

bis 170°. Die Schmelze wird wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt sublimiert in dunkelvioletten Nadeln. Schmp. über 350°. Die Küpe ist rein blau, die Lösung in konz. Schwefelsäure rotviolett.

0.04959 g Sbst.: 1.70 ccm N (25°, 753 mm).

$C_{24}H_{13}O_2N$ . Ber. N 4.03. Gef. N 3.89.

### 3-Amino-phthalyl-pyren.

10 g 3-Amino-pyren und 8 g Phthalsäureanhydrid werden mit 120 g Natrium-Aluminiumchlorid verschmolzen. 40 Min. rührt man bei 115° und 1½ Stdn. bei 150°. Nach dem Aufarbeiten der Schmelze erhält man ein dunkelbraunes Rohprodukt. 3-Amino-phthalyl-pyren ist sublimierbar oder aus Nitrobenzol umzukristallisieren. Schwarze Nadeln, Schmp. über 350°. Rohausbeute 70—75%. Reinausbeute 45—50%. Die Küpe ist braun, die Lösung in konz. Schwefelsäure blaugrün.

0.02832 g Sbst.: 0.08600 g  $CO_2$ , 0.00990 g  $H_2O$ . — 0.03962 g Sbst.: 1.40 ccm N (26°, 759 mm).

$C_{23}H_{13}O_2N$ . Ber. C 83.00, H 3.74, N 4.03. Gef. C 82.82, H 3.91, N 4.02.

## 386. Fritz Jostes und Johannes Cronjé: Phosphorpentoxyd als Katalysator der Olefin-Polymerisation, I. Mittel.: Über die Existenz der „Benzol-dimetaphosphorsäuren“.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]  
(Eingegangen am 12. Oktober 1938.)

Die katalytische Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen hat in den letzten Jahren für die Herstellung hochwertiger Benzine, der sogenannten Polymerbenzine, große Bedeutung erlangt. Als Katalysator für diese Reaktion eignet sich besonders die Phosphorsäure, die bei Temperaturen zwischen 200° und 300° und bei Drucken von etwa 10—15 atü die zumeist aus Crackgas oder durch Dehydrierung von Erdgasen gewonnenen Olefine zu Kohlenwasserstoffen vom Siedebereich des Benzins polymerisiert.

Aluminiumchlorid ist für diesen Zweck nicht geeignet, weil es viel stärker als die Phosphorsäure polymerisierend wirkt, so daß als Reaktionsprodukt fast ausschließlich hochsiedende Kohlenwasserstoffe entstehen. Dem verschiedenartigen Reaktionsverlauf der Polymerisation mit Hilfe von Aluminiumchlorid und Phosphorsäure entspricht auch ein verschiedener Reaktionsmechanismus. Das Aluminiumchlorid bildet sowohl mit Olefinen als auch mit Aromaten Komplexe, die als die eigentlichen Träger der Reaktion angesprochen werden müssen. Dagegen wirkt die Phosphorsäure in ganz anderer Weise polymerisierend auf die Olefine: Nach Ipatiew<sup>1)</sup> reagieren die Olefine mit der Phosphorsäure zunächst unter Bildung von Estern, die aber bei höheren Temperaturen nicht beständig sind und in ihre Bestandteile zerfallen, wobei die Olefine im Augenblick des Entstehens zu Polymeren zusammentreten. Nach Ipatiew nimmt die Polymerisation z. B. des Propylens mit Phosphorsäure den folgenden Verlauf:

<sup>1)</sup> Ind. engin. Chem. **27**, 1067 [1935].



aber die Möglichkeit gegeben schien, diese sehr interessante theoretische Frage nachzuprüfen, wurden weitere Versuche unternommen, die sich in erster Linie mit der Bedeutung der von Giran dargestellten Aryl-dimetaphosphorsäuren bei der Kondensation von Olefinen mit Aromaten in Gegenwart von Phosphorpentoxyd befaßten.

