657. Hans Rupe und Sidonius Kessler: Konstitution und Verhalten der Semicarbazid-Semicarbazone.

(Eingegangen am 13. November 1909.)

Zu der nachstehend mitgeteilten Untersuchungen wurde ausschließlich das Semicarbazid-semicarbazon des Mesityloxydes,

$$(CH_3)_2C.CH_2.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3$$
$$NH.NH.CO.NH_2$$

benutzt. Dabei wurde beobachtet, daß dieser Körper sich nur in saurer Lösung bildet; in neutraler oder alkalischer entsteht ausschließlich das Monosemicarbazon. Auch verlangt die Reaktion mehrere Tage Zeit; nach kürzerer Einwirkung findet man stets noch größere oder kleinere Mengen von Monosemicarbazon. Nach wochenlangem Stehen findet man etwas Hydrazodicarbonamid.

Läßt man Mesityloxyd mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid stehen, so erhält man, auch bei Anwendung von nur 1 Mol. des Salzes, das Chlorhydrat des Semicarbazid-semicarbazones. Man erhält dieses auch, wenn man die Base fein zerrieben in absolutem Alkohol suspendiert und unter Kühlung trockenen Chlorwasserstoff einleitet. Nach 2-stündigem Stehen wird abgesogen und mit trockenem Äther nachgewaschen. Mikroskopisch feine, weiße Nädelchen, leicht in Wasser löslich, bei 211—212° unter Zersetzung schmelzend.

$C_5H_{19}O_2N_6Cl$. Ber. Cl 13.29. Gef. Cl 13.03, 13.14.

Wendet man auf 20 g Mesityloxyd 22.8 g Semicarbazidchlorhydrat an, so erhält man nach 6-stündigem Stehen 11.5 g des Salzes. Aus der Mutterlauge kann mit Benzaldehyd viel Benzalsemicarbazon ausgefällt werden [1]).

Mesityloxyd-Semicarbazid-semicarbazon ist in wäßrigen verdünnten Alkalien beständig und darin leichter löslich als in Wasser. Diese Lösung reduziert ammonikalisches Silbernitrat und Fehlingsche Lösung beim Kochen.

Versetzt man eine Lösung von 10 g Semicarbazid-semicarbazon in 5-prozentiger Salzsäure mit 4 g Benzaldehyd und schüttelt 10 Stunden, so gewinnt man 6.9 g, d. i. 1 Mol.-Gew. Benzal-semicarbazon (Theorie: 7.0 g).

Der eine Semicarbazidrest wurde also quantitativ abgespalten, und zwar derjenige, welcher mit dem Kohlenstoff der Ketogruppe durch

[1]) Harries (diese Berichte **32**, 1326 [1899]) beobachtete, daß bei der Einwirkung von Natriumbisulfit auf Mesityloxyd nie mehr als 70% der Bisulfitverbindung erhalten werden konnten.

eine Doppelbindung vereinigt war (Semicarbazon), denn wenn man nach dem Abfiltrieren der Benzalverbindung den überschüssigen Benzaldehyd ausgeäthert hat, so erhält man beim Versetzen der Lösung mit Semicarbazidsalz und Kaliumacetat das ursprüngliche Semicarbazid-semicarbazon zurück. In der Lösung ist also eine Ketobase vorhanden, und zwar muß ihr die Konstitution eines Diaceton-semicarbazides zukommen: $(CH_3)_2C(NH.NH.CO.NH_2).CH_2.CO.CH_3$. Eine Isolierung dieser als salzsaures Salz in der wäßrigen Lösung befindlichen Base ist uns nicht gelungen [1]). Einzig mittels salpetriger Säure kann man sie als Nitrosoderivat abscheiden (siehe unten) (Mesityloxyd-semicarbazon selbst gibt keinen Nitrosokörper).

Konzentriert man die wäßrige Lösung durch Eindunsten im Vakuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man bloß Salmiak. Die Lösung mit Platinchlorid gab Platinsalmiak. Schwer lösliche Salze waren nicht herzustellen, und beim Versetzen mit kohlensauren und kaustischen Alkalien wurde Zersetzung unter Gasentwicklung beobachtet.

