

weisen¹¹⁾. Kohlenstoff, dem Silicium verwandt, aber doch genügend gitterfremd, kann als phosphorescenz-erregendes Element in das SiS_2 -Gitter eintreten¹²⁾.

Von den noch nicht untersuchten, farblosen Sulfiden wird eine Prüfung des Borsulfids, für das in der voranstehenden Mitteilung eine neue Darstellungsmethode gegeben ist, nunmehr von Interesse sein.

Für die vorliegende Untersuchung standen auch Mittel des Japan-Ausschusses der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle Dank sagen.

270. Erich Krause und Aristid v. Grosse: Neue Komplexverbindungen des dreiwertigen Thalliums.

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

(Eingegangen am 26. Juni 1926.)

Bei Versuchen, von den Dialkyl-thalliumhalogeniden mit Hilfe des von dem einen von uns aufgefundenen¹⁾ und oft benutzten²⁾ Verfahrens der gemäßigten Bromierung in Pyridin zu Alkylthallium-Verbindungen des noch unbekanntem Typus $\text{R} \cdot \text{TlHal}_2$ zu gelangen, erhielten wir statt der gesuchten andere Körper, deren Vollanalyse die Zusammensetzung TlBr_3 , RBr , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ergab. Für die strukturchemische Deutung dieser Formel bestehen mehrere Möglichkeiten. Die Annahme einer Gruppierung RTlBr_2 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr}_2$, wonach die Alkylgruppe sich direkt am Thallium befände und eine Anlagerungsverbindung des Monoalkylthalliumdibromids an das Brom-Additionsprodukt des Pyridins vorläge, wird den Eigenschaften der Verbindungen nicht gerecht. Es spricht hiergegen besonders, daß durch Alkalien sehr leicht Zersetzung unter Abscheidung von Thallihydroxyd erfolgt, was bei einer metallorganischen Verbindung ganz ungewöhnlich wäre. Es ist vielmehr gewiß, daß die Körper den Komplex TlBr_4 enthalten. Ob man sie nun als Anlagerungsprodukte von Alkyl-pyridiniumbromid an Thallibromid³⁾, also als Alkylpyridiniumtetrabromothalliate, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{R}][\text{TlBr}_4]$, oder als Pyridin-Additionsprodukte von Estern der Thallibromwasserstoffsäure auffassen mag, scheint uns ohne besondere Bedeutung. Auch eine Formel

$\left[\begin{array}{c} \text{Br}_4 \\ \text{Tl R} \\ \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \end{array} \right]$, analog dem Trichloro-tripyridin-thallium (R. J. Meyer⁴⁾),

¹¹⁾ vergl. den zusammenfassenden Bericht von H. Schleede, Naturwiss. **14**, 590 [1926].

¹²⁾ Hingewiesen sei auch besonders auf die Arbeit von H. G. Grimm und A. Sommerfeld: Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit den chemischen Valenzahlen, Z. Phys. **36**, 36 [1926]; vergl. auch die neuesten Arbeiten von A. Smekal, z. B. Phys. Z. **26**, 707 [1925].

¹⁾ E. Krause, B. **51**, 912 [1918].

²⁾ vergl. B. **56**, 1801 [1923], **57**, 533 [1924], **58**, 429 [1925].

³⁾ Entsprechend der von R. J. Meyer (Z. a. Ch. **24**, 321 [1900]) dargestellten Verbindung TlCl_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, HCl . Im allgemeinen haben die Verbindungen von TlX_3 mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, HX eine viel kompliziertere Zusammensetzung — s. Renz, B. **35**, 1110, 2768 [1902].

⁴⁾ Z. a. Ch. **24**, 321 [1900].

mit koordinativ 6-wertigem Thallium dürfte wenigstens für den kristallinen Zustand von den genannten nicht so wesensverschieden sein, wie es wohl im ersten Augenblick den Anschein hat.

