

der atmosphärischen Luft stammen muß, pro 1 g Material bis zu 4.2×10^{-6} ccm Helium-Überschuß besitzt. Es ist daher nicht daran zu zweifeln, daß die Größe des in Moldaviten gefundenen Helium-Überschusses wesentlich durch die Einstellung des Gleichgewichts in der Verteilung von Helium zwischen Atmosphäre und Moldavit mitbestimmt ist und nicht in einfacher Weise vom geologischen Alter abhängt.

Eine Alters-Bestimmung nach der Helium-Methode ist demnach bei Moldaviten und den anderen Arten von Tektiten, ja überhaupt bei sämtlichen glasartigen Naturprodukten, prinzipiell unmöglich.

Wir danken Hrn. Dr. H. Gehlen für freundliche Hilfe bei unseren Versuchen und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung von Mitteln zur Beschaffung des Untersuchungsmaterials und der Apparate.

125. Wilhelm Traube und Fritz Kuhbier: Über das aus Tetramethyl-ammoniumhydroxyd bei der Einwirkung von Ozon entstehende Sauerstoff-Anlagerungsprodukt.

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

(Eingegangen am 31. Januar 1929.)

Festes Tetramethyl-ammoniumhydroxyd nimmt, wie vor einiger Zeit kurz mitgeteilt wurde¹⁾, in Berührung mit Ozon, indem es Sauerstoff aus diesem bindet, alsbald eine intensiv rote Färbung an; es gleicht also in seinem Verhalten zu Ozon ganz dem Kaliumhydroxyd. Hinsichtlich dieses letzteren, wie auch des Rubidium- und Caesiumhydroxyds war früher²⁾ festgestellt worden, daß die aus ihnen bei der Einwirkung des Ozons entstehenden gefärbten Sauerstoffverbindungen ihren Reaktionen nach als Anlagerungsprodukte von Sauerstoff-Molekülen an die Moleküle der Alkalihydroxyde aufgefaßt werden müssen. Diese Sauerstoffverbindungen der Alkalihydroxyde besitzen eine nur beschränkte Lebensdauer und gehen bereits bei gewöhnlicher Temperatur, unter Aufhellen ihrer Färbung, allmählich teils in Alkalitetroxyde, teils — unter Abspaltung von Sauerstoff — wieder in Alkalihydroxyde über.

Zum Unterschied hiervon ist die aus Tetramethyl-ammoniumhydroxyd und Ozon sich bildende rote Sauerstoffverbindung überraschend beständig und bewahrt, sofern sie vor Feuchtigkeit geschützt wird, während vieler Wochen — wahrscheinlich unbegrenzt lange — nicht nur ihre Zusammensetzung und Färbung, sondern ist innerhalb gewisser Grenzen sogar temperatur-beständig. Auf 60° erhitzt, beginnt sie, ohne ihre Farbe einzubüßen, unter Volum-Vergrößerung zu erweichen, aber erst bei etwa 75° zersetzt sie sich unter starkem Aufschäumen, jedoch ohne Explosion, in Sauerstoff und wieder farbloses Tetramethyl-ammoniumhydroxyd. Die Zersetzung-Temperatur ist einigermaßen abhängig vom Wasser-Gehalt der Präparate und liegt um so tiefer, je höher der letztere ist. Bei gewöhnlicher Temperatur gibt die rote Verbindung, die hinsichtlich der Intensität und Nuance ihrer Färbung am ehesten der Mennige vergleichbar ist,

¹⁾ B. 60, 442 [1927].

²⁾ B. 45, 2201 [1912], 49, 1670 [1916].

auch im Hochvakuum den angelagerten Sauerstoff nicht ab. An feuchter Luft zerfließt sie allmählich unter gleichzeitigem Verlust ihrer Färbung und des angelagerten Sauerstoffs. Trägt man sie auch noch so vorsichtig in Wasser oder Alkohol ein, so wird sie gleich den Sauerstoff-Anlagerungsverbindungen der Alkalihydroxyde momentan in der Weise zersetzt, daß indifferenten, angesäuerte Bromkalium-Lösung nicht färbender Sauerstoff sich abspaltet und eine farblose Lösung von Tetramethyl-ammoniumhydroxyd entsteht. Die Menge des sich hierbei abspaltenden gasförmigen Sauerstoffs ist gleich derjenigen, die die thermische Zersetzung der Verbindung liefert.

Die Lösung, die beim Eintragen der roten Verbindung in Wasser entsteht, enthält immer eine geringe Menge Wasserstoffperoxyd, indem sie ein kleines Quantum Permanganat entfärbt und eine entsprechende Menge Jod aus angesäuerter Jodkalium-Lösung ausscheidet. Diese Jod-Ausscheidung steht nicht in Zusammenhang mit der Sauerstoff-Abspaltung aus der roten Verbindung; denn sie wird nicht gesteigert, wenn das rote Reaktionsprodukt in festem Zustande direkt in angesäuerte Jodkalium-Lösung eingetragen wird. Die Entstehung der kleinen Menge Wasserstoffperoxyd bei der Zersetzung des roten Reaktionsproduktes durch Wasser ist offenbar auf einen Gehalt desselben an einem Ozonid oder Peroxyd zurückzuführen, die ihrerseits ihre Entstehung einer oxydativen Einwirkung des Ozons auf das Ammoniumhydroxyd verdanken und in Berührung mit Wasser Wasserstoffperoxyd bilden. Auf diese oxydative Einwirkung des Ozons, die die Bildung des roten Sauerstoff-Anlagerungsproduktes immer begleitet, wird weiter unten noch näher eingegangen werden.

Aus der Art ihrer Entstehung, aus ihrer intensiven Färbung und ihren Zersetzungsreaktionen folgt zweifellos, daß die bei der Einwirkung von Ozon auf Tetramethyl-ammoniumhydroxyd entstehende Sauerstoffverbindung derselben Klasse angehört, wie die sich auf dem gleichen Wege bildenden Sauerstoff-Anlagerungsverbindungen des Kalium-, Rubidium- und Caesiumhydroxyds, von denen sie sich nur durch ihre sehr viel größere Beständigkeit unterscheidet. Im Zusammenhang mit der letzteren scheint ihr auch die Fähigkeit jener Alkaliverbindungen zu fehlen, unter intramolekularer Umlagerung in ein Tetroxyd³⁾ sich *verwandeln* zu können.

