

Aufschäumen zu einer dunklen Flüssigkeit. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aceton, Äther leicht löslich, dagegen schwer in Chloroform, Benzol, Ligroin. Die wäßrige Lösung reagiert und schmeckt stark sauer.

Bei mäßiger Verdünnung gibt sie mit Silbernitrat keinen Niederschlag; fügt man aber vorsichtig Ammoniak zu, so erfolgt bald die Abscheidung eines farblosen krystallinen Pulvers, das sich aus heißem Wasser umkrystallisieren lässt. Die müßig konzentrierte Lösung wird nicht durch neutrales Bleiacetat, wohl aber durch zweifach basisches Salz gefällt. Das Calciumsalz, durch Neutralisierung der Säure mit Calciumcarbonat hergestellt, ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert in äußerst feinen Nadelchen; es löst sich auch in heißem Alkohol.

107. W. A. Roth und H. Wallasch: Verbrennungs- und Umwandlungswärmen einiger Elemente. Diamant und Graphit. I.

(Eingegangen am 27. Februar 1913.)

Die Verbrennungswärmen der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen sind aus mehreren Gründen von höchstem Interesse. Die Größen spielen in die meisten organischen thermochemischen Bestimmungen hinein, nämlich soweit es sich darum handelt, aus der Wärmetönung der Verbrennung (als der einzigen bei gewöhnlicher Temperatur schnell und vollständig verlaufenden Reaktion) die Bildungswärme des betreffenden Körpers abzuleiten. Ferner gibt es in der ganzen anorganischen und organischen Welt keine zweite so auffällige Allotropie wie diejenige des Kohlenstoffs; denn in keinem anderen Fall sind die Modifikationen in Bezug auf ihre mechanischen, optischen und thermischen Eigenschaften so verschieden! Die einzige Methode, die Umwandlungswärme zweier Kohlenstoffmodifikationen zu bestimmen, ist die Messung der Verbrennungswärme. Denn wie bei organischen Körpern gibt es keine andere glatt und schnell verlaufende gemeinsame Reaktion der Kohlenstoffmodifikationen; selbst bei der Verbrennung muß man noch nachhelfen.

Schließlich ist allbekannt, wie eng spezifische Wärme, Gleichgewicht, Affinität und Wärmetönung zusammenhängen. Nernsts Untersuchungen bei den höchsten und den tiefsten erreichbaren Temperaturen haben uns den letzten Aufschluß gegeben. Bekanntlich nehmen die krystallisierten Kohlenstoffmodifikationen auch in Bezug auf die Temperaturempfindlichkeit der spezifischen Wärme eine ganz besondere Stellung ein. Es ist also auch aus diesem Grunde von höchstem

Interesse, die Umwandlungswärme der beiden krystallisierten Kohlenstoffarten bei irgend einer Temperatur möglichst genau zu kennen.

So vielfaches Interesse die Größe bietet, so selten ist sie merkwürdigerweise genau bestimmt worden, nämlich wenn man von früheren, mehr tastenden Versuchen absieht, nur zwei Mal: 1852 von Favre und Silbermann¹⁾ mit primitiven Mitteln, aber ganz bewunderungswürdiger Sorgfalt, und 1889 von Berthelot und Petit²⁾ mit dem wohl für alle Zeiten klassischen Instrumente, der calorimetrischen Bombe.

Seitdem sind, wie die Zusammenstellung im Landolt-Börnstein-Roth, Tab. 198 zeigt, wohl manche weniger scharf definierte Kohlenstoffmodifikationen untersucht worden, aber niemals die beiden bekanntesten³⁾! Da Berthelot und Petit nur Hochofen-, nicht natürlichen Graphit verbrannt haben, ist die Verbrennungswärme des letzteren höchst auffallenderweise seit Favre und Silbermann nicht mehr genau nachgeprüft worden, obwohl unsere Meßtechnik in diesen 60 Jahren erhebliche Fortschritte gemacht hat. Favre und Silbermann arbeiteten mit Sauerstoff von Atmosphärendruck, unterhielten die Verbrennung durch Zusatz von Holzkohle, zündeten durch Hineinfalllassen eines Stückchens glimmender Holzkohle, wogen die entstehende Kohlensäure und bestimmten durch Extraverbrennung das Kohlenoxyd; die Verbrennung dauerte sehr lange. Es ist ganz erstaunlich, wie gut ihre Einzelwerte stimmen, trotz all dieser Manipulationen und Fehlerquellen!

Als der eine von uns vor etwa 3 Jahren anfing, Umwandlungswärmes organischer Körper nach verschiedenen Methoden zu messen, nahm er sich bald vor, den Kohlenstoff aufs neue zu untersuchen, und wurde hierin namentlich durch Hrn. Geh.-Rat Nernst bestärkt. Andere dringende Arbeiten, besonders die Untersuchung sehr wenig haltbarer organischer Körper, aber auch die schon von Berthelot hervorgehobenen, rein experimentellen Schwierigkeiten haben den Abschluß der Arbeit bis jetzt verzögert. Wenn wir auch vorhaben, unsere von Berthelot abweichenden Zahlen noch durch Kontrollversuche mit anderem Material zu sichern, so können wir doch unsere bisherigen Daten nach gewissenhafter Prüfung als zuverlässig publizieren.

Falls man die Verbrennungstechnik beherrscht, bietet die Untersuchung des Kohlenstoffs noch zwei Schwierigkeiten. Die eine ist die Reinigung des Materials, die namentlich bei dem amorphen Kohlenstoff außerordentlich schwer ist; beim Graphit ist sie geringer,

¹⁾ A. ch. [3] 35, 357 [1852].

²⁾ A. ch. [6] 18, 80 [1889].

³⁾ Nachtrag bei der Korrektur: Mixer hat 1905 (Am. Journ. of Science [4] 19, 440) gelegentlich nat. Graphit verbrannt (3 Versuche, ohne Angabe von Einzelheiten).

beim Diamanten fällt sie fast fort, nur die mit der Reinigung jedes Pulvers unumgänglich verbundenen Verluste sind beim Diamant besonders ärgerlich. Die andere Schwierigkeit, die beim Graphit am größten ist, ist die Wahl eines geeigneten Zusatzkörpers, der die Zündung und das Verbrennen gewährleistet und zugleich das Verstäuben des feinen Pulvers beim Füllen der Bombe mit Sauerstoff und beim Zünden verhindert.