Läßt man aber die wäßrige, Diacetonsemicarbazidchlorhydrat enthaltende, Lösung stehen, so kann man mit Äther eine gewisse Menge eines schön krystallisierenden Körpers extrahieren, der sich als identisch erwies mit einer Verbindung, die zuerst von Scholtz [2]), dann von Harries und Kaiser [3]) und zuletzt von Rupe und Schlochoff [4]) erhalten wurde.

Scholtz stellte sie dar durch Destillation von Mesityloxyd-semicarbazon und vermutete in ihr ein stereoisomeres Semicarbazon. Harries und Kaiser bereiteten den interessanten Körper durch direkte Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat auf Mesityloxyd; sie hielten ihn für eine ringförmige Verbindung:

$$(CH_3)_2\underset{\cdot}{C}.CH_2.\underset{\cdot\cdot}{C}.CH_3 \quad \text{oder:} \quad (CH_3)_2\underset{\cdot}{C}.CH:\underset{\cdot}{C}.CH_3$$

$$\text{I.}\quad NH_2.CO.\dot{N}\text{—}\ \ddot{N} \qquad\qquad \text{II.}\quad \dot{N}H\ \ \dot{N}.CO.NH_2.$$

Rupe und Schlochoff schließlich gelangten zu der Verbindung, indem sie Mesityloxyd-Semicarbazid-semicarbazon mit Wasser kochten.

Da die Konstitution des Scholtz-Harriesschen Körpers von größtem Interesse für uns war, wiederholten wir diese verschiedenen Darstellungsweisen. Das Verfahren von Scholtz gibt sehr schlechte Ausbeuten.

Arbeitet man nach Harries und Kaiser, indem man eine konzentrierte Lösung von Semicarbazidchlorhydrat mit Mesityloxyd

---

[1]) Diese Lösung reduziert Silbernitrat und Goldchlorid, nicht aber Platinchlorid.

[2]) Scholtz, diese Berichte **29**, 610 [1896].

[3]) Harries und Kaiser, diese Berichte **32**, 1338 [1899].

[4]) Rupe und Schlochoff, diese Berichte **36**, 4377 [1903].

schüttelt, so bekommt man zuerst eine Fällung aus salzsaurem Semicarbazid-semicarbazon bestehend. Wir erhielten die gesuchte Verbindung schließlich in geringer Ausbeute, als 4.6 g Semicarbazidsalz, in 120 ccm Wasser gelöst, mit 4 g Mesityloxyd angesetzt wurden. Nach 24 Stunden ist das Keton gelöst, kleine Mengen von Hydrazodicarbonamid scheiden sich ab. Nach 2 Tagen wird mit Kaliumcarbonat nach Harries' Angabe neutralisiert, doch fällt dann nichts aus, erst nach 8 Tagen beginnt die Krystallisation. Man trennt durch Lösen in Äther vom unlöslichen Hydrazodicarbonamid. Rascher und in besserer Ausbeute gelangt man zu der gesuchten Verbindung, wenn man nach Rupe und Schlochoff 5 g Mesityloxyd-Semicarbazidsemicarbazon mit 70 g Wasser bis zur Lösung kocht. Nach dem Erkalten filtriert man von dem aus dem abgespaltenen Semicarbazidreste gebildeten Hydrazodicarbonamid ab und dampft bis fast zur Trockne ein; aus dem aus dem Scholtz-Harriesschen Körper und etwas Salmiak bestehenden Rückstande gewinnt man ersteren mit Äther. Der Prozeß ist zweifellos nicht einheitlich, da das Auftreten von Mesityloxyd deutlich beobachtet werden kann.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich; man krystallisiert sie aus Wasser (sie wird daraus durch Kochsalz gut ausgesalzen) oder aus Ligroin um und kann unschwierig aus diesen beiden Mitteln zentimeterlange, anscheinend rhombische Prismen erhalten. Sie schmelzen ohne Zersetzung bei 131°.