Entsprechend einerseits ihrer Entstehung aus Sauerstoff und einem Alkali- bzw. Ammoniumhydroxyd und andererseits ihrem leichten Zerfall wieder in diese Ausgangsstoffe, war früher für alle derartigen Verbindungen die Bezeichnung als „Hydroxoxyde“ vorgeschlagen und außerdem als wahrscheinlich angenommen worden⁴⁾, daß bei ihrer Entstehung zwei Moleküle Alkalihydroxyd ein Molekül O_2 anlagern. Hiernach würde also das Tetramethyl-ammoniumhydroxoxyd der Formel $[N(CH_3)_4 \cdot OH]_2 \cdot O_2$ entsprechen.

Die Beständigkeit dieser letzteren Verbindung im Vergleich zu der der analogen Alkalihydroxoxyde schien die Möglichkeit zu eröffnen, sie in größerer Reinheit zu gewinnen, als es früher bei den Alkalihydroxoxyden gelungen war, bei denen man unter Zugrundelegung der Formel $[Me \cdot OH]_2 \cdot O_2$

³⁾ Daß Tetroxyde auch der Ammoniumradikale als beständige Verbindungen existieren, wurde kürzlich (B. 60, 439 [1927]) gezeigt.

⁴⁾ B. 49, 1674 [1916].

im besten Falle zu Präparaten gelangt war, die neben unverändertem Alkali-hydroxyd bzw. Carbonat und Wasser 25—30% dieses Anlagerungsproduktes enthielten. Das Ziel der Reindarstellung des Tetramethyl-ammoniumhydroxyds erwies sich aber als nicht ganz erreichbar aus Ursachen, die in der Natur des Ammoniumhydroxyds selbst liegen, insofern es zum Unterschied von den Alkalihydroxyden eine oxydable Kohlenstoffverbindung ist. Dementsprechend findet neben der Anlagerung von Sauerstoff, wie sie auch bei den Alkalihydroxyden erfolgt, bei der Einwirkung des kräftigen Oxydationsmittels Ozon auf das Ammoniumhydroxyd in nicht unerheblichem Betrage auch immer eine chemische Oxydation des letzteren statt, wie sie bei den Alkalihydroxyden natürlich ausgeschlossen ist.

Dies ging zunächst aus folgender Tatsache hervor: Unterwirft man die Hydroxyde der Alkalimetalle unmittelbar nach ihrer Darstellung der Zersetzung durch Wasser, so ist die Menge des dabei abgespaltenen Sauerstoffs immer gleich derjenigen, die bei ihrer Entstehung aus dem Ozon aufgenommen worden war. Bei der Zersetzung des Hydroxydes des Tetramethyl-ammoniums durch Wasser wird aber in allen Fällen weniger — höchstens etwa die Hälfte — an gasförmigem Sauerstoff erhalten, als das Ammoniumhydroxyd während des Versuches dem Ozon entnommen hatte; die andere Hälfte dient eben der wirklichen Oxydation der Kohlenstoffverbindung, als deren hauptsächliche Produkte Kohlensäure und Ameisensäure festgestellt werden konnten. Diese beiden Säuren verbleiben natürlich in der Form von Ammoniumsalzen im Reaktionsprodukt und entziehen so einen gewissen Prozentsatz des Ammoniumhydrates der Überführung in das rote Sauerstoff-Anlagerungsprodukt, das nur aus freiem Hydroxyd sich bilden kann.

Über die Einwirkung des Ozons auf Tetramethyl-ammoniumhydroxyd bzw. über das Zustandekommen der hierbei unabhängig nebeneinander verlaufenden Reaktionen kann man sich etwa folgende Vorstellung machen: Das Ammoniumhydroxyd gleicht in seinem Verhalten zu Ozon auch insofern den Hydroxyden der Alkalimetalle, als es, wie es bezüglich dieser schon seit langem bekannt ist, das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt. Schon eine nur wenige Millimeter starke Schicht der festen Ammoniumbase reicht hin, um aus einem ozon-haltigen Sauerstoff selbst bei erheblicher Strömungsgeschwindigkeit alles Ozon zu zerstören. Bei diesem Übergange des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff dürfte es, der Gleichung $O_3 = O + O_2$ entsprechend, zur Entstehung einerseits von freien Sauerstoffatomen, andererseits von Doppelatomen Sauerstoff kommen. Die letzteren sind es nun jedenfalls, die sich im Entstehungszustande an das Molekül des Ammoniumhydroxyds anzulagern vermögen unter Bildung einer Verbindung höherer Ordnung, eben des Hydroxyds. Die Sauerstoffatome werden dagegen, soweit sie sich nicht zu Molekülen vereinigen, in das auch einer wirklichen Oxydation Angriffspunkte bietende Molekül der Ammoniumbase oxydierend eingreifen. Diese Vorstellung trägt der bekannten Tatsache Rechnung, daß von den drei Sauerstoffatomen des Ozons bei wahren Oxydationen nur eines Träger der Oxydationswirkung ist. Daß es außerdem offenbar auch noch zur Entstehung geringer Mengen eines Ozonids bzw. Peroxyds kommt, wurde oben schon kurz erwähnt.

