

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 221–228

Aufsatzteil

6. Juni 1916

Der Einfluß verschieden großer Wasserbeimengungen auf die Zersetzungen des Kalkstickstoffs und die Bildung von Dicyandiamid.

Mitteilung der landwirtschaftlichen Versuchstation Kempen.

Von G. HAGER und J. KERN.

(Eingeg. 27./4. 1916.)

In der vom Landwirtschaftsministerium im vorigen Jahre gestellten Preisaufgabe betreffend die Herstellung eines streufähigen Kalkstickstoffs ist darauf hingewiesen, daß es im Kleinen gelingt ein gekörntes Produkt zu erhalten. Leider ist aber dieses verhältnismäßig einfache Arbeitsverfahren im Großen wegen der durch die Verwendung von Wasser begünstigten Bildung von Dicyandiamid nicht ausführbar.

Nach einem Aufsatz in den Mitteilungen der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft vom 18./9. 1915 wird in Norwegen ein gekörnter Kalkstickstoff durch Behandlung mit Wasser gewonnen. Angeblich sollte das gewonnene Produkt Umsetzungen erfahren haben, die es als Dünger geeigneter machten, als das gewöhnliche Handelsprodukt. Nach dieser Mitteilung hat nun Siegmund Hals an der staatlichen Kontrollstation in Kristiania zwei Analysen derartig gekörnten Kalkstickstoffs ausgeführt, die folgendes ergaben:

	Wasserl.-N	N in Form von Cyanamid	N in Form von Dicyandiamid	N in Form anderer Verbind.
I	15,62%	12,40%	2,47%	0,75%
II	14,95%	7,99%	6,26%	0,70%

Der Gehalt an Dicyandiamid ist also besonders bei der zweiten Probe recht hoch, so daß von einer Verwendungsfähigkeit als Dünger keine Rede mehr sein kann. Es bleibt aber dahingestellt, ob der hohe Dicyandiamidgehalt lediglich auf die Wasserbeigabe zwecks Gewinnung eines gekörnten Produktes zurückzuführen ist, oder ob nicht eine längere unsachgemäße Aufbewahrung ihn mit verursacht hat.

Da es von Interesse war, festzustellen, wie sich verschieden hohe Wasserbeimengungen in bezug auf die Zersetzung des Kalkstickstoffs verhalten, haben wir im Laboratorium einige orientierende Versuche ausgeführt, deren Ergebnisse wir hier kurz mitteilen wollen. Allgemein bekannt ist ja, daß offenes längeres Lagern von Kalkstickstoff infolge Wasseranziehung die Bildung des Dicyandiamids sehr begünstigt, und Analysen derartiger zersetzter Proben sind ja mehrfach in der Fachliteratur veröffentlicht.

Der zu den Versuchen benutzte Kalkstickstoff war uns von der A.-G. für Stickstoffabrikation, Knapsack bei Brühl, in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt worden. Er hatte folgende Zusammensetzung:

Glühverlust	32,18	CaO	61,28%
CO ₂	0,35	MgO	0,23%
N	18,62	K ₂ O + Na ₂ O	Spuren
Fe ₂ O ₃ + A ₂ O ₃	2,92	Cl	2,91%
		SO ₃	1,07
		P ₂ O ₅	Spuren

Der Stickstoff war in folgenden Formen vorhanden:

Ges.-N . . . 18,62%	Cyanamid-N . . 16,75%	Harnstoff-N . 0,48%
Wasserl.-N 17,73%	Dicyandiamid-N 0,50%	Ammoniak-N 0,24%

In Alkohol waren löslich 0,91% N, davon 0,39% in Form von Cyanamid, 0,57% als Dicyandiamid-N und 0,2% als Harnstoff-N. Als Harnstoff sind die N-Verbindungen be-

zeichnet, die nach dem Fällen des Dicyandiamids im Filtrat verbleiben. Es ist wohl anzunehmen, daß sich gegebenenfalls noch andere Abbauprodukte darunter befinden.