0.1481 g Sbst.: 0.2960 g CO_2, 0.1160 g H_2O. — 0.1422 g Sbst.: 0.2830 g CO_2, 0.1024 g H_2O. — 0.1588 g Sbst.: 38.5 ccm N (16°, 743 mm).

$C_7H_{13}N_3O$. Ber. C 54.19, H 8.38, N 27.10.
Gef. » 54.27, 54.50, » 8.06, 8.70, » 27.39.

Der Körper hat also die schon von Scholtz und Harries angegebene Zusammensetzung. Da er aus unserer Ketobase entsteht, welche, wie noch unten gezeigt wird, zweifellos die Formel eines Diaceton-semicarbazides hat, so fällt die Formel I außer Betracht. Andererseits gelang es uns nicht, Formel II sicher zu beweisen.

Die wäßrige Lösung des Körpers reduziert Goldchlorid in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen, Platinchlorid nicht; Fichtenholz zeigt keine Gelbfärbung (Pyrazoline). Durch Kochen mit 10—15-prozent. Natronlauge wird der Körper nur sehr langsam und sehr unbedeutend unter Ammoniak-Abspaltung zersetzt, ebenso ist durch Kochen mit Säuren die Abspaltung einer $CO.NH_2$-Gruppe nicht zu erreichen; diesen Reagenzien gegenüber ist die Verbindung sehr beständig. In der Hoffnung, diese Abspaltung mit salpetriger Säure zu erreichen und damit zu einer Pyrazolinbase zu gelangen, wurden 5 g der Substanz in Wasser gelöst, mit 7 ccm konzentrierter Salz-

säure und 5 g festem Nitrit versetzt. Unter starkem Aufschäumen schied sich ein gelbes Öl ab, nach dem Sättigen mit Kochsalz wurde ausgeäthert.

Der Äther enthielt Mesityloxyd und einen aus Ligroin in langen Nadeln krystallisierenden Körper vom Schmp. 104°. Er gab die Liebermannsche Nitrosoreaktion und konnte mit dem von Thiele[1]) zuerst dargestellten Carbaminsäure-azid, $NH_2.CO.N_3$ identifiziert werden.

0.1500 g Sbst.: 0.0775 g CO_2, 0.0345 g H_2O. — 0.0871 g Sbst.: 50.2 ccm N (17.5, 739 mm).

CH_2ON_4. Ber. C 13.95, H 2.32, N 65.10.
Gef. » 14.09, » 2.55, » 64.54.

Dies Azid konnte nur aus einem Semicarbazon bezw. aus freiem Semicarbazid entstehen, der ringförmige Körper hätte also zuerst aufgespalten werden müssen, doch dies scheint wenig wahrscheinlich. Die Konstitution des Körpers von Scholtz-Harries bleibt demnach vorläufig noch unsicher.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Mesityloxyd-Semicarbazid-semicarbazon.

Von Rupe und Schlochoff ist vorläufig angenommen worden, daß sich bei der Bildung der Semicarbazid-semicarbazone das zweite Semicarbazid-Molekül mit der Harnstoff-Seite an die doppelte Bindung des ungesättigten Ketons angelagert habe. Diese Annahme hat sich aber als nicht haltbar erwiesen. Eine freie Hydrazingruppe läßt sich nicht nachweisen, denn die Semicarbazid-semicarbazone sind mit Aldehyden nicht in Reaktion zu bringen. Da die Konstitution des Körpers von Scholtz-Harries keinen genügenden Aufschluß über diese Frage zu geben vermag, so wurde die Einwirkung von salpetriger Säure studiert, die denn auch zu dem gewünschten Resultate führte.

Nitroso-diaceton-semicarbazid, $\begin{matrix}(CH_3)_2C.CH_2.CO.CH_3\\ ON.N.NH.CO.NH_2\end{matrix}$.

In saurer Lösung verbraucht Mesityloxyd-Semicarbazid-semicarbazon 2 Mol. salpetriger Säure, eines spaltet den Semicarbazonrest als Carbaminsäure-azid ab, das andere nitrosiert das zurückbleibende Diaceton-semicarbazid:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C.CH_2.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3\\ NH.NH.CO.NH_2\end{matrix} + 2NOOH = \begin{matrix}(CH_3)_2C.CH_2.CO.CH_3\\ ON.N.NH.CO.NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}>N.CO.NH_2 + 2H_2O.$$

[1]) Thiele, Ann. d. Chem. **283**, 38 (1894).

