

reicht sind, mit dem ersten verglichen. Die an sich tiefer liegenden Molekulargewichte lassen sich indessen mit dem extrapolierten Resultat der Kurve 1 wohl vereinigen.

Immerhin wird die Sachlage den Wunsch nach einer weiteren Rechtfertigung unserer Art, zu beobachten und zu folgern rege machen, und wir geben daher hier als Beleg die nachfolgende Gegenüberstellung einiger Messungen ähnlicher Stoffe mit Werten aus andersartigen, zuverlässigen Quellen, die zeigt, daß Fehler größerer Art unsere Versuche und Schlüsse nicht fälschen. Daß diese aber an ziffernmäßiger Genauigkeit den zitierten kryoskopischen Messungen überlegen und den Diffusionsmessungen von Öholm mindestens gleichwertig sind, wird kaum bestritten werden.

	Gef. Wert	Vergleichswert	
Amylodextrin (a) . .	22 200	18 000	(Lintner und Düll ¹⁾ ; kryoskopische Messung)
Amylodextrin (b) . .	20 500		
Erythrodextrin II _a . .	3 000	2 900	(Lintner und Düll ¹⁾)
Achroodextrin I . . .	1 800	{ 1 970 1 800 2 100	» » » » » » » » »
Handelsdextrin (a) . .	5 000	4 440	(Öholm ²⁾ ; Messung der Diffusionsgeschwindigkeit)
» (b) . .	6 000		
Rohrzucker	340	342	ber.

Clausthal i. H., Chem. Laboratorium der Bergakademie.

166. Alfred Stock und Kurt Friederici: Über das Tetraphosphortrisulfid, P_4S_3 , und ein neues Phosphor-oxysulfid, $P_4S_3O_4$. (Über die Schwefelphosphor-Verbindungen. VIII.³⁾)

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 12. April 1913.)

Lösungen des in der Zündmassen-Fabrikation verwendeten Phosphorsulfids, P_4S_3 , trüben sich an der Luft, was man bisher auf die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit zurückführte. Die Richtigkeit dieser Erklärung mußte angezweifelt werden, nachdem von uns gefunden worden war, daß P_4S_3 gegen Wasser wenig empfindlich ist. Wir werden hier zeigen, daß die Unbeständigkeit der P_4S_3 -Lösungen

¹⁾ C. J. Lintner und G. Düll, B. **26**, 2533 [1893]; **28**, 1522 [1895].

²⁾ Ph. Ch. **70**, 378 [1910].

³⁾ 7. Mitteilung: B. **43**, 1223 [1910]. Die heutige Mitteilung ergänzt die 5. (Stock und Rudolph: Über das Tetraphosphortrisulfid, P_4S_3 , B. **43**, 150 [1910]).

durch Sauerstoff-Absorption veranlaßt wird, indem sich P_4S_3 zu einem bis jetzt unbekannten Phosphor-oxysulfid, $P_4S_3O_4$, oxydiert. Zugleich berichten wir über einige andere das P_4S_3 betreffende Beobachtungen.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von reinem P_4S_3 empfiehlt sich das käufliche, ziemlich unreine Sulfid. Es läßt sich in der seinerzeit beschriebenen Weise durch Behandeln mit Wasserdampf, Aufnehmen in Schwefelkohlenstoff usw., leicht reinigen. Während wir früher als Schmelzkonstanten¹⁾ des möglichst gereinigten Produktes 171—171.5—172.5° fanden, bekamen wir neuerdings durch Abkühlen warm gesättigter Benzollösungen bei Luftabschluß oder durch vorsichtige Sublimation im tiefen Vakuum bei 110° Präparate vom Schmelzintervall 173—174.5° (korr.).

Gegen Temperaturerhöhung ist P_4S_3 bei Abwesenheit von Sauerstoff und Feuchtigkeit sehr beständig. Selbst bei 700° zersetzt sich der Dampf des P_4S_3 kaum, wie sich ergab, als wir das Sulfid in einem evakuierten, zum Teil auf 700° erhitzten Quarzrohr destillierten. Hierbei trat kein freier Phosphor auf. Diese Ergebnisse stehen damit in Einklang, daß die Dampfdichte des Sulfids nach der V. Meyerschen Methode noch bei Temperaturen von 700—750° der Formel P_4S_3 entsprechend gefunden wird²⁾. Das sogenannte Phosphorpentasulfid, P_4S_{10} , verhält sich anders: es zersetzt sich größtenteils, wenn es durch ein evakuiertes rotglühendes Rohr hindurch destilliert wird.

