

**266. Arthur Rosenheim und Hellmuth Vermehren
Über innerkomplexe Borate¹⁾.**

(Eingegangen am 25. Juni 1924.)

Die Beobachtung Biots aus dem Jahre 1837, daß Borsäure auf Weinsäure-Lösungen einwirke, indem sie das optische Drehungsvermögen derselben stark erhöhe, ist der Ausgangspunkt einer wahrhaft erstaunlich großen Zahl von Untersuchungen geworden, die sich bis in die allerletzte Zeit fortsetzen. Das Problem der Einwirkung anorganischer Verbindungen auf organische Säuren, Salze und ihnen verwandte Stoffe ist von allen Seiten auf das eingehendste erforscht worden. Man hat festgestellt, daß ebenso wie die Borsäure die Sauerstoffverbindungen zahlreicher anderer Elemente gegen Tartrate sich verhalten, daß z. B. die Oxyde von

Be	B	Ti	As	Mo
		Zr	Sb	W
				U

drehungsändernd wirken, daß aber auch die komplexen Tartrate anderer Metalle, wie z. B. die in der Fehlingschen Lösung enthaltenen Kupferalkali-tartrate, sowie die Blei-alkali-tartrate, in dieselbe Verbindungsgruppe gehören. Man hat ferner ermittelt, daß ähnlich wie die Weinsäure, sich Oxy-carbonsäuren, Oxy-polycarbonsäuren sowie manche Ketosäuren, Polyalkohole, Polyphenole und Polyketone verhalten, daß aber bei alle diesen Verbindungen mindestens eine Hydroxylgruppe einer Carboxylgruppe oder einer anderen Hydroxylgruppe benachbart sein muß. Ist der organische Bestandteil der entstehenden Komplexverbindung nicht optisch aktiv, so ist die Bildung derselben auch naturgemäß an der sprungweisen Änderung anderer physikalischer Eigenschaften, wie z. B. des molekularen Leitvermögens, kenntlich.

Neben vielen anderen Chemikern hat sich vor allen Magnanini²⁾ mit dieser Frage beschäftigt, und in den letzten Jahren hat Böeseken³⁾ mit seinen Schülern in einer sehr großen Zahl von Abhandlungen speziell die Verbindungen der Borsäure behandelt.

Strukturchemisch sind alle diese Verbindungen, wie es seit langem klar ist, zu den Komplexsalzen zu zählen. Daran wird nichts durch die Tatsache geändert, daß die Beständigkeit der komplexen Ionen gegen hydrolytische Einwirkungen je nach der Natur der Bestandteile eine sehr verschiedene ist. Man betrachtete demgemäß z. B. die komplexen Kupferalkali-tartrate der Fehlingschen Lösung als Alkalisalze einer Kupferweinsäure, in deren komplexem Anion 1 Atom 2-wertiges Kupfer die zwei Hydroxyl-Wasserstoffatome des Weinsäure-Anions ersetzt: $(\text{CO}_2 \cdot \text{CH} - \text{CH} \cdot \text{CO}_2)$ ". In Verbindungen des Brechweinstein-Typus nahm man zum Unterschied hiervon das 1-wertige Antimonylradikal (SbO)' an und betrachtete sie als Salze des Anions $(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2(\text{SbO}))$. Ganz ebenso faßte man die Verbindungen von Boraten mit organischen Stoffen als Salze komplexer Anionen auf, die 1- oder 2-wertiges Borylradikal (BOH)" oder (BO)' enthalten.

O.Cu.O

dungen des Brechweinstein-Typus nahm man zum Unterschied hiervon das 1-wertige Antimonylradikal (SbO)' an und betrachtete sie als Salze des Anions $(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2(\text{SbO}))$. Ganz ebenso faßte man die Verbindungen von Boraten mit organischen Stoffen als Salze komplexer Anionen auf, die 1- oder 2-wertiges Borylradikal (BOH)" oder (BO)' enthalten.

¹⁾ Aus H. Vermehren: Zur Kenntnis der komplexen Verbindungen der Borsäure, Dissertat., Berlin 1922 (Manuskript).

²⁾ G. 20 [1890] u. ff. ³⁾ R. 35 [1915] u. ff.