Tetramethyl-ammoniumhydroxyd in völlig wasser-freiem Zustande zu gewinnen, ist bekanntlich nicht möglich. Versucht man, dem noch $1-1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthaltenden Ammoniumhydroxyd durch Erhitzen auch dieses Wasser zu entziehen, so tritt nach den Untersuchungen von Walker und Johnston⁵⁾ Zersetzung der Ammoniumbase in Trimethylamin und Methylalkohol ein. Es ist nun bemerkenswert, daß, wenn man ein möglichst weit entwässertes, also immer noch erhebliche Mengen Wasser einschließendes Präparat des Ammoniumhydroxyds einem Ozonstrom aussetzt, dasselbe entweder gar keine oder eine nur schwachgelbe oberflächliche Färbung annimmt, trotzdem es auch in diesem Falle zu einer Rückverwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff kommt. Erst nachdem man dem Ammoniumhydroxyd noch etwas mehr Feuchtigkeit zugeführt hat, nimmt es, vom Ozon getroffen, die tiefrote Farbe der Mennige an. Ein zu großer Wasser-Gehalt ist aber auf der anderen Seite dem Gelingen der Versuche abträglich, da er die Zersetzlichkeit des gegen Wasser ja empfindlichen Reaktionsproduktes steigert. Wir stellten fest, daß ein Wasser-Gehalt von etwa 25–28% — es entspricht dies etwa 1.7–2.0 Mol. Wasser auf 1 Mol. Hydroxyd — dessen Überführung in das Sauerstoff-Anlagerungsprodukt förderlich ist. Starke Abkühlung wirkt nach unseren Beobachtungen ebenfalls der Bildung der gefärbten Verbindung entgegen, zu deren Entstehung sich eine Temperatur von etwa 20–25° als günstig erwiesen hat. Durch starke Abkühlung wird auch die durch das Ammoniumhydroxyd bewirkte Rückverwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff merklich verlangsamt.

Wir bedienten uns bei unseren Versuchen der schon früher für die Gewinnung der Alkalihydroxyde verwendeten Streuapparatur⁶⁾, deren Prinzip darin besteht, daß man zunächst nur eine sehr kleine Menge des Alkali- oder Ammoniumhydroxyds der Einwirkung des Ozons aussetzt, und nachdem diese erfolgt ist, auf die Oberfläche dieses nunmehr bereits rot gefärbten Anteils eine wieder nur kleine Menge frisches Hydroxyd aus einer drehbar in den Apparat eingesetzten Birne aufstreut. Verfährt man in dieser Weise weiter, so erreicht man, daß alle Teile des Hydroxyds einigermaßen gleichmäßig vom Ozon getroffen werden, ein Effekt, der aus den oben angeführten Gründen nicht dadurch realisierbar ist, daß man ozon-haltigen Sauerstoff durch eine größere Menge der festen Hydroxyde hindurchgehen läßt. Behandelt man in der hier eben angedeuteten Weise eine gewogene Menge fein gepulverten Tetramethyl-ammoniumhydroxydes, das den erforderlichen Wasser-Gehalt besitzt, nach und nach mit Ozon, so nimmt es 6–8% seines Gewichtes Sauerstoff auf, von dem aber, wie erwähnt, nur etwa die Hälfte in der für die Hydroxyde charakteristischen, durch Wasser oder durch Erhitzen wieder abspaltbaren Form gebunden wird. Hierbei backt das Reaktionsprodukt stark zusammen, so daß es schließlich aus wenigen groben roten Brocken besteht, die ihrer geringen Oberfläche wegen der weiteren Einwirkung des Ozons direkt kaum mehr zugänglich sind. Das Zusammenbacken bzw. Zusammenschmelzen ist zuerst wohl bedingt durch die bei der Reaktion entwickelte Wärme; außerdem offenbar aber noch dadurch, daß beim Übergange des wasser-haltigen Hydroxyds in das wahrscheinlich wasser-freie Hydroxyd eine bestimmte Menge Wasser gewissermaßen

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 87, 957.

⁶⁾ B. 45, 2203 [1912].

frei wird. Hierzu kommt dann noch das Wasser, welches in dem zur Bildung von Ameisensäure und Kohlensäure führenden Oxydationsprozeß entsteht. Zerdrückt man das zusammengebackene erste Reaktionsprodukt, ohne es aus dem Beladungsapparat zu entfernen, zu Pulver, behandelt das letztere wieder mit Ozon und wiederholt das Ozonisieren und Zerkleinern des Reaktionsproduktes einigemale, so wird die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs auf 9–10 Gew.-% gesteigert. Zu besseren Resultaten gelangte man, als man das bei erstmaliger Ozonisierung entstehende Reaktionsprodukt unter sorgfältigem Schutz vor Feuchtigkeit und Kohlensäure aus dem Beladungsapparat brachte und es, nachdem es wieder fein gepulvert worden war, erst nochmals im Hochvakuum trocknete, bevor man es der erneuten Einwirkung des Ozons aussetzte. Man wiederholte dieses Verfahren so oft, als noch eine in Betracht kommende Aufnahme von Sauerstoff durch das Präparat gewichtsmäßig festzustellen war. Bei derartig durchgeführten Versuchen nahm das Ammoniumhydroxyd bis zu $\frac{1}{5}$ seines Gewichtes Sauerstoff auf, davon 37–41% in wieder ablösbarer Form. Ein so gewonnenes Reaktionsprodukt enthielt bis etwa 46%, bei Außerlassung seines Wasser-Gehaltes bis zu etwa 60% die Verbindung $[\text{N}(\text{CH}_3)_4 \text{OH}]_2 \cdot \text{O}_2$. Der Rest des Präparates bestand – vom Wasser abgesehen – nur noch aus Carbonat⁷⁾, und der weiteren Anreicherung desselben an Hydroxoyd war damit ein Ziel gesetzt. Die Reindarstellung des letzteren scheitert daran, daß es einmal von vornherein schon kaum möglich ist, ein für die Versuche geeignetes, feinpulvriges Tetramethyl-ammoniumhydroxyd darzustellen, welches völlig frei von Carbonat ist, und daß dieser Carbonat-Gehalt zwangsläufig durch den unvermeidbaren Oxydationsprozeß immer weiter gesteigert wird.

Für die Darstellung hochprozentiger Präparate von Tetramethyl-ammoniumhydroxoyd ist eine zu langdauernde bzw. ohne Unterbrechung fortgesetzte Einwirkung des Ozons auf die Ammoniumbase zu vermeiden, denn eine solche führt leicht zum Erweichen des Reaktionsproduktes und schließlich zu einer unter Aufblähen und Ausbleichen der Farbe vor sich gehenden Wiederzersetzung des schon entstandenen Sauerstoff-Anlagerungsproduktes. Man vermeidet dies dadurch, daß man in der eben angegebenen Weise dem Reaktionsprodukt von Zeit zu Zeit einen Teil des in ihm enthaltenen bzw. neu entstandenen Wassers entzieht.