Festes P_4S_3 ist luftbeständig. An der Luft aufbewahrte Präparate zeigten im Laufe mehrerer Monate unregelmäßige, augenscheinlich durch Lufttemperatur und -feuchtigkeit beeinflusste Gewichtsschwankungen von wenigen Zehnteln Prozent.

Lösungen des Sulfids, z. B. in Benzol oder Schwefelkohlenstoff, trüben sich dagegen an der Luft fast augenblicklich und lassen allmählich einen gelblichweißen, sehr voluminösen Niederschlag ausfallen. Dieser bleibt bei Abschluß von Luft aus und bildet sich rascher beim Durchleiten von Sauerstoff durch die Lösung. Auch im letzteren Falle dauert es bei Zimmertemperatur tagelang, bis der größte Teil des ursprünglich gelösten Sulfides in das unlösliche

¹⁾ D. h. die drei Temperaturen des ersten Feuchtwerdens, des deutlichen Sinterns und des vollständigen Schmelzens, welche Einheitlichkeit und Reinheit der Substanzen besser charakterisieren als der »Schmelzpunkt« allein (vergl. Stock, B. 42, 2067 [1909]). Die Analyse ist bei den Phosphorsulfiden ein sehr mangelhaftes Kriterium für die Reinheit.

²⁾ Stock und v. Bezold, B. 41, 659 [1908].

Oxydationsprodukt verwandelt ist. Die Lösung enthält anfangs fast reines, später durch Nebenprodukte verunreinigtes P_4S_3 .

Das Oxydationsprodukt ist ein Phosphor-oxysulfid von der Bruttoformel $P_4S_3O_4$. Wir stellten es folgendermaßen dar:

Durch die Lösung von 10 g P_4S_3 in 40 ccm reinem trocknen Schwefelkohlenstoff wird bei Zimmertemperatur 240 Stunden langsam trockner, mit Schwefelkohlenstoffdampf gesättigter Sauerstoff geleitet. Das abgeschiedene Oxydationsprodukt wäscht man durch Dekantieren und Zentrifugieren mit viel, insgesamt etwa 1 l, Schwefelkohlenstoff aus und befreit es zunächst im Vakuum über Phosphorpentoxyd, dann im Wasserstoffstrom von Schwefelkohlenstoff. Letzterer wird sehr hartnäckig festgehalten, so daß das Präparat erst nach etwa 24-stündiger Behandlung mit Wasserstoff gewichtskonstant wird. Bei allen diesen Operationen ist Feuchtigkeit aufs sorgfältigste auszuschließen. Ausbeute: ungefähr 10 g.

Die Analyse¹⁾ zweier Präparate verschiedener Darstellung lieferte folgende Werte:

I. 44.10 und 44.21 % P: 33.89 und 34.09 % S.

II. 44.17 » 44.18 » »; 33.86 » 33.91 » ».

$P_4S_3O_4$. Ber. P 43.66, S 33.83.

Die Differenz gegen 100 ist im wesentlichen Sauerstoff. Nach der Art der Herstellung könnte die Substanz außer Phosphor, Schwefel und Sauerstoff nur noch Kohlenstoff — aus dem als Lösungsmittel verwendeten Schwefelkohlenstoff — enthalten. Eine Verbrennung mit Bleichromat ergab 0.57% C (und 0.3% H), also einen ganz geringfügigen Gehalt an Kohlenstoff, der auf den aus dem Präparat nicht ganz zu entfernenden Schwefelkohlenstoff zurückzuführen ist. Daß des letzteren Menge sehr gering war, zeigte sich, als wir die Substanz im Vakuum unter Benutzung einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage bis zur vollständigen Zersetzung erhitzen.

Wir überzeugten uns wiederholt, daß die beim Einleiten von Sauerstoff in P_4S_3 -Lösungen ausfallenden Oxydationsprodukte von Anfang an die Zusammensetzung $P_4S_3O_4$ besitzen. Sie schließen, so lange die Lösung, aus welcher sie sich bilden, noch viel P_4S_3 enthält, kleine Mengen des letzteren ein.