Die Probe wurde in einer Glasflasche mit eingeschliffenem Stopfen aufbewahrt. Nach 7 monatlichem Lagern wurde die Probe zur Kontrolle nochmals untersucht:

Wasserl.-N . . . 17,33%	Harnstoff-N . . 0,22%
Cyanamid-N . . 16,68%	Ammoniak-N . 0,31%
Dicyandiamid-N 0,48%	

Der Kalkstickstoff hatte sich in dieser Zeit so gut wie nicht verändert: Bezüglich der Analysenzusammenstellung bemerke ich noch, daß bei der Bestimmung der einzelnen Stickstoffformen die Summe derselben ein höheres Resultat ergibt, als die direkte Bestimmung des wasserlöslichen Stickstoffs. Mit Sicherheit habe ich keinen Grund dafür finden können. Die Differenz betrug bis 0,6%.

Es wurden nun zu 100 g Kalkstickstoff verschiedene Mengen Wasser gegeben, die Proben schnell gut durchgemischt und noch warm in Gläser gegeben, diese mit paraffinierten Stopfen verschlossen und gewogen. Durch öfteres Wägen der Gläser wurde dann von Zeit zu Zeit festgestellt, ob sich das Gewicht der Flaschen infolge ungenügenden Schließens der Stopfen verändert hatte. Das war nirgends der Fall.

Die zugegebenen Wassermengen betrugen für 100 g Kalkstickstoff 5, 10, 15, 25 und 50 g.

Es seien nun in folgendem die erhaltenen Resultate bei den verschieden großen Wassermengen kurz besprochen.

100 g Kalkstickstoff + 5 g H₂O.

	Nach 5 monatlichem Lagern		Nach 7 monatlichem Lagern		Berechneter Gehalt
Wasserl.-N	16,76%	in % des Wasserl.-N	16,73%	in % des Wasserl.-N	16,88%
Cyanamid-N	15,84%	94,52%	15,69%	93,78%	15,95%
Dicyandiamid-N . . .	0,61%	3,64%	0,61%	3,65%	0,48%
Harnstoff-N	0,34%	2,03%	0,34%	2,03%	0,46%
Ammoniak-N	0,20%	—	—	—	—

Wie die Zahlen zeigen, ist die Veränderung des Kalkstickstoffs nach 7 monatlichem Lagern nur sehr gering. Statt des theoretischen Gehaltes von 0,48% Dicyandiamid wurden 0,61% gefunden. Die Abweichungen liegen also vollkommen in den Fehlergrenzen, so daß man aus den Resultaten den Schluß ziehen kann, daß eine Zersetzung kaum stattgefunden hat.

100 g Kalkstickstoff + 10 g H₂O.

	Nach 5 monatlichem Lagern		Nach 7 monatlichem Lagern		Berechneter Gehalt
Wasserl.-N	16,25%	in % des Wasserl.-N	16,13%	in % des Wasserl.-N	16,12%
Cyanamid-N	14,72%	90,59%	14,52%	90,03%	15,23%
Dicyandiamid-N . . .	0,87%	5,36%	0,87%	5,39%	0,46%
Harnstoff-N	0,60%	3,69%	0,64%	3,97%	0,44%
Ammoniak-N	0,14%	—	0,23%	—	—

Auch bei dieser Wasserbeigabe ist die eingetretene Veränderung noch eine geringe. Der Gehalt an Dicyandiamid ist gestiegen und beträgt 0,87% gegenüber dem berechneten Gehalt von 0,46%. Die Veränderungen sind auch hier noch für die Verwendung des Kalkstickstoffs fast bedeutungslos.

100 g Kalkstickstoff + 15 g H₂O.

Die Umwandlungen, die das Produkt im Laufe von 7 Monaten erlitten hat, sind wiederum erheblicher geworden.

100 g Kalkstickstoff + 15 g H₂O.

	Nach 7 monatlicher Lagerung		Berechneter Gehalt
Wasserl.-N	15,53%	in % des wasserl.-N	15,42%
Cyanamid-N	13,61%	87,64%	14,56%
Dicyandiamid-N	1,13%	7,28%	0,44%
Harnstoff-N	0,71%	4,57%	0,42%
Ammoniak-N	0,14%	0,90%	—

Statt 0,44% Dicyandiamid sind 1,13% vorhanden, und statt 14,56% Cyanamid-N nur 13,61%. Der Gehalt an Dicyandiamid ist schon bedenklicher.

Wasser verdampft ist, infolgedessen die Mischprobe Wasser verloren hat und damit um ein geringes an Gewicht leichter geworden ist. Der Stickstoffgehalt mußte dadurch um ein geringes zu hoch ausfallen.

