

294. Paul L. Günther und Hildegard Rehaag: Über die thermische Zersetzung von Oxalaten, I. Mittell.: Die Bildung von Peroxyden durch thermische Zersetzung von Oxalaten im Vakuum.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 11. Juli 1938.)

Über die thermische Zersetzung von Oxalaten im festen Zustand liegen nur wenige Untersuchungen vor. Ein Teil dieser Untersuchungen¹⁾ behandelt die Reaktionskinetik des Zerfallsvorgangs, der meistens autokatalytisch verläuft; der andere Teil behandelt, ebenso wie die vorliegende Arbeit, den Chemismus der Oxalat-Zersetzung. Wenn bei Versuchen dieser Art Reaktionsgleichungen angegeben werden, so darf man erwarten, daß diese auch quantitativ gelten. Zur Aufstellung einer Reaktionsgleichung genügt aber nicht der qualitative Nachweis bestimmter Zersetzungsprodukte, wie dies A. Scott²⁾ getan hat³⁾. Ebenso wenig wird eine Theorie über die Zersetzung von Metalloxalaten überzeugen, wenn man es wie M. Herschkowitz⁴⁾ unterläßt, die zum Teil quantitativ bestimmten Zerfallsprodukte in eine stöchiometrische Beziehung zu bringen, die sich aus dieser Theorie ergeben muß. L. Wöhler und W. Schuff⁵⁾ teilen mit, daß sich bei der Zersetzung von Erdalkalioxalaten die Carbonate bilden. Besonders hervorzuheben ist eine Arbeit von S. Ott⁶⁾, der am Beispiel des Natriumoxalats die Bildung von Kohlenstoff auf die Sekundärreaktion $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ (I) zurückführt.

Aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial läßt sich entnehmen, daß die thermische Zersetzung der Oxalate stark basischer Metalle zu den Carbonaten führt. Wir hatten bei einer Arbeit mit ursprünglich anderer Zielsetzung Neodymoxalat zu zersetzen und taten dies in der Erwartung, daß dabei Neodymcarbonat gebildet würde. Das feste Zersetzungsprodukt zeigte aber ein Verhalten, welches von dem eines Carbonats sehr erheblich abwich, und dies veranlaßte uns, den Chemismus der Oxalat-Zersetzung zunächst am Neodymoxalat genauer zu untersuchen.

Wenn man eine bestimmte Menge Neodymoxalat bei geeigneter Temperatur im Vak. zersetzt, so bilden sich Kohlendioxyd und Kohlenoxyd. Wir haben diese beiden Gase getrennt aufgefangen und jede halbe Stunde genau gemessen. Die so ermittelte Zersetzungsgeschwindigkeit zeigt das typische Bild für einen autokatalytischen Zerfall mit einem ausgeprägten Maximum. Trotz peinlichster Einhaltung der Versuchsbedingungen erhält man selbst für Proben von demselben Präparat nie identische Zerfallskurven, eine Beobachtung, die die Auswertung reaktionskinetischer Versuche, wie

¹⁾ J. Y. Macdonald u. C. N. Hinshelwood, Journ. chem. Soc. London **127**, 2764 [1925]; J. Y. Macdonald, ebenda **1936**, 832, 839; A. F. Benton u. G. L. Cunningham, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 2227 [1935]; J. Y. Macdonald u. R. Sandison, Trans. Faraday Soc. **34**, 589 [1938].

²⁾ Proceed. chem. Soc. London **20**, 156 [1904].

³⁾ Auf die Unhaltbarkeit der von Scott aufgestellten Zersetzungsgleichung wird nachdrücklich hingewiesen in Gmelin, Handb. d. anorgan. Chem., Syst. Nr. 21, 845 [1928].

⁴⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **115**, 159 [1921].

⁵⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **209**, 57 [1932].