Der neue Stoff $P_4S_3O_4$ reiht sich den zwei schon bekannten Phosphor-oxysulfiden $P_2S_3O_2$ und $P_4S_4O_6$ an. Er ist ein augenscheinlich nicht krystallinisches, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches, gelblichweißes lockeres Pulver von der Dichte 1.96 bei Zimmertemperatur. In der Hitze zersetzt er sich: im Schmelzpunktröhrchen wird er bei 150° feucht und schmilzt gegen 250° zu einer goldgelben Flüssigkeit, in welcher weißliche Teile umherschweben;

¹⁾ Ausgeführt durch Aufschließen mit Salpetersäure und Brom im Einschlußrohr bei 200°. Durch Zersetzung mit Salpetersäure unter gewöhnlichem Druck läßt sich nicht aller Schwefel in Schwefelsäure verwandeln.

im absoluten Vakuum auf 400° erwärmt, liefert er einen nichtflüchtigen, durch Wasser unter Phosphorwasserstoff- und Schwefelwasserstoff-Entwicklung zersetzbaren Rückstand (etwa 10% des Gewichtes) und ein Sublimat verschieden flüchtiger, weiß und gelb gefärbter Stoffe, unter denen sich P_4S_3 und wahrscheinlich auch das unzersetzt sublimierbare krystallinische Phosphor-oxydsulfid $P_4S_4O_6$ befinden.

Eine Molekulargewichtsbestimmung ließ sich unter diesen Umständen nicht vornehmen. In Anbetracht der weiter unten zu besprechenden Beziehungen der Substanz zu dem Sulfid P_4S_7 kann man wohl annehmen, daß die Molekulargröße der einfachen Formel $P_4S_3O_4$ entspricht.

Die auffallendste, die Reindarstellung außerordentlich erschwerende Eigenschaft des $P_4S_3O_4$ ist seine große Empfindlichkeit gegen Wasser. An der Luft zerfließt es mindestens so schnell wie Phosphorsäureanhydrid. In größeren Mengen mit kaltem Wasser in Berührung gebracht, entzündet es sich. Bei vorsichtigem Eintragen löst es sich in Wasser unter Entstehung eines unbedeutenden gelben Rückstandes und einer milchigen Trübung von Schwefel fast vollständig auf. Mit Natronlauge bildet es schnell eine gelbliche Lösung, welche sich beim Erwärmen unter Entwicklung phosphinhaltigen Wasserstoffs entfärbt.

Die Oxydierbarkeit des P_4S_3 kommt auch in der beim Schmelzen des Sulfids an der Luft entstehenden Trübung zum Ausdruck. Sie bewirkt wohl auch die Leichtentzündlichkeit, der die Verbindung ihre Anwendung zu Zündmassen verdankt.

Bei der Darstellung von reinem P_4S_3 muß Sauerstoff von den Lösungen des letzteren durchaus ferngehalten werden.

Viel schneller als durch Sauerstoff werden die P_4S_3 -Lösungen durch Ozon oxydiert. Wir verwendeten als Lösungsmittel trocknen Tetrachlorkohlenstoff, welcher selbst durch Ozon nicht verändert wird. Zur Darstellung des ozonisierten Sauerstoffs (O_3 -Gehalt: 6—7 %) diente ein großer Ozonisorator von Siemens & Halske. Beim Einleiten des Gases in die gesättigte Lösung spielen sich verschiedene Vorgänge ab: zunächst fällt, wie bei Anwendung von Sauerstoff, gelblichweißes $P_4S_3O_4$ aus; dieses geht dann in ebenfalls unlösliche sauerstoffreichere, bräunlich gefärbte Substanzen über — vorübergehend entsteht unseren Analysen zufolge wahrscheinlich $P_4S_3O_7$ —; zugleich aber entweicht allmählich Schwefel als Schwefeldioxyd¹⁾, so daß sich das Verhältnis P : S, welches anfangs genau 4 : 3 blieb, zu ungunsten des Schwefels verschiebt.

¹⁾ Auch eine Lösung von Schwefel in Tetrachlorkohlenstoff gibt mit Ozon behandelt Schwefeldioxyd.