100 g Kalkstickstoff + 50 g H₂O.

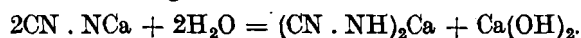
Das Gemisch wurde in dickflüssiger Form in das Glas eingefüllt. Es erstarrte zu einer steinharten Masse, die nur mit großem Aufwand von Kraft gepulvert werden konnte.

Die eingetretenen Umwandlungen sind in diesem Falle ganz außerordentlich und haben zu einer so gut wie vollständigen Umsetzung des Cyanamids in Dicyandiamid geführt. Die Harnstoffmengen haben bei weiterer Lagerung keine Steigerung mehr erfahren, sondern die Dicyandia-

100 g Kalkstickstoff + 25 g H₂O.

	Nach 10 tägigem Lagern		Nach 4 monatlichem Lagern		Nach 7 monatlichem Lagern		Berechneter Gehalt
Wasserl.-N	14,69%	in % des wasserl.-N	14,48%	in % des wasserl.-N	14,51%	in % des wasserl.-N	14,19%
Cyanamid-N	13,28%	90,39%	10,93%	75,48%	10,67%	73,53%	13,40%
Dicyandiamid-N	0,79%	5,38%	2,43%	16,78%	2,58%	17,78%	0,40%
Harnstoff-N	0,28%	1,91%	0,94%	6,49%	0,86%	5,92%	0,38%
Ammoniak-N	0,41%	—	0,20%	—	0,29%	—	—

Während sich in den ersten Tagen nur geringe Mengen Dicyandiamid gebildet haben, steigen die Mengen im Laufe von 4 Monaten auf 2,43% an, um dann weiterhin eine weitere Steigerung nicht mehr zu erfahren. Die erlittenen Zersetzungen sind ganz erheblich. Berechnet man, wieviel Wasser notwendig ist, um den freien Kalk im Kalkstickstoff abzulösen, so ergibt sich für das vorliegende Produkt für 100 g Substanz die geringe Wassermenge von 7,56 g. Falls nicht noch andere der Bildung von Dicyandiamid vorausgehende Reaktionen und Umsetzungen stattfinden, müßten schon bei Wassermengen von 10 bzw. 15 g die gebildeten Dicyandiamidmengen größer sein. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist aber anzunehmen, daß sich das Calciumcyanamid mit Wasser in die weniger basische Verbindung umwandelt nach der Gleichung.



Nach K a p p e n bildet sich die letztere Verbindung bei der Behandlung mit kaltem Wasser. Dieses einbasische Salz ist wenig beständig und erfährt dann eine Zersetzung in dem Sinne, daß freies Cyanamid abgespalten und unter

midbildung ist fast quantitativ verlaufen. Nach 2½ monatlichem Lagern wurde auch der alkoholische Auszug untersucht.

Die Mengen an freiem Cyanamid waren auch bei dieser Probe nicht erheblich und betrugen 0,64% gegenüber 2,81% Gesamtcyanamidgehalt. — Man kann aus diesem Versuch ersehen, wie bedenklich es ist, einmal feucht gewordenen Kalkstickstoff nach längerem Lagern, selbst in trockenen Räumen, zu verwenden. Gegen eine sofortige Verwendung wird wenig einzuwenden sein, da die Dicyandiamidbildung allmählich verläuft. So zeigte eine Probe Kalkstickstoff, die ebenfalls in dem Verhältnis 2 : 1 mit Wasser versetzt war, nach 6 Tagen erst einen Dicyandiamidgehalt von 0,67%; nach 26 Tagen einen solchen von 0,77%, der dann späterhin rasch stieg.

Wie die Versuchsergebnisse zeigen, ist die Verwendung von Wasser zur Herstellung eines gekörnten Produktes bei größeren Wassermengen höchst bedenklich.

Sollte auch nach dem Kriege der Kalkstickstoff größere Verwendung als Dünger finden, was immerhin fraglich ist, so wird die Frage vielleicht noch eingehender zu prüfen sein,

100 g Kalkstickstoff + 50 g H₂O.