Die Tabelle auf S. 814 gibt über die Versuchs-Resultate eine kurze Übersicht. In der ersten Spalte ist angegeben, auf welchen der im folgenden Versuchs-Teil beschriebenen Versuche sich die betreffenden Daten beziehen, in der zweiten, welche Mengen Ammoniumhydroxyd in den einzelnen Versuchen verwendet wurden. Spalte IIIa und b enthalten die während des Versuches aufgenommenen Sauerstoffmengen in Milligrammen bzw. in Prozenten vom Gewichte des Ausgangsmaterials. In Spalte IVa sind die Mengen Sauerstoff in Milligrammen vermerkt, die bei der Zersetzung der Reaktionsprodukte durch Wasser (bei Versuch 4 und 5 bei der thermischen Zersetzung) entwickelt wurden. Aus Spalte IVb ergibt sich, wieviel Prozente des insgesamt vom Ammoniumhydroxyd aufgenommenen Sauerstoffs in wieder abspaltbarer Form in das Endprodukt übergegangen waren.

⁷⁾ und kleineren Mengen Formiat und anderer, noch nicht identifizierter Oxydationsprodukte des Ammoniumhydroxyds. Nitrate oder Nitrite waren in den Reaktionsprodukten niemals nachweisbar.

I	II Tetramethyl- ammonium- hydroxyd in g	III		IV	
		a	b	a	b
		Menge des aufgenommenen Sauerstoffs in		Menge des abgespaltenen Sauerstoffs in	
		mg	Prozenten	mg	Prozenten
Versuch 1..	0.3644	22.6	6.2	11.4	50.5
„ 2..	0.4522	37.3	8.3	17.9	48.0
„ 3..	0.4330	25.0	5.8	12.2	49.0
„ 4..	0.2635	22.0	8.4	10.5	47.5
„ 5..	0.2955	19.2	6.5	7.6	40.0
„ 6..	0.2782	24.5	8.5	10.5	43.0
„ 7..	0.2629	24.5	9.3	10.7	44.0
„ 8..	0.2049	36.2	18.0	13.0	35.7
„ 9..	0.1139	23.5	20.5	9.6	43.3

Die Menge des vom Tetramethyl-ammoniumhydroxyd aufgenommenen Sauerstoffs ist natürlich bis zu einem gewissen Grade abhängig von der Menge des durch die Apparatur geschickten Ozons. Das letztere wird aber keineswegs etwa quantitativ fixiert, sondern z. B. bei Verwendung 4-proz. Ozons unter den Versuchs-Bedingungen, wie sie im Versuch 9 geschildert sind, nur etwa zu seinem vierten Teil. Der größere Teil reagiert lediglich insofern mit der Ammoniumbase, als er von dieser in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt wird.

Die Ergebnisse, die wir bis jetzt bei der Untersuchung des aus Ozon und Tetramethyl-ammoniumhydroxyd entstehenden Sauerstoff-Anlagerungsproduktes erhielten, lassen, wenn auch dessen Reindarstellung nicht geglückt ist, keinen Zweifel, daß es sich bei ihm um den Vertreter einer neuen Klasse von Kohlenstoff- bzw. Stickstoffverbindungen handelt, die zunächst wegen der eigentümlichen Bindungsart des an das Molekül des Ammoniumhydroxyds angelagerten Sauerstoffs bemerkenswert erscheint. Bei diesem Sauerstoff handelt es sich nicht um ein peroxyd-artig gebundenes Sauerstoff-Doppelatom, was sich aus der Unmöglichkeit ergibt, ihn in Wasserstoffperoxyd überzuführen. Die Anwesenheit von Peroxyd-Sauerstoff in einer Kohlenstoffverbindung bedingt zudem immer auch eine gewisse Explosivität derselben. Diese explosiven Eigenschaften fehlen aber gerade dem Tetramethyl-ammoniumhydroxyd; wird es erhitzt, so löst sich der vorher angelagerte Sauerstoff, ohne mit dem andern Teile des Moleküls zu reagieren, quantitativ wieder ab⁸⁾. Aus dieser leichten Wiederabspaltbarkeit des Sauerstoffs, die außer beim Erhitzen auch bei der Zersetzung der Verbindung durch Wasser oder Alkohol erfolgt, darf man im Sinne der Anschauungen A. Werners folgern, daß dieser Sauerstoff in der äußeren

⁸⁾ Ein einziges Mal ereignete sich gelegentlich eines Dauerversuches während der erneuten Ozonisierung eines schon höherprozentigen entwässerten Präparates des Hydroxyds eine Explosion. Diese dürfte aber wohl darauf zurückzuführen sein, daß das, wie oben erwähnt, in einer Nebenreaktion, sonst nur in kleiner Menge, entstehende vermutliche Peroxyd oder Ozonid sich hier einmal in erheblicherer Menge gebildet hatte. Bei den häufig auch mit größeren Substanzmengen, bisweilen in brüsker Weise, vorgenommenen Erhitzungen des Hydroxyds zeigten sich niemals explosions-artige Erscheinungen.

Sphäre des Moleküls angelagert ist. Zur kurzen Bezeichnung derartig gebundenen Sauerstoffs gebrauchen wir im folgenden die Bezeichnung „Exo-Sauerstoff“. Außer ihrem Peroxyd-Sauerstoff enthalten auch die Tetroxyde der Alkalimetalle und der Ammoniumradikale Exo-Sauerstoff, und man kann die Hydrooxyde gewissermaßen als Tetroxyde auffassen, denen der Peroxyd-Sauerstoff fehlt, bzw. bei denen der Peroxyd-Sauerstoff durch zwei Hydroxyde ersetzt ist. Auch mit dem Oxy-hämoglobin können die Hydrooxyde, worauf früher schon hingewiesen wurde, hinsichtlich der Bindungsart des angelagerten Sauerstoffs wohl verglichen werden. Der Exo-Sauerstoff der Alkalihydrooxyde vermag sich, wie früher schon mitgeteilt wurde, unter Umständen in peroxyd-artig gebundenen Sauerstoff zu verwandeln.

