

138. Anton Seyda: Ueber Sulfosäuren des Hydrochinons.

[Aus dem chem. Hauptlaboratorium in Breslau; mitgetheilt
von V. v. Richter.]

(Eingegangen am 20. März.)

Vorliegende Untersuchung betrifft die Mono- und Disulfosäure des Hydrochinons, von denen erstere bisher nicht bekannt, letztere nur ungenügend erforscht war. Ferner wurden ihre Umwandlungen bei der Einwirkung von Alkalien, Ammoniak und Cyankalium untersucht.

Als weiteres, ein grösseres theoretisches Interesse gewährendes Ziel war die Ueberführung der Monosulfosäure in ein Trioxybenzol in Aussicht genommen, um so eventuell die wahre Constitution des Pyrogallols festzustellen.

Letzteres Ziel konnte, wie gleich hervorgehoben werden soll, auf diesem Wege nicht erreicht werden, da die Monosulfosäure bei der Einwirkung von Alkalien, wie das zuweilen geschieht, die Sulfogruppe als Sulfat abspaltet und so Hydrochinon regeneriert.

In Betreff der Darstellungsweise von Hydrochinon nach dem eleganten Verfahren von Nietzki seien einige kurze Bemerkungen erlaubt. Nach seinen früheren Mittheilungen¹⁾ oxydirt Nietzki das Gemenge von Anilin mit Schwefelsäure zur Gewinnung von Hydrochinon mit $2\frac{1}{2}$ Theilen, zur Gewinnung von Chinon aber mit $3\frac{1}{2}$ Theilen Kaliumdichromat; in beiden Fällen wird die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, das Hydrochinon nach dem Behandeln mit schwefliger Säure. Nach einer neueren Angabe von Nietzki in den Photog. News²⁾ oxydirt er das Gemenge mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Chromat, schüttelt das Chinon mit Aether aus und reducirt es dann zu Hydrochinon³⁾. Die Versuche ergaben, dass $2\frac{1}{2}$ Theile Bichromat nicht genügend, $3\frac{1}{2}$ Theile aber völlig ausreichend sind, um die grösste Menge des Anilins in Chinon überzuführen. Weiter erwies es sich zweckmässiger, zunächst das weit löslichere Chinon mit Aether auszuschütteln und erst dann es zu Hydrochinon zu reduciren. Ferner wurde es für geeigneter gefunden, das Kaliumbichromat nicht gepulvert, sondern in Lösung anzuwenden. Das Verfahren zur Darstellung von Chinon und Hydrochinon gestaltet sich demnach folgendermassen: 1 Theil Anilin wird in 8 Theilen Schwefelsäure, verdünnt mit 10 Theilen Wasser,

¹⁾ Diese Berichte X, 1934 u. 2005; XI, 1004.

²⁾ Photogr. Wochenblatt VIII, 4.

³⁾ Anmerkung. Die Untersuchung war schon im Sommer 1882 abgeschlossen. Nach seiner neuesten Mittheilung (Ann. Chem. Pharm. 215, 127) wendet Nietzki sowohl für Chinon als Hydrochinon etwa 3 Theile Dichromat an, reducirt die Lösung mit schwefliger Säure und extrahirt des Hydrochinon mit Aether.

gelöst. Zu der erkalteten Lösung fügt man allmählich $3\frac{1}{2}$ Theile Kaliumbichromat, gelöst in 20 Theilen Wasser, hinzu. Nach 12 Stunden wird das braune Oxydationsgemisch mit Aether extrahirt, letzterer sorgfältig abgetrennt und vollständig abdestillirt. Als Rückstand erhält man vollständig trockenes, grünlich gelb gefärbtes Chinon, das sich aus dem Kolben leicht ausschütteln lässt. Man gewinnt so bei zweimaligem Extrahiren mit Aether gegen 60 pCt. Chinon (nach Nietzki bei gut gelungenen Operationen 40—50 pCt.) Bei Anwendung von weniger Bichromat ist das von der Aetherdestillation rückständige Chinon von einer braunen Lauge durchtränkt. Zur Ueberführung des Chinons in Hydrochinon wird ersteres mit etwa 2 Volumen heissem Wasser übergossen, in das Gemenge schweflige Säure bis zur Lösung eingeleitet, mit Thierkohle getfärbt und mit Aether angeschüttelt, wovon hierzu nur wenig nöthig ist.