Ohne Zusatz und ohne sehr feine Verteilung ist die Zündung unsicher, eine glatte Verbrennung ausgeschlossen. Z. B. brannten Diamantenstückchen weder mit Paraffin, noch mit Pikrinsäure, um die beiden Extreme an Wärmeentwicklung und an Brisanz zu wählen; in einem Versuch wurde beispielsweise an den Kanten etwa $\frac{1}{5}$ mg Graphit gebildet, aber gar kein Gewichtsverlust beobachtet. Auch bei feiner Zerkleinerung bleiben stets die größten Teilchen, meist zu mikroskopischen Kugelchen deformiert, zurück.

An den Zusatzkörper werden verschiedene Anforderungen gestellt: er muß vor allem eine sehr genau bekannte Verbrennungswärme haben und darf nicht flüchtig sein, beim Erkalten auch nicht in feinen Krystallnadeln aus der Masse herauswachsen, wozu z. B. Benzoesäure neigt; denn beim Fertigmachen entstehen dann leicht Verluste. Man muß ferner auch bei Verwendung von kleinen Mengen Zusatzkörper ein sicher zündendes und brennendes Gemisch herstellen können.

Anfangs verwendeten wir wie Berthelot und Petit Naphthalin als Zusatz, das uns aber nicht ganz befriedigte; wir gingen zu Benzoesäure über, verließen sie aber aus dem eben erwähnten Grunde bald. Festes Paraffin befriedigte uns trotz seiner hohen Verbrennungswärme (11200 g-cal. pro g) mehr, aus theoretischen und praktischen Gründen schien uns aber eine Flüssigkeit empfehlenswerter und so kamen wir schließlich zum Paraffinum liquidum, das sich voll bewährte.

Es ist nicht notwendig, daß der Zusatzkörper chemisch genau definiert ist, wenn er nur physikalisch und chemisch homogen, sowie zeitlich unveränderlich ist. Die Homogenität ist nun aber bei einer Flüssigkeit sicherer gewährleistet als bei einem unscharf schmelzenden festen Körper. Umgeht man durch Benutzung einer Flüssigkeit das Zusammenschmelzen, so kann man alle Wägungen schnell nach einander ausführen, was bei Kohlenstoff, der namentlich in seiner amorphen Form Wasserdampf, Kohlensäure usw. gierig aufnimmt, von großem Vorteil ist.

Wir verwendeten gewöhnliches käufliches Paraffinöl, von dem ein Liter durch Umgießen und Durchrühren gut gemischt und mit Chlorcalciumstücken aufbewahrt wurde. Die Probe enthielt nach zwei Analysen knapp 1%o Chlor, das keinen Schaden anrichten konnte und bei allen weiteren Analysen in Betracht gezogen wurde. Das Arbeiten mit dem Öl als Zusatz ist denkbar bequem. Mit Hilfe eines dicken, stets mitgewogenen Platindrahts röhrt man Kohle und Öl zu einem steifen Brei und drückt den Zündfaden hinein. Die stei-

gende Übung brachte es mit sich, daß man allmählich mit immer weniger Zusatz auskam.

Im Laufe der Untersuchung, während mehrerer Monate, wurde in Abständen immer wieder die Verbrennungswärme des Öls bestimmt, mit folgendem Resultat: 11024, 11011, 11013, 11002, 11016, 11013 g-cal. pro g. Die Versuche verliefen so normal, daß sich die Mitteilung von Einzelheiten erübrigte. Die Übereinstimmung ist so gut, daß das Mittel 11013 jedenfalls genügend sicher ist. Das geht auch aus Folgendem hervor. Wurde das Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Paraffin noch so stark variiert, es war keine systematische Änderung des Resultats zu bemerken, wie folgende Angaben erweisen.

g Paraffin	g Kohlenstoff	Cal. Kohlenstoff : Cal. Paraffin	g-cal. pro g C.
0.328	0.392	1 : 1.17	7856 (Acheson)
0.176	0.401	1.63 : 1	7857 »
0.203	0.388	1.37 : 1	7877 (Diamant)
0.087	0.438	3.60 : 1	7871 •

Unser Paraffinöl war gewiß unrein; nach seiner Zusammensetzung müßte man eine Verbrennungswärme von etwa 11300 erwarten, während sie niedriger ist als die des höhermolekularen, festen Paraffins, doch ist das für unsere Zwecke gleichgültig, da die Verbrennungswärme konstant war.

Die Methodik der Verbrennung, die sich von der üblichen so gut wie gar nicht unterscheidet, ist so oft beschrieben worden, daß sich ein weiteres Eingehen erübrigte.

Direkt vor dem Beginn der Untersuchung wurde der Wasserwert der Apparatur nochmals mit Benzoësäure, Rohrzucker und Naphthalin bestimmt, um die Zahlen an diejenigen von E. Fischer und Wrede und damit an die elektrischen Eichungen der Phys.-Techn. Reichsanstalt anzuschließen, wie das früher geschehen und nach jeder Veränderung aufs neue ausgeführt war. Die Eichungen ergaben 2832.0 ± 0.8 g-cal. pro Grad, mit einer mittleren Abweichung vom Mittel, die knapp $1/2\%$ betrug. Das Mittel aller Eichungen der letzten 3 Semester, seitdem die Bombe unverändert geblieben war, ist 2831.7 ± 0.5 . Die Zahlen sind identisch. Es wurde mit 2831.7–2832.0 gerechnet, je nach der Beschickung. Jedenfalls ist unser Wasserwert genügend sichergestellt.

Nach beendetem Versuch hat man eine doppelte Kontrolle dafür, ob alles normal verlaufen ist, eine mehr physikalische und eine mehr chemische.

Da das Calorimeter nebst Schutzzylinder und Deckeln stets in derselben Art zusammengebaut ist, muß sich der »Gang« (d. h. die Temperaturänderung pro Ablesungsintervall), die durch den Wärmeaustausch mit der Umgebung hervorgerufen wird, stets pro Grad Temperaturerhöhung um die gleiche Größe ändern. Sonst müßte das Thermometer »gehackt« haben, oder es wäre ein Ablesefehler vorgekommen.

Bei unserem Calorimeter ist die Gangänderung pro Grad 0.0010—0.0013°, wobei das Ablesungsintervall eine halbe Minute ist. Bei allen unten aufgeführten Verbrennungen war dieser Quotient aus Gangänderung und Temperaturerhöhung normal, falls nichts besonderes erwähnt ist.

