

4.  $\text{Ni}_3\text{C}$  ist bis  $380\text{--}420^\circ$  etwa temperatur-beständig. Da es schon von  $270^\circ$  an den Kohlenoxyd-Zerfall katalysiert, so muß ein höheres Carbid  $\text{Ni}_3\text{C}_x$  als labiles Zwischenprodukt auftreten, das sofort nach Entstehen wieder  $\text{Ni}_3\text{C}$  unter Abscheidung freien Kohlenstoffs zurückbildet. Das Carbid  $\text{Ni}_3\text{C}_x$  ist wahrscheinlich  $\text{Ni}_3\text{C}_2$ .

5. Das bei hoher Temperatur in Nickel-Schmelzen mit Kohlenstoff sich bildende  $\text{Ni}_3\text{C}$ , anscheinend eine endotherme Verbindung, wird mit dem durch die Kohlenoxyd-Spaltung bei  $270^\circ$  am Nickel gebildeten  $\text{Ni}_3\text{C}$  für identisch gehalten. Die Möglichkeit für diese Erscheinung wird in den energetischen Verhältnissen der in Frage kommenden Reaktionen erblickt.

### 340. Ulrich Hofmann:

#### Die Kohlenstoff-Abscheidung aus Kohlenoxyd und Benzin an Eisen, II.: Krystalliner Kohlenstoff mit hohem Adsorptionsvermögen.

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

(Eingegangen am 26. September 1928.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> konnte ich über den Verlauf des Kohlenoxyd-Zerfalls am Eisen bei  $400\text{--}700^\circ$  berichten, wie er sich aus der Untersuchung des Bodenkörpers der Reaktion, vornehmlich des bei der Reaktion nach  $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$  abgeschiedenen Kohlenstoffs, ergab. Insbesondere war es die röntgenoptische Untersuchung, die dafür sprach, daß Kohlenoxyd bzw. bei  $700\text{--}900^\circ$  Benzin mit dem Katalysator-Eisen über Zementit ein kohlenstoff-reicheres, noch nicht isoliertes Carbid: X-Carbid bildet, das dann in langsamem Zerfall den Kohlenstoff abscheidet. Dieses Ergebnis war eine Bestätigung der Annahme, die S. Hilpert<sup>2)</sup> bereits 1915 bei seiner Untersuchung dieser Reaktion auf Grund magnetischer Messungen ausgesprochen hat, und ließ sich auch gut mit den neuesten Veröffentlichungen von R. Schenck<sup>3)</sup> und V. Falcke<sup>4)</sup> in Einklang bringen.

Dafür, daß sich der Kohlenstoff nicht direkt aus dem sich zersetzenden Kohlenoxyd bzw. Benzin abscheidet, sondern auf dem Umweg über ein Carbid, sprachen auch die Eigenschaften des bei der Reaktion entstehenden Kohlenstoffs, die in der ersten Mitteilung ausführlich beschrieben sind und hier nur kurz wiedergegeben werden sollen: Nach der Röntgen-Untersuchung besteht der äußerlich Ruß ähnliche, tiefschwarze Kohlenstoff aus Graphit-Krystalliten, deren Größe entsprechend der Abscheidungs-Temperatur ohne Rücksicht auf das Ausgangsgas — ob Kohlenoxyd oder Benzin — stetig zunimmt. In der von K. A. Hofmann und mir aufgestellten Reihe des schwarzen krystallinen Kohlenstoffs<sup>5)</sup> ist dieser Kohlenstoff der Krystallit-Größe nach zwischen Retorten-Graphit und Graphit einzureihen und entspricht somit den von Else Koch-Holm<sup>6)</sup> von  $1200\text{--}2400^\circ$  aus Kohlenwasserstoffen ohne Kontakt in rein thermischer Zersetzung dargestellten Kohlenstoffen. Während diese aber ähnlich dem Retorten-Graphit in kompakten, dichten Platten erhalten wurden, entsteht der an Eisen abgeschiedene Kohlenstoff als feinst verteiltes, lockeres Pulver.

<sup>1)</sup> B. 61, 1180 [1928].

<sup>2)</sup> B. 48, 1281 [1915].

<sup>3)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. 164, 155 [1927].

<sup>4)</sup> Ztschr. Elektrochem. 32, 194 [1926].

<sup>5)</sup> B. 59, 2433 [1926].

<sup>6)</sup> Mitt. Siemens-Konzern 6, 188 [1927].

Die chemische Analyse ergibt nach Entfernung des noch im Kohlenstoff enthaltenen Eisens bzw. der Eisencarbide reinen Kohlenstoff. Wie die Krystallit-Größe, so verändern sich auch alle untersuchten Eigenschaften des Kohlenstoffs stetig mit der Abscheidungs-Temperatur. In guter Übereinstimmung mit der Krystallit-Größe beträgt das spez. Gewicht des reinen, stark zusammengepreßten Kohlenstoffs entsprechend der Abscheidungs-Temperatur 2.00—2.17. Auch die Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel ist der Krystallit-Größe entsprechend bedeutend, wenn man berücksichtigt, daß der Kohlenstoff in sehr fein zerteilter Form gewonnen wird. Mit Kaliumchlorat, Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt, geben die an Eisen abgeschiedenen Kohlenstoffe jeder Abscheidungs-Temperatur Graphitsäure.

Wie ich in der ersten Mitteilung zeigte und auch im Folgenden bestätigen kann, lassen sich nur Kohlenstoffe in Graphitsäure überführen, deren Krystallite eine so beträchtliche Größe besitzen, daß sie nicht bei der Reaktion völlig zerstört werden, und so locker zusammengefügt sind, daß das Oxydationsmittel schnell an die Oberfläche möglichst aller Krystallite dringen kann.

So ergeben alle Eigenschaften, daß der an Eisen abgeschiedene Kohlenstoff feinverteilter, aber durchaus krystalliner Kohlenstoff ist. Um so auffallender ist es, daß dieser Kohlenstoff Adsorptionsvermögen besitzt. Bei dem bei 900° an Eisen abgeschiedenen Kohlenstoff liegt das Adsorptionsvermögen zwar vor und nach der Aktivierung noch innerhalb der Fehlergrenze. Es wächst aber mit sinkender Darstellungs-Temperatur zu sehr beträchtlichen Werten, die jeden Irrtum der Beobachtung ausschließen, ja, es erreicht bei dem bei 400° dargestellten Kohlenstoff nach der Aktivierung schon die Größenordnung so gut aktiver Kohlen wie Rohrzucker- und Eschenholz-Kohle<sup>7)</sup>.