Halbstündiges Einleiten des Ozon-Sauerstoffs in eine Lösung von 1 % P_4S_3 in Tetrachlorkohlenstoff genügt, um das Sulfid so gut wie quantitativ, bis auf weniger als $\frac{1}{10}$ % seiner ursprünglichen Menge, auszufällen. Zu Anfang ist dabei eine deutliche Erwärmung zu bemerken. Der zuerst sehr voluminöse Niederschlag wird später dichter. Er hält einige Prozent Tetrachlorkohlenstoff so fest, daß dieser auch beim Trocknen des Präparats bis zur Gewichtskonstanz nicht entfernt werden kann. Wird das Einleiten des oxydierenden Gases unterbrochen, während noch größere Mengen unverändertes P_4S_3 in der Lösung vorhanden sind, so hat der Niederschlag annähernd die Zusammensetzung des $P_4S_3O_4$.

Wir fanden z. B. in einem solchen Falle darin

41.3% P, 31.6% S, 3.1% Cl, entsprechend 3.4% CCl_4 .

Nach Abrechnung des letzteren ergeben sich

P 42.8, S 32.7.

$P_4S_3O_4$. Ber. » 43.6, » 33.8.

Die höher oxydierten Präparate ähneln in ihrem Verhalten dem $P_4S_3O_4$. Auch sie sind sehr hygroskopisch und erleiden beim Erhitzen im Vakuum eine komplizierte Zersetzung. Mit Natronlauge liefern sie, im Gegensatz zum $P_4S_3O_4$, eine farblose Lösung, welche in der Hitze kein Gas entwickelt.

Das Oxydsulfid, $P_4S_3O_4$, entspricht in seiner Zusammensetzung dem bekannten Sulfid P_4S_7 . Verschiedene Ähnlichkeiten dieser beiden Stoffe (gleiches Verhalten gegenüber Natronlauge, Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff, Zersetzlichkeit durch Wasser) lassen vermuten, daß es als ein P_4S_7 anzusehen ist, in welchem 4 Schwefelatome durch Sauerstoff ersetzt sind. Das durch Ozon weiter oxydierte Präparat dürfte sich, wie die beiden bisher bekannten Phosphor-oxydsulfide, $P_2S_3O_2$ und $P_4S_4O_6$ auch, vom Phosphor-pentasulfid ableiten.

Die Analogie zwischen $P_4S_3O_4$ und P_4S_7 drückt sich ferner in der von uns beobachteten Tatsache aus, daß P_4S_3 durch Schwefelaufnahme fast genau so leicht in P_4S_7 übergeht wie durch Sauerstoff-Aufnahme in $P_4S_3O_4$. Auch durch einen großen Überschuß von Schwefel wird P_4S_3 bei niedrigeren Temperaturen nur in P_4S_7 , nicht aber in das schwefelreichere P_4S_{10} verwandelt¹⁾. P_4S_7 ²⁾ ist durch seine Schwerlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff und durch seinen hohen

¹⁾ Die auffallend leichte Bildung des P_4S_7 dort, wo man eigentlich die Entstehung anderer Phosphorsulfide erwarten sollte, wurde schon mehrfach beobachtet (vergl. z. B. Mai, B. 44, 1232 u. 1726 [1911]).

²⁾ Vergl. die Zusammenstellung der Eigenschaften der Phosphorsulfide B. 43, 1227 [1910].

Schmelzpunkt (etwa 310°) sehr leicht zu erkennen und vom P_4S_3 zu trennen.

Bei Zimmertemperatur verbinden sich P_4S_3 und Schwefel weder in fester noch in gelöster Form merklich mit einander. Erwärmt man ein Gemisch beider Stoffe auf 70° , so sintert es, weil die Schmelzpunkte der Mischungen tief liegen; eine chemische Reaktion erfolgt aber auch dann nur äußerst langsam.