Die zahlreichen Untersuchungen des letzten Jahrzehntes, die zu einer Ausdehnung des Begriffs der »inneren Komplexsalze« führten, vor allen die Arbeiten von Weinland, Pfeiffer und anderen⁴⁾, die zeigten, daß die vielen Komplexverbindungen der Polycarbonsäuren, Oxy-carbonsäuren, Polyphenole usw. sich einheitlich in diese Verbindungsgruppe einfügen lassen, zwingen direkt zu der Annahme, daß auch die organischen Komplexverbindungen der Borsäure besser als innere Komplexsalze des 3-wertigen Bors zu betrachten sind, in deren Anion das Bor entsprechend dem Borfluorid-Anion (BF_4)' die Koordinationszahl 4 hat.

Diese Annahme wurde an einigen teilweise schon bekannten, teilweise neu dargestellten komplexen Boraten experimentell geprüft und die erhaltenen Ergebnisse sollten zusammen mit denen der Untersuchungen ähnlicher Verbindungen anderer Elemente wie des Berylliums, des 3-wertigen Antimons und Wismuts veröffentlicht werden. Die neuesten Abhandlungen von Böeseken⁵⁾, die sich in den experimentellen Ergebnissen teilweise mit den unsrigen decken, den Verfasser aber zu Schlußfolgerungen führen, mit denen wir nicht übereinstimmen können, nötigen uns dazu, diese schon vor 2 Jahren abgeschlossenen Versuche jetzt bekannt zu geben.

Beschreibung der Versuche.

1. Salicylsäure-borate.

E. Jahns⁶⁾ erhielt die schön krystallisierenden Salze einer »Bordisalicylsäure« aus wäßrigen Lösungen von gleichen Molen von Salicylaten und Borsäure. Er schreibt der 1-basischen Säure die Strukturformel $\text{HO} \cdot \text{B}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH})_2$ zu. War diese Annahme berechtigt, so mußten sehr wahrscheinlich auch 2- oder 3-basische Salze der Säure darstellbar sein.

Natriumsalz: Aus einer konz. wäßrigen Lösung von 1 Mol. Natrium-salicylat und 1 Mol. Borsäure krystallisiert das Salz in schönen mikroskopischen Tafeln. Der abgesaugte Niederschlag wurde durch mehrfaches Auskochen mit absol. Alkohol von etwa beigemengter Salicylsäure befreit. Beim Umkrystallisieren aus Wasser wird das Salz unter Abscheidung von Salicylsäure hydrolytisch gespalten,

Die Analyse dieses und der folgenden Salicylsäure-borate wurde folgendermaßen ausgeführt: Zur Borsäure-Bestimmung wurde eine gewogene Menge, des Salzes im Platintiegel mit ungefähr der 5-fachen Menge wasserfreien Natriumcarbonats innig gemengt, mit wenig Wasser angerührt, zur Trockne verdampft und auf dem Gebläse bis zum Schmelzen erhitzt. Die erkaltete Masse wurde unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst und in einem Erlenmeyer-Kolben unter Anwendung von Methylorange mit $\frac{n}{10}$ -Alkali genau neutralisiert. Die Lösung wurde im Meßkolben auf 100 ccm verdünnt und gemessene Mengen derselben nach dem Aufkochen und Zusatz von festem Mannit mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge unter Anwendung von Phenol-phthalein als Indicator titriert. Dabei wurde nach den Vorschriften von Rosenheim und Leyser⁷⁾ mit dem Zusatz von festem Mannit in kleinen Mengen und der Titration fortgefahren, bis die Rotfärbung gerade nicht mehr verschwand. Auf diesem Wege erhält man absolut genaue Werte für den Gehalt an Bor. — Zur Alkali-Bestimmung wurde eine

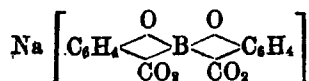
⁴⁾ vergl. P. Pfeiffer: Organ. Molekülverbindungen, Stuttgart 1922, S. 176 u. ff.; Werner-Pfeiffer, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, Braunschweig, 5. Aufl., 1923, S. 291 u. ff.

