p-Tolenyloxytetrazotsaures Methyl, $C_8H_7N_4O.CH_3$, wurde analog dem Aethyl ester dargestellt.

Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Lösung schied sich auf Zusatz von Petroläther, besonders beim Abkühlen, ein stickstoffhaltiger, bei 140° schmelzender Körper in langen, farblosen Nadeln aus. Derselbe war löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, unlöslich in Alkalien und Säuren. Auf Platinblech erhitzt, schmolz er zuerst und verbrannte dann mit russender Flamme. Zu eingehender Untersuchung reichte die erhaltene Menge nicht aus.

Fuchs erhielt ein ähnliches bei 145° schmelzendes Nebenproduct bei Darstellung des benzenyloxytetrazotsauren Methyls.

Die von dem erwähnten Nebenproducte abfiltrirte, ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten das *p*-tolenyloxytetrazotsaure Methyl als farblose, mikrokrySTALLINISCHE, bei 44° schmelzende Verbindung, welche, einmal geschmolzen, erst nach längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur wieder fest wird.

0,3071 g gaben 0,6425 CO_2 und 0,1485 H_2O .

0,2165 g „ 52,3 ccm Stickgas bei 6° und 756 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	56,8	57,1
H	5,3	5,4
N	29,5	29,3

3. Phenäthyloxytetrazotsäure, $C_6H_5.CH_2.CN_4OH$; von Ernst Kammer¹⁰⁾.

Ausgangspunkt für die Darstellung der Säure war das von Clemens Lossen beschriebene phenäthyldioxytetrazotsaure Phenäthylamidin¹¹⁾, welches aus den Salzen des von Bernthsen¹²⁾ und Luckenbach¹³⁾ erhaltenen Phenäthylamidins dargestellt wird.

¹⁰⁾ „Ueber Phenäthyloxytetrazotsäure“; Dissert., Königsberg 1893.

¹¹⁾ Diese Annalen **263**, 95. — Die Formel des Salzes ist a. a. O. irriger Weise $C_7H_8N_4O_2, C_7H_{10}N_2$ gedruckt anstatt $C_8H_8N_4O_2.C_8H_{10}N_2$.

¹²⁾ Diese Annalen **184**, 327.

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1424.

Die Darstellung des phenäthyldioxytetrazotsauren Phenäthyramidins misslingt leicht, weil das Phenäthylnitrit¹⁴⁾ in kaltem Wasser schwer löslich ist. Lösungen von einem Theil Nitrit in 60 Theilen Wasser, welche beim Erkalten nichts ausscheiden, erwiesen sich als zu verdünnt. Concentrirtere Lösungen in warmem Wasser gaben ebenfalls schlechte Ausbeuten, wenn sie sich während der Reaction abkühlten; das ausgeschiedene Salzgemisch kann unter diesen Umständen zu $\frac{3}{4}$ aus unverändertem Nitrit bestehen.

Nach vielen Versuchen ergab sich das beste Resultat bei Einhaltung folgender Vorschrift:

Eine Lösung von 10 g Phenäthylnitrit in 130 ccm Wasser wird mit 145 ccm einer 17,5 procentigen Lösung von käuflichem Natriumnitrit versetzt; zu der auf 50—55° erwärmten Lösung werden 42 ccm Schwefelsäure von 8,8 pC. tropfenweise zugegeben; durch ein eingesenktes Thermometer wird controlirt, dass die Temperatur 50—55° bleibt; Luftzutritt ist möglichst abzuhalten. Die nach einer halben Stunde beginnende Ausscheidung des dioxytetrazotsauren Salzes betrug 19 g auf 100 Phenäthylnitrit; aus dem Filtrate schieden sich bei längerem Stehen noch circa 2 g aus.

In dem eingedampften Filtrat von dem dioxytetrazotsauren Salz liess sich *Phenyllessigsäureamid* nachweisen.