Die Kondensation von Olefinen mit Benzol in Gegenwart von Phosphor-pentoxyd soll nach Truffault<sup>6)</sup> bereits bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck vor sich gehen. Größere Geschwindigkeit erreicht die Reaktion aber erst bei 80°, während als Nebenreaktion ein erheblicher Teil der Olefine polymerisiert wird. Dagegen soll bei noch höheren Temperaturen und namentlich unter Druck die Polymerisation von der Kondensation vollkommen verdrängt werden.

Nimmt man nun nach Malishev an, daß die Benzol-dimetaphosphorsäure der eigentliche Träger der Kondensations-Reaktion ist, so sollte die Reaktion wesentlich leichter und auch bei niedrigeren Temperaturen verlaufen, wenn an Stelle von Benzol und Phosphorpentoxyd Benzol-dimetaphosphorsäure mit Olefinen umgesetzt wird. Ein Versuch mit Hepten zeigte jedoch, daß dies nicht der Fall ist, und daß bei der Umsetzung der nach Giran dargestellten Benzol-dimetaphosphorsäure mit der äquivalenten Menge Hepten bei 80° kein Heptylbenzol, sondern nur geringe Mengen des Hepten-Dimeren gebildet werden. Wenn auch die Reaktionsfähigkeit des Heptens geringer sein dürfte als die der niedrigeren Olefine, so deutet doch das negative Ergebnis darauf hin, daß die Benzol-dimetaphosphorsäure als Zwischenprodukt bei der Kondensation des Heptens mit dem Benzol keine Rolle spielen kann. Dieser Schluß schien aber nicht ohne eine Nachprüfung der von Giran über diese Verbindung gemachten Angaben zulässig, da seine Beschreibung Zweifel an der Existenz dieser Komplexe aufkommen ließ.

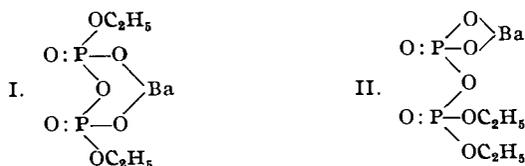
Nach Giran erhält man die Benzol-mono-dimetaphosphorsäure durch 5-stdg. Erhitzen von 1 Mol. Phosphorpentoxyd und 3 Mol. Benzol auf 110—120°. Nach Trocknen auf Ton in einem geschlossenen Gefäß soll das Reaktionsprodukt ein ziegelrotes Pulver darstellen, das der Formel  $C_6H_5 \cdot P_2O_5$  entspreche. Es soll schon an der Luft rasch zerfallen und von Wasser in Benzol und Phosphorsäure gespalten werden. Beim Lösen in absol. Alkohol werde es in Benzol und Benzol-tetra-dimetaphosphorsäure disproportioniert. Das Bariumsalz dieser Säure sei durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Barium-äthylatlösung oder durch Umsetzung mit Bariumcarbonat leicht zu isolieren. Durch Einwirken von Ammoniak auf die Benzol-Suspension der Benzol-dimetaphosphorsäure entstehe deren normales Ammoniumsalz, dem nach der Analyse die Formel  $C_6H_5 \cdot P_2O_5 \cdot NH_4$  zukomme.

Durch Erhitzen von 1 Mol. Phosphorpentoxyd mit 3 Mol. Benzol auf 200—210° bilde sich die gelbe Benzol-tri-dimetaphosphorsäure, deren Eigenschaften weitgehend mit denen der Benzol-mono-dimetaphosphorsäure übereinstimmen. Auch Toluol, Xylol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe sollen mit Phosphorpentoxyd unter Bildung der entsprechenden Aryl-dimetaphosphorsäuren reagieren.