Das zweite Kriterium ist chemischer Art und leitet sich aus der Menge Säure her, die nach der Verbrennung gefunden ist. Entfernt man die Luft nicht aus der Bombe, ehe man den Sauerstoff einläßt, und füllt stets mit derselben Art und Menge Sauerstoff, so kann die Menge Salpetersäure nur noch von der erreichten Maximaltemperatur abhängen, die, da das Verbrennungstempo immer das gleiche war, sich nur mit der Menge Verbrennungsgut ändert. Bei einiger Übung läßt sich mit ziemlicher Sicherheit ein Normalwert erkennen; eine Abweichung nach unten führt von Mangel an Stickstoff oder Sauerstoff her und ist irrelevant. Jede Abweichung nach oben aber besagt, daß die Substanz unrein war und (außer der Kohlensäure, die bei der Titration mit Kongorot ohne Einfluß ist) eine starke Mineralsäure abgegeben hat, die sie von ihrer Reinigung her enthielt oder aus nicht vollständig entfernten Verunreinigungen wie S oder FeS, bei der Verbrennung bildete. Bei der Hartnäckigkeit, mit der Kohle alle Verunreinigungen festhält, ist der Fall während unserer Versuche mehrfach vorgekommen.

So enthielt ein von Kahlbaum bezogener sibirischer Graphit (geschlämmt), mit dem wir unsere Untersuchungen begannen, so große Aschenmengen, daß eine gründliche Reinigung mit HCl, HF, HCl, Cl₂ nebst Trocknen und Glühen vorgenommen wurde; eine andere Probe wurde mit HNO₃ statt Cl₂ behandelt. Stets ergaben sich erheblich zu kleine Verbrennungswärmen, ohne daß der Grund erkannt werden konnte, bis eine genaue Diskussion ergab, daß die Säuremenge 2—3-mal so groß war als bei allen anderen Sorten Graphit. Es war also Säure oder Chlor festgehalten worden und als Graphit in Rechnung gesetzt, was die Verbrennungswärme natürlich zu klein finden läßt. Später machten wir, um keine Zeit zu verlieren, von jeder Sorte erst eine blinde Verbrennung in der Bombe, wobei wir in die Bombe nicht wie sonst 4, sondern über 50 ccm Wasser gaben und die bei der Verbrennung entstehenden Mengen Salzsäure und Schwefelsäure mit der größten Sorgfalt bestimmten. Auf diese Analysen beziehen sich die Angaben bei jeder Substanz; die geringe Menge Chlor, die das Paraffinium liquidum abgab, wurden natürlich in Abzug gebracht.

Ruß, der wie jene Graphitsorten behandelt und lange im Luftstrom auf Rotglut erhitzt wurde, gab geradezu phantastische Mengen Säure; bei einer blinden Verbrennung fanden sich 6% Chlor! Wir untersuchten die Substanz nicht weiter, sondern beschränkten uns auf die leichter rein zu erhaltenden krystallinischen Arten Kohlenstoff, die auch von größerem Interesse sind.

Substanzen und ihre Reinigung.

A. Diamant (Dtsch. Südwest-Afrika). Verschiedene Sorten.
a) Größere, etwa 8 aufs Karat, wasserklare und gelbliche. b) Kleinere,

fast farblos. c) Schleifabfall. Von der ersten Sorte standen uns 6 Karat zur Verfügung. Wir bestimmten ihre Dichte in einem etwa 1 ccm fassenden Pyknometer mit möglichster Sorgfalt (Wägungen auf $\frac{1}{20}$ mg).

Für die wasserklaren Krystalle fanden wir bei 21.7°: 3.524, für die gelblichen bei 18°: 3.495, während eine zweite Bestimmung für alle zusammen bei 17°: 3.502 ergab. Die Werte sind normal, der erste ist der am wenigsten sichere, der wahrscheinlichste Wert ist 3.503 bei 18°.

Die Diamanten wurden in einem sauberen »Diamantmörser« gepulvert und der Staub mit Salzsäure erwärmt, um die Eisenteilchen zu entfernen. Der Staub wurde dekantiert, filtriert, gut gewaschen, getrocknet und unmittelbar vor der Wägung auf Rotglut erhitzt. Nach dem Abkühlen über Phosphorpentoxyd wurden alle Wägungen rasch hinter einander vorgenommen. Ebenso wurde Sorte b) behandelt, während die letzte Sorte erst gründlich mit Salpetersäure, dann mit Salzsäure digeriert werden mußte, um die Messingteilchen usw. zu entfernen, die ihr von dem Schleifen anhafteten.

B. Graphit. 1. Ceylon. Krystallinisches Stück, Min. Institut Greifswald. Weniger als $\frac{1}{2}$ —1 % Asche, mit Rhodankalium kaum Eisenreaktion. Ohne Reinigung verwandt.

2. Alibert-Grube, Gouv. Irkutsk, Min. Inst. Greifswald. Homogene, zusammengepreßte Masse. Eisen- und aschehaltig. Gepulvert, nach einander mit HCl, HF, HF, HCl, HCl abgeraucht, dekantiert, gewaschen, getrocknet, scharf geäugt. Aschefrei. Kein Chlor, kein Schwefel.

3. Acheson-Graphit, ohne Reinigung verwendet. Kein Cl, kein S; Asche gering, wechselnd.

4. Derselbe mit HF, HCl und im Chlorstrom behandelt, lange im Luftstrom auf Rotglut erhitzt. Weniger als $\frac{1}{2}$ % Asche, 0.03 % Chlor, kein Schwefel.

5. Sogenannter Flinz. Aus der Oberzeller Tiegelfabrik; bayerischer Wald. In Kollermaschinen mechanisch gereinigt. Weiter wie 2 behandelt. Asche nicht bestimmt, da dieser Graphit wie 1 und auch 2 äußerst schwierig an der Luft verbrennt. Frei von Chlor und Schwefel.

Die Verbrennungsprodukte wurden beim Austritt aus der Bombe öfters mit Palladiumchlorür-Lösung geprüft; es wurde niemals auch nur eine Spur von Kohlenoxyd gefunden. Die Salpetersäure-Lösung aus der Bombe wurde nach der Titration jedesmal untersucht, in drei Fällen fanden sich verstäubte Spuren Kohlenstoff, die dann gleich dem Rückstand im Verbrennungsschälchen von der eingewogenen Substanz abgezogen wurden; niemals wurde bei den nachstehenden Versuchen (nach Fällung mit BaCl₂) mehr Schwefelsäure gefunden,

als der angewandten Menge Kongorot entsprach. Einige andere, wegen Verstäubung oder Vorhandensein von H_2SO_4 zweifelhafte Versuche sind fortgelassen.