Die neuen Komplexverbindungen sind sehr schön kristallisiert und durch scharfe Schmelzpunkte gekennzeichnet. Sie sind allgemein fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Benzol und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol und sehr leicht löslich in kaltem Pyridin. Durch Umsetzung mit Alkalijodid in Alkohol entstehen prächtig rote Tetrajodoverbindungen, während die Bromide farblos bis strohgelb sind.

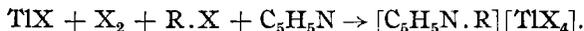
Die Farbe der Verbindungen ist in umkehrbarer Weise stark abhängig von der Temperatur; die Bromide werden beim Erhitzen auf 100—120° gelb. Die besonders ausgeprägten Thermochromie-Erscheinungen bei den Jodiden, die für Vorlesungsversuche gut geeignet sind, zeigt die folgende Zusammenstellung:

	—180°	15—20°	100—200°
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3][\text{TlJ}_4]$	hellrot	dunkelvioletrot	dunkelrotviolett bis violett-schwarz
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5][\text{TlJ}_4]$	orange gelb	matt mauve-rot	„
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot n\text{-C}_4\text{H}_9][\text{TlJ}_4]$	strohgelb	prächtig zinnoberrot	„

Die Jodide zeigen auch in Lösung rote Farbe.

Was die Beständigkeit der Komplexe anbetrifft, so vertragen die meisten der Verbindungen Erhitzung bis 200° und höher. Laugen zersetzen schon in der Kälte leicht unter Abscheidung von Thallihydroxyd. Hiergegen werden besonders die Bromide auch von ziemlich konz. Säuren nicht angegriffen; so läßt sich z. B. die Butylverbindung aus heißer 20-proz. Bromwasserstoffsäure umkristallisieren. Heiße konz. Schwefelsäure oder rauchende Salpetersäure zersetzen allerdings.

Entsprechend ihrer Beständigkeit, gelang die Darstellung der Komplexe noch auf einem viel einfacheren Wege als dem, der zu ihrer Auffindung führte, nämlich durch Einwirkung von einem Halogen auf Thallohalogenid in Pyridin bei Gegenwart des betreffenden Alkylhalogenids nach der Gleichung:



Die glatte Bildungsweise im Verein mit der Verschiedenheit der Schmelzpunkte bzw. der Misch-Schmelzpunkte könnte die Komplexe für eine Identifizierung und Reinheitsprüfung von Halogenalkylen brauchbar machen.

An Stelle von Pyridin können auch andere Stickstoffbasen, z. B. Chinolin, in den Komplex eintreten.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Wir beginnen mit der *n*-Butylverbindung, weil wir diese zuerst und am genauesten untersucht haben.

n-Butyl-pyridinium-tetrabromothalliat, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot n\text{-C}_4\text{H}_9][\text{TlBr}_4]$.

1. Darstellung durch Bromierung von Di-*n*-butyl-thallibromid⁵⁾ in Pyridin: Bei dem ersten Versuch, der ursprünglich die Dar-

⁵⁾ E. Krause und A. v. Grosse, B. 58, 1933 [1925].

stellung von Mono-*n*-butyl-thalliumdibromid bezweckte, wurden 3.98 g reines Di-*n*-butyl-thallibromid in 30 ccm Pyridin (Kahlbaum, D. Ap.-V.) gelöst und die berechnete Menge Brom (1.60 g), in 15 ccm Pyridin gelöst, tropfenweise zugegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade fiel ein weißes Pulver aus (Thallobromid?), das bei einer neuen Zugabe von Brom wieder in Lösung ging. Zum Schluß wurde von etwas unlöslichem Pulver abfiltriert und das Pyridin im Vakuum einer Wasserstrahl-Pumpe bei etwa 40–60° abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten schieden sich bedeutende Mengen von krystallinen Blättchen ab (unverändertes Di-*n*-butyl-thallibromid), von denen abfiltriert wurde. Aus dem eingeengten Filtrat krystallisierten zentimeterlange Nadeln von strohgelber Farbe, die zunächst bei 116–116.5° schmolzen. Der Schmelzpunkt stieg nach mehrmaligem Umkrystallisieren auf 119° (unkorr.).