Nach Giran wurde Phosphorpentoxyd und Benzol (Sdp. 80—82°) im Rohr 5 Stdn. auf 110—120° erhitzt und ein gelbes bis ziegelrotes Produkt erhalten, das durch Abgießen des Benzols und anschließendes Evakuieren von dem überschüssigen Benzol befreit wurde. Das Reaktionsprodukt hatte das gleiche Gewicht wie die für den Versuch angewendete Menge Phosphor-pentoxyd, so daß nur eine geringe Menge Benzol-dimetaphosphorsäure im Reak-

<sup>6)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **200**, 406 [1935]; **202**, 1286 [1936].

tionsprodukt enthalten sein konnte. Dementsprechend war auch beim Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Wasser kein Benzol nachzuweisen. Auch bei längerem Erhitzen von Benzol mit Phosphorpentoxyd auf 110—120° und auch bei Erhitzen auf 200° blieb das Ergebnis das gleiche. Wenn auch kaum anzunehmen ist, daß die erst bei relativ hoher Temperatur sich bildende Benzol-dimetaphosphorsäure bereits durch Evakuieren bei Zimmertemperatur wieder in ihre Bestandteile zerfällt, so wurde doch, um jeden Irrtum auszuschließen, das Reaktionsprodukt in einem neuen Versuch, ohne es vom Benzol zu trennen, direkt in absol. Alkohol eingetragen und nach Giran mit einer Lösung von Bariumoxyd in absol. Alkohol das Bariumsalz gefällt. Die Analyse des Bariumsalzes zeigte aber, daß es sich weder um ein Salz der Benzol-dimetaphosphorsäure, noch um das von Giran beschriebene Bariumsalz der Benzol-tetra-dimetaphosphorsäure handeln kann. Vielmehr wurde das gleiche Bariumsalz durch Auflösen von Phosphorpentoxyd in absol. Alkohol und Fällen mit einer alkohol. Lösung von Bariumoxyd erhalten, das nach der Analyse als Bariumsalz des Diäthylesters der Pyrophosphorsäure der Formel I oder II angesprochen werden muß.



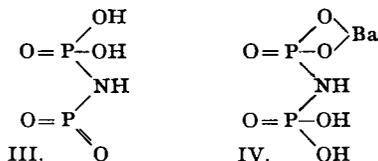
Das Bariumsalz I ist bereits von Langheld<sup>7)</sup> auf anderem Wege dargestellt worden. Es besitzt die gleiche Zusammensetzung und die gleichen Eigenschaften wie das von uns dargestellte Bariumsalz. Daraus ergibt sich, daß das von Giran als Benzol-dimetaphosphorsäure angesprochene Produkt entweder — entgegen seiner Auffassung — auch in alkoholischer Lösung vollständig in seine Komponenten zerfällt, oder daß eine Umsetzung zwischen dem Phosphorpentoxyd und dem Benzol überhaupt nicht stattgefunden hat.

Um eine endgültige Klärung dieser Frage herbeizuführen, wurde auch die Einwirkung von Ammoniak auf das Reaktionsprodukt von Phosphorpentoxyd und Benzol untersucht, wobei nach Giran das Ammoniumsalz der Benzol-mono-dimetaphosphorsäure entstehen soll. Leitet man in die Benzol-Suspension trocknes Ammoniak bis zur Sättigung ein, wobei anfangs eine geringe Erwärmung auftritt, und saugt das Reaktionsprodukt unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit vorsichtig ab, so erhält man nach Waschen mit Benzol ein farbloses, sehr hygroskopisches Produkt, dessen analytische Zusammensetzung beweist, daß es sich nicht um ein Ammoniumsalz der Benzol-dimetaphosphorsäure nach Giran handeln kann. Vielmehr dürfte ein partielles Anhydrid der Imino-pyrophosphorsäure der Formel III vorliegen, deren Ester ebenfalls schon von Langheld<sup>8)</sup> beschrieben worden sind. Im Gegensatz zum Phosphorpentoxyd löst sich die erhaltene Verbindung, die auch durch Einwirkung von Ammoniak auf eine Benzol-Suspension von Phosphorpentoxyd dargestellt werden kann, nur unter geringer Erwärmung in Wasser. Durch Fällen mit Bariumchloridlösung erhält

<sup>7)</sup> B. 44, 2082 [1911].

<sup>8)</sup> B. 44, 2077, 2085 [1911].

man ein in Wasser lösliches, nicht hygroskopisches Salz, dem der Analyse zufolge wahrscheinlich die Formel IV zukommen dürfte.