Gleich dem Tetramethyl-ammoniumhydroxyd reagieren auch andere, möglicherweise — sofern sie nicht etwa der oxydierenden Einwirkung des Ozons zu viel Angriffspunkte bieten — alle Ammoniumhydroxyde mit Ozon unter Bildung intensiv gefärbter Sauerstoff-Anlagerungsprodukte, und das Gleiche ist der Fall bei den Tetraalkyl-arsoniumhydroxyden. Bezüglich der Phosphoniumhydroxyde haben wir noch keine endgültigen Resultate erhalten, da es wegen ihrer Neigung, in Trialkylphosphin-oxyde und Kohlenwasserstoffe zu zerfallen, schwer ist, Ausgangsmaterialien von genügender Reinheit in fester Form zu gewinnen.

Die Existenz der intensiv gefärbten Sauerstoff-Anlagerungsprodukte der Ammonium- und Arsoniumhydroxyde bietet, worauf wir noch hinweisen möchten, ein neues, charakteristisches und überraschendes Beispiel für die merkwürdige Analogie, die zwischen den Ammonium- bzw. Arsoniumradikalen und den Alkalimetallen — insbesondere denen mit höherem Atomgewicht — in chemischer Beziehung besteht.

Bezüglich der oxydierenden Einwirkung des Ozons auf das Tetramethyl-ammoniumhydroxyd ist noch zu erwähnen, daß sie auch unter solchen Versuchs-Bedingungen erfolgt, unter denen die gleichzeitige Entstehung des roten Sauerstoff-Anlagerungsproduktes ausgeschlossen ist, wie z. B. beim Durchleiten von Ozon durch eine wäßrige Lösung des Ammoniumhydroxyds. Auch in diesem Falle erfolgt Bildung von Ameisensäure und Kohlensäure, also der gleichen Säuren, die bei der Einwirkung des Ozons auf das feste Ammoniumhydroxyd entstehen. Auf eine Oxydation des letzteren ist wohl auch das durch den Geruch wahrzunehmende Auftreten von Trimethylamin bei allen Ozonisierungs-Versuchen zurückzuführen. Die Menge des Amins ist freilich, wie quantitative Versuche lehrten, nur sehr gering.

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des Tetramethyl-ammoniumhydroxydes wurde die wäßrige Lösung des käuflichen Jodids mit Silberoxyd umgesetzt und die erhaltene Lösung zur Entfernung der Kohlensäure und des spurenweise in Lösung gegangenen Silbers eine hinreichende Zeit mit Kalk geschüttelt. Die Flüssigkeit wurde dann im Hochvakuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur konzentriert, wobei es erforderlich war, die sich auf der Oberfläche bildende Krystallhaut immer wieder zu durchstoßen. Das Ammoniumhydroxyd wurde schließlich als harte, spröde

Masse erhalten, die man fein pulverte und in diesem Zustande im Hochvakuum weitertrocknete, bis die von Zeit zu Zeit ausgeführten Titrationen kleiner Proben anzeigten, daß sein Wasser-Gehalt auf etwa 1.7—2.0 Mol. Wasser gesunken war. Während dieser verschiedenen Operationen gelangte trotz angewandter Vorsichtsmaßregeln von neuem Kohlensäure in die Präparate, und diese enthielten im Zeitpunkt ihrer Verwendung für die Ozonisierungs-Versuche nie weniger als 9—10%, in vielen Fällen aber auch erheblich mehr, Carbonat.

Für die Ozonisierung brachte man je einige Dezigramme in die Streuapparat und stellte die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs durch Wägung fest. Die für die Analyse fast immer durchgeführte Zersetzung der Reaktionsprodukte durch Wasser wurde wie früher vielfach im Beladungsapparat selbst vorgenommen⁹⁾. Die dabei entstehende Flüssigkeit brachte man dann quantitativ aus dem Apparat und stellte ihren Gehalt an Tetramethyl-ammoniumhydrat und Carbonat durch Titration des Gesamt- und des kaustischen Alkalis fest. Der bei der Zersetzung der Analysensubstanzen mit Wasser — eventuell auch bei der thermischen Zersetzung — abgespaltene Sauerstoff wurde jedesmal auf seine Reinheit bzw. Absorbierbarkeit durch alkalische Pyrogallol-Lösung geprüft.

Von unseren sehr zahlreichen Versuchen seien hier die folgenden mitgeteilt.

Versuch 1: Angewandt: 0.3644 g $N(CH_3)_4 \cdot OH$ (wasser-haltig). Bei der Ozonisierung aufgenommen: 0.0226 g O_2 (6.2%). Bei der Zersetzung des Reaktionsproduktes abgespalten: 8.7 ccm O_2 (19°, 765 mm) = 0.0114 g = 50.5% des vorher aufgenommenen Sauerstoffs.

Versuch 2: Angewandt: 0.4522 g $N(CH_3)_4 \cdot OH$. Aufgenommen: 0.0373 g O_2 (8.3%). Abgespalten: 13.7 ccm O_2 (18°, 764 mm) = 0.0179 g = 48% des vorher aufgenommenen Sauerstoffs.

Versuch 3: Angewandt: 0.4330 g $N(CH_3)_4 \cdot OH$. Aufgenommen: 0.0250 g O_2 (5.8%). Abgespalten: 9.8 ccm O_2 (26°, 759 mm) = 0.01224 g = 49.0% des aufgenommenen Sauerstoffs.

Versuch 4: Angewandt: 0.2635 g $N(CH_3)_4 \cdot OH$. Aufgenommen: 0.0221 g O_2 (8.4%). Beim Erhitzen auf 80° abgespaltener Sauerstoff: 8.2 ccm (22°, 759 mm) = 0.0105 g = 47.5% des aufgenommenen Sauerstoffs.

Versuch 5: Angewandt: 0.2955 g $N(CH_3)_4 \cdot OH$. Aufgenommen: 0.0192 g O_2 (6.5%). Beim Erhitzen auf 80° abgespalten: 6.0 ccm O_2 (23°, 757 mm) = 0.0076 g = 40.0% des aufgenommenen Sauerstoffs.

Versuch 6: Angewandt: 0.6000 g Tetramethyl-ammoniumhydroxyd von 25.29% Wasser- und 26.60% Carbonat-Gehalt. Im Verlaufe des Versuches wurde das Reaktionsprodukt, ohne aus dem Beladungsapparat genommen zu werden, mehrmals zerkleinert. Gewichtszunahme: 8.5%. Das Endprodukt wurde auf zwei Wägegläschen verteilt:

I) 0.3027 g dieses Endproduktes (der Berechnung¹⁰⁾ nach entstanden aus 0.2782 g Ausgangsmaterial) gaben bei der Zersetzung durch Wasser 8.0 ccm O_2 (18°, 761 mm)

⁹⁾ Die nähere Beschreibung der Operationen findet sich B. 45, 2201 [1912] und B. 49, 1670 [1916]. Vergleiche ferner auch die im März 1929 in Berlin gedruckte Doktor-Dissertation des einen von uns.