	Nach 2½ monatlichem Lagern		Im alkoh. Auszug	Nach 7 monatlichem Lagern		Berechneter Gehalt
Wasserl.-N	12,06%	in % des wasserl.-N	—	—	—	11,82%
Cyanamid-N	2,81%	23,30%	0,64%	0,28%	—	11,16%
Dicyandiamid-N	7,51%	62,27%	8,05%	9,17%	—	0,33%
Harnstoff-N	1,51%	12,51%	1,60%	1,15%	—	0,32%
Ammoniak-N	0,14%	1,16%	—	—	—	0,16%

der Wirkung des Ätzkalkes in Dicyandiamid umgewandelt wird. Freies Cyanamid in größeren Mengen war in keinem Falle in den Mischproben feststellbar. Der alkoholische Auszug enthält stets nur geringe Mengen. So waren bei dieser Probe nach 4monatlichem Lagern folgende Mengen der verschiedenen Verbindungen im alkoholischen Auszug festzustellen:

Ges.-N	3,53%
davon in Form von Dicyandiamid	1,95%
davon in Form von Cyanamid	0,27%
davon in Form von Harnstoff	0,90%

Nach welcher Gleichung sich der Harnstoff bildet, ist zurzeit mit Sicherheit nicht festgestellt. — Der Cyanamid N ist von 13,28% auf 10,93 und 10,67% gesunken. Der berechnete Gehalt bleibt in allen Fällen hinter dem tatsächlichen um rund 0,3% zurück. Verursacht ist diese Differenz dadurch, daß beim Mischen infolge der starken Erwärmung

ob dieser Dünger besser in Säcken oder Blechbüchsen zu liefern ist.

Mir erscheint es auch in Zukunft bei Anstellung von wissenschaftlichen Düngungsversuchen notwendig, eine eingehende Analyse des verwendeten Kalkstickstoffs anzufertigen und sich nicht mit der Bestimmung des Gesamt-N und des wasserlöslichen N zu begnügen. Die Möglichkeiten von Zersetzungen dieses Düngers sind gar zu leicht gegeben. Es ist daher durchaus nicht ausgeschlossen, daß ungünstig ausgefallene Düngungsversuche mit in der Beschaffenheit der verwendeten Proben begründet gewesen sind, indem dieselben schon eine beginnende Zersetzung erlitten hatten. Besonders gelagerte Produkte müssen vor der Verwendung einer eingehenden Untersuchung unterzogen werden.

Die Analysen sind nach der Methode von C a r o ausgeführt worden. Bei einem größeren Dicyandiamidgehalt wurden zum Teil nicht unerheblich abweichende Resultate

gefunden, wenn die Bestimmung einmal im wässrigen Auszug und andererseits im alkoholischen Auszug ausgeführt wurde. Die Differenzen im Dicyandiamidgehalt betrugen bis 0,75%.

Siegmund Hals hat diese Beobachtung ebenfalls gemacht und führt sie auf unvollkommene Fällung der Stickstoffformen sowie auf das Mitreißen von Dicyandiamid bei der Fällung von Cyanamid im wässrigen Auszug zurück. Es erscheint daher eine Nachprüfung der vorliegenden Methoden erwünscht, zumal mit der Notwendigkeit der Dicyandiamidbestimmung in Kalkstickstoffproben in Fällen, wo es sich um ältere Produkte handelt, gerechnet werden muß, wie überhaupt die Festsetzung eines Höchstgehaltes an Dicyandiamid für den Kalkstickstoff in Zukunft notwendig sein wird. [A. 68.]

Die Nahrungsmittelchemie im Jahre 1915.

Von J. RÜHLE.

(Schluß von S. 218.)

9. Honig.

Lüning¹⁷⁸⁾ zeigt, daß bei der handelsmäßigen Reinigung und Mischung größerer Mengen einwandfreier Honige, besonders bei hohem Säuregehalte, Gemische entstehen können, die eine zum mindesten verdächtige Fiehe-sche Reaktion¹⁷⁹⁾ geben, bei denen aber auch die Prüfung auf diastatische Enzyme¹⁸⁰⁾ positiv ausfällt. Langer¹⁸¹⁾ weist auf biologischem Wege nach, daß das serologisch faßbare Eiweiß des Honigs von der Biene und nicht aus dem Blütenstaube, wie Küstenmacher¹⁸²⁾ behauptet hat, stammt. Kreis¹⁸³⁾ hat das Verfahren von Thöni¹⁸⁴⁾ als in Verbindung mit den anderen Ergebnissen der Untersuchung brauchbar befunden und insbesondere die Frage geprüft, innerhalb welcher Grenzen die Mengen der Präzipitate bei echten Honigen schwanken können. Salamon und Seaber¹⁸⁵⁾ erörtern den Nachweis kleiner Mengen Paraffin in Bienenwachs und die Bestimmung einer neuen Kennzahl zur Unterscheidung von ostindischem und europäischem Bienenwachs; sie bestimmen den Trübungspunkt der alkoholischen Seifenlösung.