⁵⁾ vergl. Akad. v. Wetensch.: Amsterdam. Wisk. en Natk. 31, 591, 626 [1923], 33, 32 [1924].

⁶⁾ Ar. [3] 12, 212 [1878]. ⁷⁾ Z. a. Ch. 119, 11 [1921].

gewogene Menge des Salzes im Platintiegel auf dem Einbrenner vorsichtig verascht, der Rückstand in wenig heißem Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Flußsäure und wenig Schwefelsäure versetzt und zuerst auf dem Wasserbade, dann auf dem Finkner-Turm eingedampft, bis die Schwefelsäure abgeraucht war. Das zurückbleibende Alkalisulfat wurde in üblicher Weise behandelt und zur Wägung gebracht. — Weniger genau als die Bestimmung dieser beiden Bestandteile ist die des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in diesen Verbindungen, da nach vielfachen Erfahrungen bei der Elementaranalyse stets ein Teil des Kohlenstoffs offenbar als Borcarbid unverbrannt bleibt. Etwas genauere Werte erhält man bei der Verbrennung auf nassem Wege nach Messinger mit Chromschwefelsäure, bei der man natürlich auf die Bestimmung des Wasserstoffs verzichten muß.

Immerhin sind die beiden Bestimmungen des Bors und der Alkalien in diesen Salzen, vorausgesetzt, daß dieselben, wie es bei einem Teile von ihnen der Fall ist, krystallwasser-frei sind, so exakt, daß es möglich ist, zwischen den beiden in Betracht kommenden Formeln zu unterscheiden, trotzdem die analytischen Differenzen außerordentlich gering sind. War nämlich das vorliegende Salz ein innerkomplexes Salz der Salicyl-borsäure mit der Konstitutionsformel,



so hatte es die Bruttoformel $\text{NaBC}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$, während es nach der alten Formel von Jahns 1 Mol. Wasser mehr enthielt und mithin der Bruttoformel $\text{NaBC}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7$ entsprach. Es wurden bei der Analyse die folgenden Werte erhalten, die mit den für beide Formeln berechneten verglichen seien:

Ber. für $\text{NaBC}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$: Na 7.46, B 3.59, C 54.92, H 2.61 — Ber. für $\text{NaBC}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7$: Na 7.10, B 3.40, C 51.85, H 3.09. — Gef. Na 7.34, 7.53, B 3.79, 3.89, C 52.85, 53.85, H 2.69, 2.67.

Bei der Kritik dieser Zahlen seien nur die Werte für Natrium und Bor berücksichtigt: Die für diese beiden Bestandteile analytisch gefundenen Zahlen können nur zu niedrig aber keinesfalls zu hoch sein, da etwaige Fehlerquellen der sehr genauen Methoden nur in Verlusten an Borsäure bzw. Natriumcarbonat infolge einer Verflüchtigung beim Glühen und Veraschen bestehen können. Es ist demnach unzweifelhaft, daß die erhaltenen Werte ganz eindeutig für die erste Formel des innerkomplexen Anions und gegen die zweite von Jahns sprechen.

Kaliumsalz: Dieses Salz wurde ganz in derselben Weise wie das Natriumsalz in gut ausgebildeten, mikroskopischen Blättchen erhalten.

Ber. für $\text{KBC}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$: K 12.14, B 3.41. — Ber. für $\text{KBC}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7$: K 11.50, B 3.22. — Gef.: K 11.96, 12.12, B 3.60, 3.54.

Auch diese Werte sprechen noch deutlicher als die des Natriumsalzes für die erste Formel.

Lithiumsalz: Das verhältnismäßig schwer lösliche Salz krystallisiert in mikroskopischen, sechsseitigen Blättchen.

Ber. für $\text{LiBC}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$: Li 2.39, B 3.79. — Ber. für $\text{LiBC}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7$: Li 2.25, B 3.57. — Gef.: Li 2.41, 2.39, B 3.84, 3.81.