Daß irgendeine fremde Beimengung das Adsorptionsvermögen bewirkt, ist abzulehnen. Daß der nach der Reinigung oft noch zurückbleibende, geringe Gehalt an Eisen oder Eisenverbindungen nicht die Ursache sein kann, geht daraus hervor, daß gereinigte und ungereinigte Kohlenstoffe — bei 2—12% Fe! — das gleiche Adsorptionsvermögen haben, wenn nur annähernd gleiche Mengen Kohlenstoff neben dem Eisen bzw. nach der Aktivierung mit CO<sub>2</sub> neben dem Eisenoxyd mit der Phenol-Lösung geschüttelt werden. Selbst wenn der sehr geringe Sauerstoffgehalt nicht von adsorbiertem Kohlenoxyd und Wasser herrühren sollte, so sind doch nach den Untersuchungen von O. Ruff<sup>8)</sup> der Sauerstoffgehalt bzw. Sauerstoff-Kohlenstoff-Verbindungen in der Kohle ohne Einfluß auf ihr Adsorptionsvermögen. Andere Beimengungen sind aber mit Sicherheit nicht in dem Kohlenstoff enthalten. Die Ursache der Aktivität muß also beim Kohlenstoff selbst zu suchen sein.

O. Ruff<sup>9)</sup> schloß auf Grund seiner ausgedehnten Untersuchungen über aktive Kohle, daß nur amorpher Kohlenstoff aktivierbar sei und niemals Graphit bzw. krystalliner Kohlenstoff. Das würde hier bedingen, daß dem krystallinen Kohlenstoff mit sinkender Abscheidungs-Temperatur zunehmend beträchtliche Mengen amorphen Kohlenstoffs beigemischt seien. Dieser amorphe Kohlenstoff würde, wie O. Ruff auch experimentell an Kohlenstoff-Gemischen nachwies, im Röntgen-Bild nicht in Erscheinung treten.

<sup>7)</sup> Nach besonders ausgiebiger Aktivierung mit CO<sub>2</sub> und Wasserdampf bei 800° betrug das Adsorptionsvermögen gegen Phenol gemessen 16%.

<sup>8)</sup> Kolloid-Ztschr. **34**, 135 [1924].

<sup>9)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **148**, 313 [1925]; Kolloidchem. Beih. **26**, 312 [1928].

Der amorphe Kohlenstoff müßte bei den vorliegenden Kohlenstoffen in beträchtlicher Menge beigemischt sein, bei dem bei 400° dargestellten Kohlenstoff mit dem Adsorptionsvermögen von 16% zu etwa 50%. Dem widerspricht das sehr hohe spezif. Gewicht von etwa 2.00, das genau, wie es die krystalline Entwicklung verlangt, über Glanzkohlenstoff (1.86) in der Nähe von Retorten-Graphit (2.05) liegt. Die sog. „amorphen“ Kohlen, wie Ruß, Rohrzucker- und Holz-Kohle, haben dagegen nach intensivem Pressen und Verdichten nur ein spez. Gewicht von 1.70—1.80.

Der zwischen den Graphit-Krystalliten eingelagerte amorphe Kohlenstoff müßte, um adsorbierend wirksam sein zu können, an der für Reaktionsmittel erreichbaren Oberfläche liegen; er müßte als der energie-reichere, weniger beständige Teil bei langsamer, vorsichtiger Oxydation vor dem krystallinen Anteil bevorzugt zerstört werden. So müßte es möglich sein, den krystallinen Anteil von der amorphen Beimengung zu reinigen, zumindest aber den Gehalt an amorphem Kohlenstoff so weit zu verringern, daß eine Abnahme des Adsorptionsvermögens meßbar würde.

Im experimentellen Teil soll aber gezeigt werden, daß bei den bei 400° und bei 520° an Eisen abgeschiedenen Kohlenstoffen der oxydierende Abbau mit Kohlendioxyd keinen unregelmäßigen, sprunghaften Verlauf zeigt, weder in der Geschwindigkeit der Oxydation, noch in dem Adsorptionsvermögen der bis zu  $\frac{2}{3}$  ihres Bestandes abgebauten Kohlenstoffe. Ganz ähnliches Verhalten zeigten diese Kohlenstoffe bei der Oxydation mit siedender Schwefelsäure und Mercurousulfat. Der Vorgang der Oxydation verlief genau wie bei den zum Vergleich untersuchten, sicher einheitlichen Kohlenstoffen: Graphit, Retorten-Graphit und Glanzkohlenstoff.

Dagegen wurden nicht einheitliche Kohlen, wie Rohrzucker-Kohle<sup>10)</sup> und Eschenholz-Kohle<sup>11)</sup>, die neben elementarem Kohlenstoff noch Kohlenstoff-Verbindungen enthalten, von Kohlendioxyd durchaus ungleichmäßig oxydiert, indem zunächst schon bei 570° bzw. 420° eine lebhaftere Kohlenoxyd-Entwicklung auftritt, der Rest aber erst bei 700° bzw. 650° weiter angegriffen wird. Man kann auch mit Kohlendioxyd glatt solche leichter angreifbaren Kohlenarten von beigemischtigtem Retorten-Graphit oder Glanzkohlenstoff trennen, wenn man die Temperatur so niedrig hält, daß letztere nicht angegriffen werden.

Auch die Art der Darstellung aus dem Zerfall eines definierten Carbid und die regelmäßige Entwicklung aller Eigenschaften allein mit der Abscheidungs-Temperatur würden die Annahme einer uneinheitlichen Zusammensetzung der an Eisen abgeschiedenen Kohlenstoffe unwahrscheinlich machen.

In Berücksichtigung dieser Versuche, sowie auch aller anderen Eigenschaften dieser Kohlenstoffe, wie sie in der ersten Mitteilung beschrieben wurden, kann ich hier eine Beimengung von amorphem Kohlenstoff nicht annehmen, vielmehr sprechen alle Beobachtungen dafür, daß die Kohlenstoffe einheitlich aus krystallinem Kohlenstoff bestehen. Es liegt demnach hier krystalliner Kohlenstoff vor, der Adsorptionsvermögen besitzt.