Da nach der Analyse das Verhältnis von Thallium zu Brom wie 1:4 war, wurden bei den nächsten Bromierungen 4 At. Brom auf 1 At. Thallium zugegeben; dementsprechend stiegen auch die Ausbeuten. So wurden z. B. 11.0 g Di-*n*-butyl-thallibromid, gelöst in 60 ccm Pyridin⁶⁾, mit 8.8 g Brom in 80 ccm Pyridin bromiert. Die Lösung war am Ende der Bromierung vollkommen klar, aber tiefbraun (wahrscheinlich infolge noch vorhandener Verunreinigungen des Pyridins). Der nach dem Abdestillieren des Pyridins hinterbliebene Rückstand ergab nach Umkrystallisieren aus Alkohol und Entfärben mit Tierkohle 13 g der reinen Verbindung (etwa 75% der Theorie).

2. Darstellung aus Thallobromid durch Einwirkung von Brom unter Pyridin bei Gegenwart von *n*-Butylbromid (nach Gleichung S. 1713): 2.84 g Thallobromid (entspr. 1 Mol) wurden mit etwa 10 ccm Pyridin bedeckt, 2.6 g *n*-Butylbromid (etwa 2 Mol statt 1 Mol) zugesetzt und eine Lösung von 1.65 g (1 Mol) Brom in 15 ccm Pyridin zutropft. Die Umsetzung geht unter Entfärbung des Broms schon in der Kälte vor sich. Zum Schluß wurde noch etwas auf dem Wasserbade erwärmt, das Pyridin im Vakuum abdestilliert und wie vorhin aufgearbeitet. Ausbeute, bezogen auf Thallium, bei Aufarbeitung der Mutterlaugen fast theoretisch. Mischprobe mit dem auf dem erstbeschriebenen Wege dargestellten Präparat ergab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

0.2172 g Sbst. (mit PbCrO₄): 0.1322 g CO₂, 0.0460 g H₂O. — 0.3520 g Sbst.: 0.2140 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.5841 g Sbst.: 8.35 ccm n/10-NH₃ (nach Kjeldahl). — 0.1027 g Sbst.: 0.1181 g AgBr. — 0.1827 g Sbst.: 0.2084 g AgBr (nach Carius). — 0.1385 g Sbst.: 0.0690 g TIj.

C₉H₁₄NBr₄Tl(660.20).

Ber. C 16.36, H 2.14, N 2.12, Br 48.42, TI 30.96.

Gef. „ 16.60, 16.58, „ 2.37, 2.38, „ 2.01, „ 48.94, 48.54 „ 30.74.

Das reine *n*-Butyl-pyridinium-tetrabromothalliat krystallisiert in bisweilen zentimeterlangen, farblosen bis schwach gelblichen Nadeln, die sich beim Erhitzen gelb färben und beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder annehmen. Es schmilzt bei 119.2° (unkorr.) zu einer klaren, bernsteingelben Flüssigkeit, die sich beim Weitererhitzen schließlich unter Gasentwicklung zersetzt. Die Verbindung ist geruchlos und erleidet auch bei 4-stdg. Erhitzen auf 110–115° keinen Gewichtsverlust. Sie ist nicht brennbar. Die Dichte liegt zwischen 2.19 und 2.83. (Der Körper sinkt in Äthylbromid unter und schwimmt auf Bromoform.)

⁶⁾ Gereinigt nach B. 58, 429 [1925].

