

72. D. Vorländer, Ferdinand Hoelkeskamp und
Paul Günther: Einwirkung von Dicyan auf β -Aryl-hydroxylamine.

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

(Eingegangen am 19. Januar 1932.)

Obgleich sekundäre aromatische Amine nicht so glatt wie die primären mit Dicyan reagieren¹⁾, lassen sich β -Aryl-hydroxylamine, vielleicht in der tautomeren Form $\text{Ar}.\text{NH}_2:\text{O}$, mit Dicyan in ätherischer Lösung verbinden und geben, im Gegensatz zum Hydroxylamin²⁾ selbst, die primären Addukte aus 1 Mol. Aryl-hydroxylamin und 1 Mol. Dicyan. Diese neuen Verbindungen gehören zu den Amidoximen oder Imidoximen, wenn man sie nicht cyclisch auffassen will:



Die tautomeren Formen I und II halten wir für die wahrscheinlichsten.

Dicyan-arylhydroxylamine haben den Charakter schwacher Amine und schwacher Säuren, bilden mit Eisenchlorid blauviolette Lösungen, mit Essigsäure-anhydrid Monoacetyl-Derivate, in denen die aminische Natur fast ganz verschwunden, die saure so weit angewachsen ist, daß man die AcetylDerivate, welche mit Eisenchlorid keine blauviolette, sondern rote Färbungen geben, als einbasische Säuren mit Alkalilauge titrieren kann. Die cyclische Form III ist hier wohl auszuschließen, und die Anordnung $\text{Ar}.\text{N}(\text{OH}).\text{C}(:\text{N}.\text{CO}.\text{CH}_3).\text{CN}$ wenig zulässig. Dagegen könnten die von II abgeleiteten Formeln $\text{Ar}.\text{N}(:\text{O}):\text{C}(\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}_3).\text{CN}$ oder $\text{Ar}.\text{N}(:\text{O}):\text{C}[\text{N}:\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_3].\text{CN}$ eine spezifisch saure Beschaffenheit der Verbindungen ersichtlich machen³⁾. Die Salze mit Metallen (Cu, Co, Ni, Fe) werden mit verd. Salzsäure leicht zerlegt, haben gleichwohl ihrer Farbe nach Komplex-Charakter.

Die Acetylverbindung des Dicyan-phenyl-hydroxylamins ist verschieden von dem isomeren Produkt der Acetylierung des Isonitroso-malonsäure-anilid-oxims Wielands⁴⁾ $\text{C}_8\text{H}_5.\text{NH}.\text{C}(:\text{N}.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3).\text{CN}$. Dieses letztere läßt sich durch Angriff der endständigen Cyangruppe mit Schwefelammonium in das Thio-amid verwandeln, während unsere Verbindung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium unter Bildung von Rubeanwasserstoff vollständig zerfällt. Mit Alkalien entstehen aus dem Dicyan-phenyl-hydroxylamin als greifbare Endprodukte der Zersetzung Azoxybenzol und oxalsäures Alkali, wobei als Neben- oder Zwischenprodukt Nitro-benzol auftritt. Durch Einwirkung von Mineralsäuren bildet sich aus unserer Dicyan-Verbindung ein blaugrüner oder blauer Farbstoff, der nicht mit Indigo identisch ist. Eine genauere Untersuchung fehlt. Eigenartig sind die Verbindungen der Dicyan-aryl-hydroxylamine mit Aceton und Acetophenon, für die wir einstweilen keine Strukturformeln erörtern können.

¹⁾ A. W. Hofmann, A. 66, 120 [1848]; Seuf, Journ. prakt. Chem. [2] 35, 529 [1887].

²⁾ E. Fischer, B. 22, 1930 [1889]. ³⁾ Vorländer, E. 34, 1632 [1901].

⁴⁾ Wieland, Semper u. Gmelin, A. 367, 52 [1909]; B. 41, 3512 [1908]; Gmelin, Dissertat., München 1909.

Beschreibung der Versuche.