Calciumsalz: Es wurde den Angaben von Jahns entsprechend in großen, schön ausgebildeten Krystalltafeln erhalten, die in Alkohol löslich sind. Es eignet sich nicht zur Feststellung der Formel, da es krystallwasserhaltig ist. Zum Unterschied von den Angaben von Jahns, der ein 10-Hydrat beschreibt, wurde hier ein 6-Hydrat erhalten: $\text{Ca}[\text{B}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2]_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Ber. für $\text{CaB}_2\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_{18}$: Ca 5.60, B 3.08, C 47.08, H 3.02. Gef. Ca 5.67, 5.51, B 3.18, 3.09, C 46.19, 46.48, H 3.80, 3.94.

Kupfersalz: Dasselbe krystallisiert in grünen, mikroskopischen Blättchen und ist wasserfrei. Auch hier sprechen die Analysenresultate für die Formel des innerkomplexen Salzes.

Ber. für $\text{Cu B}_2\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_{12}$: Cu 10.09, B 3.49. — Ber. für $\text{Cu B}_2\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_{14}$: Cu 9.55, B 3.30. — Gef. Cu 9.93, 10.09, B 3.53, 3.53.

Trotz dieser eindeutigen Ergebnisse wurden noch einige Versuche ausgeführt, um nochmals die etwaige Berechtigung der von Jahns aufgestellten Formel zu prüfen. Nach denselben mußte wie oben erwähnt die Salicylborsäure 2- oder 3-basisch sein, und es wurde deswegen versucht, aus dem Natrium-salicylsäureborat, sowie aus dem Kalium- und Lithiumsalz durch Zusatz berechneter Mengen von Alkali 2-basische Salze darzustellen. In allen Fällen trat aber unter Abspaltung von Salicylat Hydrolyse ein, und es wurden nicht krystallisierende, sirupöse Massen von wechselnder Zusammensetzung erhalten. Dieses Ergebnis war angesichts der Tatsache, daß schon die 1-basischen Salicylsäure-borate in wäßriger Lösung infolge hydrolytischer Spaltung nach einigem Stehen Salicylsäure abscheiden, nicht erstaunlich.

Daß selbst ganz frisch bereitete Lösungen hydrolytisch zersetzt sind, geht aus den folgenden Bestimmungen des äquivalenten Leitvermögens der Lösungen des Natrium-, Kalium- und Lithiumsalzes hervor, die sofort nach der Darstellung bei 25° gemessen wurden.

Äquivalentes Leitvermögen der Salicylsäure-borate bei 25°.

	32	64	128	256	512	1024
Natriumsalz λ :	91.4	104.5	130.1	169.4	205.5	300
Kaliumsalz λ :	114.4	129.5	155.5	190.7	227.5	296
Lithiumsalz λ :	75.2	99.3	119.9	147.7	184.4	234

2. o-Kresotinsäure-borate.

Wie zu erwarten war, bildet, ebenso wie die Salicylsäure, die o-Kresotinsäure mit Boraten gut krystallisierende Verbindungen. Es wurde hier nur das Calciumsalz analytisch untersucht, das aus einer Lösung von 1 Mol. Borsäure und 2 Mol. o-Kresotinsäure bei Zusatz von $\frac{1}{2}$ Mol. Calciumcarbonat in schönen Nadeln auskrystallisierte.

Die Analyse des Salzes führte zu der Formel: $\text{Ca}[\text{B}(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3)_2]_2 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Ber. für $\text{Ca B}_2\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_{17}$: Ca 5.32, B 2.92. Gef.: Ca 5.27, 5.50, B 2.62, 2.54.

3. Glykolsäure-borate.

Im Gegensatz zu der vorigen Verbindung brachten die sehr schön krystallisierenden wasserfreien Glykolsäure-borate eine klare Entscheidung, die eindeutig für die Struktur des Anions als innerkomplexe Verbindung sprach. Das Kalium- und das Ammoniumsalz dieser Reihe krystallisierten aus wäßrigen Lösungen von 1 Mol. Borsäure, 2 Mol. Glykolsäure und $\frac{1}{2}$ Mol. Kalium- bzw. Ammoniumcarbonat beim Einengen in schönen, prismatischen Krystallen rein aus. Das Natriumsalz ist offenbar sehr leicht löslich und ergibt beim Einengen nur sirupöse Lösungen. Das Calciumsalz krystallisiert krystallwasserhaltig in schönen Nadeln. Schwermetallsalze lassen sich nicht erhalten, da die Alkalisalze bei Versuchen, sie zu doppelten Umsetzungen zu verwenden, noch leichter hydrolytisch gespalten werden als die Salicylsäure-borate.