Wir geben nachstehend in möglichst abgekürzter Form die Hauptdaten unserer Versuche.

Erste Spalte: Wirklich verbrannter Kohlenstoff, g, in Luft gewogen.

Zweite Spalte: g Paraffinum liquidum.

Dritte Spalte: Wärmekorrektur in g-cal. (Zündungswärme, Verbrennungswärme des Fadens, des Paraffins, Bildungswärme der verdünnten Salpetersäure).

Vierte Spalte: Temperaturerhöhung, für den Wärmeaustausch mit der Umgebung korrigiert.

Fünfte Spalte: Gesamtwärmeumsatz in g-cal.

Sechste Spalte: Verbrennungswärme des verwandten Kohlenstoffs (g-cal.).

Siebente Spalte: Verbrennungswärme pro g Kohlenstoff (g-cal. pro g, in Luft gewogen).

Achte Spalte: Bemerkungen.

Diamant.

1	2	3	4	5	6	7	8
g	g	g-cal.	°C	g-cal.	g-cal.	g-cal.	Bemerkungen.
0.43755	0.08680	981.8	1.5630	4425.9	3444.1	7871	Meist Sorte a), z. T. gelblich. Einwandfrei!
0.36590	0.18430	2059.8	1.7435	4937.2	2877.4	7864	Sorte a), farblos. Gangänderung etwas klein, sonst einwandfrei!
0.38815	0.20280	2260.7	1.8780	5318.1	3057.4	7877	Meist Sorte b). Einwandfrei!
0.44205	0.17640	1970.1	1.9230	5445.6	3475.5	7862	Sorte c) Einwandfrei!

Ein weiterer Versuch, bei dem das Rühren unregelmäßig und die Gangänderung etwas klein war, gab 7855 g-cal. pro g. Er wurde nicht in das Mittel einbezogen.

Vielleicht verdienten die beiden höchsten Werte 7871 und 7877 ein etwas größeres Gewicht beim Mittelnehmen, doch macht das beim Resultat wenig aus. Legt man allen 4 Versuchen das gleiche Gewicht bei, so ist die Verbrennungswärme pro g Diamant, in Luft gewogen, **7869 \pm 3 g-cal.** (Mitteltemperatur 19°).

Der Rückstand, der zum allergrößten Teil aus unverbranntem Diamant bestand und in der ersten Spalte schon abgezogen worden ist, war bei Sorte a) farblos, bei b) und c) etwas rostfarbig, an manchen Stellen dunkler. Unter dem Mikroskop waren neben hellen Dianantsplittern stark lichtbrechende Kugeln zu erkennen, die an manchen Stellen Eisenoxyd und schwarzen Kohlenstoff, wohl Graphit oder Carbonado, als dünnen, inkohärenten Überzug führten. Da die Verbrennungswärme von Bord oder Carbonado nach zwei Versuchen von Berthelot und Petit von derjenigen des farblosen Diamanten

kaum verschieden ist, hat jene Verfärbung keinen Einfluß. Der Aschegehalt wurde nicht bestimmt; wir glauben, daß er bei Sorte a) am kleinsten war. Die Bildung von Kugeln, die ganz deutlich war, ist wohl so zu erklären, daß die Verbrennung, wohl auch die vorhergehende Verdampfung an den Ecken und Kanten am stärksten einsetzt.

Graphit.

1 g	2 g	3 g-cal.	4 °C	5 g-cal.	6 g-cal.	7 g-cal.	8 Bemerkungen.
1. Ceylon-Graphit; ungereinigt.							
0.41035	0.20820	2322.8	1.9585	5546.1	3223.3	7855	Einwandfrei! Asche
0.39560	0.23160	2585.8	2.0095	5690.5	3104.7	7848	» nicht genau
0.36690	0.19830	2211.0	1.7985	5093.0	2882.0	<u>7855</u>	bestimmt. 7853 ± 2 bei 18°.
2. Alibert-Graphit (Gouv. Irkutsk); gereinigt.							
0.42840	0.19580	2183.5	1.9590	5547.7	3364.2	7853	Einwandfrei! Keine Asche.
0.44355	0.16845	1884.0	1.8955	5367.9	3483.9	<u>7855</u>	> < 0.05 mg Asche. 7854 ± 1 bei 17°.
3. Acheson-Graphit; ungereinigt.							
0.51775	0.18055	2017.5	2.1480	6082.7	4065.2	7852	Einwandfrei! 0.06 — 0.07 % Asche.
0.55920	0.20140	2247.2	2.3440	6637.7	4390.5	<u>7851</u>	Einwandfrei! 0.16% Asche. 7852 ± 1 bei 19.5°.

Zwei ältere, nicht ganz einwandfreie Versuche ändern das Mittel unwesentlich, sind aber fortgelassen.

4. Acheson-Graphit, »gereinigt«.

7848 ± 5 bei 19° . Nach Anbringung
der Korrektur für den geringen
Gehalt an Chlor 7850 ± 5 .

Die weniger gute Übereinstimmung der Einzelwerte mag z. T. von einer kleinen Inhomogenität der Substanz herrühren; vielleicht war der Gehalt an Chlor nicht überall der bei der Analyse gefundene, da ja auch der Aschegehalt etwas schwankt. Jedenfalls sind diese Zahlen weniger sicher als die des ungereinigten Materials.

5. Graphit vom Bayerischen Wald.

0.41370 0.20435 2278.8 1.9525 5529.1 3250.3 7857 Einwandfrei! Asche nicht
 0.88810 0.24160 2685.3 2.0250 5734.4 3049.1 7856 » bestimmt.
 7857 ± 1 bei 18°.

Der Mittelwert ist, ob man nun den Durchschnitt aus den Einzelwerten oder den Mitteln nimmt, $7853 \text{ g-cal. pro g Graphit, in Luft gewogen}$. Die numerische Unsicherheit des Mittels ist sehr klein, geringer als beim Diamant, wegen der größeren Zahl der Einzelbestimmungen und ihrer meist besseren Übereinstimmung. Läßt man 4 fort, so ergibt sich 7854 ± 1 . Mit diesem Wert werden wir später rechnen.