⁶⁾ Ztschr. physik. Chem. **109**, 1 [1924].

sie Macdonald⁷⁾ am Silberoxalat durchgeführt hat, sehr erschwert. Das Maximum der Gasentwicklung wird immer nach 3—4 Stdn. erreicht, nach rund 15 Stdn. ist diese dann praktisch auf Null abgesunken. Man wird diesen Punkt des Oxalat-Zerfalls einer definierten Endstufe der Zersetzung zuordnen dürfen. Macht man die Annahme, daß die aufgefangenen Mengen Kohlenoxyd und Kohlendioxyd die primären Zerfallsprodukte sind, so ergibt sich zwischen Ausgangs- und Endprodukt kein einfacher stöchiometrischer Zusammenhang. Ein solcher ist aber immer gegeben, wenn man annimmt, daß alles Kohlendioxyd nach der Sekundärreaktion I gebildet wird, und zwar sind dann pro Mol. Neodymoxalat 2 Mol. Kohlenoxyd entwickelt worden.

Dieser Zerfall führt zur Bildung eines Neodym-dicarbonat-oxalats, wenn aus zwei Oxalatgruppen des Neodymoxalats je 1 Mol Kohlenoxyd abgespalten wird. Die Prüfung daraufhin, ob ein Dicarbonat-oxalat gebildet worden ist, kann in einfacher Weise dadurch geschehen, daß der feste Zersetzungsrückstand mit verdünnten Säuren behandelt wird. Es muß in diesem Fall ebenso viel Kohlendioxyd aus dem Carbonat entwickelt werden, als vorher bei der Primärreaktion der thermischen Zersetzung Kohlenoxyd abgespalten wurde. Dies ist aber keineswegs der Fall. Wie die Verhältnisse wirklich liegen, möge an einem Beispiel erläutert werden.

Wir finden bei der Zersetzung einer bestimmten Menge Neodymoxalat bis zum Aufhören der Gasentwicklung 60 ccm CO und 45 ccm CO₂, das entspricht unter Berücksichtigung von Reaktion I der primären Abspaltung von 150 ccm Kohlenoxyd. Für den Fall der Bildung eines Dicarbonat-oxalats müssen dann bei der Säure-Zersetzung 150 ccm Kohlendioxyd in Freiheit gesetzt werden. Statt dessen finden wir aber: 90 ccm CO₂, 16 ccm CO, 3,25 ccm O₂, und außerdem läßt sich in der sauren Lösung des Zersetzungsrückstandes mit Titansulfat sehr deutlich Wasserstoffperoxyd nachweisen. Das Auftreten von freiem Sauerstoff und von Wasserstoffperoxyd bei der Säure-Zersetzung spricht für die Gegenwart eines Peroxyds in dem Produkt der thermischen Zersetzung. Die Bildung eines echten Peroxyds ist formal leicht zu deuten durch die Annahme, daß die beiden aus 1 Mol. Oxalat abgespaltenen Mol. CO aus derselben Oxalatgruppe stammen; es müßte dann im vorliegenden Fall ein Neodym-peroxy-dioxalat entstanden sein.