Die Bildung des phenäthyldioxytetrazotsauren Phenäthyramidins entspricht bekanntlich der Gleichung

Sie erscheint darnach, wenn man nur die empirische Zusammensetzung ins Auge fasst, als ein einfacher Wasseraustritt. Deshalb wurden einige Versuche angestellt, das dioxytetrazotsaure Amidin aus dem Amidinnitrit durch wasserentziehende Mittel zu erhalten; dieselben hatten nicht den gewünschten Erfolg.

Phosphoroxychlorid wirkte zu heftig.

¹⁴⁾ Clemens Lossen, diese Annalen **265**, 165.

Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid entstand auch bei sorgfältiger Kühlung eine ziemlich lebhafte Entwicklung von Stickoxyd, während die Flüssigkeit anfangs grünlich, später wieder farblos wurde. Nachdem das Ganze einen halben Tag lang im Schnee gestanden hatte, war ein Theil in Lösung gegangen; das Ungelöste erwies sich als das Nitrat des Phenäthenylamidins¹⁵⁾. Aus dem Filtrat von diesem Salze schied sich auf Zusatz von Aether essigsäures Phenäthenylamidin¹⁶⁾ ab.

Das letztere Salz entstand auch, als Eisessig zu einer kalt gehaltenen Lösung des Nitrits in absolutem Alkohol gegeben wurde. Eine Entwicklung von Stickoxyd wurde dabei nicht beobachtet; nach halbtägigem Stehen im Schnee schied die Flüssigkeit auf Aetherzusatz reichlich Phenäthenylamidinacetat ab.

Phenäthendioxytetrazotsäures Kalium ist ebenfalls schon von Clemens Lossen¹⁷⁾ beschrieben. Trocken kann das Salz schon durch leise Berührung unter äusserst heftiger Explosion zersetzt werden. Es empfiehlt sich deshalb, das mit Alkohol gewaschene Salz alsbald wieder in Wasser zu lösen und mit dieser Lösung zu arbeiten.

Beim Kochen der wässrigen Lösung entwickelt sich Stickstoff. Die erkaltete Lösung schied auf Zusatz von Salzsäure bei 76° schmelzende Phenylelessigsäure ab. Die Zersetzung entspricht demnach derjenigen anderer Dioxytetrazotsäuren.

Phenäthenyloxytetrazotsäure.

Zu einer etwa einprocentigen, wässrigen Lösung von phenäthendioxytetrazotsäurem Kalium wurde allmählich zehnprocentiges Natriumamalgam gegeben und zwar etwa das Sechs-

¹⁵⁾ Clemens Lossen, diese Annalen **265**, 165 Anm.

¹⁶⁾ Bernthsen, diese Annalen **184**, 328.

¹⁷⁾ Diese Annalen **263**, 93. — Die bei der Darstellung des Kaliumsalzes von demselben abfiltrirte Mutterlauge roch nach mehrwöchentlichem Stehen nach Ammoniak und hatte wasserhelle, 3–4 cm lange und breite, dem Marienglas ähnliche Krystalle abgeschieden, welche sich als Phenylelessigsäureamid erwiesen, offenbar entstanden durch Hydrolyse des freien Phenäthenylamidins.

fache der berechneten Menge. Durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser wurde die Reaction so gemässigt, dass die Flüssigkeit sich nur sehr wenig erwärmte. Die Reaction ist beendet, wenn ein Tropfen mit Salzsäure versetzt nicht mehr gelb wird. Die mit concentrirter Salzsäure unter guter Kühlung neutralisirte Lösung wurde filtrirt, auf etwa $\frac{1}{8}$ ihres Volumens eingedampft und mit concentrirter Salzsäure gefällt. Ein Ueberschuss von Salzsäure ist zu vermeiden, weil er die gefällte Oxytetrazotsäure auflöst.