Das Hydrochinon ist in kalter gemischter Schwefelsäure nur langsam, in warmer leicht löslich, ebenso unter starker Erwärmung in rauchender. In beiden Fällen entsteht unter gewöhnlichen Umständen ein Gemenge von Mono- und Disulfosäure, das weder mittelst der Calcium- noch Baryumsalze zu trennen ist. Das aus der concentrirten Lösung abgeschiedene amorphe Baryumsalz ergab bei der Analyse wiederholt einen Baryumgehalt, der zwischen dem des mono- und disulfosauren Salzes lag. Durch Umsetzung des Baryumsalzgemenges mit Kaliumcarbonat konnte zuweilen das schön krystallisirende Kaliumsalz der Hydrochinondisulfosäure gewonnen werden; es gelang jedoch so nie, das monosulfosaure Salz zu erhalten. Es war daher geboten, Bedingungen anzufinden, unter denen die Bildung der Mono- und der Disulfosäure möglichst allein stattfindet. Es gelang das in folgender Weise.

Hydrochinonmonosulfosäure.

Zur Gewinnung der Monosulfosäure wird 1 Theil Hydrochinon mit 8 Theilen gemischter Schwefelsäure auf 50° während 3 Stunden unter Umrühren erwärmt, wobei es völlig in Lösung geht. Nach 24 Stunden scheidet sich in der Kälte gewöhnlich die Monosulfosäure körnig krystallinisch ab. Die Lösung wird sogleich mit Wasser versetzt, mit Baryumcarbonat unter Kochen gesättigt, und die abfiltrirte Lösung bei Abschluss der Luft (in einem Kolben, der mit der Wasserpumpe verbunden ist) eingedampft und eventuell filtrirt. Die stark concentrirte, etwas roth gefärbte Lösung gesteht dann beim Abkühlen zu einer weissen, glänzenden Masse, die unter dem Mikroskop schuppig krystallinisch erscheint und auf einer porösen Thonplatte getrocknet wird. Leichter gewinnt man in reinem Zustande durch Umsetzen der Lösung des Baryumsalzes mit Kaliumcarbonat das schön krystallisirende Kaliumsalz.

Das Baryumsalz $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{SO}_3]_2\text{Ba}$ stellt lufttrocken ein amorphes Pulver dar und ist wasserfrei. Es ist in warmem Wasser leicht löslich, ebenso in verdünntem Alkohol, so dass es selbst aus concentrirter, wässriger Lösung durch Alkohol nicht gefällt wird. Eisenchlorid bringt in der Kälte eine tiefblaue Färbung hervor, die besonders in verdünnter Lösung allmählich verschwindet; beim Erwärmen wird dieselbe wie bei den Salzen der Disulfosäure gelblich grün und dann tiefbraun. In alkoholischer Lösung ist die Färbung beständiger. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird schon in der Kälte zu metallischem Quecksilber reducirt, Quecksilberchlorid zu Chlorür, Silbernitrat zu Silber, schneller und vollständiger beim Erwärmen. Neutrales Bleiacetat bringt keine Fällung hervor, wohl aber eine nur schwach ammoniakalische Lösung.

Das Salz ist wasserfrei, reagirt neutral und zersetzt sich über 110° . Sein Baryumgehalt wurde zu 26.5 und 26.9 pCt. gefunden; berechnet für die Formel $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{SO}_3]_2\text{Ba}$ 26.6 pCt. Baryum.

Das Zinksalz $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{SO}_3]_2\text{Zn} + 4\text{H}_2\text{O}$, durch genaues Ausfällen des Baryumsalzes mit Zinnsulfat dargestellt, krystallisirt aus der concentrirten Lösung in concentrisch gruppirten Nadeln und ist in kaltem Wasser und Alkohol leicht löslich; die sauer reagirende Lösung färbt sich nur wenig an der Luft. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmelzen die Krystalle im Krystallwasser und verbrennen unter Aufblähen zu Zinkoxyd. Das Zinksalz giebt die gleichen Reactionen wie das Baryumsalz. An der Luft ist es beständig, verwittert über Schwefelsäure, verliert aber alles Krystallwasser erst bei 135° ; über 140° erleidet es Zersetzung.