<sup>10)</sup> Endgültige Verkohlung bei 500° s. erste Mitteilung S. 1188.

<sup>11)</sup> In der Retorte bei 400° verkohlt.

Der Grund, warum hier an krystallinem Kohlenstoff Adsorptionsvermögen beobachtet werden konnte, muß in seiner sehr lockeren Struktur zu suchen sein. Dafür sprechen auch die im experimentellen Teil näher beschriebenen Beobachtungen an einem Kohlenstoff, der sich bei der Darstellung von Glanzkohlenstoff bei besonders reichlicher Benzin-Zufuhr auf den Glanzkohlenstoff-Blättchen absetzte. Dieser — kurz mit R. K. bezeichnete — Kohlenstoff unterscheidet sich von Glanzkohlenstoff nur dadurch, daß seine Krystallite etwas lockerer ineinandergefügt sind. Allein diese lockere Packung der Krystallite genügt schon, ihm ein kleines Adsorptionsvermögen zu geben, während Glanzkohlenstoff nicht meßbar zu aktivieren ist.

Ebenso zeigt ein Kohlenstoff, den man erhält, wenn man die Zersetzung von Benzin bei  $900^{\circ}$  nicht an Eisenpulver vornimmt, sondern an im Gasraum feinst verteilten Eisen, wie es aus gleichzeitig sich zersetzendem Eisenpentacarbonyl entsteht, bei allein etwas lockererer Struktur deutlich größeres Adsorptionsvermögen als der an Eisenpulver abgeschiedene Kohlenstoff.

Zusammenfassend ergibt sich, daß hier vollkommen krystalline Kohlenstoffe Adsorptionsvermögen zeigen, wenn es gelingt, sie genügend feinverteilt mit sehr großer Oberfläche herzustellen.

Für die Aktivierbarkeit wären hier demnach nicht einzelne amorph, also unorientiert gebundene Kohlenstoffatome die Ursache, sondern die Oberfläche der durchaus im regelmäßigen Graphit-Gitter gebauten Krystallite. Ob von der Gesamtoberfläche für die Aktivität besonders die Krystallflächen größter Oberflächen-Energie wirksam sind oder, die C-Atome, die an den Ecken und Kanten der Krystallite liegen und so nur einen geringen Teil ihrer Valenzkraft im Krystall-Gitter absättigen können, braucht zunächst nicht entschieden zu werden. Auf jeden Fall wird die „aktive Oberfläche“ bei sehr großen Kohlenstoff-Krystalliten im Verhältnis zur Gesamtmenge des Kohlenstoffs so klein werden, daß das Adsorptionsvermögen bzw. die Menge des adsorbierten Stoffes zu gering wird, um noch beobachtet zu werden können. Dies ist der Fall bei dem bei  $900^{\circ}$  an Eisen abgeschiedenen Kohlenstoff und in noch weiterem Maße bei Graphit. Hierzu müssen die Krystallite aber schon beträchtliche Größe erreichen; die Grenze dürfte nach den hier untersuchten Kohlenstoffen bei etwa  $10^{-4}$  cm Kantenlänge liegen.

Unterhalb dieser Grenze ist die „aktive Oberfläche“ der Krystallite im Vergleich zur Gesamtmenge des Kohlenstoffs schon so bedeutend, daß das Adsorptionsvermögen beobachtbar wird, wenn es gelingt, wie bei den an Eisen abgeschiedenen Kohlenstoffen (Kantenlänge der Krystallite  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  cm) den Kohlenstoff so locker gefügt zu erhalten, daß die Oberfläche der Krystallite weitgehend freiliegt.

Gerade die beträchtliche Aktivität führt aber dazu, daß meistens die Krystallite sich bei der Abscheidung fest und dicht aneinanderbinden: der Kohlenstoff wird dicht und lückenlos zusammengefügt wie bei Retorten-Graphit (Kantenlänge der Krystallite  $6 \cdot 10^{-7}$  cm) und Glanzkohlenstoff (Kantenlänge der Krystallite  $4 \cdot 10^{-7}$  cm), und hierdurch wird die Oberfläche der weitaus meisten Krystallite verdeckt und unzugänglich. Wenn auch die der Krystallit-Größe entsprechende „aktive Oberfläche“ aller Kry-

stallite zusammen für ein beträchtliches Adsorptionsvermögen genügte, so ist die erreichbare „aktive Oberfläche“ doch zu klein: die Kohlenstoffe sind inaktiv.

So dürfte die erreichbare Gesamtoberfläche des untersuchten Glanzkohlenstoffs bei der vollkommen dichten Packung der Krystallite, etwa mit der Oberfläche der beim Pulvern entstandenen Körner übereinstimmen. Diese Korngröße beträgt nach mikroskopischer Ausmessung  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  cm. Hiernach berechnet sich für 1 g des untersuchten Glanzkohlenstoffs die Größenordnung der Oberfläche zu  $10^3$  qcm. Dagegen beträgt die Oberfläche der an Eisen abgeschiedenen Kohlenstoffe, wenn alle Krystallite freiliegen (bei der Krystallit-Größe von  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  cm)  $3 \cdot 10^4$  bis  $3 \cdot 10^6$  qcm, ist also im Mittel 100-mal größer.

Die Aktivierung, z. B. mit Kohlendioxyd, beruht bei unseren Kohlenstoffen einerseits auf der Entfernung bereits adsorbierter Fremdstoffe und andererseits auf der Aufräuhung der Gesamtoberfläche. Sie läßt an der ganzen Oberfläche halbzerstörte Krystallite zurück, an denen, dem Prinzip der Krystall-Auflösung entsprechend, die energie-reichen Flächen bedeutend gewachsen sind bzw. die Zahl der aktiven Eckatome stark zugenommen hat, die auf jeden Fall also eine größere „aktive Oberfläche“ besitzen. Sie kann auch, wie z. B. bei Rohrucker-Kohle, die oberflächlich bei der Zersetzung der organischen Verbindungen zugeschmolzene Deckschicht entfernen und so eine neue „aktive Oberfläche“ schaffen. Große, dichtgefügte Krystallkomplexe, wie sie Retorten-Graphit oder Glanzkohlenstoff besitzen, kann sie nur oberflächlich angreifen und so bei der im Verhältnis zum Inhalt kleinen Oberfläche nur unbemerkbare Änderungen erreichen.