Die Phenäthyloxytetrazotsäure schied sich in sehr voluminösen, filzigen, gelben Nadelchen ab. Sie wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen; das Filtrat wurde ausgeäthert zur Gewinnung noch in Lösung befindlicher Reste. Die Reinigung geschieht am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, aus welchem die Säure sich in farblosen, concentrisch gruppirten Nadelchen abscheidet. Etwas grössere Krystalle wurden erhalten durch Auflösen der reinen Säure in Aether und Zusatz von so viel Petroläther, dass die Säure gerade noch in Lösung blieb. Nach einigen Tagen schieden sich aus der Lösung feine, centimeterlange, nadelförmige Krystalle ab; krystallographisch konnte nur festgestellt werden, dass die Auslöschungsrichtung parallel der Längsaxe geht.

Phenäthyloxytetrazotsäure schmilzt bei 135° , verpufft bei weiterem Erhitzen; löst sich sehr wenig in kaltem, leicht und ohne Zersetzung in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, schwierig in Aether, wird aber nicht durch Aetherzusatz aus alkoholischer Lösung abgeschieden.

0,2194 g gaben 0,4415 CO_2 und 0,093 H_2O .

0,2811 g „ 74,4 ccm Stickgas bei $10,4^{\circ}$ und 770 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$	
C	54,5	54,9
H	4,5	4,7
N	31,8	32,1

Die Säure krystallisirt demnach im Gegensatze zu der Benzenyl- und p-Tolenyloxytetrazotsäure ohne Krystallwasser

und ist auch in diesem wasserfreien Zustande beständig. Nach monatelangem Stehen im Exsiccator zeigte sie keinerlei Zersetzung.

Ein Versuch, mit Umgehung des Kaliumsalzes der Phenäthyldioxytetrazotsäure die Oxysäure direct aus dem Amidinsalze der Dioxysäure zu erhalten, hatte nicht das gewünschte Resultat.

Die Bildung einer Phenäthyntetrazotsäure ist bei der Darstellung der Oxytetrazotsäure nicht beobachtet worden.

Zersetzungen der Phenäthyloxytetrazotsäure.

Zersetzung durch Aetzkali. 0,8 g Säure wurden mit überschüssiger Kalilauge zur Trockne verdampft und der Rückstand zwei Stunden lang auf 250° erhitzt. Die Substanz blähte sich warzenförmig auf; aus der wässrigen Lösung derselben wurde theils durch directe Fällung mit Salzsäure, theils durch Ausschütteln des Filtrates mit Aether eine stickstofffreie Verbindung erhalten, welche sich nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser durch Schmelzpunkt (76°) und Analyse als Phenyl-essigsäure erwies.

0,1064 g gaben 0,2774 CO₂ und 0,0548 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₈ O ₂	Gefunden
C	70,6	71,1
H	5,9	5,7

Gegen Alkali in hoher Temperatur ist die Säure hiernach weniger beständig als die Benzenyloxytetrazotsäure.

Zersetzung durch concentrirte Salzsäure. Die Oxytetrazotsäure kann mit Salzsäure gekocht werden, ohne sich zu zersetzen. Selbst als 1 g mit 10 ccm Salzsäure zwei Stunden lang auf 155° erhitzt wurde, fand nur eine partielle Zersetzung statt. In dem wieder erkalteten Rohre war nur geringer Gasdruck vorhanden. Die Flüssigkeit schied auf Wasserzusatz nichts aus, sie wurde deshalb mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren blieb neben etwas Nitril ein gelber Rückstand,

welcher durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in farblosen Krystallen erhalten wurde.

0,1354 g gaben 0,2765 CO₂ und 0,0562 H₂O.

	Berechnet für C ₇ H ₇ CN ₄ OH	Gefunden
C	54,5	55,7
H	4,5	4,6

Demnach lag nicht ganz reine Oxytetrazotsäure vor. Dieselbe fing bei 80° an zu schmelzen und war bei 130° völlig geschmolzen; Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt der Säure bedeutend herunter.

Die mit Aether ausgeschüttelte, salzsaure Lösung hinterliess beim Verdunsten nur ein wenig Salmiak.

Die ziemlich grosse Beständigkeit der Säure gegen Salzsäure ist beachtenswerth.