¹⁰⁾ Bei dieser Berechnung wird von der nicht ganz streng gültigen Voraussetzung ausgegangen, daß das bei der Ozonisierung entstandene Produkt eine durch die ganze Masse gleichmäßige Zusammensetzung besitzt.

ab = 0.0105 g O₂ = 42.7% des aufgenommenen Sauerstoffs. Für die Titration des Gesamtalkalis in der entstandenen Lösung wurden 19.1 ccm, für diejenige des kaustischen Alkalis 9.0 ccm $n/_{10}$ -HCl verbraucht. In der Lösung waren also enthalten 0.0821 g freies Ammoniumhydroxyd und 0.1053 g Carbonat. Das analysierte Produkt war entsprechend seinem Gehalt an Exo-Sauerstoff und Kohlensäure zusammengesetzt aus: 23.12% Hydroxyd, 7.46% unverändertem Ammoniumhydroxyd, 34.77% Carbonat und 34.65% Wasser.

II) 0.2741 g (gleiches Präparat wie I) verloren während 12 Stdn. im Hochvakuum über Schwefelsäure 0.0595 g H₂O = 21.7%. Die getrocknete Substanz gab bei der Zersetzung 0.0084 g Sauerstoff ab = 3.91%. Der Gehalt des Präparats an Hydroxyd war durch das Trocknen also auf 26.06% gestiegen.

Versuch 7: Eine gewisse Menge Ammoniumhydroxyd von 24.58% Wasser- und 29.5% Carbonat-Gehalt nahm, wie im Versuch 6 ozonisiert, 9.3% Sauerstoff auf. Das Endprodukt wurde wieder auf zwei Wäagegläschen verteilt und der Inhalt des einen sogleich, der des anderen nach längerem Trocknen analysiert¹¹⁾.

I) 0.2874 g Endprodukt: 8.2 ccm O₂ (19⁰, 764 mm) = 0.0108 g = 44% des aufgenommenen Sauerstoffs. Die wäßrige Lösung verbrauchte für die Titration des Gesamt- bzw. des kaustischen Alkalis 18.5 ccm bzw. 8.3 ccm $n/_{10}$ -HCl. In der Lösung waren also enthalten 0.0755 g freies Ammoniumhydroxyd und 0.1061 g Carbonat. Das Präparat bestand aus: 25.03% Hydroxyd, 35.89% Carbonat, 5.00% unangegriffenem Hydroxyd und 33.09% H₂O.

II) 0.2537 g (der Inhalt des zweiten Gläschens) verloren während 24 Stdn. im Hochvakuum über H₂SO₄ 0.0487 g H₂O = 19.3%. Das getrocknete Präparat lieferte bei der Zersetzung 4.61% Exo-Sauerstoff. Durch die Trocknung war der Gehalt des Reaktionsproduktes an Hydroxyd um etwa 6% gestiegen.

Während, wie eben angegeben, das Reaktionsprodukt beim Trocknen einen Gewichtsverlust von 19.3% erfuhr, gab eine gewogene Menge des für den Versuch 7 als Ausgangsmaterial verwendeten Ammoniumhydroxyds, als es während der gleichen Zeit und unter auch sonst gleichen Bedingungen getrocknet wurde, nur 10.6% Wasser ab. Hieraus geht hervor, daß das Wasser in den bereits größere Mengen der roten Verbindung enthaltenden Präparaten offenbar schwächer gebunden ist, als im Tetramethyl-ammoniumhydroxyd selbst.

Versuch 8: Der Wasser-Gehalt des verwendeten Ammoniumhydroxyds betrug 25.40%, der Carbonat-Gehalt 25.60%. Bei diesem und dem folgenden Versuch wurde die Ausgangssubstanz während des Versuches zum Zweck erneuter Trocknung und Wiederzerkleinerung zeitweise dem Beladungsapparat entnommen. Diese Operationen wurden, um die atmosphärische Feuchtigkeit und Kohlensäure fernzuhalten, in einem geschlossenen Kasten vorgenommen, der zuvor mit trockenem, kohlenstoff-freiem Stickstoff gefüllt worden war, und durch den fortdauernd ein langsamer, trockner, kohlenstoff-freier Gasstrom hindurchging. Der Kasten, der teils Glas- teils Holzwände hatte, war an zwei seiner Seiten mit Öffnungen versehen, durch welche Gummi-Manschetten hindurchgeführt waren. Diese dienten zum Hindurchstecken der Arme und schlossen dicht an letztere an. Auf diese Weise konnten alle Manipulationen vom Herausnehmen des

¹¹⁾ Bei diesem und ebenso bei den Versuchen 6, 8 und 9 wurde die Abspaltung bzw. Bestimmung des Exo-Sauerstoffs nicht im Beladungsapparat selbst vorgenommen, sondern in einer Versuchsordnung, wie sie für einen ähnlichen Zweck B. 60, 444 [1927] beschrieben ist.

Reaktionsproduktes aus dem Absorptionsrohr an bis zum Wiedereinfüllen in das letztere unter Ausschaltung der Außenluft durchgeführt werden. Das Ammoniumhydroxyd wurde zunächst wie in den letzten Versuchen ozonisiert, Gewichtszunahme: 8.0%. Das Produkt wurde im Kasten gepulvert und 0.2892 g des roten Pulvers 13 Stdn. im Hochvakuum über H_2SO_4 belassen, wobei sie 0.0340 g Wasser verloren = 11.70%.