Bei der Analyse wurde zur Glykolsäure-Bestimmung eine abgewogene Menge in einem geeigneten Apparat mit schwefelsaurer Permanganatlösung vollständig zu Kohlensäure oxydiert.

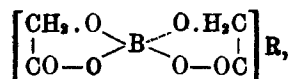
Kaliumsalz: Die Analyse führte zu der Formel $K[B(C_2H_2O_2)_2]_2$.

Ber. für $KBC_4H_6O_7$: K 18.1, B. 5.09, C 22.22. — Ber. für $KBC_4H_4O_6$: K 19.35, B 5.44, C 23.76. — Gef.: K 19.40, B 5.36, C 23.65.

Ammoniumsalz: Auch hier stimmten die Werte auf die Formel: $(NH_4)B[(C_2H_2O_2)_2]_2$.

Ber. für $(NH_4)BC_4H_6O_7$: (NH_4) 9.23, B 5.64, C 24.05. — Ber. für $(NH_4)BC_4H_4O_6$: (NH_4) 10.17, B 6.21, C 27.10. — Gef.: (NH_4) 10.05, B 6.38, C 26.71.

Nach diesen Ergebnissen ist es unzweifelhaft, daß den Glykolsäureboraten die folgende Strukturformel zukommt:



durch die auch die bei den Salicylsäureboraten gezogenen Schlüsse eine erneute Bestätigung erhalten.

4. Brenzcatechinborate.

Im Anschluß an die bisher beschriebenen Ergebnisse wurden die Brenzcatechin-Verbindungen der Borate erneut untersucht, die zuerst Böeseken im Jahre 1917 dargestellt hat, für die er aber damals eine recht komplizierte Formel auf Grund seiner Analysen aufstellte. Er schrieb z. B. dem Ammoniumsalz die Zusammensetzung $(NH_4)_2H_2B_2O_4(C_6H_4O_2)_3$ zu. Wie zu erwarten war, zeigten die vorliegenden Versuche, daß die Verbindungen ganz entsprechend den bisher beschriebenen Reihen wesentlich einfacher zusammengesetzt sind, und daß auch diesen Salzen die Formel innerer Komplexsalze zukommen. Nach Vollendung der vorliegenden Arbeit hat ein Schüler Böesekens Hermanns die früheren analytischen Irrtümer richtiggestellt; er kommt zu denselben Ergebnissen, wie sie hier erhalten wurden. Trotzdem seien die von uns erhaltenen Resultate kurz angegeben.

Kaliumsalz: Aus einer Lösung von 1 Mol Borsäure, 2 Mol Brenzcatechin und $1/2$ Mol Kaliumcarbonat krystallisiert das Salz in glänzenden, wasserfreien Blättchen.

Ber. für $KBC_{12}H_{10}O_5$: K 13.70, B 3.87. — Ber. für $KBC_{12}H_8O_4$: K 14.70, B 4.13. — Gef.: K 14.70, 14.60, B 4.12, 4.10.

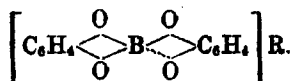
Natriumsalz: Es krystallisiert in mikroskopischen sechseckigen Blättchen.

Ber. für $NaBC_{12}H_{10}O_5$: Na 8.58, B 4.10. — Ber. für $NaBC_{12}H_8O_4$: Na 9.20, B 4.40. — Gef.: Na 9.54, 9.30, B 4.38, 4.37.

Ammoniumsalz: Feine Krystallblättchen, isomorph dem Kaliumsalze.

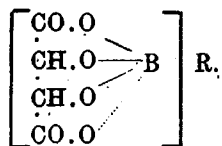
Ber. für $(NH_4)BC_{12}H_{10}O_5$: (NH_4) 6.84, B 4.18. — Ber. für $(NH_4)BC_{12}H_8O_4$: (NH_4) 7.35, B 4.49. — Gef.: (NH_4) 7.38, 7.39, B 4.43, 4.52.