Das lufttrockene Salz verlor auf 135° erhitzt 14.6 und 14.4 pCt. Wasser; berechnet für 4 Moleküle Wasser 13.9 pCt. Der Zinkgehalt des wasserfreien Salzes wurde durch Fällen der heissen Lösung mit Natriumcarbonat und Glühen zu Zinkoxyd zu 14.8 und 14.7 pCt. gefunden; berechnet für die Formel $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{SO}_3]_2\text{Zn}$ 14.6 pCt. Zink.

Das Kaliumsalz $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{SO}_3\text{K}$ ist wasserfrei und schön krystallisirend. Verdampft man die durch Umsetzung des Baryumsalzes mit Kaliumcarbonat erhaltene röthliche Lösung an der Luft, so färbt sie sich rasch dunkel und giebt zuletzt eine zähe, schmierige Masse, aus der durch Alkohol nichts ausgezogen wird. Die Gewinnung des reinen Kaliumsalzes gelingt nur in folgender Weise. Die vom Baryumcarbonat filtrirte verdünnte Lösung wird unter dem Aspirator stark concentrirt, und dann mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols versetzt, wobei ein brauner flockiger Körper gefällt wird. Aus der filtrirten, alkoholischen Lösung wird unter Abschluss der Luft aller Alkohol völlig abdestillirt. Aus der rückständigen hellrothen

Lösung krystallisirt dann das Kaliumsalz rein aus und bildet, aus Wasser umkrystallisirt, sehr schön ausgebildete, centimeterlange, wasserhelle Oktaëder, die sich zuweilen zu quadratischen Gruppen zusammenlagern, die den Kochsalzkrystallen sehr ähneln. Nach den Bestimmungen von Dr. G. Bodländer, ausgeführt im mineralogischen Laboratorium von Professor Dr. Liebig, gehören die Krystalle dem monoklinen System an und bilden eine Combination der Pyramide mit der schiefen Endfläche. Das Achsenverhältniss ist:

$$a : b : c = 0.960028 : 1 : 2.225665$$

$$\angle \beta = 107^{\circ} 23' 9.1''.$$

Das Kaliumsalz besitzt einen säuerlich bitteren Geschmack, ist in kaltem Wasser leicht löslich, schwer löslich in heissem Alkohol, wird aber selbst aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Alkohol nicht gefällt (Unterschied vom hydrochinondisulfosauren Kali). Sehr charakteristisch ist sein Verhalten beim Erhitzen auf dem Platinblech, wobei es zunächst schmilzt und sich dann stark aufbläht. Silbernitrat wird schon in der Kälte rasch reducirt. Sonst verhält sich das Kaliumsalz ganz ähnlich dem Baryumsalz. Es reagirt neutral, ist wasserfrei und erleidet bis 170° keine Zersetzung.

Die Bestimmung des Kalium- und Schwefelgehaltes bestätigte die Formel $C_6H_3(OH)_2 \cdot SO_3K$.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
$C_6H_5O_3$	157	—	—	—	— pCt.
S	32	14.03	—	—	14.1 »
K	39	17.1	17.1	17.06	— »
	228.				

Das Natriumsalz, aus dem Baryumsalz mittelst Natriumcarbonat erhalten, gesteht in der concentrirten wässrigen Lösung zu einer Krystallmasse, die aus mikroskopischen Oktaëdern besteht. Das Bleisalz aus der rohen Sulfosäure und Bleicarbonat scheidet sich aus der concentrirten wässrigen Lösung amorph aus und löst sich dann nicht mehr in Wasser, wohl aber in Essigsäure. Die freie Hydrochinonmonosulfosäure, aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt, erstarrt über Schwefelsäure zu einem körnigen Krystallbrei, zerfließt an der Luft und giebt mit Eisenchlorid eine vorübergehende blaue Färbung.