Dicyan-phenyl-hydroxylamin, $C_8H_7N_3O$,

entsteht beim Einleiten von Dicyan-Gas, in eine Lösung von 1 Gew.-Tl. reinem, getrocknetem Phenyl-hydroxylamin in 8–10 Vol.-Tl. entwässertem, mit Eis gekühltem Äther. Das Dicyan wurde aus erhitzter Kupfer-vitriol-Lösung und Cyankalium-Lösung entwickelt und durch eine leere, mit Eis-Salz gekühlte Waschflasche geleitet. Verwendet man rohes, frisches Phenyl-hydroxylamin, wie es bei der Darstellung nach Wohl oder nach Bamberger aus Nitro-benzol, Salmiak-Lösung und Zinkstaub beim Aus-salzen gewonnen wird, so kann man die ätherische Lösung des rohen Phenyl-hydroxylamins vom Kochsalz filtrieren, über entwässertem Na_2SO_4 trocknen, kühlen und mit Dicyan sättigen. Das Dicyan-phenyl-hydroxylamin beginnt nach etwa 10 Min. während des Einleitens von Dicyan auszukrystallisieren und erfüllt nach weiteren 30–40 Min., wenn die ätherische Lösung mit Dicyan gesättigt ist, das Gefäß als gelblich weißer Krystallbrei. Um die Ausscheidung und Beimischung eines anderen dunkelgelben oder braunen Reaktionsproduktes (s. unten) zu hindern, wird die zuerst gebildete Dicyan-Verbindung alsbald abgesaugt und mit Äther gewaschen; erhalten bis zu 75 % der theoret. Ausbeute. Geringe Mengen von Feuchtigkeit hindern die Reaktion nicht, doch erwies sich die Anwendung von wasser-haltigem, gewöhnlichem Äther als unvorteilhaft.

Die neue Verbindung lässt sich aus warmem Alkohol, sowie aus heißem Chloroform oder Aceton unter Vermeidung längeren Kochens umkrystallisieren: weiße Krystalle; Schmp. nach vorhergehender Bräunung (von 100^0 bis 110^0 an) bei etwa 136^0 unt. Zers. und Gasentwicklung; wenig löslich in kaltem Wasser und Benzol, etwas löslich in heißem Chloroform und heißem Wasser, gut löslich in Alkohol, Aceton und Essigester. Die wässrige Lösung reagiert fast neutral. Die schwefelsaure Lösung reduziert Permanganat, die ammoniakalische Lösung Silbernitrat sehr leicht. Beim Kochen wird die wässrige Lösung braun. Eisenchlorid gibt mit der alkohol. Lösung eine dunkel blaurote Färbung, die auf Zusatz von verd. Salzsäure verschwindet. Das Dicyan-phenyl-hydroxylamin löst sich in Essigsäure und verdünnter Salzsäure und auch in verdünnter Alkalilauge oder in Ammoniaklösung. Die alkalischen Lösungen beginnen bald, sich zu bräunen und nach Nitro-benzol zu tiechen.

$C_8H_7N_3O$. Ber. C 59.6,

H 4.3,

N 26.1.

Gef. „, 50.1, 59.2, 59.8, „, 4.6, 4.6, 4.5, „, 26.4, 26.4, 26.3.

Das Hydrochlorid bildet sich beim Eintragen der gepulverten Dicyan-Verbindung in 10-proz. wässrige Salzsäure bei Zimmer-Temperatur. Anfangs entsteht eine klare Lösung, und unmittelbar nachdem diese annähernd gesättigt ist, beginnt das weiße Hydrochlorid auszukrystallisieren; löslich in Wasser und Alkohol; mit Eisenchlorid gibt es die blaurote Färbung der freien Dicyan-Verbindung; es hat nach dem Abnutschen, Trocknen auf Ton im Vakuum die Zusammensetzung eines Monohydrochlorids: Gef. 18.3, ber. 18.5 % HCl für $C_8H_7N_3O \cdot HCl$.

Aus einer in Salz-Eis gekühlten Aufschämmung der Dicyan-Verbindung in wasserfreiem Äther lässt sich nach Zusatz von konz. Schwefelsäure durch Aufgießen der Lösung auf wenig Eis das Sulfat ausfällen; es krystallisiert in Nadeln bei Zusatz von Äther zur alkohol. Lösung.