Auch für die chemische Widerstandsfähigkeit von Kohlenstoff ist allein die Oberfläche maßgebend, die dem Reaktionsmittel erreichbar ist, und sie ist demnach wie diese durch die Krystallit-Größe und die Packung der Krystallite bedingt.

In der losen Aneinanderfügung der Krystallite, wie sie der an Eisen abgeschiedene Kohlenstoff zeigt, kann die Härte des Einzelkrystallites nicht zur Geltung kommen, der Kohlenstoff ist makroskopisch weich, er läßt sich in jede Form pressen und beliebig zerteilen.

Wie wir schon bei Glanzkohlenstoff zeigen konnten, ist auch hier die von Graphit so verschiedene äußere Erscheinung des Kohlenstoffs nur durch die andere Anordnung und Größe der Krystallite bedingt.

Kürzlich hat A. W. Roth<sup>12)</sup> darauf aufmerksam gemacht, daß für die Existenz von amorphem Kohlenstoff die sehr hohen Verbrennungswärmen der aktivierbaren Kohlen sprechen. Als Beleg führt A. W. Roth hierbei auch Glanzkohlenstoff an. Während der meist in der Natur vorkommende und auch bei der künstlichen Darstellung entstehende  $\beta$ -Graphit eine Verbrennungswärme von 7856 cal/g besitzt, dürfte diese bei den aktiven Kohlen über 8100 und mehr Calorien betragen. A. W. Roth bestimmte die Verbrennungswärme von Glanzkohlenstoff zu 8148 cal/g. Nach unseren ausführlichen Untersuchungen über Glanzkohlenstoff in der vorliegenden und einer früheren<sup>13)</sup> Arbeit ist dieser reiner krystalliner Kohlenstoff. Es konnte keine Beimengung von amorphem Kohlenstoff irgendwie erkannt werden. Freilich ergäbe sich dann, wie A. W. Roth zeigt, um den Energie-Unterschied allein aus der Oberflächen-Vergrößerung zu decken, für die Oberflächen-Spannung von Kohlenstoff der Wert von 380 Dyn/cm. Wenn man berücksichtigt, daß für Steinsalz von Born und Stern<sup>14)</sup> die Oberflächen-Spannung auf

<sup>12)</sup> Ztschr. angew. Chem. **41**, 273 [1928]

<sup>13)</sup> B. **59**, 2433 [1926].

<sup>14)</sup> Mitt. Preuß. Akad. Wiss. **48**, 901 [1919].

der Würfel-Fläche (001) zu 150.2 Dyn/cm, auf der Rhombendodekaeder-Fläche (011) zu 406 Dyn/cm berechnet wurde, erscheint dieser Wert nicht besonders hoch. Ja, der wahre Wert der Oberflächen-Spannung von Kohlenstoff dürfte sogar, der hohen Sublimationswärme entsprechend, in der Größenordnung von 1000 Dyn/cm liegen. Ich halte es hiernach für sicher, daß sich die an Glanzkohlenstoff gemessene, auffallend hohe Verbrennungswärme auch ohne Annahme einer amorphen Modifikation des Kohlenstoffs allein aus der Vergrößerung der Oberfläche, bedingt durch immer kleinere Krystallite, erklärt.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung von R. K. (vergl. S. 2186).

Bei der Darstellung von Glanzkohlenstoff in der früher beschriebenen Versuchsordnung<sup>15)</sup> aus Benzin (Sdp. 60—70°) im Stickstoffstrom bei 900° in glatten Porzellan-Tiegeln setzte sich bei lange fortgesetzter Abscheidung — insgesamt 30 Stdn. — und reichlicher Benzin-Zufuhr auf dem Glanzkohlenstoff ein grauer, mattglänzender, körniger Kohlenstoff ab, der schließlich in Ästen und Fiedern in das Tiegelinnere hineinwuchs. Dieser Kohlenstoff wurde sorgfältig von den Glanzkohlenstoff-Blättchen entfernt. Er konnte wegen seiner Reinheit ohne weitere Behandlung zur Untersuchung verwendet werden. Er wurde wegen seiner Ähnlichkeit mit Retorten-Graphit im Aussehen und bei mikroskopischer Betrachtung kurz mit R. K. bezeichnet. Die beste Ausbeute betrug etwa 0.07 g Kohlenstoff pro Stde.

### Darstellung von Kohlenstoff aus Benzin an sich zersetzendem Eisenpentacarbonyl.

In derselben Versuchsanordnung wurde dem mit Benzin beladenen Stickstoffstrom durch eine weitere Waschflasche etwas Eisenpentacarbonyl-Dampf zugemischt. Die Zersetzung fand gleichfalls bei 900° in Porzellan-Tiegeln statt. Das Einleitungsrohr in den Porzellan-Tiegel wurde stark mit Wasser gekühlt, damit sich das Pentacarbonyl nicht schon hier zersetzte und das Einleitungsrohr verstopfte. So konnte in lebhafter Abscheidung ein schwarzer, voluminöser Kohlenstoff gewonnen werden, der den Tiegel locker erfüllte und meist reichlich mit schön rotem Eisenoxyd durchsetzt war, das durch teilweise nachträgliche Oxydation des aus dem Pentacarbonyl abgeschiedenen Eisens entstanden war. Außer diesem Eisenoxyd enthielt der Kohlenstoff auch noch beträchtliche Mengen im Kohlenstoff unsichtbar verdecktes Eisen, wie die in der ersten Mitteilung beschriebenen, an Eisenspulver abgeschiedenen Kohlenstoffe. Die beste Ausbeute betrug etwa 0.1 g Kohlenstoff pro Stde.

Der Kohlenstoff wurde in der beschriebenen Weise durch Kochen mit 10-proz. Salpetersäure vom Eisen befreit.

Analyse: Beide Kohlenstoffe wurden nach der üblichen Liebigschen Methode verbrannt. Näheres siehe die erste Mitteilung. Zum Vergleich sind hier und im Folgenden (vergl. die Tabelle auf S. 2189 oben) die Werte für Glanzkohlenstoff und für den an „Eisen reduziert“ bei 900° aus Benzin abgeschiedenen Kohlenstoff angeführt.

