiterung der Röntgen- und Elektroneninterferenzen bestätigt.

Die Messung des spezifischen Widerstandes unter steigendem Druck zeigt infolge Orientierung der Lamellen senkrecht zur Druckrichtung ein Ansteigen des Widerstandes mit dem Druck. Dies bestätigt einerseits die von uns angenommene Struktur und beweist gleichzeitig die große Anisotropie der Leitfähigkeit im Graphitkristall.

Die Methylenblauadsorption und katalytische Wirksamkeit der G.O.R. im Verhältnis zu der errechneten Größe der Prismen- bzw. Basisflächen

der Einzelkristalle zeigen einwandfrei, daß diese aktiven Wirkungen nicht nur durch die ungesättigten Randatome in den Prismenflächen bedingt sein können. Der für die Bromwasserstoffkatalyse zu erwartende Reaktionsmechanismus deutet darauf hin, daß die Basisflächen für die katalytische Wirkung entscheidend sind.

Die Oxydation von G. O. R. durch feuchten Sauerstoff bei 480° bzw. mit konzentrierter Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur ergibt eine Beladung mit sauren Oberflächenoxyden, die die höchsten bei Aktivkohle gemessenen Werte erreicht. Gleichzeitig sinkt die katalytische Wirksamkeit auf etwa $\frac{1}{3}$. Die vorliegenden Untersuchungen weisen darauf hin, daß auch die sauren Oberflächenoxyde an den Basisflächen der Kohlenstoffkristalle gebildet werden können, ähnlich wie die beim Graphitoxhydroxyd zwischen den Schichtebenen gebundenen sauren Gruppen.

Alle Untersuchungen an den aus Graphitoxhydroxyd erhaltenen höchstlamellaren Kohlenstoffen deuten darauf hin, daß die für die feinkristallinen Kohlenstoffe charakteristischen aktiven Eigenschaften auch durch die an den Basisflächen der Kristalle nach außen wirkenden Kräfte bedingt sind und nicht, wie bisher meist angenommen wurde, nur durch die ungesättigten C-Atome der Schichtebentränder (Prismenflächen) bewirkt werden.

Herrn Prof. *U. Hofmann* sind wir für wertvolle Beratung zu besonderem Dank verpflichtet.