Das Semicarbazid-semicarbazon wird im Mörser mit Wasser verrieben und mit etwas mehr als mit 2 Mol. Salzsäure versetzt. Falls keine vollständige Lösung eintritt, wird filtriert. Unter Abkühlung fügt man dann portionenweise Natriumnitritlösung hinzu, bis Jodkalium-Stärke-Papier gebläut wird. Der Nitrosokörper scheidet sich in gelblichen Kryställchen ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bildet er weiße, rechteckige Täfelchen vom Schmp. 145—146° (unter Zersetzung).

0.1836 g Sbst.: 0.2775 g CO_2, 0.1178 g H_2O. — 0.1688 g Sbst.: 0.2582 g CO_2, 0.1092 g H_2O. — 0.1378 g Sbst.: 33.70 ccm N (14°, 745 mm). — 0.0986 g Sbst.: 23.80 ccm N (14°, 743 mm).

$C_7H_{14}N_4O_3$. Ber. C 41.58, H 6.93, N 27.72.
Gef. » 41.22, 41.71, » 7.12, 7.18, » 28.06, 27.68.

Die Verbindung ist löslich in Alkohol und Methylalkohol, Essigester und Pyridin, unlöslich in Benzol, Toluol und Ligroin. Sie gibt die Liebermannsche Nitrosoreaktion; beim Kochen mit Wasser löst sie sich auf und krystallisiert nach dem Erkalten teilweise aus, ein Teil aber zersetzt sich dabei unter Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure. Die gleiche Zersetzung erfolgt auch beim Auflösen in starken Mineralsäuren, daneben konnten nur Ammoniumsalze gefaßt werden. Beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt entstehen Gase, unter welchen N, NO, CO_2, NH_3, N_3H nachgewiesen werden konnten.

Das gelb gefärbte Filtrat vom Nitrosokörper wurde nach dem Sättigen mit Ammoniumsulfat mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieben lange gelbe Nadeln zurück; sie zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmp. 98° des Carbaminsäure-azides. Der Mischschmelzpunkt mit einem zur Kontrolle nach Thiele (aus Semicarbazid) dargestellten Carbaminsäureazide war derselbe. Es wurde noch das Silbersalz analysiert.

0.3370 g Sbst.: 0.2580 g Ag.

CON_3Ag_2. Ber. Ag 72.00. Gef. Ag 72.26.

Das gleiche Nitroso-diacetonsemicarbazid erhält man auch, wenn man die salzsaure Lösung des wie oben beschrieben dargestellten Diacetonsemicarbazids (Behandeln des Semicarbazid-semicarbazons mit Benzaldehyd in Salzsäure-Lösung) sogleich mit Natriumnitrit unter Kühlung versetzt, bis Jodkalium-Stärke-Papier gebläut wird. Das Nitrosoderivat fällt nach kurzem Stehen aus.

Nitroso-diaceton-Semicarbazid-semicarbazon.

Das Nitrosodiacetonsemicarbazid enthält noch eine freie Ketogruppe, denn mit einem Mol. Semicarbazid bildet es nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C.CH_2.CO.CH_3\\ ON.N.NH.CO.NH_2\end{matrix} + H_2N.NH.CO.NH_2$$
$$= \begin{matrix}(CH_3)_2C.CH_2.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3\\ ON.N.NH.CO.NH_2\end{matrix} + H_2O$$

noch ein Semicarbazon.

2 g des Nitrosokörpers wurden in verdünnt-alkoholischer Lösung mit einer konzentriert-wäßrigen Lösung von 1.2 g Semicarbazidchlorhydrat und 1.2 g Kaliumacetat versetzt. Nach längerem Stehen schied sich ein weißer Körper ab; er wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert: winzige Nädelchen vom Schmp. 158°.