Ehe wir aus unseren Zahlen Folgerungen ziehen, wollen wir die Daten mit den früher publizierten vergleichen.

Favre und Silberman haben nur zwei Verbrennungen des Diamanten ausgeführt. Sie fanden 7770 und 7879 g-cal. und geben dem kleineren (falscheren) Wert den Vorzug. Für Ceylon-Graphit, dessen Reinheit auch sie hervorheben, geben sie 7797, für gereinigten Hochofengraphit 7762 g-cal. pro g an. Eine nähere Diskussion erübrigt sich trotz der auf die Versuche verwandten Sorgfalt, da die Methode zu primitiv war. Doch sei bemerkt, daß zwei verschiedene Proben Hochofengraphit deutlich verschiedene Werte gaben.

Berthelot und Petit finden für Diamant, wenn man eine Dezimalstelle streicht, $7859 + 2 \text{ g-cal. pro g}$, also einen Wert, der von dem unsrigen wenig verschieden ist, obwohl sie mit erheblich größeren Mengen Diamant gearbeitet haben. Die kleine Differenz verschwindet, wenn man für die Verbrennungswärme ihrer Hilfssubstanz, des Naphthalins, einen richtigeren Wert einsetzt. Die französischen Forscher benutzen nämlich die Zahl 9692 g-cal. pro g, die sie aus vier älteren Versuchsreihen ableiten, die nach unserem Gefühl wenig gut übereinstimmen; denn die Werte der Mittel schwanken zwischen 9664 und 9718. Die Zahlen dürften durchweg etwas zu hoch sein. Aus allen neueren Bestimmungen¹⁾ folgen Zahlen zwischen ca. 9630 und 9640; das Mittel ist, wenn man allen Versuchsreihen das gleiche Gewicht beilegt, 9634 ± 3 . Mit diesem Wert für Naphthalin ergeben Berthelots und Petits Versuche $7869 \pm 2 \text{ g-cal. pro g Diamant, in Luft gewogen}$, eine Zahl, die mit der unsrigen zufällig absolut identisch ist.

Auf diese Übereinstimmung legen wir großen Wert, da — von Spuren Asche abgesehen — über die Homogenität des Diamants, wenn man ihn von den Metallteilchen, die ihm von der Bearbeitung her anhängen können, gereinigt hat, gar keine Unsicherheit herrschen kann²⁾.

¹⁾ Wrede 9633, Fischer und Wrede 9641, Leroux 9631, Roth 9636, ferner Stohmann, Kleber und Langbein 9628 g-cal. pro g, in Luft gewogen, bei konstantem Volumen verbrannt.

²⁾ Die Asche spielt keine Rolle, da nur der wirklich verbrannte Diamant in Rechnung gesetzt wird. Ein Fehler könnte höchstens entstehen, wenn die Asche bei der Verbrennung durch Verstäubung, Oxydation, Verlust von Wasser

Beim Graphit finden wir einen ganz anderen Wert als Berthelot und Petit. Wir möchten zunächst glauben, daß das an verschiedener Reinigung und Homogenität der Materialien liegt. Die französischen Forscher haben seinerzeit nur Hochofengraphit verbrannt; sie geben als Resultat, wenn man eine Dezimalstelle fortläßt, 7901—7902 an. Ihr erster Versuch scheint uns einen Rechen- (oder Druck-)fehler zu enthalten; eine Neuberechnung aller Versuche ergibt uns 7908 ± 7 . Bei Verwendung des neuen Wertes für Naphthalin erhöht sich das Mittel sogar auf 7923, während wir im Mittel 7854 finden, also beinahe ein Prozent weniger¹⁾.

Hochofengraphit hoffen wir bald verbrennen zu können. Bis dahin muß die Frage nach der letzten Ursache der Diskrepanz offen bleiben. Jedenfalls halten wir unseren Wert, bis uns Fehlerquellen nachgewiesen werden, für zuverlässig, da wir uns durch Verwendung möglichst verschiedenen Materials (4 Sorten, künstliche und natürliche, mit und ohne Reinigung), ferner durch Analysen und blinde Versuche, sowie durch Variation des Mengenverhältnisses von Kohlenstoff und Hilfssubstanz nach Möglichkeit gesichert haben.

Folgende mögliche Fehlerquellen wollen wir noch kurz diskutieren.

Unsere Graphitproben könnten — im Gegensatz zum Diamant, wo wir Anschluß an die alten französischen Werte haben — Wasser zurückgehalten haben. Das ist indessen im höchsten Grade unwahrscheinlich, denn der Wassergehalt müßte fast ein volles Prozent betragen und immer der gleiche gewesen sein, obwohl die Korngröße bei unseren Arten sehr verschieden waren, manche Arten lange mit Lösungen und Wasser in Berührung waren, manche aber gar nicht! Außerdem haben wir jede Probe direkt vor der Wägung im Verbrennungsschälchen einige Minuten auf Rotglut erhitzt, worauf sie über Phosphorpentoxyd abgekühlt und alle Wägungen sofort schnell nach einander vorgenommen wurden, auf einer besonders guten und schnell schwingenden Rüpprechtschen Wage. Die Unsicherheit unserer Wägungen dürfte nicht in Betracht kommen, falls kein Verlust an Asche eingetreten ist (s. u.).

Theoretisch möglich und diskutierbar ist auch folgende Fehlerquelle. So gut wie bei der Adsorption von Gasen an fein verteilter Kohle Wärme ent-

oder Kohlensäure ihr Gewicht verändert (s. w. u.). Das kann aber beim Diamant, der nach allen Analysen nur sehr wenig Asche enthält, nicht von Belang sein. Auch die — unbekannte — Ursache der Färbung mancher Varietäten dürfte ohne bemerkbaren Einfluß sein; das Gleiche gilt von Schwärzung. Reiner Bord oder Carbonado hat nach Neuberechnung der beiden Versuche von Berthelot und Petit eine Verbrennungswärme von 7878 g-cal. oder knapp $1\frac{1}{2}\%$ mehr als Diamant, also macht selbst eine weitgehende Schwärzung nichts aus.