Für diese Formulierung der Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphor-pentoxyd spricht die Beständigkeit der wäßrigen Lösung des Reaktionsproduktes, in der die Phosphorsäure ohne Vorbehandlung der Lösung, wie beispielsweise Abrauchen mit Salzsäure, nicht als Magnesiumammoniumphosphat bestimmt werden kann. Man erhält viel zu niedrige Werte, während man beispielsweise durch Auflösen von Phosphor-pentoxyd in Wasser ohne weiteres richtige Werte erhält. Auch hier bleibt natürlich die Frage offen, ob nicht durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das Reaktionsprodukt eine Spaltung der Benzol-mono-dimetaphosphorsäure eingetreten ist. Unsere Versuchsergebnisse sind aber so verschieden von denen Girans, daß man nur annehmen kann, daß keine Reaktion zwischen dem Phosphor-pentoxyd und dem Benzol stattgefunden hat.

Auch für die beobachtete Färbung des Reaktionsproduktes ist eine einfache Erklärung möglich. Verwendet man nämlich thiophenfreies Benzol bei der Umsetzung mit Phosphor-pentoxyd, so bleibt das Phosphor-pentoxyd völlig ungefärbt, während es nach Zusatz von 1% Thiophen zum Benzol tiefrot wird. Die beobachtete Färbung muß daher auf die Bildung farbiger Polymerisationsprodukte des Thiophens zurückgeführt werden, die sich auf dem Phosphor-pentoxyd niederschlagen. Eine vollständige Entfernung des Thiophens aus dem Benzol ist jedoch auf diesem Wege nicht möglich.

Die Wiederholung der Versuche von Giran läßt nach allem nur den Schluß zu, daß seine Angaben auf einem Irrtum beruhen, und daß die Benzol-dimetaphosphorsäuren von Giran nicht existieren. Dies gilt auch für die übrigen Aryl-dimetaphosphorsäuren von Giran, denn wie wir uns überzeugt haben, liefert weder Toluol noch Xylol solche Komplexe.

Damit sind aber auch die an die Existenz der Benzol-dimetaphosphorsäure von Giran geknüpften Vorstellungen über den Reaktionsverlauf der Kondensation von Olefinen mit Aromaten in Gegenwart von Phosphor-pentoxyd hinfällig. Auch liegen bisher keine Beobachtungen vor, die als ein Beweis für die Bildung von Additionsverbindungen des Phosphor-pentoxyds mit Olefinen betrachtet werden können. Wenn es auch nicht ausgeschlossen ist, daß irgendwelche sehr labilen Zwischenprodukte bei der Polymerisation der Olefine mit Phosphor-pentoxyd eine Rolle spielen könnten, so besteht doch keine zwingende Notwendigkeit, nur aus Analogiegründen solche Zwischenprodukte als Träger der Reaktion zu betrachten.

### Beschreibung der Versuche.

Versuch der Kondensation von *n*-Hepten-(1) mit Benzol.

11.5 g Benzol und 7 g Phosphor-pentoxyd wurden nach Angabe von Giran im Bombenrohr 5 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Bombenrohr geöffnet, 9.8 g Hepten (2 Mol) zugesetzt und das Ganze 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht.

Nach Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Wasser, Abtrennen der Benzol-Lösung, Waschen mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat wurde diese mit einer Kolonne destilliert. Abgesehen von einem geringen Rückstand (unter 0.1 g) ging die gesamte Lösung unterhalb 85° über. Es hatte sich also kein Heptyl-benzol gebildet.

Destillierte man das Benzol vor dem Zusetzen des Heptens vorsichtig ab, so färbte sich das Reaktionsprodukt mit dem Hepten beim Erwärmen dunkel. Nach 4 Stdn. konnte neben unverändertem Hepten nur eine geringe Menge des Heptendimeren isoliert werden, aber kein Heptylbenzol.

Versuche zur Darstellung der Benzol-mono-dimetaphosphorsäure.