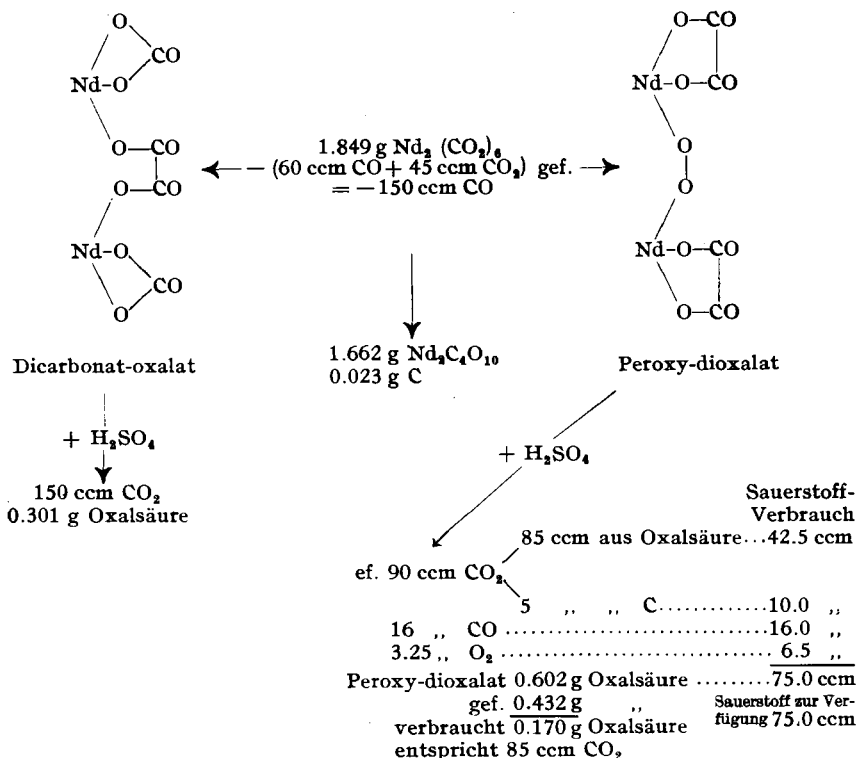
Wenn die thermische Zersetzung vollständig in diesem Sinne verlaufen ist, so können bei der Säure-Zersetzung des Peroxy-dioxalats in dem gewählten Beispiel aus der Peroxygruppe primär 75 ccm atomarer Sauerstoff frei werden. Dieser Sauerstoff kann nun ganz oder teilweise zur Oxydation des Rückstands der thermischen Zersetzung verbraucht werden, und zwar kann er einmal noch vorhandene Oxalatgruppen zu CO₂ oxydieren, wobei für 1 Atom Sauerstoff 2 Mol. CO₂ gebildet werden, und zum anderen den nach der Reaktion I entstandenen Kohlenstoff zu CO und zu CO₂ oxydieren, wobei für jedes Mol. CO ein, für jedes Mol. CO₂ zwei Atome Sauerstoff verbraucht werden. Die Richtigkeit eines solchen Reaktionsverlaufes kann dann durch eine Sauerstoffbilanz geprüft werden, wenn man weiß, wieviel Kohlendioxyd aus der Oxydation von Oxalatgruppen und wieviel aus der Oxydation von Kohlenstoff stammt. Um dies festzustellen, braucht man nur nach der Säure-Zersetzung die Menge der noch vorhandenen Oxalsäure durch Titration mit Permanganat

⁷⁾ 1. c.

zu bestimmen. Die Differenz zwischen der Menge Oxalsäure, die theoretisch in dem Peroxy-dioxalat vorhanden sein muß, und der nach der Säure-Zersetzung tatsächlich gefundenen Menge ist dann die Menge Oxalsäure, die durch Oxydation verschwunden ist; 0.002 g Oxalsäure entsprechen 1 ccm CO_2 .

In dem angeführten Beispiel hätte der Rückstand der thermischen Zersetzung bestehen müssen aus 1.662 g Peroxyd-dioxalat mit 0.602 g Oxalsäure und 0.023 g Kohlenstoff. Da durch Permanganat-Titration nur 0.432 g Oxalsäure gefunden wurden, so sind 0.170 g Oxalsäure durch Oxydation verschwunden, das entspricht 85 ccm CO_2 und einem Verbrauch von 42.5 ccm atomarem Sauerstoff. Von den bei der Säure-Zersetzung insgesamt gebildeten 90 ccm CO_2 entfallen danach 5 ccm auf die Bildung aus Kohlenstoff, wofür 10 ccm atomarer Sauerstoff verbraucht wurden.