¹⁾ Mixer fand (l. c.) für natürlichen Graphit mit 0.3 % Asche 7831 ± 11 .

wickelt wird (s. z. B. Ph. Ch. 74 die Arbeiten von Homfray und Titoff), kann auch bei der Berührung von Graphit mit Flüssigkeiten eine, wenn auch kleinere Wärmeentwicklung eintreten. Um diese Benetzungswärme würde dann die Verbrennungswärme des Breis aus Kohle und Paraffinöl zu klein gefunden werden. Daß der Fehler irgendwie ins Gewicht fallen würde, war höchst unwahrscheinlich; doch haben wir die Wärmetonung für zwei besonders feinkörnige Kohlearten bestimmt, nämlich für geschlämmten sibirischen Graphit und für Lampenruß. Beide waren von Kahlbaum bezogen und wurden in ungereinigtem Zustand benutzt. Für Ruß sind schon früher Benetzungswärmen gemessen worden.

Für ein Gramm dieses Graphits und eine große Menge Paraffinöl, das zugleich als Calorimeterflüssigkeit diente, fanden wir 1.0 g-cal., für ein Gramm Ruß 1.8 g-cal.; da uns dieser Wert etwas groß vorkam, wurde die Messung wiederholt, es ergaben sich 1.6 g-cal. Diese beiden Werte sind in Anbetracht der kleinen Temperaturerhöhungen ($0.01 - 0.02^\circ$) identisch. Eine Benetzungswärme ist also auch beim Graphit vorhanden und meßbar, aber sie spielt selbst bei der am feinsten verteilten Sorte keine Rolle, da sie nur $\frac{1}{8000}$ der Verbrennungswärme beträgt.

S. 900 ist schon erwähnt, daß auch der Graphit, nicht nur der amorphe Kohlenstoff, erhebliche Meugen Säure, mit der er bei der Reinigung in Berührung gekommen ist, zurückhalten kann. Jener auf Benetzungswärme untersuchte sibirische Graphit wurde nach der Schlußbehandlung mit Salpetersäure so lange gewaschen, bis das Filtrat keine Reaktion mit Diphenylamin mehr gab und das Leitvermögen von dem des destillierten Wassers kaum mehr verschieden war. Trotzdem fand sich in dem Bombenwasser zu viel Säure, es konnte ferner Schwefelsäure nachgewiesen werden und die Verbrennungswärme war erheblich kleiner als die oben angeführten Werte, die zuverlässig sind, weil das Material entweder mit Lösungen gar nicht in Berührung gekommen ist (1 und 3) oder nach blinden Versuchen so gut wie säurefrei war und nach der Verbrennung kein anomaler Verbrauch an Natronlauge zu bemerken war. Auf keinen Fall haben wir darum kleinere Werte als Berthelot und Petit gefunden, weil unser Material unreiner war. Wir halten im Gegenteil natürlichen aschefreien oder bis zur Aschefreiheit gereinigten Graphit für besser definiert als Hochofengraphit; auch der im elektrischen Ofen hergestellte Acheson-Graphit (beste Marke) ist sicher reiner als der lange nicht so hoch erhitzte und mit mehr Fremdstoffen in Berührung und in chemischer Verbindung gewesene Hochofengraphit. Bei diesem scheint uns das Vorhandensein von nicht graphitiertem, amorphem Kohlenstoff (etwa von Temperkohle) nicht ausgeschlossen; dadurch kann die Verbrennungswärme ansteigen. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß Favre und Silbermann für die beiden von ihnen untersuchten Arten Hochofengraphit deutlich verschiedene Verbrennungswärmen fanden, nämlich für die eine Sorte 7736 und 7738, hingegen für die andere 7791 und 7784. Wenn die Zahlen auch durch systematische Fehler durchweg zu klein ausgefallen sind, so übersteigt die Verschiedenheit der Mittel doch weit die sonst bei Favre und Silbermann vorkommenden Schwankungen und spricht gegen

die Homogenität oder die scharfe Definition des Hochofengraphits, falls dieser nicht ganz besonders gründlich gereinigt worden ist. Wir werden in einiger Zeit eigene Messungen an verschiedenen Sorten Hochofengraphit diskutieren können, die uns von mehreren Werken freundlichst zur Verfügung gestellt worden sind.

Die alte Luzische Unterscheidung zwischen Graphit und Graphitit ist in neuerer Zeit, wie es scheint, allgemein aufgegeben. Man erklärt vielmehr die (nicht sehr erheblichen) Unterschiede bei der Oxydation durch die gröbere oder feinere Struktur. Auch calorimetrisch ist die Unterscheidung aufrechtzuerhalten. Denn nach Lusi rechnet das Vorkommen von Ceylon zu den echten Graphiten, dasjenige von Irkutsk zu den Graphititen. Beide Arten haben aber die gleiche Verbrennungswärme, 7853 und 7854 g-cal. pro g.

Die hohen Zahlen, wie sie Berthelot und Petit für den Hochofengraphit erhalten haben, konnten wir also an keiner der von uns untersuchten Arten beobachten; über 7860 sind wir niemals gekommen. Hingegen haben wir mitunter, namentlich an unreinem Material, kleinere Werte gefunden, ohne daß wir uns von dem Grunde der Abweichungen immer Rechenschaft geben können.

Zum Teil müssen Verunreinigungen schuld gewesen sein, die bei der Verbrennung verstäubten oder verdampften, also nicht zurückgewogen wurden und die verbrannte Menge fälschlich zu hoch finden ließen. Denn mit steigender Reinheit, d. h. mit abnehmendem Aschegehalt stieg die Verbrennungswärme deutlich an, wie folgende Zahlen zeigen. Sie betreffen den geschlämmten sibirischen Graphit von Kahlbaum, auf den wir, als auf die erste von uns untersuchte Sorte, unverhältnismäßig viel Zeit und Mühe verwandten.

Aschegehalt	Art der Reinigung	Verbr.-Wärme pro g (abgerundet)	Bemerkung
mehr als 4 %	ungereinigt	7685 g-cal.	—
ca. 3.0 »	HCl, Cl ₂	7765 »	Da mehrfach kleine Korrekturen für Cl und für SO ₃ angebracht worden sind, sind die Zahlen mit einer geringen Unsicherheit behaftet und daher nur abgerundet angegeben
» 0.7 »	HF, HCl, Cl ₂	7810 »	
» 0.5 »	HF, HNO ₃	7820 »	
» 0.1 »	HF, HCl ₃ , Cl ₂	7820 »	

Der ganz deutliche Anstieg für die Verbrennungswärme des Graphits ist natürlich nicht real, da der Graphit ja durch die Behandlung mit Chlor und Säuren nicht verändert wird, sondern das Steigen kann seinen Grund nur in dem Fortfall gewisser mit dem Aschegehalt verbundener sekundärer Fehlerquellen haben¹⁾.