Zersetzung durch concentrirte Schwefelsäure. Die Auflösung der Säure in kalter, concentrirter Schwefelsäure zeigte eine intensiv kirschrothe Färbung, welche aber möglicher Weise nur einer Verunreinigung zuzuschreiben ist. Wurde die Lösung alsbald in Wasser gegossen, so schied sich unveränderte Oxytetrazotsäure vom Schmelzp. 135° ab. Die so ausgefällte Säure zeigte beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure die erwähnte Rothfärbung viel schwächer.

0,4 g Säure wurden mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt; die anfangs kirschrothe Lösung wurde braunroth. Als bei 180° gerade Gasentwicklung eintrat, wurde das Erwärmen unterbrochen und die erkaltete Lösung in Wasser gegossen. Die Lösung schied nichts aus und gab auch beim Durchschütteln mit Aether an diesen nichts ab. Sie wurde mit Baryt übersättigt, vom Baryumsulfat abfiltrirt, vom Barytüberschusse durch Kohlensäure befreit, darauf eingeengt und mit Alkohol versetzt. Der reichlich ausgeschiedene Niederschlag kann der Analyse nach sulfophenylessigsaures Baryum mit vier Molekülen Wasser gewesen sein.

84 *Lossen, Tetrazotsäuren, Oxy- und Dioxytetrazotsäuren.*

0,1428 g gaben 0,1164 CO₂ und 0,0452 H₂O.

0,1 g „ 0,0553 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{SO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}_3 \end{array} \text{Ba} + 4 \text{H}_2\text{O}$	
C	22,7	22,2
H	3,3	3,5
Ba	32,4	32,5

Einwirkung von Kaliumpermanganat. 1 g Säure wurde in wenig stark verdünnter Natronlauge gelöst und dazu von einer etwa 1¹/₂ procentigen Kaliumpermanganatlösung soviel zugesetzt, dass ein Atom Sauerstoff auf ein Molekül Säure zur Wirkung kommen konnte. Die Lösung entfärbte sich bei Zimmertemperatur in einem halben Tage. Aus der vom Mangansuperoxyd abfiltrirten Lösung konnte durch Salzsäure unveränderte Oxytetrazotsäure vom Schmelzp. 130 — 135° abgeschieden werden.

0,105 g gaben 0,211 CO₂ und 0,045 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	54,5	54,8
H	4,5	4,8

Darnach ist ein Theil der Säure weitergehend oxydirt worden, während ein anderer unverändert geblieben ist.

Salze und Ester der Phenäthyloxytetrazotsäure.

Silbersalz, C₈H₇N₄OAg. Die Säure wurde in Alkohol gelöst, die Lösung stark mit Wasser verdünnt, ohne dass sich etwas ausschied. Auf Zusatz der berechneten Menge von Silbernitratlösung schied sich das Silbersalz als weisser, amorpher, sich bald zu Boden setzender Niederschlag ab, der mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen wurde.

Weisses, amorphes Pulver, in den genannten Lösungsmitteln unlöslich, schmilzt bei circa 73°, verpufft beim Erhitzen, schwärzt und zersetzt sich bei längerem Liegen im Exsiccator, selbst im Dunkeln.

- I. 0,1695 g gaben 0,209 CO₂ und 0,0605 H₂O.
 II. 0,1422 g „ 0,1755 CO₂ „ 0,034 H₂O.
 0,1275 g „ 22,8 ccm Stickgas bei 20,8° und 742 mm Druck.
 0,196 g „ 0,0979 AgCl.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
C	33,9	33,6	33,7
H	2,5	4,0	2,7
N	19,8	—	19,9
Ag	38,2	—	37,6

Kupfersalz, (C₈H₇N₄O)₂Cu + 3 H₂O. Zusatz von Kupfer-
 vitriollösung zu einer in der vorher angegebenen Weise be-
 reiteten Lösung der Säure schied einen flockigen, blauen Nieder-
 schlag aus, welcher mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether
 gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Die blaue
 Farbe ging schnell in die grüne über.