Nach diesen Angaben ist das nachfolgende Schema verständlich. Auf der linken Seite steht der Fall der Bildung eines Dicarbonat-oxalats, auf der rechten der der Bildung eines Peroxy-dioxalats. Die als „gef.“ bezeichneten Werte sind in Anlehnung an einen durchgeführten Versuch wiedergegeben, die anderen sind aus der Annahme errechnet, daß die Reaktion vollständig in der Richtung der Bildung eines Peroxy-dioxalats verlaufen ist.



Wir haben eine Reihe von Versuchen durchgeführt und im beschriebenen Sinne ausgewertet; ein Teil der Ergebnisse ist in der Tafel wiedergegeben.

Neodymoxalat g	Zers.- grad %	ccm CO	Rückstand in g		Oxalsäure in g			gefunden ccm			atom. Sauer- stoff in ccm	
			ber.	gef.	ber.	gef.	verbr.	CO ₂	CO	O ₂	verbr.	zur Verf.
1.753	99.6	142	1.604	1.612	0.576	0.406	0.170	85.0 6.0	18.4	0.6	74.1	71.0
1.787	93.5	135.7	1.642	1.650	0.601	0.460	0.141	70.5 5.0	16.0	4.0	69.2	67.8
1.756	96.5	137.5	1.607	1.618	0.555	0.410	0.175	87.5 2.0	17.4	3.2	71.4	68.8

Wie die Tafel zeigt, beträgt der maximale Fehler bei der Sauerstoffbilanz + 4.4%; dieser Fehler wurde bei allen Versuchen nicht überschritten, wenn der Zersetzungsgrad zwischen 90 und 100% lag, bezogen auf die Stufe des Peroxy-dioxalats. Eine höhere Genauigkeit wird sich nicht erreichen lassen, da der feinverteilte Kohlenstoff, der sich bei der thermischen Zersetzung bildet, kolloidal in Lösung geht und die genaue Feststellung des Endpunktes der Permanganat-Titration stört.

Wir glauben, durch diese Versuche am Beispiel des Neodymoxalats den Beweis geführt zu haben, daß die thermische Zersetzung von Oxalaten zur Bildung von echten Peroxyden führen kann, und zwar im vorliegenden Fall mit einer Ausbeute von 100%.

Wir konnten im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen die Beobachtung machen, daß die thermische Zersetzung des Neodymoxalats nicht nur in der beschriebenen Weise zu verlaufen braucht. Es war schon eine ganze Reihe von Versuchen einwandfrei in Richtung der Bildung der Peroxyverbindung durchgeführt worden, als scheinbar ohne äußeren Grund weitere Versuche anders verliefen, was sich darin äußerte, daß trotz Einhaltung der gleichen Zersetzungsbedingungen die Zersetzung schneller verlief und über die Stufe der Abspaltung von 2 Mol. CO aus 1 Mol. Oxalat hinausging. Wurden die Versuche bei einem Zersetzungsgrad von rund 100% abgebrochen, so stimmte bei der weiteren Analyse die Berechnung keineswegs mehr zu dem angeführten Schema. Wir sind mit der Aufklärung dieses Zersetzungs Vorgangs noch beschäftigt, können aber schon jetzt sagen, daß er dann auftritt, wenn das Neodymoxalat mit Spuren von Mangan-Ionen verunreinigt ist. Im Laufe der üblichen Untersuchungen kommt immer eine Permanganat-Titration von Neodymlösungen vor, aus denen später wieder Neodymoxalat für die thermische Zersetzung gewonnen wird. Trotz Fällung des Oxalats aus stark saurer Lösung scheinen Spuren von Mangan-Ionen absorbiert zu werden, die dann den Reaktionsverlauf stören; werden die Oxalate zweimal umgefällt, so zeigen die so gereinigten Präparate wieder den bekannten Reaktionsablauf, der zum Peroxy-dioxalat führt.