0.2513 g dieses getrockneten Produktes nahmen beim Ozonisieren erneut um 0.0155 g zu, woraus sich eine Gewichtszunahme des Ausgangsmaterials von im ganzen 16.1% errechnet. 0.2637 g dieses durch 2-malige Ozonisierung gewonnenen Produktes verloren im Hochvakuum während 18 Stdn. 0.0226 g = 8.60% Wasser. 0.2411 g dieses Endproduktes (entstanden der Berechnung nach aus 0.2049 g des anfänglichen Ammoniumhydroxyds) spalteten bei der Zersetzung durch Wasser 10.0 ccm O_2 (19°, 751 mm) ab = 0.0129 g = 35.7% des im Verlaufe des Versuchs gebundenen Sauerstoffs. Gehalt an Exo-Sauerstoff: 5.36%. Die Lösung verbrauchte bei der Titration auf Gesamtalkali 15.6, auf kaustisches Alkali 9.1 ccm n_{10} -HCl, entsprechend 0.0828 g freiem Ammoniumhydroxyd und 0.0675 g Carbonat. Zusammensetzung des Endproduktes: 35.85% Hydroxyd, 28.00% Carbonat, 32.29% H_2O , 3.85% unangegriffenes Ammoniumhydroxyd.

Versuch 9: Das Ammoniumhydroxyd enthielt 9.20% Carbonat und 26.70% Wasser. Angewandt: 0.7475 g. Bei der erstmaligen Ozonisierung gingen während 80 Min. 2670 ccm eines 4% Ozon enthaltenden Sauerstoffs durch die Apparatur. Gebunden wurden dabei 0.0306 g = 21.5% des Ozons. Das Reaktionsprodukt wurde wie im vorigen Versuch für die zweite Beladung vorbereitet, während welcher es dann innerhalb von 35 Min. mit 930 ccm des ozon-haltigen Sauerstoffs in Berührung kam. Es nahm dabei 0.021 g Sauerstoff auf = 43.3% des durchgeleiteten Ozons. Bei einer dritten Beladung nahm es während 20 Min. aus 580 ccm nochmals 0.0052 g auf = 17% des Ozons, bei einer vierten Beladung während 12 Min. nochmals 0.0037 g aus 290 ccm des ozon-haltigen Sauerstoffs = 23.8% des Ozons. Im Durchschnitt wurden ca. 26.0% des durch die Apparatur geschickten Ozons vom Ammoniumhydroxyd gebunden, wobei das letztere um 8.18% an Gewicht zunahm.

Bei der darauf folgenden Trocknung gaben 0.6464 g des neu gepulverten Reaktionsproduktes während 17 Stdn. 0.0545 g Wasser ab = 8.45%. 0.4763 g des getrockneten Präparates nahmen bei erneuter Ozonisierung nochmals um 0.0309 g an Gewicht zu. Die gesamte, während des Versuches aufgenommene Sauerstoffmenge betrug demnach 16.0% vom Gewichte des ersten Ausgangsmaterials. Das tief dunkelrote Reaktionsprodukt verlor bei abermaliger Trocknung während 12 Stdn. 15.4% seines Gewichtes an Wasser. In diesem Stadium des Versuches betrug die Menge des in das Reaktionsprodukt eingegangenen Sauerstoffs 19.5% vom ersten Ausgangsmaterial.

0.1568 g des Reaktionsproduktes wurden weiter im Hochvakuum belassen: Gewichtsverlust 0.0074 g. Hiernach berechnet sich der Gehalt an aufgenommenem Sauerstoff im Endprodukt zu 20.5%. 0.1374 g dieses Endproduktes spalteten 7.4 ccm Sauerstoff (20°, 754 mm) ab = 0.0096 g = 41.2% des insgesamt aufgenommenen. Zur Titration auf kaustisches bzw. Gesamtalkali wurden 6.0 bzw. 10.80 ccm n_{10} -HCl verbraucht. Hiernach bestand das Endprodukt zu 46.78% aus Hydroxyd, zu 36.33% aus Carbonat, zu 16.94% aus Wasser. Unverändertes Ammoniumhydroxyd war nicht mehr vorhanden.

Versuch 10: 0.7013 g Tetramethyl-ammoniumhydroxyd nahmen beim Ozonisieren 6.3% ihres Gewichtes Sauerstoff auf. 0.6683 g des roten Re-

aktionsproduktes verloren beim darauffolgenden Trocknen 0.0936 g H_2O . Die getrocknete Substanz wurde in drei Teile geteilt: a) 0.1916 g derselben wurden in eiskaltes Wasser eingetragen und die darauf angesäuerte Lösung je zur Hälfte mit $n/_{10}$ -Permanganat- bzw. mit Kaliumjodid-Lösung versetzt. Bis zur Entfärbung wurden verbraucht: 0.3 ccm $n/_{10}$ - KMnO_4 bzw. 0.3 ccm $n/_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dies entspricht einer Menge von 0.0011 g H_2O_2 in der Gesamt-Lösung. b) 0.1912 g des Reaktionsproduktes wurden als solches direkt in turbinierte Kaliumjodid-Lösung eingetragen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods waren 0.99 ccm $n/_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erforderlich, was 0.0008 g aktivem Sauerstoff bzw. 0.0017 g H_2O_2 entspricht. c) 0.1927 g wurden direkt in angesäuerte, turbinierte Kaliumbromid-Lösung eingetragen. Als die Flüssigkeit darauf mit Schwefelkohlenstoff durchgeschüttelt wurde, blieb letzterer farblos; ein Beweis, daß auch nicht die geringste Menge Brom ausgeschieden worden war.

Versuch 11: 0.7012 g Tetramethyl-ammoniumhydroxyd nahmen beim Ozonisieren 5.9 Gew.-% Sauerstoff auf: a) 0.3190 g des Reaktionsproduktes spalteten bei der unmittelbar nach der Darstellung vorgenommenen Zersetzung mit Wasser 7.2 ccm O_2 (18^o, 754 mm) ab = 0.0093 g. b) 0.3240 g wurden erst zersetzt, nachdem sie 4 Tage lang aufbewahrt worden waren. Hierbei wurden erhalten: 6.8 ccm O_2 (25^o, 770 mm) = 0.0089 g. Die Menge des Exo-Sauerstoffs berechnet sich nach a) zu 2.93 nach b) zu 2.75%, also innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmend.