Hydrochinondisulfosäure.

Man gewinnt dieselbe am besten durch Lösen von 1 Theil Hydrochinon in 5 Theilen rauchender Schwefelsäure und einstündiges Erwärmen auf $100-110^{\circ}$, wobei sie sich allmählich abzuscheiden beginnt; nach dem Erkalten resultirt ein dicker, schmieriger Brei. Das mit

Wasser verdünnte Produkt wird mit Baryumcarbonat unter Kochen gesättigt und das klare Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt, bis beim Erkalten säulenförmige Krystalle anschliessen. Dampft man die von letzterer abgetrennte Mutterlauge ein, so scheidet sich ein amorphes Baryumsalz blättrig aus, das nur durch Ansäuern mit Essigsäure wieder in Lösung zu bringen ist. Aus der abfiltrirten Mutterlauge krystallisirt dann wieder das erste Baryumsalz aus.

Das Baryumsalz $C_6H_2(OH)_2(SO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich; in Alkohol ist es unlöslich und wird selbst aus verdünnter wässriger Lösung gefällt (Unterschied vom monosulfosauren Salz). Es krystallisirt sehr leicht aus concentrirter Lösung in glänzenden Nadeln, aus verdünnterer in durchsichtigen, einen halben Centimeter langen Prismen von tafelförmigem Habitus. Sie scheinen dem monoklinen System anzugehören, sind durch schiefe Endflächen abgestumpft und zeigen eine reiche Flächencombination. Von einer lichten Rothfärbung konnten sie durch wiederholte Krystallisation nicht völlig befreit werden. Auf dem Platinblech erhitzt decrepitiren die Krystalle, werden matt und verkohlen. Neutrales Eisenchlorid bringt selbst in verdünnter Lösung eine tief dunkelblaue, in der Kälte beständige Färbung hervor, die beim Erwärmen gelblich grün, zuletzt dunkelbraun wird. Essigsäure hebt die Färbung nicht auf, wohl aber Weinsäure und alle Mineralsäuren. Quecksilberchlorid und Silbernitrat werden beim Kochen reducirt; salpetersaures Quecksilberoxydul rasch beim Erwärmen. Neutrales Bleiacetat bringt in concentrirter Lösung einen krystallinischen Niederschlag hervor, der durch Essigsäure und Weinsäure gelöst wird.

Das Salz enthält $3\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser, ist luftbeständig, verwittert (nach etwa 30 Stunden) über Schwefelsäure und verliert alles Krystallwasser erst bei 160° . Die Bestimmung des Wasser-, Schwefel- und Baryumgehaltes ergab die angegebene Formel:

	Berechnet		Gefunden			pCt.
			I.	II.	III.	
$C_6H_4O_3$	204	—	—	—	—	
S_2	64	15.8	—	—	16.1	»
Ba	137	33.8	39.9	33.7	—	»
	405					
$3\frac{1}{2}H_2O$	63	13.5	13.7	13.8	—	»
	468.					

Das Zinksalz $C_6H_2(OH)_2(SO_3)_2Zn + 6H_2O$, durch Umsetzung des Baryumsalzes mit Zinksulfat dargestellt, krystallisirt aus concentrirter Lösung in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln bei langsamer Ausscheidung in langen Säulen. Es ist in warmem Wasser leicht löslich, unlöslich in absolutem Alkohol. Auf dem Platinblech

decrepitiren die Krystalle, werden matt und verkohlen. An der Luft bleiben sie unverändert, färben sich aber im Sonnenlicht rosa. Sie verwittern rasch über Schwefelsäure, verlieren alles Krystallwasser aber erst bei 170°, ohne hierbei Zersetzung zu erleiden. Gegen die angeführten Reagentien verhält sich das Zinksalz gleich dem Baryumsalz. Bei der Analyse wurden 24.2 pCt. Wasser und 14.7 pCt. Zink erhalten; berechnet für die Formel 24.4 pCt. Wasser und 14.7 pCt. Zink.