Er ist unlöslich in Benzol, Essigäther und Aceton, löslich in Äthyl- und Methylalkohol und in warmem Wasser.

0.1033 g Sbst.: 34.00 ccm N (14°, 740 mm).

$C_8H_{17}N_7O_3$. Ber. N 37.83. Gef. N 37.52.

Verhalten des Nitroso-diaceton-semicarbazides gegen Alkalien.

Der Nitrosokörper löst sich in Alkalien leicht auf, schon in der Kälte. Säuert man sogleich mit Essigsäure an, so fällt ein Teil des Körpers unverändert aus; läßt man aber einige Zeit lang stehen, so ist die Zersetzung vollständig nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!C.CH_2.CO.CH_3 = \begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!C:CH.CO.CH_3$$
$$\begin{matrix}\\ NO.N.NH.CO.NH_2\end{matrix} + (NO.NH.NH.CO.NH_2) \longrightarrow \begin{matrix}N-N.CO.NH_2\\ \|\\ N\end{matrix} + H_2O$$
$$\xrightarrow{H_2O} = N_3H + CO_2 + NH_3.$$

Gibt man zu der mit Essigsäure angesäuerten Lösung Silbernitrat, so fällt ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der sich nach allen Reaktionen als Stickstoffsilber erweist[1]). Der Geruch nach Ammoniak tritt sofort

[1]) Von Hrn. Keßler ist eine neue, bequeme Methode zur raschen titrimetrischen Bestimmung der Stickstoffwasserstoffsäure ausgearbeitet worden. Die Säure wird mit Wasserdampf in vorgelegte Silbernitratlösung destilliert (der etwas Natriumacetat zugesetzt wird zur Bindung der frei werdenden Salpetersäure), der Überschuß von Silbernitrat wird durch $^1/_{10}$-n. Chlornatriumlösung entfernt, schließlich wird der Chlornatrium-Überschuß mit Silbernitrat bei Gegenwart von Kaliumchromat titriert. Noch genauer wird die

nach dem Lösen in starker Lauge auf (konnte leicht nachgewiesen werden); dabei trübt sich die Lösung, es treten Öltropfen auf; man ätherte aus, der Äther enthielt Mesityloxyd (nachgewiesen durch das Monosemicarbazon). Zum Nachweis der Kohlensäure wurde der Nitrosokörper mit einer ammoniakalischen Bariumchloridlösung übergossen, in einer Wasserstoffatmosphäre unter Rückfluß gekocht. Es trat bald eine reichliche Abscheidung von Bariumcarbonat auf.

Verhalten des Nitroso-diaceton-semicarbazides gegen Säuren.

In konzentrierter Salzsäure löst sich der Nitrosokörper leicht unter Gasentwicklung auf. Aus dieser Lösung fällt Platinchlorid reinen Platinsalmiak (durch Analyse bestimmt). Verdünnt man die salzsaure Lösung mit Wasser und versetzt mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat, so entsteht eine krystallinische Abscheidung. Den gleichen Körper erhält man auch, wenn man in Eisessig oder 40-prozentiger Phosphorsäure löst, oder wenn man in Essigsäureanhydrid löst und sogleich mit dem 5-fachen Volumen Äther fällt. Man krystallisiert die neue Substanz aus Alkohol um; sie bildet dann mikroskopisch feine, zu größeren Aggregaten vereinigte Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 172°. Die Analysen dieser Substanz stimmen ungefähr auf die Formel: $C_6H_{11}O_2N_4$.

Die Verbindung löst sich in heißer, verdünnter Salzsäure, ferner in Essigsäureanhydrid, Eisessig, schwieriger in Alkohol und Pyridin. Kocht man sie mit Wasser, so löst sie sich allmählich; in der Lösung kann Stickstoffwasserstoffsäure nachgewiesen werden. Schüttelt man die Lösung in verdünnter Salzsäure, so fällt Benzalsemicarbazon aus; arbeitet man in schwefelsaurer Lösung und neutralisiert nach dem Entfernen des Benzalsemicarbazons mit Bariumcarbonat, so hinterbleibt nach dem Eindampfen reines Bariumazid. Aus diesen Reaktionen läßt sich vorderhand noch kein Schluß auf die Konstitution dieses merkwürdigen Körpers ziehen.