Versuch 12: 0.5663 g Tetramethyl-ammoniumhydroxyd nahmen beim Ozonisieren 6.5 Gew.-% Sauerstoff auf. a) 0.2670 g des Reaktionsprodukts gaben bei der Zersetzung durch Wasser 6.7 ccm O_2 (16^o, 760 mm) ab = 0.0087 g. b) 0.2646 g gaben beim Erhitzen 6.4 ccm O_2 (19^o, 760 mm) ab = 0.0084 g. Die Menge des Exo-Sauerstoffs berechnet sich nach a) zu 3.25%, nach b) zu 3.18%, d. h. innerhalb der Versuchsfehler gleich groß.

Versuch 13: Durch 25 ccm einer etwa 9-proz., wäßrigen, auf einer Temperatur von 25--28^o gehaltenen Lösung von Tetramethyl-ammoniumhydroxyd wurde während 12 Std. 4--6-proz. Ozon in langsamem Strom geleitet. Die Flüssigkeit wurde darauf, nachdem man sie mit Schwefelsäure angesäuert hatte, destilliert und das Destillat mit Calciumhydroxyd gesättigt. Durch Eindampfen der erhaltenen Lösung wurde ein kaum gefärbter Rückstand eines Calciumsalzes im Gewicht von 0.0350 g erhalten, das ammoniakalische Silberlösung stark reduzierte. Es wurde zur Bestimmung der Ameisensäure nach der Methode von Lieben-Jones mit Permanganat titriert. Angewandt 0.0330 g Calciumsalz, die 9.2 ccm $n/_{10}$ -Permanganat entfärbten. Dies entspricht 0.0211 g Ameisensäure.

Versuch 14: ca. 0.9000 g Tetramethyl-ammoniumhydroxyd nahmen bei der Ozonisierung um 6.0 Gew.-% zu. Das rote Reaktionsprodukt wurde darauf mit Wasser zersetzt und die Lösung, nachdem sie mit Schwefelsäure übersättigt worden war, zum größten Teil abdestilliert. Bei der Verarbeitung des Destillats wurden 0.0125 g Calciumsalz erhalten, das zu 80% aus Calciumformiat bestand.

Versuch 16: Durch 20 ccm einer ca. 7-proz. Lösung von Tetramethyl-ammoniumhydroxyd, enthaltend in 1 ccm 0.035030 g CO_2 , wurde unter Schutz vor der atmosphärischen Kohlensäure während 11 Std. ein 4% Ozon enthaltender, Sauerstoffstrom geleitet. Die Lösung, die sich während des Versuches konzentriert hatte, wurde dann auf 25 ccm aufgefüllt und

5 ccm zur Analyse verwandt. Es wurden für die Titration des Gesamt- bzw. des kaustischen Alkalis 27.0 bzw. 13.8 ccm $n/_{10}$ -HCl verbraucht, entsprechend 0.0659 g freiem Alkali und 0.1373 g Carbonat. Hieraus berechnet sich, daß in 1 ccm der Versuchs-Lösung der Gehalt an CO_2 auf 0.0725 g gestiegen war.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der wir für die uns zur Verfügung gestellten Mittel zu großem Danke verpflichtet sind.

126. Paul Baumgarten: Zur Kenntnis der Amino-sulfonsäure und ihrer trisubstituierten Derivate.

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

(Eingegangen am 2. Februar 1929.)

Unter trisubstituierten Sulfamidsäuren sind jene Derivate der Amino-sulfonsäure zu verstehen, welche sich von einer als inneres Ammoniumsalz

gemäß der Formel $\text{H}_3\text{N}^+\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}$ aufzufassenden Amino-sulfonsäure ableiten, derart daß organische Radikale die Stelle der drei an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome einnehmen. Sie haben also die allgemeine Formel:

$(\text{R})(\text{R}')(\text{R}'')\text{N}^+\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}$. Für diese Schreibweise kann auch nach dem von Küster¹⁾ für Methyloange gegebenen Beispiel und nach den von Pfeiffer²⁾ für die Amino-carbonsäuren und Betaine entwickelten Anschauungen eine andere, mit koordinativ vierwertigem Stickstoff treten, nämlich: $\overset{+}{\text{N}}(\text{R})(\text{R}')(\text{R}'')$

$\text{SO}_2\cdot\text{O}$, für welche Art von Ionen Küster bekanntlich den Namen Zwitter-Ionen vorgeschlagen hat. Selbstverständlich sind auch diejenigen am Stickstoff völlig substituierten Sulfamidsäuren, deren Stickstoffatom seinerseits Glied eines organischen Ringsystems ist, der Klasse der trisubstituierten Sulfamidsäuren zuzurechnen. Ihr wichtigster Vertreter ist die den Pyridin-Ring enthaltende Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\overset{+}{\text{N}}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}$, die *N*-Pyridinium-sulfonsäure³⁾.

Die trisubstituierten Sulfamidsäuren, von denen man einzelne Vertreter bereits seit längerer Zeit kennt, sind auf den verschiedensten, voneinander unabhängigen Wegen zugänglich. Am durchsichtigsten ist die Darstellung aus einem tertiären Amin und Schwefeltrioxyd⁴⁾ oder einem Stoff, welcher Schwefeltrioxyd auf tertiäre Amine zu übertragen vermag, wie Chlor-sulfonsäure⁵⁾, deren Ester⁶⁾ oder auch Sulfurylchlorid bei nachfolgender Behandlung mit Wasser⁷⁾. Auch aus den Oxyden der tertiären Amine können die trisubstituierten Sulfamidsäuren unter bestimmten Bedingungen durch Umsetzung mit Schwefeldioxyd⁸⁾ dargestellt werden. Besonders kenn-

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **13**, 136 [1897].

²⁾ B. **55**, 1762 [1922]; vergl. auch Bredig, Ztschr. physikal. Chem. **13**, 323, Anmerk. [1894] und Winkelblech, Ztschr. physikal. Chem. **36**, 546 [1901].

³⁾ P. Baumgarten, B. **59**, 1166 [1926].

⁴⁾ Beilstein und Wiegand, B. **16**, 1267 [1883].

⁵⁾ Willcox, Amer. chem. Journ. **32**, 446 [1904].

⁷⁾ P. Baumgarten, B. **60**, 1174 [1927].

⁸⁾ Auerbach und Wolfenstein, B. **32**, 2507 [1899]; Mamlock und Wolfenstein, B. **34**, 2499 [1901].