Es ist nicht anzunehmen, daß die Bildung von Peroxyden durch thermische Zersetzung von Oxalaten nur auf das Neodymoxalat beschränkt ist. Deshalb haben wir in orientierenden Versuchen auch andere Oxalate thermisch zersetzt; qualitativ konnten wir bisher die Bildung kleiner Mengen Peroxyd in der sauren Lösung der Zersetzungsprodukte als Wasserstoffperoxyd mit Titansulfat nachweisen bei Natrium-, Calcium-, Barium- und Thorium-

oxalat. Der positive Ausfall dieser Versuche läßt es aussichtsreich erscheinen, zu versuchen, nach diesem Verfahren Peroxyde mit guter Ausbeute darzustellen, insbesondere auch solche, deren Darstellung nach anderen Methoden bisher nicht gelungen ist.

Wenn der Primärvorgang der Oxalat-Zersetzung allgemein in der Abspaltung von 2 CO-Gruppen aus der Oxalatgruppe besteht, so wird die Erfassung des gebildeten Peroxyds davon abhängen, ob das Peroxyd bei der Zersetzungstemperatur des Oxalats noch beständig ist, und ob das Peroxyd sekundär weitere Umsetzungen erleidet. Beim Natriumperoxyd kämen dafür etwa folgende Sekundärreaktionen in Frage⁸⁾:



In der Literatur haben wir nicht finden können, daß die Bildung von Peroxyden durch thermische Zersetzung von Oxalaten je beobachtet oder in Betracht gezogen wurde. Wahrscheinlich hat Herschkowitz⁴⁾ bei der Zersetzung von Kaliumoxalat Peroxyd in Händen gehabt, denn er gibt als Zersetzungsprodukte neben Carbonat auch geringe Mengen von Kaliumoxyd an. Da die Zersetzungstemperatur bei seinen Versuchen mindestens 200° unter der Temperatur liegt, bei der eine Dissoziation des Carbonats zu beobachten ist, so dürfte das nachgewiesene Oxyd wahrscheinlich aus dem Peroxyd entstanden sein.

Bei der Auswertung der Versuche wird die Annahme gemacht, daß der Kohlenstoff, der nach der Sekundärreaktion I entsteht, bei der Behandlung des Peroxyds mit Säuren durch den frei werdenden Sauerstoff teilweise zu CO und CO₂ oxydiert wird. Um diese Annahme zu stützen, haben wir fein gepulverte Tierkohle und Kohlenstoff, der aus CO hergestellt war, mit Natriumperoxyd gemischt. Diese Mischungen haben wir in der gleichen Weise mit verdünnten Säuren behandelt wie das Neodymperoxy-dioxalat. Wir konnten feststellen, daß auch hier CO und wahrscheinlich auch CO₂ gebildet wird. Nun ist aber der in dem Peroxyd vorhandene Kohlenstoff sicher wesentlich feiner verteilt und daher reaktionsfähiger, so daß die Annahme der Oxydation des Kohlenstoffs bei unseren Versuchen durchaus gerechtfertigt ist.

Für die feine Verteilung des Kohlenstoffs in unseren Präparaten und seine hohe Reaktionsfähigkeit können wir noch verschiedene Beobachtungen anführen. Das feste Produkt der thermischen Zersetzung ist gelb bis braungelb gefärbt, beim Behandeln mit Säuren erhält man gelbe bis schwarzbraune Lösungen, die die typische Farbe von Neodymlösungen nicht mehr erkennen lassen. Filtriert man diese Lösungen nach Behandeln mit Tierkohle, so verschwindet die gelbe Farbe vollkommen, und die Neodymfarbe tritt auf. Schon aus diesem Befund muß man schließen, daß der Kohlenstoff in den gelben Lösungen in kolloidaler Form vorliegt. Diese kolloidalen Kohle- oder Kohlenstofflösungen sind sehr stabil, sie halten sich monatelang unverändert, und auch durch anhaltendes Kochen tritt keine Änderung des Farbtones auf.