Nach Giran wurden 7 g Phosphorpentoxyd (1 Mol.) und 11.5 g Benzol (3 Mol.) 5 Stdn. auf 110—120° erhitzt. Nach Öffnen des Rohres wurde das überschüss. Benzol unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit bei Zimmertemperatur im Vak. abgesaugt: 7 g ziegelrotes Pulver. Es wurde vorsichtig unter Eiskühlung in Eiswasser eingetragen, das sich in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührwerk befand, so daß Verluste an Benzol unmöglich waren. Nach dem Zersetzen zeigte sich kein Geruch nach Benzol. Auch die Wasserdampfdestillation ergab keine Spur Benzol. Das gleiche Ergebnis hatten Versuche, die nicht bei 110—120°, sondern bei 210° durchgeführt worden waren.

Verwendet man an Stelle von gewöhnlichem Benzol (Sdp. 80—82°) reines thiophen-freies Benzol, so bleibt das Phosphorpentoxyd bei allen Reaktionsbedingungen völlig farblos. Setzt man dem Benzol aber Thiophen zu, so färbt sich das Phosphorpentoxyd beim Erwärmen je nach der zugesetzten Menge schwach gelblich, ziegelrot oder kräftig rot. Das Thiophen war in dem von uns benutzten Benzol mittels der Indopheninreaktion leicht nachzuweisen, und es ist zu vermuten, daß auch Giran seine Versuche mit thiophenhaltigem Benzol ausgeführt hat.

Versuch zur Darstellung der Toly- und Xylyl-dimetaphosphorsäure.

Versuche, Phosphorpentoxyd mit Toluol und Xylol umzusetzen, verliefen ebenso ergebnislos wie die Versuche mit Benzol. Eine Gewichtszunahme des Phosphorpentoxyds war in keinem Falle festzustellen. Bei Verwendung von reinem Toluol und Xylol blieb das Phosphorpentoxyd ungefärbt. Auch war nach Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser weder Toluol noch Xylol nachzuweisen. Nachweisbare Mengen Toly- und Xylyl-dimetaphosphorsäuren wurden demnach nicht gebildet.

Versuch zur Darstellung des Bariumsalses der Benzol-tetra-dimetaphosphorsäure von Giran.

Da die Benzol-dimetaphosphorsäure sehr leicht zersetzlich sein soll, wurde in einem weiteren Versuch das Reaktionsprodukt nicht isoliert, sondern sofort in absol. Alkohol eingetragen und die alkohol. Lösung mit einer Lösung von Bariumoxyd in absol. Alkohol versetzt, um das von Giran beschriebene Bariumsals darzustellen. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, mit absol. Alkohol bis zur neutralen Reaktion des Waschkohls gewaschen und im Vak. über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.4010 g Sbst.: 0.2622 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2455 g Sbst.: 0.1415 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Bariumsals der Benzol-tetra-dimetaphosphorsäure: C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O<sub>20</sub>P<sub>8</sub>Ba<sub>2</sub>.

Ber. Ba 30.0, P 27.1, C 7.9, H 0.2. Gef. Ba 38.50, P 16.33.

Das erhaltene Bariumsals konnte also kein Salz der Benzol-tetra-dimetaphosphorsäure sein. Dies konnte dadurch bestätigt werden, daß durch Einwirkung von Phosphor-pentoxyd auf absol. Alkohol und Fällen der entstandenen Lösung mit einer alkohol. Lösung von Bariumoxyd ein Bariumsals erhalten wurde, das die gleichen Eigenschaften wie das obige Bariumsals hatte. Seine Analyse erwies die Identität.

0.2500 g Sbst.: 0.1632 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2763 g Sbst.: 0.1655 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0.0301 g Sbst.: 0.01243 g CO<sub>2</sub> + 0.00888 g H<sub>2</sub>O.

Bariumsals der Diäthylester-pyrophosphorsäure: C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>P<sub>2</sub>Ba.

Ber. C 12.99, H 2.71, P 16.81, Ba 37.18. Gef. C 11.3, H 3.3, P 16.69, Ba 38.4.