Das Kaliumsalz $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 4H_2O$, aus dem Baryumsalz mit Kaliumcarbonat erhalten, krystallisirt sehr leicht aus der heissen Lösung, besonders bei langsamer Abkühlung, in büschelförmigen, über ein Centimeter langen, glänzenden Säulen, die charakteristisch durch eine schiefe Endfläche begrenzt sind. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer, in warmem leicht löslich, unlöslich in Alkohol, so dass es mit der wässrigen Lösung gefällt wird (Unterschied vom monosulfosauren Salz). Beim Erhitzen decrepitiren die Krystalle, werden matt und verkohlen. Sie sind luftbeständig, verlieren über Schwefelsäure (in 3 Tagen) alles Krystallwasser, ebenso bei 130° und erleiden bis 165° keine Zersetzung. Das Kaliumsalz reagirt ähnlich dem Baryumsalz, aber viel leichter. Die Analyse ergab 17.0 und 17.4 pCt. Krystallwasser; berechnet für die obige Formel 17.2 pCt. Das wasserfreie Salz enthielt 22.6 und 22.7 pCt. Kalium und 18.6 und 18.58 pCt. Schwefel; berechnet 22.5 pCt. Kalium und 18.5 pCt. Schwefel.

Das Natriumsalz ist nicht krystallisirbar, sondern scheidet sich selbst bei langsamer Verdunstung stets als weisses, amorphes Pulver aus. Es löst sich leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol. Die Alkalisalze geben schon in verdünnter Lösung, das Baryumsalz erst in concentrirter mit neutralem Bleiacetat ein Bleisalz als mikrokrystallinischen Niederschlag, der sich leicht in Essigsäure und Weinsäure löst. Ueber Schwefelsäure verliert es kein Wasser, in geringer Menge bei 140°; zersetzt sich über 150°. Der durch zwei Analysen übereinstimmend gefundene Bleigehalt näherte sich dem der Formel $C_6H_2(OH)_2(SO_3)_2Pb + 3Pb(OH)_2$.

Die freie Disulfosäure, aus dem Baryumsalz durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure abgeschieden, krystallisirt über Schwefelsäure in langen, dicken Nadeln. Sie hat einen adstringirenden Geschmack, zerfliesst an der Luft, schmilzt beim Erhitzen und zeigt die gleichen Reaktionen wie das Kaliumsalz.

Ueber Hydroclünondisulfosäuren liegen schon ältere Untersuchungen von Hesse und Graebe vor. Ersterer erhielt eine Disulfosäure $C_6H_2(OH)_2(SO_3H)_2$ durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chinasäure; ihr Baryumsalz enthält 4, das Kaliumsalz $1\frac{1}{2}$ Mol.

Wasser. Ferner beschreibt Hesse eine »Sulfobihydrochinonsäure« $C_{12}H_{16}SO_9$, erhalten durch Lösen von Hydrochinon in rauchender Schwefelsäure und eine »Bisulfobihydrochinonsäure« $C_{12}H_{14}S_2O_{11}$ durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydriddämpfen auf Hydrochinon, deren Formeln jedenfalls unrichtig sind. Graebe erhielt durch Erhitzen von thiochronsäurem Kali mit Wasser auf 150^0 ein hydrochinon-disulfosaures Kaliumsalz $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 4H_2O$. Eine vergleichende Untersuchung ergab, dass das von Hesse durch Lösen von Hydrochinon in rauchender Schwefelsäure erhaltene Baryumsalz (abgesehen von der Formel) seinen Eigenschaften nach identisch ist mit dem beschriebenen hydrochinondisulfosauren Baryum; ebenso das von Graebe dargestellte Kaliumsalz mit dem oben beschriebenen. Dagegen ist die von Hesse aus der Chinasäure gewonnene Disulfosäure für isomer zu halten. Wir müssen daher auch ferner mit Graebe zwei Hydrochinondisulfosäuren unterscheiden:

- 1) α -Hydrochinondisulfosäure aus Chinasäure;
- 2) β -Hydrochinondisulfosäure aus Hydrochinon und thiochronsäurem Kali.