¹⁾ Auch Mixters Werte (s. o.) 7836, 7848 und 7810 sind vielleicht infolge des Aschengehaltes zu klein ausgefallen.

Auch bei Graphit aus Korea haben wir ein ähnliches Ansteigen der Verbrennungswärme mit abnehmendem Aschegehalt beobachtet, doch wurde die zeitraubende Reinigung nicht so weit getrieben wie bei dem sibirischen.

Bei zwei anderen, reineren Sorten aber fanden wir auch bei geringem Aschegehalt und Säurefreiheit kleinere Werte für die Verbrennungswärme, nämlich 7826 und 7835 g-cal. pro g. Die erste Zahl bezieht sich auf ein besonders schönes Vorkommen von der Insel Pargas (Finnland), wo sehr kohärente Graphitblättchen in schön krystallisiertem Kalkspat eingebettet sind, die zweite Zahl gilt für ein Ceylonesisches Vorkommen, das von dem früher behandelten (Verbrennungswärme 7853) verschieden ist: Der Graphit liegt in Bändern auf einer Gneisunterlage, ist schuppig, während der frühere derbe krystallinische Stücke bildet.

Die Asche konnte bei der schweren Verbrennlichkeit beider Arten nicht genau bestimmt werden, der Pargas-Graphit war kaum zu zerkleinern, weil die Lamellen so stark backten. Der unverbrannte Rest zeigte keine Eisenoxydfärbung, so daß beide Proben, namentlich nach den letzten Behandlungen, recht rein waren. Warum die beiden Arten kleine Verbrennungswärmen geben, können wir zunächst nicht erklären. Da die Abweichungen nach unten gehen, sprechen die Zahlen jedenfalls nicht für die Richtigkeit der Berthelotschen Werte.

Beide Arten Graphit waren wie die meisten früheren mehrmals auf dem Wasserbade mit HCl, HF und wieder mit HCl behandelt worden, dazwischen lange ausgewaschen, doch enthielten sie, namentlich der Ceylon-Graphit anfangs noch etwas Eisen. Sie wurden darum nochmals anders gereinigt, namentlich durch Aufschließen mit Kalium-Natriumcarbonat und nachfolgende Reinigung mit Säuren; beim Ceylon-Graphit wurde die Behandlung wiederholt, bis keine Eisenfärbung mehr auftrat. Doch war der Erfolg gleich Null: bei dem finnländischen stieg die Verbrennungswärme zwar auf 7843 oder wahrscheinlicher 7835, wenn ein herausfallender hoher Wert beim Mittelnahmen fortgelassen wird, beim Ceylongraphit aber wurde der ursprüngliche Wert nicht ganz wieder erreicht, wir fanden 7831, eine Zahl, die von der früheren kaum abweicht. Dabei war die bei der Titration verbrauchte Menge Natronlauge stets normal, so daß, wie es scheint, keine Säure zurückgehalten war. Es muß das betont werden, denn die oben aufgeführten Zahlen für rohen und gereinigten Achesongraphit zeigen, daß selbst bei sorgfältiger Arbeit eine Behandlung mit reinigenden Reagenzien beim Graphit nicht immer eine wirkliche Reinigung bedeutet, der starken Adsorption wegen.

Über den Einfluß der Asche auf die Verbrennungswärme ist Folgendes zu sagen. Er kann nur sekundär sein und ist vielleicht so zu erklären: Wenn in den Spalten und Rissen des nicht ganz feinpulverigen Verbrennungsgutes Carbonate oder wasserhaltige Silicate vorhanden sind, die das Reinigen und Glühen vor der Verbrennung überdauert haben, aber bei der Verbrennung freigelegt

werden, so findet man beim Zurückwägen nicht alle Asche mehr vor, und die Verbrennungswärme fällt scheinbar zu niedrig aus; 0.5 mg solchen Glühverlustes in der Bombe erniedrigen die Verbrennungswärme bereits um 1 %. Ferner steigt die Temperatur bei der Verbrennung so hoch, daß man auch mit der Verdampfung von sonst nicht flüchtigen Stoffen rechnen darf.

Aus den bei der Verbrennung gebildeten Mengen Salpetersäure folgt, wenn man (fälschlicherweise) eine gleichmäßige Durchwärmung des ganzen Bombenraumes annimmt, eine Temperatur von rd. 1400° ; da aber, wie aus gewissen Beobachtungen hervorgeht, allerhöchstens ein Viertel der Gasmasse hoch erhitzt wird, muß dort die Temperatur bis fast 2000° steigen. Damit steht im Einklang, daß nicht nur der dünne Platindraht, an dem der Zündfaden befestigt wird, öfter durchschmolz, sondern daß sogar der 1 mm dicke Haken, der zum Durchmischen von Kohle und Paraffinöl dient, an dem aus dem Schälchen herausragenden Ende zu einer großen Kugel zusammengeschmolzen wurde. Die Maximaltemperatur übersteigt also den Schmelzpunkt des Platins erheblich.

In zwei, in die obige Zusammenstellung nicht aufgenommenen Fällen wurde, ohne daß Graphit verstäubt war, im Bombenwasser und den Bombengasen ganz feiner Eisenoxyd-Staub (aus der Asche berrührend) gefunden. Vielleicht erklären sich manche der ein wenig zu kleinen Werte durch solche Verluste. Doch bleibt das eine Vermutung. Das Bombenwasser wurde zuletzt immer mit Ammoniumcarbonat und mit Bariumchlorid gefällt und die minimalen Niederschläge vereint gewogen. Bei dem Pargas- und dem zweiten Ceylongraphit überstieg ihr Gewicht (weniger als ein mg) aber nur in einem Fall die bei blinden Versuchen (mit organischen Stoffen) gefundenen Werte (BaSO_4 aus dem Kongorot, Verunreinigungen der Natronlauge). Es bleibt also, da keine Fehlerquelle aufgedeckt werden konnte, welche die Abweichung erklärt, die Möglichkeit bestehen, daß es eine zweite Art Graphit mit etwas kleinerer Verbrennungswärme ($7830 - 7835 \text{ g-cal. pro g}$) gibt. Doch kann diese mit der alten Unterscheidung in Graphit und Graphitit nichts zu tun haben; denn beide Ceyloner Vorkommen, die deutlich verschiedene Verbrennungswärmen aufweisen, rechnet Luzi¹⁾ zu den echten Graphiten.