Bei gewöhnlicher Temperatur beständig, zersetzt es sich
 aber schon unter 100°, wodurch die Krystallwasserbestimmung
 vereitelt wurde; sein Schmelzpunkt liegt bei 130°. Es verpufft
 schwach beim Erhitzen auf Platinblech und ist unlöslich in
 Wasser, Alkohol und Aether.

- I. 0,1365 g gaben 0,206 CO₂ und 0,055 H₂O.
 0,122 g „ 26,6 ccm Stickgas bei 18,8° und 745 mm Druck.
 0,2045 g „ 0,0349 Cu₂S.
 II. 0,1605 g „ 0,0274 Cu₂S.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
C	41,1	41,2	—
H	4,3	4,5	—
N	24,0	24,6	—
Cu	13,6	13,6	13,6

Natrium- und Baryumsalz wurden nicht in einer zur
 Analyse tauglichen Form erhalten. Sie krystallisiren aus höchst
 concentrirter Lösung beim Stehen über Schwefelsäure, sind aber
 an der Luft sehr zerfliesslich, in Wasser wie in Alkohol sehr
 leicht löslich; durch Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung
 wurden sie nur als ölige Schichten abgeschieden.

Ammoniaksalz, $C_8H_8N_4O.NH_3$. 0,85 g Säure wurden in Aether gelöst und mit ätherischer Ammoniaklösung versetzt. Das Salz fiel in feinen, farblosen Nadelchen aus; aus Wasser krystallisirt es in längeren, zu Bündeln geordneten Nadeln. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol, nicht in Aether. Bei 14tägigem Stehen über Schwefelsäure blieb es unverändert. Es schmilzt bei 145° und verpufft bei weiterem Erhitzen schwach.

0,1254 g gaben 0,2271 CO_2 und 0,0653 H_2O .

0,1187 g „ 36,2 ccm Stickgas bei $9,9^{\circ}$ und 754 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	49,7	49,4
H	5,7	5,8
N	36,3	36,2

Anilinsalz, $C_8H_8N_4O.C_6H_7N$. Schied sich als fein-krystallinischer, silberglänzender Niederschlag aus, als zur ätherischen Lösung von 1 g Säure die berechnete Menge von Anilin in ätherischer Lösung gegeben wurde. Löst sich ziemlich leicht in Alkohol, schwierig in Wasser und in Aether; krystallisirt aus warmem Aether in wohlausgebildeten Tafelchen. Schmelzpunkt 142° ; auf Platinblech erhitzt schmilzt es zuerst und verpufft dann plötzlich unter Hinterlassung eines harzigen, bei weiterem Erhitzen verbrennenden Rückstandes. Färbt sich bei längerem Liegen an der Luft rothbraun.

0,1527 g gaben 0,3472 CO_2 und 0,0786 H_2O .

0,294 g „ 62,2 ccm Stickgas bei $7,8^{\circ}$ und 770 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	62,5	62,0
H	5,6	5,7
N	26,0	25,9

Phenylhydrazinsalz, $C_8H_8N_4O.C_6H_8N_2$. Fiel als weisser, glänzender, krystallinischer Niederschlag aus einer ätherischen Lösung von 1,7 g Säure durch Zusatz der berechneten Menge Phenylhydrazin in ätherischer Lösung. Es ist in Wasser und in Aether wenig, in Alkohol leicht löslich; Aetherzusatz schied es aus der alkoholischen Lösung nicht ab. Färbt sich bald gelb

ohne nennenswerthe Zersetzung. Schmilzt bei $157,5^{\circ}$ und verhält sich beim Erhitzen auf dem Platinbleche wie das Anilinsalz.

0,1272 g gaben 0,2748 CO_2 und 0,0692 H_2O .