Das spezif. Gewicht des R. K. wurde nach der Schwebemethode zu  $1.75 \pm 0.02$  bei 16° bestimmt. Der Wert für Glanzkohlenstoff beträgt 1.86.

<sup>15)</sup> B. 59, 2433 [1926].

Kohlenstoff	Verlust i. Vakuum in %	H <sub>2</sub> -Gehalt in %	C-Gehalt in %	Fe-Gehalt in %	Rest = O <sub>2</sub> in %
Aus Benzin an Fe(CO) <sub>5</sub> bei 900 <sup>0</sup>	0.2	0.2	91.1	6.7	2.0
„ „ an Eisen red. (900 <sup>0</sup> ).	0.0	0.1	99.1	0.5	0.3
R. K. (900 <sup>0</sup> ) .....	0.0	0.2	98.7	Aschein%	1.1
Glanzkohlenstoff .....	0.0	0.3	99.0	0.0	0.7

Chemisches Verhalten: Zur Untersuchung wurde R. K. in einer Achat-Reibschale feinst zerrieben und durch ein Sieb von 5000 Maschen/qcm gesiebt. Der am Eisenpentacarbonyl abgeschiedene Kohlenstoff lag so fein verteilt vor, daß eine weitere Zerteilung unmöglich war.

Beide Kohlenstoffe ließen sich durch Oxydation in der in der ersten Mitteilung beschriebenen Weise in Graphitsäure überführen. Die Graphitsäure aus dem an Eisenpentacarbonyl abgeschiedenen Kohlenstoff war flockiger als die aus dem an „Eisen reduziert“ abgeschiedenen Kohlenstoff, die Graphitsäure aus R. K. war noch beträchtlich körniger. Glanzkohlenstoff erhielt nur einen oberflächlichen Graphitsäure-Überzug. In der ersten Mitteilung ist gezeigt worden, daß die Graphitsäure-Mischung nur dann einen Kohlenstoff in Graphitsäure überführt, wenn sie durch die locker gepackten Krystallite an die Oberfläche aller Krystallite dringen kann. Die Graphitsäure fällt umso flockiger aus, je lockerer der Kohlenstoff gebaut ist.

In der folgenden Tabelle sind in Spalte 2 die Gewichtsabnahmen der Kohlenstoffe gegen siedende Schwefelsäure und Mercur-sulfat, in Spalte 3 gegen Kohlendioxyd bei der Aktivierung bei 800<sup>0</sup> zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens aufgeführt. Das Adsorptionsvermögen, gegen 1-proz. Phenol-Lösung, nach O. Ruff gemessen, ist in der letzten Spalte für die aktivierten und nicht aktivierten Kohlenstoffe angegeben. Nähere Beschreibung der Versuchs-Anordnung siehe erste Mitteilung.

Kohlenstoff	Gewichtsverlust gegen		Adsorptions- vermögen	
	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> + Hg	CO <sub>2</sub>	nicht aktiv	aktiv
Aus Benzin an Fe(CO) <sub>5</sub> bei 900 <sup>0</sup> .	8 %	14 %	1.3 %	1.3 %
„ „ an Eisen red. (900 <sup>0</sup> )..	2—8 %	9 %	0.5 %	0.6 %
R. K. (900 <sup>0</sup> ) .....	17 %	15 %	—	1—2.3 %
Glanzkohlenstoff .....	6 %	10 %	—	0.1 %

Die röntgenographische Untersuchung gemeinsam mit K. Herrmann unter den in der ersten Mitteilung beschriebenen Aufnahme-Bedingungen ergab für R. K. ein mit Glanzkohlenstoff in jeder Beziehung identisches Röntgen-Bild. Der an Eisenpentacarbonyl abgeschiedene Kohlenstoff war im Röntgen-Bild an Schärfe der Linien dem an „Eisen reduziert“ bei 900<sup>0</sup> abgeschiedenen Kohlenstoff vollkommen gleich. Da das zur Aufnahme verwendete Präparat aber noch einen beträchtlichen Eisengehalt aufwies, war die Aufnahme wesentlich dunkler, so daß die

schwächsten Linien: (203), (310 $\beta$ ), (312 $\beta$ ), (006), (206,024) nicht mehr sichtbar wurden. An der Schärfe und Intensität von (312) war aber mit Sicherheit zu erkennen, daß die Krystallite beider Kohlenstoffe gleichgroß und größer als die der bei 700° an Eisen abgeschiedenen Kohlenstoffe sind. Ungereinigt zeigte der Kohlenstoff außer Graphit-Linien noch Linien des Eisens und des in der ersten Mitteilung besprochenen X-Carbides.

R. K. ist also in Darstellungs-Temperatur, Röntgen-Bild und Reinheit mit Glanzkohlenstoff identisch, zeigt aber, mikroskopisch betrachtet, lockeren Bau und hat ein geringeres spezif. Gewicht (1.75 gegen 1.86). Dies ergibt, daß R. K. aus denselben Krystalliten wie Glanzkohlenstoff, aber locker aufgebaut ist; während bei diesem die Krystallite infolge der Abscheidung an der festen Fläche der Wand zu geschlossenen Platten zusammengefügt werden, bilden sie hier in loserer Zusammenfügung Aggregate von wesentlich größerer Oberfläche. Dementsprechend ist R. K. etwas weniger beständig gegen Oxydationsmittel und läßt sich leicht vollständig in Graphitsäure überführen, während Glanzkohlenstoff unter den gleichen Bedingungen nur oberflächlich mit Graphitsäure überzogen wird. R. K. erwies sich wie Glanzkohlenstoff bei langsamem Abbau mit Kohlendioxyd (s. weiter unten), sowie auch in allen anderen Eigenschaften als durchaus einheitlicher Kohlenstoff. Er besitzt jedoch gegenüber Glanzkohlenstoff ein geringes, aber deutlich meßbares Adsorptionsvermögen. Es genügt also hier allein die lockere Anordnung der Krystallite zur Entwicklung einer bereits meßbaren Aktivität.