Sättigt man eine absol.-alkohol. Lösung der Dicyan-Verbindung mit trockenem HCl, so scheidet sich während 18-stdg. Stehens ein krystallines Reaktions-

produkt aus, das die Eigenschaft der ursprünglichen Cyan-Verbindung, mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung zu geben, noch zeigt, doch wohl verändert ist: Hydrochlorid des Imidoäthers oder des Amids, letzteres vielleicht gebildet beim Umlösen mit Wasser-Alkohol und beim Verdunsten der alkohol. Lösung: weiße Krystalle, die sich allmählich grünlich färben; Zers.-Pkt. 180—190° nach dem Trocknen im Vakuum; löslich in Wasser und in Alkohol; Lösung gibt mit AgNO_3 sofort Fällung von AgCl .

Gef. Cl 16.1, 16.0, 16.0, N 19.1, 18.9; ber. für (?) Amid-Hydrochlorid $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$: Cl 16.5 N 19.7.

Beim tagelangen Aufbewahren der wäßrigen Lösung entsteht ein gelblicher, fast unschmelzbarer Niederschlag, der sich aus Eisessig umlösen lässt, jedoch die ursprüngliche Blauviolettfärbung mit FeCl_3 nicht mehr zeigt; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkel rotbraun.

Metallsalze der Dicyan-Verbindung entstehen in der üblichen Weise aus alkohol.-wäßriger Lösung: mit Kupferoxydsalz-Lösung hellgelbbrauner, mit Kobaltosalz orangegegelber, mit Nickelsalz grüngelber, mit Ferrosalz dunkelbrauner Niederschlag, löslich in verd. Mineralsäuren.

Beim Erhitzen der alkohol. Lösung der Dicyan-Verbindung mit gelbem Quecksilberoxyd, löst sich ein Teil des letzteren auf, und aus dem Filtrat krystallisiert beim Erkalten das fast farblose Mercurisalz der Dicyan-Verbindung aus; auch kleinkristallinisch fällbar aus der alkohol. Lösung mit Wasser; Eisenchlorid färbt die Lösungen blau; getrocknet im Vakuum, doch vermutlich wasser-haltig. Gef. C 34.8, 34.2, N 15.2, 14.9, Hg 31.6%.

Bildung von Dithio-oxamid erfolgt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die konz. alkohol. Lösung der Dicyan-Verbindung bis zur Sättigung bei Zimmer-Temperatur. Die Lösung nimmt nach 2 Stdn. eine gelbrote Färbung an und lässt totgelbe Krystalle von Rubeanicwasserstoff hervorgehen. Dieser wurde mit Schwefelkohlenstoff von anhaftendem Schwefel möglichst befreit; die alkohol. Lösung gibt mit Bleiacetat-Lösung einen gelben, beim Kochen schwärzlichen Niederschlag.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. C 20.0, H 3.3, N 23.3, S 53.3.
Gef., 20.6, 20.4, , 3.6, 3.5, , 23.1, 23.1, , 54.2, 53.2.

Auch beim Stehen oder Erwärmen der Dicyan-Verbindung mit einer wäßrigen Lösung von gelbem Schwefelammonium bildet sich Dithio-oxamid.

Die Spaltung mit Alkalien beginnt bereits beim Aufbewahren der dunkelgelben alkalischen Lösung des Dicyan-phenyl-hydroxylamins in der 20-fachen Menge 10-prcz. Natronlauge bei Zimmer-Temperatur. Zuerst tritt Nitro-benzol auf, dann erscheint nach etwa 4—5 Tagen das in Nadeln krystallisierende Azoxybenzol, während in der Lösung die Menge des oxalsauren Alkalins zunimmt. Wegen dieser Empfindlichkeit gegen Alkalien hatten die Versuche zur Benzoylierung des Dicyan-phenyl-hydroxylamins in alkalischen Lösungen mit Benzoylchlorid keinen sicheren Erfolg. Aus ähnlichen Gründen ergaben die Versuche zur Einwirkung von freiem Hydroxylamin in alkalischer Lösung bei Zimmer-Temperatur lediglich Azoxybenzol; Hydroxylamin-Hydrochlorid wirkt wie HCl farbstoffbildend ein (s. unten).