Nach einem Urteile des Landgerichtes Aurich vom 23./6. 1913¹⁸⁶⁾ ist Stampfhonig, der tote Bienen, Bienenbrut, Bienenlarven u. a. enthält, verdorben nach § 10 des Nahrungsmittelgesetzes vom 14./5. 1879. — Zur Erklärung sei bemerkt, daß Stampfhonig, nach den „Entwürfen zu Festsetzungen über Lebensmittel“, Heft 1: Honig¹⁸⁷⁾, das durch Einstampfen der Waben mit dem darin befindlichen Honig gewonnene Erzeugnis ist. Das Einstampfen geschieht oft, namentlich bei ausländischem Stampfhonig, dermaßen rücksichtslos, daß Bienen, sowie deren Brut und Larven neben anderem Schmutz u. dgl. mit hineingestampft werden. Nach den genannten „Entwürfen“ wird ein Unterschied gemacht zwischen Honig und Stampfhonig. Das Urteil führt begründend weiter aus, daß der Unterschied, den die „Entwürfe“ zwischen Stampfhonig und Honig machen, nicht anzuerkennen sei. Ersterer müsse auch als Honig und damit als Nahrungsmittel und Genußmittel angesehen werden. — Wie schon bei manchen anderen Gelegenheiten betont wurde, ist es im Grunde von geringerer Bedeutung, welche der beiden Ansichten schließlich zur allgemeinen Gültigkeit gelangt, Hauptsache ist aber, daß Klarheit hierüber geschaffen wird.

¹⁷⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **29**, 117 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 229 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 709.

¹⁷⁹⁾ Vgl. die Fortschrittsberichte über 1911 u. 1912; Angew. Chem. **25**, 2211 [1912] u. **26**, I, 340 [1913].

¹⁸⁰⁾ Vgl. Fortschrittsbericht über 1911; Angew. Chem. **25**, 2210 [1912].

¹⁸¹⁾ Biochem. Z. **69**, 141 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1130.

¹⁸²⁾ Biochem. Z. **30**, 237 [1911]; Chem. Zentralbl. **1911**, I, 676.

¹⁸³⁾ Mitteilg. Lebensm.-Hyg. **6**, 53 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 407 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 437.

¹⁸⁴⁾ Vgl. Fortschrittsbericht über 1913; Angew. Chem. **27**, I, 625 [1914].

¹⁸⁵⁾ J. Soc. Chem. Ind. **34**, 461 [1915]; Angew. Chem. **29**, II, 5 [1916]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 205.

¹⁸⁶⁾ Gesetze u. Verordnungen **7**, 154 [1915].

¹⁸⁷⁾ Vgl. Fortschrittsbericht über 1912; Angew. Chem. **26**, I, 332 [1913].

10. Obst, Beerenfrüchte, Fruchtsäfte.

Cohn¹⁸⁸⁾ bemerkt, daß der Zucker in einem Fruchtsirupe aus einem Gemisch von Rohr- und Invertzucker besteht, in dem ersterer meist überwiegt. Auch aus einem Fruchtsirupe kann Zucker, und zwar sowohl Rohrzucker als auch Traubenzucker, auskristallisieren, dann nämlich, wenn der Sirup eine übersättigte Lösung ist. Ein Fruchtsirup darf daher nicht mehr als 65% Zucker enthalten. Wolfrum und Pinnow¹⁸⁹⁾ haben nachgewiesen, daß die in Form eines Esters im Citronensaft vorhandene Säure aus Äthylcitronensäure, $C_8H_{12}O_7$, vielleicht auch noch aus deren Isomeren, besteht. Auf das Rundschreiben des Reichskanzlers (Reichsschatzamt)¹⁹⁰⁾ vom 4./2. 1915 (II, 759), betr. Untersuchung von Obstkraut auf Zusatz von Rübensaft und anderen zuckerartigen Stoffen, sei verwiesen¹⁹¹⁾.