Dasselbe Ergebnis zeigt der aus Benzin bei 900° unter Zugabe von Eisenpentacarbonyl dargestellte Kohlenstoff. Im Vergleich mit der Abscheidung von Kohlenstoff aus Benzin an „Eisen reduziert“ erfolgt dort die Abscheidung verhältnismäßig dicht an der Fläche des Eisenpulvers, dagegen hier unter sonst gleichen Bedingungen an dem aus dem sich zersetzenden Eisenpentacarbonyl entstehenden, im Gasraum feinstverteilten Eisen. So entstehen auch hier zwei im Röntgen-Bild identische Kohlenstoffe, von denen der an Eisenpulver abgeschiedene verhältnismäßig dichte, körnige, der andere aber sehr lockere Struktur besitzt. Auch hier zeigt der lockere, an Pentacarbonyl abgeschiedene Kohlenstoff ein kleines, aber deutlich höheres Adsorptionsvermögen, eine geringere chemische Widerstandsfähigkeit und gibt feiner disperse Graphitsäure.

#### Abbau der Kohlenstoffe mit Kohlendioxyd.

Um das Verhalten der Kohlenstoffe beim langsamen Abbau zu untersuchen, wählte ich die Oxydation mit trockenem, reinem Kohlendioxyd als besonders geeignet, da sich hier die Reaktionsgeschwindigkeit durch Änderung der Temperatur bequem beherrschen läßt und der Verlauf der Oxydation durch Messung des entwickelten Kohlenoxyds fortlaufend verfolgt werden kann.

Versuchsordnung: Die feingepulverten und gesiebten Kohlenstoffe wurden in einem Porzellan-Schiffchen in einem Porzellan-Rohr von 1.4 cm lichter Weite im elektrischen Ofen erhitzt. Die Lötstelle des Thermo-elements lag außen an der Wand des Rohres über dem Schiffchen. Das Kohlendioxyd wurde aus einem Kippschen Apparat (mit ausgekochtem Marmor und reiner Salzsäure beschickt) entnommen, in üblicher Weise gewaschen und zum Schluß noch mit Chlorcalcium getrocknet. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde mit einem Präzisionshahn reguliert und nach einem



Riesenfeldschen Strömungsmesser genau auf 1.45 l/Stde. gehalten. Direkt hinter das Reaktionsrohr war ein Azotometer mit 30-proz. Kalilauge angeschlossen, in dem das entwickelte Kohlenoxyd laufend bestimmt wurde. Die Luftmenge, die das Kohlendioxyd aus dem Kippschen Apparat enthielt, blieb unterhalb der Meßbarkeit. Die Zeit, die das Kohlenoxyd vom Schiffchen bis zum Azotometer brauchte, betrug weniger als 5 Min., so daß die Temperatur auf 10° genau bestimmt werden konnte. Die gemessene Kohlenoxyd-Entwicklung stimmte quantitativ mit der gewogenen Gewichtsabnahme an Kohlenstoff überein.

Die Temperatur, bei der zuerst Kohlenoxyd-Entwicklung beobachtet werden konnte, lag für Ceylon-Graphit bei 900°, Retorten-Graphit bei 830°, Glanzkohlenstoff bei 900°, R. K. bei 830°. Dieser Anfangspunkt war nicht sehr scharf und deutlich zu erkennen. Die Oxydation dürfte bei den drei letzten Kohlenstoffen sicher schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur beginnen, denn bei diesen sehr dicht gepackten Kohlenstoffen muß die Oxydation schon sehr kräftig einsetzen, bis die Kohlenoxyd-Entwicklung beobachtbar wird. So ging auch bei dem besonders dicht gepackten Glanzkohlenstoff die Oxydation bei 1000° langsamer vor sich als bei Graphit. Entsprechend liegt die Temperatur der beginnenden Kohlenoxyd-Entwicklung für den sonst identischen, aber etwas lockereren R. K. um 70° tiefer als für Glanzkohlenstoff.

Wurde die Zerstörung bei konstanter Temperatur 50° über dem Punkte der beginnenden Kohlenoxyd-Entwicklung vorgenommen, so sank die Kohlenoxyd-Entwicklung mit der Zeit in einer regelmäßigen Kurve nach Maßgabe des noch vorhandenen Kohlenstoffs auf Null ab, ohne irgendeinen Knick. Bei Unterbrechung des Versuchs konnte keine Veränderung des Kohlenstoffs beobachtet werden, wie es bei einheitlichen Kohlenstoffen nicht anders zu erwarten war.

Glanzkohlenstoff, der bei 1000° zu  $\frac{3}{4}$  mit Kohlendioxyd zerstört worden war, zeigte unter dem Mikroskop unverändert die bekannten glänzenden Plättchen, nur waren die Glanzflächen etwas matter, etwas aufgeraut, da ja die Oxydation naturgemäß in die optisch glatte Oberfläche kleine, unregelmäßige Vertiefungen reißt. Glanzkohlenstoff bestätigte sich also auch hier, wie seinerzeit vertreten<sup>16)</sup>, als einheitlicher Kohlenstoff, aufgebaut aus den Kohlenstoff-Krystalliten, die das Röntgen-Bild zeigt.

Entsprechend verhielt sich R. K.

Rohrzucker-Kohle wurde bei 700°, Eschenholz-Kohle bei 650° oxydiert. Bei diesen beiden Kohlenstoffen wurde beim ersten Erhitzen schon bei 570° bzw. 420° eine deutliche Volumzunahme im Azotometer beobachtet. Wurden dieselben Präparate nach Abkühlen im Versuchsrohr unter Kohlendioxyd zum zweiten Male langsam erwärmt, so trat jetzt wie beim dritten und vierten Male die Kohlenoxyd-Entwicklung erst bei 700° bzw. 650° ein. Beide Kohlenstoffe enthielten nur 91.7 bzw. 74.6% Kohlenstoff, also außer elementarem Kohlenstoff noch beträchtliche Mengen von Kohlenstoffverbindungen. Die Gasentwicklung bei 570° bzw. 420° beim ersten Erwärmen entspricht also einer Entgasung des Kohlenstoffs bzw. der Oxydation der in ihm noch enthaltenen Kohlenstoffverbindungen, während der elementare Kohlenstoff selbst, d. h. der Kohlenstoff, der sich z. B. im Röntgen-Bild zeigt, erst bei der angegebenen höheren Temperatur angegriffen wird.

<sup>16)</sup> B. 59, 2433 [1926].