Die Reduktion der Dicyan-Verbindung mit Zirkstaub und Eisessig in warmer alkohol. Lösung lässt Anilin entstehen, während mit Natrium und Alkohol ein unbeständiges, noch nicht genauer untersuchtes Produkt von aminischem Charakter gewonnen wurde.

Freies Phenyl-hydroxylamin (1 Mol.) und Dicyan-phenyl-hydroxylamin (1 Mol.) in alkohol. Lösung bei Zimmer-Temperatur ergeben nach 1—3 Tagen einen grauweißen, hochschmelzenden Körper, der in den meisten organischen Lösungsmitteln wenig löslich ist; gereinigt durch Ausfällen aus schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung mit

Ammoniak und Wasser. Zersetzt sich nach vorangehender Bräunung oberhalb 330° . Ein ähnliches Reaktionsprodukt entsteht bei der Darstellung des Dicyan-phenyl-hydroxylamins als Nebenprodukt bei 1—2-tägigem Aufbewahren des mit Dicyan gesättigten ätherischen Filtrats; löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien; beim Kochen mit verd. Natronlauge wird kein Nitro-benzol bemerkbar.

Gef. C 61.9, 61.4, H 4.8, 4.5, N 26.0, 25.8, 25.6.

Acetyl-dicyan-phenyl-hydroxylamin, $C_8H_6N_2O.CO.CH_3$

Nicht mit Eisessig, wohl aber durch gelindes Erwärmen der Dicyan-Verbindung mit der 3—5-fachen Menge Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade bildet sich die gut krystallisierende Monoacetylverbindung. Sobald die Dicyan-Verbindung mit Essigsäure-anhydrid in Lösung gegangen ist, schüttelt man diese mit der 10-fachen Menge eiskalten Wassers, wobei die Acetylverbindung in weißen Flocken ausfällt; umkristallisiert aus heißem Benzol oder aus heißem 50-proz. Alkohol: farblose Nadeln, schwer löslich in Äther; im Vakuum getrocknet, bräunt sich die Verbindung beim Erhitzen oberhalb etwa 138° und schmilzt unt. Zers. und Gasentwicklung bei ungefähr 149° . Von dem nicht-acetylierten Dicyan-phenyl-hydroxylamin unterscheidet sich die Acetylverbindung durch ihre Unlöslichkeit in kalter verd. Salzsäure, durch ihren kräftig sauren Charakter (rötet blaues Lackmuspapier und lässt sich bei Gegenwart von Phenol-phthalein mit Natronlauge als einbasische Säure titrieren), durch ihre Unfähigkeit, mit Ferrichlorid eine blauviolette Färbung zu geben (die Färbung mit Ferrichlorid ist rötlich). Die weißen Krystalle geben mit kalter Alkalilauge oder Sodalösung, auch mit heißem Wasser, grüngelbe Lösungen, welche Fehlingsche Lösung reduzieren. Die Lösung in reiner konz. Schwefelsäure sieht dunkelblau aus und wird auf Zusatz von Eiswasser fast entfärbt; doch erscheint jetzt eine blaue Lösung wieder beim Zusatz von überschüssiger Alkalilauge.

$C_{10}H_8N_2O_2$. Ber. C 59.1, H 4.4, N 20.7. Äquiv.- u. Mol.-Gew. 203.

Gef. C 58.7, 58.9, 58.9, 58.8, H 4.6, 4.7, 4.6, 4.8, N 20.6, 20.8, 20.8, Äquiv.-Gew. titriert 215, 199; Mol.-Gew. in Äthylenbromid (Gefrierpkt.-Erniedrig.) 219.

Die mit Wasser verdünnte, alkohol. Lösung der Acetylverbindung gibt mit den Acetaten von Cu eine grüne, von Co eine violette, von Ni eine grüne Fällung.

Verbindungen des Dicyan-phenyl-hydroxylamins mit Aceton und mit Acetophenon.