Wir haben uns mit der Frage, ob P_4S_3 und Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur mit einander reagieren, sehr eingehend beschäftigt und darüber schon früher berichtet¹⁾, weil von anderer Seite behauptet worden war, daß sich die Stoffe zu einem neuen, vom gewöhnlichen Phosphor-pentasulfid verschiedenen » P_4S_{10} « verbinden. Wir kamen zu dem Schluß, daß dieses vermeintliche » P_4S_{10} « kein einheitlicher Stoff, sondern im wesentlichen ein Gemisch von P_4S_3 mit Schwefel ist, welches sich — als Eutektikum — beim Schmelzen annähernd wie eine einheitliche Substanz verhält und wegen der gleichartigen Löslichkeitsverhältnisse seiner Bestandteile schwierig zu zerlegen ist. Von unseren Beweisen für diese Auffassung sei hier nur einer besprochen, der von allgemeinerem Interesse ist, weil er zeigt, daß P_4S_3 und Schwefel in Schwefelkohlenstoff beim Siedepunkt des letzteren mindestens größtenteils unverbunden neben einander vorhanden sind. Aus den mit dem Riiberschen Apparat bestimmten Siedepunkten der Schwefelkohlenstoff-Lösungen von P_4S_3 , Schwefel und Gemischen beider berechnen sich die folgenden Molekulargrößen der gelösten Stoffe:

In Lösung:	Molekulargewicht:	
1. S_8	Beobachtet 263	Berechnet 256
2. P_4S_3	239	220
3. $P_4S_3 + S$	239	224
4. $P_4S_3 + 2S$	241	227
5. $P_4S_3 + 3S$	239	230
6. $P_4S_3 + 4S$	244	232
7. $P_4S_3 + 5S$	249	234
8. $P_4S_3 + 6S$	249	235
9. $P_4S_3 + 7S$	252	237

Die bei 3. bis 9. in der letzten Spalte stehenden Molekulargewichte sind unter der Annahme berechnet, daß P_4S_3 und Schwefel unverbunden in der Lösung sind. Die beobachteten Werte stimmen mit den so errechneten innerhalb der Versuchsfehler überein. Vereinigten sich Schwefel und P_4S_3 zu P_4S_7 ($M = 348$) oder P_4S_{10}

¹⁾ Z. Ang. 25, 2201 [1912]. »Über das in der deutschen Patentschrift Nr. 239162 als » P_4S_{10} « beschriebene Präparat«.

($M = 444$), so müßten die beobachteten Molekulargewichte mit der Zunahme des Schwefelgehaltes der Lösungen stark ansteigen.

Indessen sprechen doch einzelne Tatsachen dafür, daß eine gewisse gegenseitige Beeinflussung zwischen gelöstem P_4S_3 und Schwefel stattfindet. Mit Schwefel versetzte Lösungen von P_4S_3 in Schwefelkohlenstoff oxydieren sich langsamer als reine P_4S_3 -Lösungen. — Während man aus Lösungen von reinem Schwefel in Schwefelkohlenstoff den ersteren sehr leicht durch Schütteln mit Quecksilber oder Kupfer völlig entfernen kann, macht dies Schwierigkeiten, sobald die Lösungen außer Schwefel auch P_4S_3 enthalten¹⁾. Diese Erscheinungen bedürfen noch der Aufklärung.

Wird ein Gemisch von P_4S_3 und Schwefel auf 100° oder darüber erwärmt, so tritt die Reaktion zwischen beiden Stoffen unter Wärmeentwicklung rasch ein. Bei gewissen Mengenverhältnissen der Bestandteile wird die zunächst bei etwa 50° schmelzende Mischung bei höherer Temperatur wieder fest. Erhitzt man einige Gramm ungefähr gleicher Gewichtsteile P_4S_3 und Schwefel bis gegen 130° , so steigt die Temperatur durch die Reaktionswärme auf etwa 300° , und es bildet sich P_4S_{10} . Verhütet man die starke Selbsterhitzung, indem man die Mischungen nur auf 100° bringt, so entsteht, wie groß man auch den Überschuß an Schwefel wählt, nur P_4S_7 . Es sei bloß einer von vielen Versuchen angeführt:

0.73 g P_4S_3 wurden mit der 10-fachen Gewichtsmenge Schwefel im evakuierten Glasrohr 20 Stunden auf 100° erhitzt. Das so erhaltene Produkt hinterließ nach dem Ausziehen mit etwa 200 ccm Schwefelkohlenstoff 1.12 g fast reines P_4S_7 (Schmelzkonstanten: $300-303-306^\circ$). Theoretisch konnten aus den 0.73 g P_4S_3 1.15 g P_4S_7 entstehen. Das Roh- P_4S_7 wurde aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert und ergab nun die Schmelzkonstanten $304-307-308^\circ$ und die Analysenwerte 35.9 % P und 64.1 % S (ber. für P_4S_7 : 35.6 % P, 64.4 % S), war also völlig rein. Der zum Auswaschen benutzte Schwefelkohlenstoff hinterließ fast reinen Schwefel (Schmelzkonstanten: $117-118-118.5^\circ$) mit einem geringen Phosphorgehalt (0.47 %), der durch die Löslichkeit des P_4S_7 in Schwefelkohlenstoff zu erklären war.