Hierfür spricht auch die Betrachtung von Gewichtsabnahme und entwickeltem Gas. Bei Graphit, Retorten-Graphit, Glanzkohlenstoff und R. K. standen beide genau in der Beziehung:  $C \rightarrow 2 CO$ , während bei Rohrzucker- und Eschenholz-Kohle die Gewichtsabnahme anfangs weit größer war als dem Volumen des entwickelten Gases entsprach, etwa wie  $CO \rightarrow CO$ . Erst bei längerer Oxydation, wenn eben die „Entgasung“ beendet war und eine Oxydations-Temperatur über  $700^\circ$  nötig wurde, stimmte das Verhältnis wieder zu  $C \rightarrow 2 CO$ .

Es gelang, bei  $790^\circ$  aus einem innigen Gemisch gleicher Teile von feinstgепulvertem Retorten-Graphit und Eschenholz-Kohle die Eschenholz-Kohle vollständig zu Kohlenoxyd zu oxydieren und zu entfernen. Die Kohlenoxyd-Entwicklung war zunächst sehr lebhaft und fiel dann allmählich bis auf Null ab. Der zurückbleibende Kohlenstoff war der unveränderte Retorten-Graphit und als solcher deutlich unter dem Mikroskop erkennbar, sowie durch sein schnelles Absetzen nach dem Aufschlämmen und durch Vergleich des Adsorptionsvermögens mit einer Mischung von Retorten-Graphit und Eschenholz-Kohle, die nur ganz kurz zur Aktivierung mit Kohlendioxyd bei  $790^\circ$  behandelt worden war.

Ebenso gelang es, Glanzkohlenstoff, sowie auch R. K. von Rohrzucker-Kohle zu trennen. Beide Kohlenstoffe wurden wie oben feinstgепulvert und zu gleichen Teilen durcheinander gerieben. Bei der gewählten Temperatur von  $870^\circ$  fiel nach der Zerstörung der Rohrzucker-Kohle die Kohlenoxyd-Entwicklung nicht ganz auf Null ab, da auch der Glanzkohlenstoff bzw. R. K. in geringem Maße oxydiert wurde. Der Versuch wurde hier abgebrochen. Die Trennung erwies sich als vollständig, denn das Adsorptionsvermögen betrug bei R. K.-Rohrzucker-Kohle nur noch 1%, bei Glanzkohlenstoff-Rohrzucker-Kohle 0.0%, während es bei den Gemischen nach kurzer Aktivierung mit Kohlendioxyd bei  $870^\circ$ , entsprechend einem Gehalt von noch 40% Rohrzucker-Kohle, 7% betragen hatte. Unter dem Mikroskop konnte gleichfalls keine Spur von Rohrzucker-Kohle mehr erkannt werden.

Es gelang also mit dieser Anordnung, aktivierbaren — wenig beständigen — Kohlenstoff von nicht aktivierbarem — krystallinem — Kohlenstoff quantitativ zu trennen, selbst wenn die Oxydations-Temperaturen nur um  $150^\circ$  auseinanderlagen.

Bei den an Eisen aus Kohlenoxyd abgeschiedenen Kohlenstoffen von hohem Adsorptionsvermögen begann die Kohlenoxyd-Entwicklung bei dem bei  $400^\circ$  abgeschiedenen Kohlenstoff bei  $730^\circ$ , bei dem bei  $520^\circ$  abgeschiedenen Kohlenstoff bei  $750^\circ$ ; der Anfang der Kohlenoxyd-Entwicklung war sehr scharf. Schon bei  $30^\circ$  höherer Temperatur ließen sich die Kohlenstoffe vollständig zerstören (bis zum  $Fe_2O_3$ -Rückstand). Bei den äußerst locker gepackten Kohlenstoffen kann, zum Unterschied von Retorten-Graphit, Glanzkohlenstoff und R.K., die Oxydation gleich kräftig einsetzen und so schon bei  $730$  bzw.  $750^\circ$  beobachtet werden.

Eine bei dem bei  $400^\circ$  abgeschiedenen Kohlenstoff manchmal zu beobachtende, schwache Entgasung unter  $730^\circ$  blieb unter 2% der gesamten Kohlenoxyd-Entwicklung. Sie ist somit sicher auf Entgasung des sehr aktiven Kohlenstoffes von bei der Darstellung adsorbierten Gasen zurückzuführen.

Wurden die Kohlenstoffe bei  $760$  bzw.  $770^\circ$  konstant mit Kohlendioxyd zerstört, so ergab die Kohlenoxyd-Entwicklung nach der Zeit eine Kurve, die ganz regelmäßig ohne einen Knick nach Maßgabe der noch vorhandenen

Kohlenstoffmenge auf Null absank, genau wie es Graphit, Retorten-Graphit Glanzkohlenstoff oder R. K. zeigten. Irgend eine Veränderung des Aussehens der Kohlenstoffe trat nicht ein.

Enthielten diese Kohlenstoffe neben dem durch die Röntgen-Analyse nachgewiesenen krystallinen Kohlenstoff amorphem Kohlenstoff als Ursache des Adsorptionsvermögens, so müßte dieser bei der sehr langsamen Oxydation bei 760 bzw. 770° bevorzugt zerstört werden und damit das Adsorptionsvermögen abnehmen oder völlig verschwinden, wie es die Mischung von beispielsweise R. K. und Rohrzucker-Kohle zeigt.

Die Bestimmung des Adsorptionsvermögens, nach O. Ruff gegen 1-proz. Phenol-Lösung ergab für die verschieden weit mit Kohlendioxyd bei 760 bzw. 770° abgebauten Kohlenstoffe:

	Abbrand in CO <sub>2</sub>	Adsorptionsvermögen
1. Kohlenstoff aus CO an Eisen red. 400°....	66.5 %	10.6 %
2. " " " " " " 400°....	36.3 %	5.2 %
3. " " " " " " 400°....	62 %	15.7 %
4. " " " " " " 400°....	36 %	13.0 %
5. " " " " " " 520°....	66.4 %	4.1 %
6. " " " " " " 520°....	20.2 %	4.5 %

Die Oxydations-Dauer betrug für 0.4 g Kohlenstoff und 66 % Abbrand 15—30 Stdn.