Die Dicyan-Verbindung lässt sich aus Aceton oder Gemischen von Aceton und Wasser unverändert umkristallisieren. Fügt man aber den Lösungen Alkalilauge hinzu, z. B. 1 g Dicyan-Verbindung unter Schütteln gelöst in 10 ccm eiskalter 10-proz. Natronlauge und 10 ccm kaltem Wasser mit 0.8 ccm Aceton, so krystallisiert nach einigen Minuten eine neue Verbindung aus, welche durch ihre Unlöslichkeit in verd. Alkalien und Säuren, sowie durch ihre Unfähigkeit, mit Eisenchlorid eine Färbung zu geben, als ganz andersartig zu erkennen ist; leicht löslich in Aceton, schwerer löslich in Alkohol; weißglänzende, doppelbrechende Blättchen aus heißem Benzol; Schmp. 139° ohne Bräunung und Gasentwicklung.

$C_{11}H_{12}N_2O_2$ ($= C_8H_7N_2O.CO.CH_3$) (219).

Ber. C 60.3, H 5.9, N 19.2.

Gef. 60.2, 60.0, 5.7, 6.1, 19.3, 19.1, Mol.-Gew. (in Campher) 215.

Obgleich diese sonderbare Verbindung weder als Kondensprodukt (unter Wasser-Abspaltung), noch als lockeres Addukt (Krystall-Aceton) aufzufassen ist, verhält sie sich doch so, als ob das Aceton seine Selbständigkeit bewahrt hätte: beim Schütteln mit Alkalilauge und Jod wird Jodoform bemerkbar, mit Anisaldehyd in alkohol.-alkalischer Aufschlämmung oder Lösung entsteht Dianisal-aceton, mit Salzsäure der unten beschriebene blaue Farbstoff.

In ähnlicher Weise wie mit Aceton erhielten wir in alkohol.-alkalischer Lösung mit Acetophenon eine in feinen, weißen, doppelbrechenden Nadeln aus Alkohol-Wasser oder aus Benzol krystallisierende, bei 134° schmelzende Verbindung des Dicyan-phenyl-hydroxylamins, während Benzophenon ohne Wirkung blieb.

Blauer Farbstoff.

Das Dicyan-phenyl-hydroxylamin (1 g) wird beim Schütteln mit verd. Salzsäure (8–10 ccm, spez. Gew. 1.05–1.10) oder während 10-tägigen Stehens bei Zimmer-Temperatur allmählich verändert unter teilweiser Verwandlung in einen blaugrünen Farbstoff, der nach dem Fällen und Waschen mit Sodalösung sich zu blauvioletten Flocken zusammenballt. Der nach dem Trocknen im Vakuum nahezu schwarz aussehende Farbstoff (etwa 0.3 g) ist in Alkohol, Nitro-benzol, Anilin und Äther mit blauer Farbe, in Benzol und Paraffinöl mit schön roter Farbe löslich; er ließ sich indessen noch nicht recht zum Krystallisieren bringen. Löslich in verd. Natronlauge mit blauer Farbe; beim Erwärmen verschwindet die blaue Farbe der Lösung, und beim Erkalten kehrt sie wieder. Eisenchlorid in salzsaurer Lösung des Farbstoffs und Fehlingsche Lösung mit Alkalilauge haben kaum Wirkung. Das Hydrochlorid des blauen Farbstoffs sieht grünblau aus. Konz. Schwefelsäure gibt eine rot-violette, rauchend. Schwefelsäure eine bräunlich-grüne Lösung; heißer Eisessig lässt eine grüne Lösung, beim Erkalten einen grünen Niederschlag entstehen. Obgleich der Farbstoff mit Ammoniak-Zinkstaub in der Hitze eine Küpe bildet, so ist er doch nicht mit Indigo selbst identisch und ließ sich bisher auch nicht in Indigo überführen. Im Gegensatz zum Indigo lässt sich der neue Farbstoff beim Erhitzen im Vakuum-Röhrchen nicht sublimieren, sondern er wird in der Hitze bei etwa 290° vollständig zersetzt. Der aus alkohol. Lösung beim Abdunsten bleibende chlорfreie Farbstoff wurde analysiert; gef. N 21.1, 20.4, 20.5 %.

Glatter noch als das Dicyan-phenyl-hydroxylamin selbst geht dessen oben beschriebene Aceton-Verbindung (1 g) unter Wirkung von verd. Salzsäure (15 ccm, spez. Gew. 1.05–1.07) innerhalb 3–4-tägigen Stehens in eine blaugrüne Lösung des Hydrochlorids über, das, mit Sodalösung zerlegt, dunkelviolette Flocken liefert (0.7 g). Dieser „Aceton-Farbstoff“ ähnelt im allgemeinen dem vorher genannten (gef. N 23.5 %).