Das *n*-Butyl-pyridinium-tetrabromothalliat färbt sich bei längerem Kochen mit Wasser unter spurenweiser Bildung von Thallihydroxyd bräunlich, ohne sich merklich zu lösen. In angesäuertem, z. B. bromwasserstoff-haltigem Wasser ist hiergegen die Löslichkeit beträchtlich, und eine Braunfärbung tritt nicht ein. Äther, Äthylbromid und Bromoform lösen nur wenig; etwas besser löst heißes Benzol. Gut löslich ist die Substanz in Methyl- und Äthylalkohol, und zwar in der Wärme viel besser als in der Kälte; schon kaltes Pyridin löst spielend leicht. Heiße 20-proz. Bromwasserstoffsäure kann zum Umkrystallisieren dienen. Verwendet man statt ihrer rauchende Salzsäure, so erfolgt teilweiser Umsatz zur Tetrachloroverbindung, und die erhaltenen Krystalle schmolzen schon bei 100.5°.

Die alkohol. Lösung wird durch Kalilauge oder wäßriges Ammoniak schon in der Kälte unter Abscheidung von Thallihydroxyd zersetzt. Mit alkohol. Jodnatrium-Lösung erfolgt Umsatz zum

n-Butyl-pyridinium-tetraiodothalliat, $[C_5H_5N.n-C_4H_9][TI_4]$.

Beim Erkalten des heißen Gemisches krystallisieren lange, spitze, leuchtend rote Nadeln, die zur Vervollständigung der Umsetzung nach jedesmaligem Waschen mit Wasser noch 2-mal aus 5-proz. alkohol. Natriumjodid-Lösung, dann aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Löslichkeitsverhältnisse und Verhalten analog der Bromverbindung. Die Lösungen besitzen orangerote Farbe. Schmp. 193.5° (unkorr.); bei etwa 250° Zersetzung unter Entwicklung von Joddämpfen. Beim Kühlen mit flüssiger Luft wird die Verbindung blaß-strohgelb. Beim Erwärmen auf Zimmer-Temperatur kehrt die ursprüngliche, prächtig rote Farbe wieder, und beim Erhitzen auf 180° färbt sich der Körper violett-schwarz.

0.1473 g Sbst.: 0.1613 g AgJ. — $C_5H_5NJ_4TI(848.20)$. Ber. J 59.86. Gef. J 59.20.

n-Propyl-pyridinium-tetrabromothalliat, $[C_5H_5N.n-C_3H_7][TlBr_4]$.

Die Verbindung wurde nach der zweiten Methode (siehe S. 1714) in guter Ausbeute dargestellt. Krystallisiert aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln. Löslichkeitsverhältnisse analog der *n*-Butylverbindung.

0.2869 g Sbst.: 0.3312 g AgBr. — $C_5H_{12}NBr_4TI(646.19)$. Ber. Br 49.47. Gef. Br 49.13.

Die Verbindung schmilzt ohne Zersetzung bei 118°. — Eine Mischprobe mit der *n*-Butylverbindung (im Verh. ca. 1:1) schmolz bei 99—103°, mit der Äthylverbindung (ca. 1:1) bei 97—99°. Die Depression bei der Mischung der Körper ist auch sonst erheblich. Ein Gemisch der *n*-Butyl-, *n*-Propyl- und Äthyl-bromverbindungen (ca. 1:1:1) zeigte einen Schmelzpunkt von 75—80°. Diese große Erniedrigung des Schmelzpunktes infolge Verunreinigung durch ähnliche Verbindungen ist wahrscheinlich auch der Grund dafür, daß wir aus käuflichem *n*-Octyljodid (Kahlbaum) nur flüssige, auch bei starker Abkühlung nicht krystallisierende Produkte erhielten.

n-Propyl-pyridinium-tetraiodothalliat, $[C_5H_5N.n-C_3H_7][TI_4]$.

Wurde analog der Bromverbindung dargestellt. Der Körper krystallisiert wie die entsprechende *n*-Butylverbindung in roten Nadeln, die beim Kühlen mit flüssiger Luft hellgelbe Farbe annehmen. Verhält sich Lösungsmitteln gegenüber wie die *n*-Butylverbindung. Schmilzt bei 127.5° zu einer dunkel violettroten Flüssigkeit; in Benzol verflüssigt es sich schon beim Kochen.