¹⁾ B. 24, 4086 [1891], wo Luzi die beiden Vorkommen als »feinschuppigerdig« und als »großblättrig-holzhähnlich« charakterisiert. In der ersten Art sind nach zwei Analysen 0.17 bzw. 0.20% Wasserstoff enthalten, in der zweiten nur Spuren; doch legt Luzi auf die kleinen Mengen H kein großes Gewicht.

Da Gegenwart von Wasserstoff, auch in Verbindung, die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs erhöht, müßte die feinschuppige Art, wenn

Ehe wir die Ursache dieser Abweichungen nach unten nicht sicherer kennen, und ehe wir nicht selbst mehrere Sorten Hochofengraphit verbrannt haben, möchten wir noch keine theoretischen Folgerungen aus unseren Beobachtungen ziehen. Wir sind zurzeit mit der Reinigung von verschiedenen Proben Roheisen- und Hochofen-Graphit beschäftigt.

Allen Herren, die uns durch Überlassung von Material unterstützt haben, namentlich Hrn. Prof. Milch, dem Direktor der hiesigen mineralogischen Sammlung, möchten wir auch an dieser Stelle nochmals bestens danken.

Zusammenfassung.

Es wurden in der calorimetrischen Bombe mit Paraffinum liq. als Hilfssubstanz Diamant und mehrere Sorten künstlichen und natürlichen Graphits verbrannt.

Für 1 g Diamant (spez. Gew. bei 18° zu 3.503 bestimmt) wurden 7869 g-cal. gefunden, in vorzüglicher Übereinstimmung mit Berthelot und Petit, wenn man deren Versuche mit dem jetzt angenommenen Wert für ihre Hilfssubstanz, Naphthalin, neu berechnet.

Der hohe Wert, den die französischen Forscher für den allein von ihnen untersuchten Hochofengraphit erhalten haben, konnte von uns niemals beobachtet werden, vielmehr fanden wir für vier verschiedene Arten anderen Graphits, die durchweg sehr rein waren, im Mittel 7854 g-cal. pro g, in Luft gewogen. Wir finden also im Gegensatz zu Berthelot und Petit für Diamant eine höhere Verbrennungswärme als für Graphit.

Um ca. 3 % kleinere Werte, die uns gewisse, anscheinend ebenfalls reine, natürliche Graphite gaben, können wir nicht sicher erklären. Mit steigender Reiheit steigt die Verbrennungswärme im ganzen an, was seine Ursache wohl im Fortfall von sekundären Fehlern hat, die Verbrennungswärme kam aber in mehreren Fällen nicht über 7830—7835 hinaus.

Die frühere Unterscheidung zwischen Graphit und Graphitit lässt sich auch nach den Verbrennungswärmern nicht mehr aufrechterhalten, sie kann auch die erwähnten Differenzen nicht erklären.

man jene Analysen wörtlich nimmt, die höhere Verbrennungswärme besitzen, doch ist das Umgekehrte der Fall.

An eine Fälschung unserer Zahlen durch Wasserstoff vermögen wir nicht zu glauben; ob Hochofengraphit von der Zersetzung der Carbide durch Säuren etwas Kohlenwasserstoff zurückhalten kann, ist uns nicht bekannt. Wäre in unseren Präparaten Wasserstoff eingeschlossen, so würde die Kluft zwischen Berthelots Zahlen und den unserigen noch weiter werden!

Für fein verteilten Graphit und für Lampenruß wurde die Benetzungswärme bestimmt. Sie ist bei Verwendung von Paraffinöl zwar messbar, aber für die Verbrennungswärme belanglos.

Zusatz bei der Korrektur: Inzwischen haben uns 3 Arten sehr gut gereinigten Roheisen- und Hochfengraphits 7855—7865 g.cal. pro g gegeben, so daß wir Berthelots und Petits hohen Wert für definitiv erledigt halten.

Greifswald, 25. Febr. 1913. Phys.-chem. Abt. des chem. Instituts.

108. Julius Stieglitz und Geo. O. Curme jr.:

Die Umwandlung von Hydrazobenzol

in Azobenzol und Anilin — eine Reaktion erster Ordnung.

[Vorläufige Mittl. a. d. Kent Chemical Laboratory of the University of Chicago.]

(Eingegangen am 3. Februar 1913.)

Gelegentlich der Erläuterung seiner Theorie der Hofmann-Curtius-Beckmannschen Umlagerungen¹⁾, die unter Bildung eines einwertigen Stickstoffderivats als Zwischenprodukt verlaufen sollte (z. B. $C_6H_5.CO.NHBr \xrightarrow{+KOH} C_6H_5.CO.N:$ → $CO:N.C_6H_5$ für die Hofmannsche Umlagerung der Bromamide) hat der eine von uns die Vermutung ausgesprochen, daß die Bildung eines ähnlichen einwertigen Stickstoffderivats aus Hydrazobenzol dessen Umlagerung in Benzidin usw. vielleicht zugrunde liege²⁾. Die ersten Produkte der Spaltung sollten Anilin und die Verbindung $C_6H_5.N:$ (Phenylimid) sein (gemäß der Gleichung $C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.N: + H_2N.C_6H_5$), welche Produkte, nach der Umwandlung von $C_6H_5.N:$ in sein Tautomeres $:C_6H_4:NH$, sich wieder zu Benzidin, Semidin, usw. vereinigen könnten³⁾. Während diese, nur vermutungsweise ausgesprochene Erklärung mit den zu jener Zeit bekannten Tatsachen in Einklang stand, entspricht sie den zur jetzigen Zeit bekannten Tatsachen nicht mehr; insbesondere haben die schönen Arbeiten von Wieland³⁾ über die ganz analogen Umlagerungen von völlig alkylierten Hydrazobenzolen der Erklärung, wenigstens in ihrer ursprünglichen Gestalt,

¹⁾ Stieglitz, Am. **18**, 751 [1896]; **29**, 49 [1903]; Stieglitz und Earle, Am. **30**, 399, 412 [1903]; Slosson, Am. **29**, 289 [1903]; Hilpert, Am. **40**, 155 [1908]; Stieglitz und Peterson, B. **43**, 782 [1910]; G. Schröter, B. **42**, 2386, 3356 [1909] usw.; Wieland, B. **42**, 4207 [1909].

²⁾ Am. **24**, 62 (Fußnote).

³⁾ A. **881**, 200 [1911]; siehe Literaturnachweis ibid.