Besonders bemerkenswert ist das Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln. Läßt man zu diesen Lösungen, die außerdem Neodym-, Oxalat- und Sulfat-Ionen enthalten, *n*/₁₀-Permanganat zufließen, so tritt bei einem Gesamt-

⁸⁾ Harcourt, Quart. Journ. Indian chem. Soc. 14, 283 [1862].

verbrauch von 30 ccm ein Umschlag des Farbtones von Gelb zur Neodymfarbe ein, wenn rund 3 ccm Permanganat verbraucht sind. Offenbar wird durch Permanganat zunächst der kolloidale Kohlenstoff angegriffen und erst dann die Oxalsäure. Gegen Ende der Titration tritt ein scharfer Endpunkt nicht ein, die Lösung verhält sich so, als ob neben der Oxalsäure noch andere „organische“ Substanz vorhanden wäre, man wird annehmen dürfen, daß es sich hierbei um hydratisierten Kohlenstoff handelt. Bei der Bestimmung der Oxalsäure für die Analyse haben wir diesen beiden Umständen in der Weise Rechnung getragen, daß wir durch Tierkohle den kolloidalen Kohlenstoff entfernten und als Endpunkt der Oxalsäurebestimmung den Punkt ansahen, bei dem die rosa Permanganatfarbe 10 Sekunden bestehen blieb.

Auch von Wasserstoffperoxyd werden die kolloidalen Lösungen oxydiert, allerdings nicht so weitgehend wie von Permanganat. Bei Verwendung von einigen ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd tritt eine sehr deutliche Aufhellung des Farbtones der Lösung auf, der auch beim Kochen sich nicht weiter verändert. Die Kohlenstofflösungen verhalten sich also so, als ob in ihnen Teilchen verschiedener Größe mit verschiedenem Reaktionsvermögen vorhanden sind. Die über die Oxalat-Zersetzung erhaltenen Lösungen müßten sich zum Studium des kolloidalen Kohlenstoffes besser eignen als die nach anderen Methoden hauptsächlich aus Zucker gewonnenen⁹⁾, denn die Bildung des Kohlenstoffes ist hier eindeutiger, und wahrscheinlich ist die Partikelgröße dieser Sole einheitlicher.

Zu erwähnen ist auch noch das Verhalten der gelben Lösungen gegenüber $n/_{100}$ -Jodlösung, von der geringe Mengen momentan verbraucht werden, wobei eine Änderung des Farbtones der Lösung nicht mit Sicherheit zu erkennen ist. Ob es sich hier auch um eine Oxydation handelt oder um eine Anlagerung von Jod, kann noch nicht entschieden werden. Diese Erscheinung des Jodverbrauchs erklärt auch die Tatsache, daß es nicht gelingt, Wasserstoffperoxyd mit Jodkali nachzuweisen, was nach dem stark positiven Ausfall der Titansulfatreaktion der Fall sein müßte.

Beschreibung der Versuche.

Zur Herstellung des Neodymoxalats werden 250 ccm 0.2-*n*. Neodymnitrat mit 80 ccm konz. Salpetersäure versetzt und hierzu 250 ccm 0.4-*n*. Oxalsäure bei Zimmertemperatur zugefügt; unter ständigem Rühren fällt dann während 1 Stde. das Oxalat in gut kristallisierter Form aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und im Trockenschrank bei 120° getrocknet. Zur Entfernung des Krystallwassers wird dann das Oxalat auf 220° im Vak. erhitzt. Von dem so hergestellten Präparat werden etwa 1.8 g in einem kurzen Reagensglas genau abgewogen; dieses wird in ein Rohr aus Duranglas mit Schliffaufsatz gelegt und das Rohr evakuiert. Die thermische Zersetzung geschieht bei 340° in einem Aluminiumblockofen nach F. Fischer, dessen Temperatur mit einem Temperaturregler auf $\pm 1^\circ$ konstant gehalten wird. Die gebildeten Gase werden ständig abgepumpt. Sie durchströmen zunächst ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr, in dem