Homologe des Dicyan-phenyl-hydroxylamins (nach Versuchen von Paul Günther).

Dicyan-*o*-tolyl-hydroxylamin wurde durchaus in Anlehnung an die oben gezeichneten Erfahrungen gewonnen. Die Verbindung scheidet sich bei der Darstellung zuweilen zusammen mit einem braunen Harz ab, das man durch Waschen mit an Dicyan gesättigtem Äther entfernen kann. Weiße

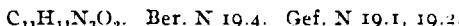
Krystalle aus Alkohol oder aus Aceton; Schmp. etwa 169° unt. Zers. und Gasentwicklung.



Ber. C 61.7, H 5.1, N 24.0, Mol.-Gew. 175.

Gef. „ 61.6, 61.9, „ 5.4, 5.3, „ 24.1, 24.2, „ (in siedend. Aceton) 177, 172.

Die sauer reagierende Acetylverbindung des Dicyan-*o*-tolyl-hydroxylamins krystallisiert in farblosen, doppelbrechenden Blättchen und schmilzt bei etwa 178° unt. Zers.



Die Aceton-Verbindung aus dem *o*-Tolylderivat krystallisiert in Blättchen und schmilzt bei 177°; der Acetophenon-Körper, ebenfalls stark doppelbrechende Blättchen aus Benzol, schmilzt bei 96°.



Dicyan-*p*-tolyl-hydroxylamin schmilzt unerwartet niedriger als die *o*-Tolylderivat, bei etwa 140° unter vollständiger Zersetzung.



Die Acetylverbindung, gewonnen durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf den *p*-Tolyl-Abkömmling unter Vermeidung jeglicher Erwärmung: lange, farblose Nadeln aus Alkohol; schmilzt bei ungefähr 151° unt. Zers.

73. Erich Tiede und Ernst Weiß: Über den Feinbau von Phosphoren und seine Beziehung zu atomchemischen Fragen.

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

(Vorgetragen in d. Sitzung am 16. November 1931 von Hrn. E. Tiede; eingegangen am 8. Januar 1932.)

P. Lenard hat in seinen klassischen Untersuchungen über die Sulfid-Phosphore die physikalische Seite der Phänomene durch Anwendung der licht-elektrischen Theorie erklärt und dabei bekanntlich als erster wesentliche Merkmale unserer heutigen Vorstellungen vom Bau der Atome angegeben¹⁾. Schon im Jahre 1909 nennt Lenard die Phosphorescenz-Erscheinungen „ein Eingangs-Tor zur weiteren Erkenntnis der Natur der Atome“²⁾. Der chemische Aufbau der phosphorescenz-fähigen Systeme, d. h. die sog. Präparation, ist empirisch in zahllosen Einzelversuchen ermittelt worden, und wir wissen heute, daß die Phosphore keine chemischen Verbindungen im gewöhnlichen Sinne darstellen. Es sind nach R. Willstätters³⁾ treffender Kennzeichnung Gemische, die durch „Synergie“ die Natur neuer chemischer Verbindungen haben. Nach den gebräuchlichen Präparations-Methoden werden z. B. die reinen Erdalkalisulfide — aus Oxyd und Schwefel bei Rotglut gewonnen — mit einem Zusatz einer Spur eines geeigneten Schwermetallsalzes und einer geringen Menge eines Schmelzmittels verrieben und bei etwa 1000° zum Phosphor geglüht. Magnesiumsulfid-Phosphore können nur nach dem von E. Tiede und Fr. Richter angegebenen Verfahren⁴⁾ erhalten werden, wobei Magnesiumsulfat, mit

¹⁾ P. Pringsheim, Fluorescenz und Phosphorescenz (3. Aufl., bei Springer, [1928], S. 6).

²⁾ Sitz.-Ber. Heidelberg. Akad. 1909, 3. Abhandl., S. 24 (Über Licht-Emission).

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 42, 896 [1929]. ⁴⁾ B. 55, 69 [1922].