Es ist bemerkenswert, daß sich P_4S_7 auch aus P_4S_3 und P_4S_{10} bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen glatt bildet.

Wir erhitzten 5.07 g P_4S_3 und 13.66 g $P_4S_{10} = 18.73$ g, d. s. der Gleichung $3P_4S_3 + 4P_4S_{10} = 7P_4S_7$ entsprechende Mengen, 12 Stunden lang auf $140-150^\circ$. Die Reaktionswärme bewirkte anfangs eine Temperatursteigerung von einigen Graden. Beim Behandeln des Produktes mit Schwefelkohlenstoff erhielten wir 17.5 g fast reines P_4S_7 (Schmelzkonstanten nach einmaligem Umkrystallisieren: $305-307-308^\circ$).

¹⁾ Auch das gelöste P_4S_3 reagiert übrigens langsam mit Quecksilber und Kupfer.

Der leichte Übergang von P_4S_8 und P_4S_{10} in P_4S_7 wird bei der Aufklärung der Konstitution der drei Phosphorschwefel-Verbindungen berücksichtigt werden müssen. Es bedarf für die Aufstellung begründeter Konstitutionsformeln zunächst noch weiteren experimentellen Materiales. Die von J. Mai¹⁾ vorgeschlagenen Formeln erklären zwar die Umwandlung der drei Sulfide in einander, sind aber mit einigen anderen Tatsachen schwerer in Einklang zu bringen, z. B. damit, daß P_4S_7 bei der Zersetzung mit Lauge Phosphin und Wasserstoff gibt. Dies ist nicht zu erwarten, wenn alle Phosphoratome im P_4S_7 fünfwerdig sind.

166. Heinrich Biltz und Ernst Topp:

Synthese der Parabansäure und substitulierter Parabansäuren.

(Eingegangen am 25. März 1913.)

Der Abbau der Harnsäure-glykole führte in vielen Fällen zu Parabansäuren, was verständlich ist, da die Parabansäure zuerst als Endprodukt einer energischen Oxydation von Harnsäure selbst, Methyl-parabansäure in gleicher Weise aus Theobromin, und Dimethyl-parabansäure aus Kaffein erhalten worden sind. Zu einem näheren Studium der Parabansäuren veranlaßten uns Erfahrungen, die wir beim Abbau des Äthyl-harnsäureglykols²⁾ machten; hierbei wurde ein Stoff erhalten, der nach Analyse und Eigenschaften zweifellos Äthyl-parabansäure war, der aber sicher verschieden war von einer Äthyl-parabansäure, die Andreasch³⁾ beschreibt. Zur Aufklärung, ob wir oder Andreasch die wahre Äthyl-parabansäure in Händen hatten, suchten wir nach einer einwandfreien Synthese und fanden eine solche in der Einwirkung von Oxalylchlorid, das nach Staudingers⁴⁾ Vorschrift jetzt leicht zugänglich ist, auf Äthyl-harnstoff. Diese Synthese war von allgemeiner Bedeutung. Wir stellten mit ihr zahlreiche der bis jetzt bekannten und einige unbekannte Parabansäuren her und verglichen die Eigenschaften der so gewonnenen Präparate mit denen von auf anderem Wege gewonnenen Präparaten. Dabei wurde zumeist Übereinstimmung mit den älteren Angaben ge-

¹⁾ B. 44, 1233 [1911].

²⁾ H. Biltz, B. 43, 1518 [1910].

³⁾ R. Andreasch, B. 31, 138 [1898]. Jahresbericht der Kaiserl. Königl. Staats-Oberrealschule im 18. Bezirke, Wien 1898, 1–28; C. 1899, II, 805.

⁴⁾ H. Staudinger, B. 41, 3563 [1908].