Auch diese Zahlen genügen, um eindeutig für die Formel des innerkomplexen Salzes:



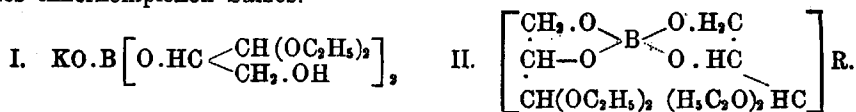
zu entscheiden.

Die gesamten hier geschilderten Ergebnisse berechtigen dazu, eine entsprechende Formulierung für die sehr zahlreichen anderen Komplexverbindungen der Borsäure mit Oxysäuren, Polyalkoholen, Polyphenolen und ähnlichen Stoffen anzunehmen. Die Weinsäureborate z. B. sind nicht als Borylverbindung der Formel: $COO(BO) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COO \cdot R$, sondern als innerkomplexe Verbindung:



aufzufassen. Eine entsprechende Formulierung ergibt sich hieraus auch für den Brechweinstein, worüber Versuche noch im Gange sind.

A. Wohl und C. Neuberger haben schon vor vielen Jahren schön kristallisierte Verbindungen der Borsäure mit Derivaten des Glycerinaldehyds beschrieben; das Salz des Äthylacetals des Glycerinaldehyds formulieren sie gemäß I; ihre Bestimmungen des Bors und Kaliums stimmen aber viel besser auf die um 1 Wasser ärmere Formel II des innerkomplexen Salzes.



In allen diesen Verbindungen hat das Bor die Koordinationszahl 4, wie sie für dieses Element schon lange z. B. in dem komplexen Borfluorid-Anion (BF_4) und in den von Diltthey, Eduardoff und Schuhmacher erhaltenen sogen. Boroniumsalsen, Verbindungen des Bortrichlorids mit Acetessigester, Acetylaceton und anderen Diketonen, bekannt ist.

Auch Böeseken und seine Mitarbeiter kommen, wie oben erwähnt, in ihren letzten Abhandlungen zu einer ähnlichen Formulierung dieser Verbindungen. Sie ziehen aber hieraus die merkwürdige Folgerung, daß das Bor in ihnen 5-wertig sein müsse, indem sie annehmen, daß z. B. in den Di-brenzcatechinverbindungen 4 Valenzen des Bors durch die 4 Hydroxylgruppen der zwei Brenzcatechin-Moleküle abgesättigt seien, und eine fünfte Valenz die direkte Bindung zwischen Bor und dem Kation herstelle. Diese Auffassung erscheint wenig verständlich und widerspricht wohl ohne jede Notwendigkeit unseren bisherigen Anschauungen über die Salzbildung sauerstoffhaltiger Anionen. Mit derselben Berechtigung müßte man in den Sulfaten den Schwefel als 10-wertig betrachten und annehmen, daß auch in ihnen an den Schwefel des Anions (SO_4) die Metalle direkt gebunden seien. Auf die weiteren Folgerungen, die Böeseken aus der »Fünfwertigkeit des Bors« für die Konstitution der Polyborate ableitet, sei hier nicht näher eingegangen. Erwähnt sei nur noch, daß er und I. Meulenhoff in der letzten Abhandlung über diesen Gegenstand⁸⁾ annehmen, daß in den Disalicylsäure-boraten $\text{B}(\text{O}_2\text{C.C}_6\text{H}_4.\text{O})_2.\text{R}$ das 5-wertige Bor asymmetrisch sein müsse. Sie stellen ein Strychninsalz her und erhalten bei dessen Kristallisation aus Chloroform Fraktionen von verschiedenem positiven Drehungsvermögen, während die Base selbst und ihr Salicylat, in Chloroform gelöst, negative Drehung zeigen. Sie sehen hierin eine Bestätigung ihrer Hypothese, trotzdem es, wie es uns scheint, unerfindlich ist, worauf selbst unter Voraussetzung der Fünfwertigkeit des Boratoms die Asymmetrie des untersuchten Komplexes wohl beruhen kann.

Wissenschaftl.-chem. Laborat., Berlin N, 20. Juni 1924.

⁸⁾ Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33, 22.