⁹⁾ L. Sabbatini, Kolloid-Ztschr. 14, 29 [1914]; P. C. L. Thorne, Journ. chem. Soc. London 109, 202 [1916].

das Kohlendioxyd ausgefroren wird. Das Kohlenoxyd wird mit Hilfe eines Pumpenaggregates nach K. Peters¹⁰⁾ in eine Gasbürette überführt und halbstündlich gemessen. Nach je $\frac{1}{2}$ Stde. wird der Gasstrom umgeschaltet und durch ein zweites U-Rohr geleitet. Das in dem ersten U-Rohr kondensierte Kohlendioxyd wird verdampft, mit einem anderen Pumpenaggregat in eine Bürette überführt und ebenfalls gemessen. Nach Aufhören der Gasentwicklung wird die thermische Zersetzung abgebrochen. Die aufgefangenen Gase werden sowohl durch Absorption mit Kalilauge bzw. ammoniakalischer Kupferchloridlösung als auch durch Bestimmung ihrer Dichte mit Hilfe einer Stockschen Schwebewaage¹¹⁾ aus Quarz mit magnetischer Einstellung identifiziert.

Nach der Zersetzung wird der Rückstand gewogen und ein Teil davon oder die Gesamtmenge im Vak. mit 1-n. Schwefelsäure behandelt. Die entstehenden Gase werden durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Kühlschlange geleitet und das nicht kondensierbare Gas in mit flüssiger Luft gekühltem Silikagel adsorbiert. Das in der Kühlschlange kondensierte Gas wird durch Auswechseln der flüssigen Luft gegen ein Kühlbad von -60° verdampft, gemessen und seine Dichte mit der Schwebewaage bestimmt. Danach wird das im Silikagel absorbierte Gas gemessen und ebenfalls dessen Dichte bestimmt. Da die uns zur Verfügung stehende Schwebewaage nur eine Dichtebestimmung auf 1% zuließ, konnte aus der Dichte des Gasgemisches (CO und O_2) seine Zusammensetzung nicht mit der erforderlichen Genauigkeit bestimmt werden. Deshalb haben wir das Gasgemisch über glühendes Kupferoxyd geleitet und das gebildete Kohlendioxyd durch Ausfrieren entfernt und für sich gemessen. Die Differenz zwischen Anfangsvolumen des Gasgemisches und dem Volumen des Kohlendioxyds gibt die vorhanden gewesene Menge Sauerstoff an.

Zusammenfassung.

- 1) Es wird am Beispiel des Neodymoxalats gezeigt, daß die thermische Zersetzung von Oxalaten im Vak. zu echten Peroxyden führen kann. Formal ist die Bildung so zu verstehen, daß pro Mol. aus einer Oxalatgruppe 2 Mol. CO austreten. Aus Neodymoxalat wird so mit einer Ausbeute von 100% Neodym-peroxy-dioxalat gebildet.
- 2) Die Bildung von Peroxyden aus Oxalaten konnte qualitativ nachgewiesen werden bei Natrium-, Calcium-, Barium- und Thoriumoxalat.
- 3) Die Bildung von Kohlendioxyd bei der thermischen Zersetzung erfolgt nach der Sekundärreaktion $2 \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$. Dieser Kohlenstoff geht beim Behandeln des Zersetzungsrückstandes kolloidal in Lösung.
- 4) Es werden einige Eigenschaften kolloidaler Kohlenstofflösungen mitgeteilt.

Wir danken dem Königsberger Universitätsbund für die Unterstützung der Arbeit durch Bewilligung einer Sachbeihilfe und der Justus-Liebig-Gesellschaft für Erteilung eines Stipendiums an den einen von uns.

¹⁰⁾ Chem. Fabrik 10, 292 [1937].

¹¹⁾ Für die Überlassung einer Schwebewaage sind wir Hrn. Prof. R. Scholder, Karlsruhe, zu besonderem Dank verpflichtet.