Die CH-Bestimmung wurde in üblicher Weise durchgeführt. Zur Bestimmung der Phosphorsäure war es aber unbedingt erforderlich, das Bariumsulfat zuvor wiederholt mit konz. Schwefelsäure abzuräumen, da sonst viel zu niedrige Werte erhalten wurden. Diese Beobachtung wurde auch von Langheld und anderen Autoren bei der Analyse von Estern der Pyrophosphorsäure gemacht<sup>9)</sup>.

#### Versuch zur Darstellung des Ammoniumsulfates der Benzol-dimetaphosphorsäure.

In die nach Giran dargestellte Suspension der Benzol-mono-dimetaphosphorsäure in Benzol wurde trockenes Ammoniak eingeleitet. Außer einer geringfügigen Erwärmung zu Beginn des Einleitens war eine Veränderung des Reaktionsproduktes nicht zu erkennen. Nach Stehenlassen über Nacht wurde die überstehende Lösung abgegossen und das farblose Produkt wiederholt mit trockenem Benzol aufgeschlämmt und dekantiert und schließlich unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abfiltriert. Das äußerst hygroskopische Salz wurde im Vak. über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Stickstoff wurde als Ammoniak durch Erhitzen mit Lauge und Auffangen in  $n_{10}$ -Schwefelsäure bestimmt.

0.2609 g Sbst.: 19.72 ccm  $n_{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.NH<sub>4</sub>. Ber. NH<sub>3</sub> 5.92. Gef. NH<sub>3</sub> 10.58.

Das erhaltene Salz kann also kein Ammoniumsulfat der Benzol-dimetaphosphorsäure sein. Auch die Eigenschaften des erhaltenen Produktes bewiesen dies. Der Stickstoff ist als Ammoniak erst nach längerem Erhitzen mit starker Lauge nachweisbar. Auch gelingt es auf keine Weise, durch Zerlegen des Reaktionsproduktes Benzol nachzuweisen, das ja in dem Molekül enthalten sein müßte. Andererseits aber lieferte die direkte Bestimmung der Phosphorsäure viel zu niedrige und stark schwankende Werte. Erst nach mehrmaligem Abrauchen mit konz. Salzsäure erhält man bei der Phosphorsäurebestimmung als Magnesium-ammoniumphosphat konstante Werte. Sie zeigen ebenfalls, daß es sich nicht um ein Ammoniumsulfat der Benzol-mono-dimetaphosphorsäure handeln kann. Aus dem Verhalten der dargestellten Verbindung, die auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentoxyd in Benzol-Suspension erhalten werden kann, ist zu schließen, daß es sich wahrscheinlich um ein partielles Anhydrid der Imino-pyrophosphorsäure handelt (s. Formel III). Dem entsprechen auch die gefundenen Analysenwerte.

0.2609 g Sbst.: 19.72 ccm  $n_{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.088 g Sbst.: 0.1398 g (0.1402 g) MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>.

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.NH<sub>3</sub>. Ber. P 39.0, NH<sub>3</sub> 10.7. Gef. P 39.06 (39.16), NH<sub>3</sub> 10.58.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentoxyd erhält man demnach die Grundsubstanz der von Langheld dargestellten Abkömmlinge der Iminopyrophosphorsäure.

#### Saures Bariumsulfat der Iminopyrophosphorsäure.

Durch Fällen der wäßr. Lösung der Imino-pyrophosphorsäure mit einer Lösung von Bariumchlorid erhält man das saure Bariumsulfat der Iminopyrophosphorsäure als nicht hygroskopisches, weißes amorphes Pulver.

0.1645 g Sbst.: 0.1240 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.0943 g Sbst.: 0.0674 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0.1645 g Sbst.: 5.38 ccm  $n_{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.NH<sub>3</sub>.Ba. Ber. Ba 43.96, P 19.87, N 4.48. Gef. Ba 44.36, P 19.93, N 4.58.

<sup>9)</sup> B. 44, 2080 [1911].