0.2761 g Sbst.: 0.3110 g AgJ. — $C_5H_{12}NJ_4TI(834.19)$. Ber. J 60.86. Gef. J 60.88.

Äthyl-pyridinium-tetrabromothalliat, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5][\text{TlBr}_4]$.

Darstellung aus Thallobromid unter Pyridin bei Gegenwart von Äthylbromid mittels Broms, wie bei der *n*-Butylverbindung beschrieben (Methode 2). Vollkommen farblose Nadeln, die beim Erhitzen hellgelb und beim Abkühlen wieder farblos werden. Besitzt zufällig denselben Schmelzpunkt wie die *n*-Butylverbindung (119° unkorrt.), ist jedoch mit dieser nicht identisch, da u. a. eine Mischprobe schon bei 95° schmolz. In Benzol und Bromoform wenig löslich, verflüssigt sich jedoch beim Einbringen in diese Lösungsmittel im Gegensatz zur *n*-Butylverbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Löslichkeitsverhältnisse analog der Butylverbindung.

0.2628 g Sbst.: 0.3112 g AgBr (nach Carius).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NBr}_4\text{Tl}$ (632.17). Ber. Br 50.57. Gef. Br 50.40.

Äthyl-pyridinium-tetraiodothalliat, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5][\text{TlI}_4]$.

Diese Verbindung wurde nicht aus dem Bromid durch doppelte Umsetzung, sondern direkt durch Einwirkung von 2.54 g Jod in 10 ccm Pyridin auf 3.31 g Thallojodid unter einem Gemisch von 3.0 g Äthyljodid (doppelte ber. Menge) mit 10 ccm Pyridin gewonnen. Lange, rote Nadeln, bei -180° hell orange-gelb, bei 100–130° dunkel rotviolett. Schmp. 129.5–130° (unkorr.). Löslichkeitsverhältnisse ähnlich der Butylverbindung; schmilzt in heißem Benzol zu hellrotem Öl. Beim Kochen mit Wasser erfolgt Zersetzung unter Jodabgabe.

0.1817 g Sbst.: 0.2090 g AgJ (nach Carius). — 1.7538 g Sbst.: 25.6 ccm N (758.5 mm, 20.0°).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NI}_4\text{Tl}$ (820.17). Ber. J 61.90, N 1.71. Gef. J 62.18, N 1.67.

Methyl-pyridinium-tetrabromothalliat, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3][\text{TlBr}_4]$.

Wurde analog der *n*-Butylverbindung wie auf dem ersten dort beschriebenen Wege dargestellt. Lange, bisweilen hobelspan-ähnliche, farblose Krystalle, bei rascher Krystallisation lange, spitze Nadeln, die sich beim Erhitzen gelb färben und bei 171–171.5° (unkorr.) zu einer klaren, bernstein-gelben Flüssigkeit schmelzen. Verflüssigt sich in heißem Benzol; sinkt in Bromoform unter. Löslichkeitsverhältnisse wie bei den schon beschriebenen Verbindungen.

0.0759 g Sbst.: 0.0923 g AgBr (nach Carius). — 0.1228 g Sbst.: 0.0661 g TlJ. — 1.6430 g Sbst.: 31.2 ccm N (761.7 mm, 23.0°).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{NBr}_4\text{Tl}$ (618.15). Ber. Br 51.72, Tl 33.07, N 2.26. Gef. Br 51.75, Tl 33.21, N 2.15.

Methyl-pyridinium-tetraiodothalliat, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3][\text{TlI}_4]$.