11. Wurzelgewächse, Gemüse und sonstige pflanzliche Nahrungsmittel.

Brautlecht und Crawford¹⁹²⁾ haben in Tomaten aus Florida einen Eisengehalt, bezogen auf ursprüngliche Substanz, von 0,012—0,037%, im Mittel 0,023% gefunden. Von den Mineralstoffen (0,38—0,64%, im Mittel 0,53%) betrug der Eisengehalt 1,53—7,78%, im Mittel 4,50%. Auf die Untersuchungen von Tomatenbrei von Bigelow und Fitzgerald¹⁹³⁾ wird verwiesen. Miyake¹⁹⁴⁾ hat in den Knollen der süßen Kartoffel (Batate von *Ipomoea batatas*) Glucose, Fructose und Rohrzucker gefunden. Droste¹⁹⁵⁾ nimmt auf Grund der bisherigen Forschungen an, daß die Solaninbildung, selbst unter günstigen Umständen in der Kartoffel so gering ist, daß Erkrankungen nach Kartoffelgenuß andere Ursachen als den Solaningehalt haben müssen.

Völtz und Jantz¹⁹⁶⁾ erörtern die Konservierung der Kartoffeln durch wilde Säuerung und durch Reinzuchtsäuerung¹⁹⁷⁾. Das Gelingen ersterer ist vielfach vom Zufall abhängig. Bei letzterer betragen die Nährstoffverluste bei rohen Kartoffeln 5—10%, bei gedämpften bis 5%. Bei der wilden Säuerung sind die Verluste höher, besonders wenn das Einsäuern in Erdmieten und nicht in gemauerten, wasserundurchlässigen Gruben geschieht. Für den Milchertrag und den Fettgehalt der Milch waren die durch Reinzuchtsäuerung konservierten rohen und gedämpften Kartoffeln am wertvollsten. Vgl. hierzu auch Völtz und Dietrich¹⁹⁸⁾. De Vries¹⁹⁹⁾ berichtet ausführlich über Untersuchungen über die verschiedenen Verfahren zur Ermittlung des wahren Stärkegehaltes der Kartoffeln und Roßmann²⁰⁰⁾ über den Stärkegehalt von Kartoffeln, der zu 13,4—21,8%, im Mittel zu 17,3% festgestellt wurde, und über Untersuchungen von Kartoffelstärke. Lanz²⁰¹⁾ erörtert die Bedeutung des Kartoffelmehls als Nahrungsmittel, die ihm auch für die Zeit nach dem Kriege erhalten

¹⁸⁸⁾ Pharm. Ztg. **60**, 304 u. 416 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 339 u. 486 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 485 u. 486.

¹⁸⁹⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **30**, 144 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 552 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 901.

¹⁹⁰⁾ Nachrichtenblatt Zollstellen **1915**, 50; Gesetze u. Verordnungen **7**, 145 [1915].

¹⁹¹⁾ Vgl. Fortschrittsbericht über 1914; Angew. Chem. **28**, I, 417 [1915].

¹⁹²⁾ J. Ind. Eng. Chem. **6**, 1001 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 408 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 899.

¹⁹³⁾ J. Ind. Eng. Chem. **7**, 602 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 596 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 634.

¹⁹⁴⁾ J. of Biol. Chem. **21**, 503 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 713.

¹⁹⁵⁾ Pharm. Zentralhalle **56**, 311 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 1081.

¹⁹⁶⁾ Landw. Jahrbücher **48**, 493 [1915]; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 114; vgl. auch Angew. Chem. **28**, II, 498 u. 570.

¹⁹⁷⁾ Vgl. Fortschrittsbericht über 1914; Angew. Chem. **28**, I, 397 [1915].

¹⁹⁸⁾ Landw. Jahrbücher **48**, 535 [1915]; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 114.

¹⁹⁹⁾ Chem. Zentralbl. **1916**, I, 118.

²⁰⁰⁾ Chem.-Ztg. **39**, 276 [1915].

²⁰¹⁾ Z. Spiritus-Ind. **38**, 199 [1915]; Angew. Chem. **28**, II, 497 [1915].