Es bleibt daher die dritte theoretisch mögliche Hydrochinondisulfosäure noch darzustellen.

Ferner erweist sich das von Hesse durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydriddämpfen auf Hydrochinon erhaltene Kaliumsalz seiner Bisulfobihydrochinonsäure $C_{12}H_{14}S_2O_{11}$, seinen Eigenschaften nach als identisch mit dem oben beschriebenen hydrochinonmonosulfosauren Kalium $C_6H_3(OH)_2SO_3K$.

Sodann ist noch anzuführen, dass die von Senhofer (Jahresb. f. Chem. 1879, 749) aus β -Phenoldisulfosäure erhaltene Dioxybenzolsulfosäure $C_6H_3(OH)_2SO_3H$ allen ihren Salzen nach verschieden ist von der Hydrochinonmonosulfosäure und daher ein Derivat des Pyrocatechins oder Resorcins darstellt.

Verhalten der Hydrochinonsulfosäuren gegen Alkalien. Beim Kochen der Monosulfosäure mit concentrirten Alkalilösungen findet keine Veränderung statt. Beim Schmelzen mit Aetzkali oder Aetznatron wird die Sulfogruppe zunächst als Sulfat eliminiert unter Rückbildung von Hydrochinon; bei höherer Temperatur findet starke Wasserstoffentwicklung statt, wobei das Sulfat zu Sulfit reducirt wird. In gleicher Weise verhält sich die Hydrochinondisulfosäure, aus welcher ebenfalls Hydrochinon gebildet wird; das Auftreten einer Monosulfosäure als Zwischenprodukt konnte nicht constatirt werden. Es wurde nun versucht, die Sulfogruppe durch Amid zu ersetzen, um so auf einem Umwege zu einem Trioxybenzol zu gelangen. Beim Erhitzen von

hydrochinonmonosulfosaurem Kali mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 180° findet indessen ebenfalls Spaltung in Sulfat und Hydrochinon statt.

Schliesslich sei erwähnt, dass beim Erhitzen des monosulfosauren Kaliumsalzes mit Cyankalium und Alkohol auf 160° in geringer Menge eine krystallinische Säure gebildet wird, die sich in Alkalien mit dunkelblauer Farbe löst.

139. M. Ballo: Platinirtes Magnesium als Reduktionsmittel.

(Eingegangen am 20. März.)

Im Anschluss an meine Arbeit über das Kohlensäurehydrat¹⁾ theile ich mit, dass Magnesium, welches auf reines Wasser absolut keine Wirkung ausübt, dasselbe in Gegenwart einer Spur Platinchlorid ziemlich rasch unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Magnesiumhydroxyd zersetzt. Dieser Vorgang erinnert an das bekannte Verhalten des platinirten reinen Zinkes gegen Schwefelsäure, ist aber viel auffallender, indem nicht platinirtes Magnesium auf Wasser gar nicht, nicht platinirtes Eisen aber, wenn auch langsamer, dennoch auf Schwefelsäure einwirkt.

Platinirtes Magnesium verspricht ein gutes Reduktionsmittel zu werden. Als ich zu einigen Cubikcentimetern Wasser Nitrobenzol und dann so viel Alkohol hinzufügte, bis Lösung erfolgte, erzeugte Magnesium auf Zusatz eines Tropfen Platinchlorid schwache Gasentwicklung. Die von Magnesiumhydroxyd und überschüssigem Magnesium abfiltrirte Flüssigkeit enthielt Anilin. Die Reduktion war vollständig. Behufs Nachweises von Nitrobenzol dürfte diese Art Reduktion vortheilhafter sein, als jene mittelst Metallen und Säuren, indem die Base sofort im freien Zustande gewonnen wird.

Diese Untersuchung beabsichtige ich fortzusetzen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 3003. — In diese Mittheilung hat sich ein Druckfehler eingeschlichen, welchen ich hiermit berichtigen möchte. Im Eingange der Abhandlung soll es heissen »Szinnye-Lipócz im Sároser Comitate . . .« anstatt »Srinnye-Lipoiz im Saivser Comitate . . .«