Gewonnen aus Methyljodid, Thallojodid, Pyridin und Jod analog der Äthylverbindung. Krystallisiert in dunkel violettrotten Stäbchen oder Nadeln, die bei 131.5–132° (unkorr.) schmelzen⁷⁾. Die Farbe erinnert an den gewöhnlichen, dunkelroten Handels-Phosphor. Bei -180° ist die Verbindung hellrot ähnlich der Äthylverbindung bei gewöhnlicher Temperatur, bei +150° wird die Verbindung dunkel violett-schwarz. Bei Zimmer-Temperatur kehrt die ursprüngliche Farbe wieder. Die Verbindung wird von siedendem Wasser unter Jodabgabe zersetzt. In kochendem Benzol wird

⁷⁾ Mischprobe mit der *n*-Propylverbindung (ca. 1 : 1) schmilzt bei 89–91°.

der Körper viel heller und schmilzt nach einiger Zeit. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich der Butylverbindung. In Bromoform sinken die Krystalle unter.

0.1918 g Subst.: 0.2230 g AgJ. — $C_8H_8NJ_4TI(806.15)$. Ber. J 62.97. Gef. J 62.85.

Außer der dunkelvioletten, bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Form existiert noch eine instabile hellrote Modifikation. Sie entsteht beim raschen Abkühlen der konz. Lösungen des Jodids in Alkohol. Das hellrote krystalline Pulver geht allmählich, ausgehend von Keimzentren, in die gewöhnliche phosphorfarbene Form über.

271. Ernst Koenigs, Hermann Mensching und Paul Kirsch: Über einige Derivate des α - und γ -Benzyl-pyridins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 19. Juni 1926.)

Tschitschibabin, Kuindshi und Benewolenskaja¹⁾ haben eine Untersuchung über die Nitrierungsprodukte des α - und γ -Benzyl-pyridins veröffentlicht, nachdem der eine von uns gemeinsam mit Köhler und Blindow²⁾ die Nitro-benzyl-pyridine kurz erwähnt hatte.

Wir hatten schon vor längerer Zeit eine Untersuchung begonnen, die das Ziel hatte, Analoga der Triphenyl-methan-Farbstoffe aufzubauen, in denen ein Phenyl-Rest durch Pyridyl ersetzt wäre. Obgleich wir dies noch nicht bewerkstelligen konnten, sehen wir uns durch die Publikation von Tschitschibabin und seinen Mitarbeitern veranlaßt, unsere bisherigen Resultate zu veröffentlichen, die naturgemäß vielfach mit denen der genannten Autoren zusammenfallen, sie gelegentlich ergänzen und weiterführen.

Wir haben zunächst das Gemenge von α - und γ -Benzyl-pyridin nitriert, da uns die Trennung der Isomeren durch fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure nach der Vorschrift von Tschitschibabin³⁾ mißlang. Als Ursache hierfür nahmen wir eine Verunreinigung unseres Pyridins an, obwohl wir dasselbe sorgfältig fraktioniert hatten. Auch nach der fraktionierten Destillation der Benzyl-pyridine im Vakuum konnten wir keine einheitlichen Pikrate erhalten. Wir hatten uns nach diesem Mißerfolg nicht weiter bemüht, die Isomeren zu trennen. Später haben wir ohne besondere Sorgfalt dargestellte Präparate des α - und γ -Benzyl-pyridins nach der Vorschrift von Tschitschibabin trennen können.

Das Gemenge der Benzyl-pyridine, wie es nach der eleganten Methode von Tschitschibabin und Rjumschin⁴⁾ erhalten wird, haben wir nitriert und aus dem Reaktionsprodukt das *p*-Nitro-Derivat des α -Isomeren leicht und in guter Ausbeute gewinnen können. Die entsprechende γ -Verbindung hatten wir allerdings nicht rein in Händen, wie wir durch Vergleich mit den Angaben von Tschitschibabin feststellen konnten. Dagegen haben wir bei der weiteren Verarbeitung auch die Abkömmlinge der γ -Reihe rein

¹⁾ A. E. Tschitschibabin, B. M. Kuindshi und S. W. Benewolenskaja, B. 58, 1580 [1925].

²⁾ E. Koenigs, K. Köhler und K. Blindow, B. 58, 933 [1925].

³⁾ A. E. Tschitschibabin, JK. 33, 249 [1901].

⁴⁾ A. Tschitschibabin und P. Rjumschin, JK. 47, 1297 [1915].