Das höhere Adsorptionsvermögen der bei 400° abgedehnten Kohlenstoffe 3 und 4 gegen 1 und 2 beruht darauf, daß hier der Abbau mit feuchtem Kohlendioxyd vorgenommen wurde und der vereinte Angriff von Wasserdampf und Kohlendioxyd eine wie bekannt bessere Aktivierung ergibt.

Daß das Adsorptionsvermögen bei dem an Eisen, bei 400° abgedehnten Kohlenstoff bei 66 % Abbau größer ist, als es nach 36 % Abbau gemessen wurde, rührt daher, daß bei diesem sehr aktiven Kohlenstoff erst bei sehr weitgehendem Abbrand die bereits besetzte „aktive Oberfläche“ vollständig freigelegt wird, eine Erscheinung, die bei allen aktiven Kohlen zu bemerken ist, daß mit zunehmendem Abbrand das Adsorptionsvermögen bis zu einem Grenzwert wächst. Bei dem weniger aktiven, bei 500° abgedehnten Kohlenstoff ist dieser Grenzwert schon bei 20 % Abbrand erreicht.

#### Abbau der Kohlenstoffe mit siedender Schwefelsäure und Mercurosulfat.

Auch bei der Behandlung der Kohlenstoffe mit siedender Schwefelsäure und Mercurosulfat (Versuchsordnung s. erste Mitteilung) zeigten die Kohlenstoffe nach teilweiser Zerstörung keine Veränderung. Das Adsorptionsvermögen blieb konstant.

Kohlenstoff, aus Kohlenoxyd abgedehnt:		
an Eisen red. 400° vor Behandlung mit SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> .....	aktiviert	9.8 % Adsorptionsvermögen.
an Eisen red. 400° nach Behandlung mit SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> : 39 % Verlust .....	aktiviert	11.0 % „
an Eisen red. 520° vor Behandlung mit SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> .....	aktiviert	6.8 % „
an Eisen red. 520° nach Behandlung mit SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> : 10 % Verlust .....	aktiviert	6.8 % „

Diese Versuche ergeben also eindeutig, daß das Adsorptionsvermögen bei zunehmendem Abbau nicht geringer wird, sondern konstant bleibt, bzw. entsprechend der weitergehenden Aktivierung zunimmt, auch wenn  $\frac{2}{3}$  des gesamten Kohlenstoffs langsam zerstört werden. Es ist somit kein Anhaltspunkt für die Annahme vorhanden, daß in den Kohlenstoffen neben dem krystallinen Kohlenstoff amorpher Kohlenstoff existiert. Vielmehr spricht das Verhalten der Kohlenstoffe bei langsamem Abbau durchaus dafür, daß sie einheitlich aus krystallinem Kohlenstoff von der durch die Röntgenanalyse ermittelten Krystallit-Größe bestehen.

### 341. Karl Fuchs und Egon Graaug: Über die Oxime des *N*-Methyl-2-benzthiazolons und des *N*-Methyl-2-chinolons.

[Aus d. I. Chem. Universitäts-Laborat. Wien.]

(Eingegangen am 8. September 1928.)

Die Darstellung der Oxime einer Reihe heterocyclischer Ketone gelang bisher auf dem üblichen Wege aus Keton und Hydroxylamin nicht. Es verhalten sich z. B. diesem Reagens gegenüber vollkommen passiv: Das Paracotoin, als Derivat des  $\alpha$ -Pyrons<sup>1)</sup>, das  $\gamma$ -Pyrone<sup>2)</sup>, das  $\beta, \beta'$ -Dimethyl- $\gamma$ -pyrone<sup>3)</sup>, das  $\alpha$ -Benzo-pyrone<sup>4)</sup>, das 3.7-Dimethyl-benzopyrone<sup>5) 6)</sup>, das Xanthone<sup>7)</sup>, die *N*-Alkyl-pyridone und *N*-Alkyl-chinolone<sup>8)</sup>, sowie die *N*-Alkyl-benzthiazolone<sup>9)</sup>.

In einzelnen Fällen gelang es jedoch, aus den entsprechenden Thio-ketonen die normalen Oxime herzustellen<sup>4) 10)</sup>. Doch versagt auch diese Methode bei den Pyridonen und Chinolonen<sup>8)</sup>. Man versuchte mehrfach, diese Erscheinung durch das Fehlen einer echten  $>C:O$ -Gruppe in diesen Verbindungen zu erklären, wobei man zur Annahme einer Phenol-betain-Formel gelangte. Ähnlich passiv verhalten sich die obengenannten Körper gegen andere Keton-Reagenzien, wie z. B. Phenyl-hydrazin und Hydrazin.

Vor kurzem konnten wir zeigen<sup>11)</sup>, daß man leicht zu Hydrazonen des *N*-Methyl-2-chinolons gelangen kann, wenn man 2-Jod-chinolin-Jodmethylat als Ausgangsmaterial verwendet. Letztere Verbindung gibt, mit Hydroxylamin zur Reaktion gebracht, leicht das Oxim des *N*-Methyl-2-chinolons. Zur Prüfung der Verwendbarkeit dieser Methode wurde auch aus 2-Jod-benzthiazol-Jodmethylat das entsprechende Oxim dargestellt. Das 2-Jod-benzthiazol-Jodmethylat läßt sich aus 2-Chlor-benzthiazol durch Erhitzen mit Jodmethyl im Rohr gewinnen.

1) G. Ciamician und P. Silber, B. **26**, 2341 [1893].

2) H. Ost, Journ. prakt. Chem. [2] **29**, 62; C. Wilde, A. **127**, 165; A. v. Lieben und L. Haitinger, Monatsh. Chem. **6**, 279.

3) F. Feist, A. **257**, 273 [1890]. 4) F. Thiemann, B. **19**, 1663 [1886].

5) W. Feuerstein und St. v. Kostanecki, B. **32**, 1024 [1899].

6) Wohl reagieren manche  $\gamma$ -Benzo-pyrone mit Hydroxylamin unter Bildung von Oximen; vergl. E. Petschek und H. Simonis, B. **46**, 2014 [1913].

7) E. Spiegler, B. **17**, 808 [1884].

8) A. Gutbier, B. **33**, 3358 [1900].

9) E. Besthorn, B. **43**, 1519 [1910].

10) C. Gräbe und P. Röder, B. **32**, 1690 [1899].

11) K. Fuchs und E. Graaug, B. **61**, 60 [1928].