0,1181 g „ 29,8 ccm Stickgas bei 10° und 742 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	59,2	58,9
H	5,6	6,0
N	29,6	29,5

Phenäthyloxytetrazotsäures Methyl, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_4\text{O} \cdot \text{CH}_3$. 2,23 g Silbersalz wurden mit Aether und etwas weniger als der berechneten Menge Jodmethyl zusammengegeben; nach circa sechsständigem Stehen war die Umsetzung im Wesentlichen beendet. Das Filtrat vom Jodsilber hinterliess beim Verdunsten über Schwefelsäure den Ester als gelbe Flüssigkeit, die stark explosiv war und deshalb mit grosser Vorsicht verbrannt werden musste.

0,1125 g gaben 0,2359 CO_2 und 0,057 H_2O .

0,1564 g „ 39,4 ccm Stickgas bei $9,7^{\circ}$ und 745 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	56,8	57,2
H	5,3	5,6
N	29,5	29,6

Zur *Nitrirung des Methylesters* wurde 1 g desselben, stark abgekühlt, in 12 g Salpetersäure von 1,53 spec. Gew., die ebenfalls durch Kältemischung gekühlt war, getropft. Die Flüssigkeit wurde an der Oberfläche braunroth, beim Umschütteln aber sofort wieder farblos. Die Lösung wurde in eiskaltes Wasser gegossen, welches sich milchig trübte; die Emulsion wurde mit Aether ausgeschüttelt; die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten im Vacuum eine gelbe Flüssigkeit. Die Analyse derselben stimmt zu einem Gemisch eines einfach und zweifach nitrirten Methylesters, wenn man absieht von der Stickstoffbestimmung, welche mit äusserst wenig Substanz ausgeführt wurde und deshalb nicht sehr genau sein kann.

0,1354 g gaben 0,2007 CO_2 und 0,0462 H_2O .

0,036 g „ 8,8 ccm Stickgas bei 9° und 736 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_8H_6(NO_2)_2N_4OCH_3$	$C_8H_5(NO_2)_2N_4OCH_3$	
C	46,0	38,6	40,4
H	3,8	2,9	3,8
N	29,8	30,0	28,5

4. Phenylglycolenyloxytetrazotsäure, $C_6H_5CH(OH)CN_4OH$;
von *Franz Bogdahn*.

Diese Säure entsteht durch Reduction der Phenylglycolenyldioxytetrazotsäure. Bei einem ersten Versuche wurden 30 g phenylglycolenyldioxytetrazotsaures Kalium in 100 ccm Wasser von 65° gelöst und dazu Natriumamalgam (etwa zweiprocentig) gegeben. Die Temperatur stieg auf 85°; es entwickelten sich unangenehm dem Quecksilberäthyl ähnlich riechende, Lackmus bläuende Gase. Mit dem Zusatz von Natriumamalgam wurde fortgefahren, bis eine filtrirte Probe nicht mehr die Zersetzungsproducte der Dioxytetrazotsäure beim Ansäuern erkennen liess. Dann wurde die Flüssigkeit angesäuert, ohne dass sich etwas ausschied und darauf mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers blieb eine dickliche, krystallinische Masse zurück, welche getrocknet und nochmals mit Aether gewaschen wurde. Die Analyse wies auf ein Gemenge hin. Die Ausbeute war sehr gering. Die Substanz wurde nochmals in wenig Alkohol gelöst und die Lösung mit Petroläther versetzt. Es schieden sich kleine Kryställchen aus, die bei 141° schmolzen. Dieselben waren die gesuchte Oxytetrazotsäure.

Ein zweiter Reductionsversuch wurde mit kalter, verdünnter Lösung gemacht. 18 g dioxytetrazotsaures Kalium wurden in 360 ccm Wasser gelöst und mit Natriumamalgam reducirt. Die nach Beendigung der Reduction erhaltene Lösung schied auf Zusatz von viel Schwefelsäure nach längerem Stehen gelbliche Krystalle der Oxytetrazotsäure ab, welche nach dem Umkrystallisiren den Zersetzungspunkt 143° zeigten. Ausäthern der Mutterlauge lieferte weitere Mengen.