Die Konstitution des Nitroso-diaceton-semicarbazides wird durch das Verhalten gegenüber Alkalien vollständig sicher gestellt. Nur die von uns jetzt angenommene Konstitutionsformel läßt die Bildung der oben erwähnten Spaltungsprodukte zu. Wir nehmen dabei das intermediäre Auftreten von Carbaminsäure-azid an, denn dieses zerfällt nach Thiele schon beim Kochen seiner wäßrigen Lösung in Stickstoffwasserstoffsäure, Ammoniak und Kohlendioxyd. Auch müßte

---

Bestimmung, wenn man vor der Titration mit Silbernitrat die Essigsäure mit Phenolphthalein und $^n/_2$-Kalilauge bestimmt. Das Verfahren, sowie Beleganalysen findet man ausführlich in der Dissertation des Hrn. Keßler (Semicarbazid-semicarbazone und der Einfluß negativer Gruppen auf die Semicarbazonbildung. Reduktion der Semicarbazone. Basel, 1909) beschrieben. Auf den Nitrosokörper angewandt, ergab das Verfahren, daß bis 90% der von der Theorie zu fordernden Stickstoffwasserstoffsäure bei der Alkalispaltung entstehen.

sich, wenn der Semicarbazidrest sich mit der Harnstoff-Seite an die doppelte Bindung des Mesityloxyds angelagert hätte, mit salpetriger Säure kein Nitrosamin, sondern ein Azid bilden, denn $(CH_3)_2C.NH.CO.N.NH_2$, ginge sogleich in $(CH_3)_2C.NH.CO.N{=}N$ über. Einzig die Stellung der Nitrosogruppe ist insofern nicht ganz sicher, als sie auch an dem der CO-Gruppe benachbarten Stickstoffatom stehen könnte, doch ist dies von vornherein wenig wahrscheinlich. Deswegen ist nun auch die Konstitution des von uns allerdings nur in Lösung als Chlorhydrat erhaltenen Diaceton-semicarbazides, sowie schließlich die der Semicarbazid-semicarbazone überhaupt bewiesen; in letzteren hat sich der Semicarbazidrest mit der Hydrazin-Seite und nicht mit der Harnstoff-Seite an die doppelte Bindung des ungesättigten Ketones angelagert.

Basel, Universitätslaboratorium.

658. Alfred Stock und Franz Gomolka: Über roten, insbesondere den sog. Hittorfschen Phosphor.

(Eingegangen am 18. November 1909.)

Als Schrötter den roten Phosphor entdeckte, nahm er an, daß darin eine einheitliche, und zwar amorphe, Phosphormodifikation vorlag. Jetzt weiß man, daß der rote Phosphor, wie ihn die Technik liefert, ein ziemlich kompliziertes Produkt ist. Die optische Untersuchung beweist, daß er wenigstens teilweise aus krystallisiertem Material besteht; Unterschiede in der Farbe und Dichte seiner einzelnen Teilchen kennzeichnen ihn als ein Gemisch mehrerer Arten Phosphor. Genaues ist auch heute über seine einzelnen Bestandteile noch nicht bekannt.

1865 machte Hittorf[1]) die wichtige Beobachtung, daß die Dichte des roten Phosphors steigt, wenn man ihn längere Zeit auf Temperaturen über 400° erhitzt. Seine Dichte wird schließlich 2.33, während sie vorher etwa 2.14—2.19 (je nach der Temperatur, bei welcher man den roten Phosphor darstellte) war. Gleichzeitig verwandelt sich die Farbe des Produktes in ein helleres Rot. Hittorf zeigte ferner, daß man roten Phosphor, und zwar von derselben hohen Dichte, auch schön krystallisiert erhalten kann. Er erwärmte farblosen Phosphor mit einem Überschuß metallischen Bleis im Einschlußrohr auf dunkle

[1]) Pogg. Ann. **126**, 217 [1865].