

Bis zu einem gewissen Grade ebenfalls unter den Begriff: Anpassung der Feuerungsart an den Brennstoff fallend darf auch die bei uns im ersten Stadium industrieller Entwicklung befindliche Staubkohlenfeuerung gerechnet werden. Ihrer allgemeineren Anwendung von der Rohkohle ausgehend stehen aber zwei gewichtige Bedenken entgegen: zum ersten die verhältnismäßig hohen Aufbereitungs- und Vermahlungskosten und die Transportschwierigkeiten, die um so größer sein werden, als die Kohle hygroskopisch ist und darum luftdicht verschlossen gehalten werden muß, zum andern die stark wechselnde Beschaffenheit der Zusammensetzung derselben, die sich sofort störend bemerkbar machen würde, wenn die Staubfeuerung z. B. im Eisenbahnbetrieb getätigt werden sollte.

Die oben berührte Halbverkokung scheint hier Abhilfe schaffen zu können, wenigstens insofern, als sie die Mahlkosten vermindern läßt; und Halbkoks, der spröde und weich ist im Gegensatz zu der zwar weichen, aber vielfach holzig zähen Kohle, und gleichzeitig einen Brennstoff ergibt, der heiztechnisch nur mehr von den mehr oder minder hohen Aschengehalten beeinflusst wird und nicht mehr nennenswerten hygroskopisch ist, überdies aber auch die brennbare Substanz viel weitergehend verdichtet enthält als die Rohkohle, wird die notwendige Aufbereitung billiger gestalten.

Gleichzeitig können ihre Kosten aber unter gewissen Bedingungen auch durch die Bereitstellung des Teererlöses vermindert werden. Alle bisherigen Veredelungsprozesse für minderwertige Brennstoffe sind kostenverzehrend: die Schaffung entsprechender Einnahmen aus der Teerbewirtschaftung wird dann nicht allein in vielen Fällen die Kosten der Veredelung vermindern können, sondern in einer Reihe von Fällen den Veredelungsvorgang zu einem aktiven gestalten können, der bei entsprechend hohen Teergehalten Teererlöse ermöglichen kann, die die reinen Betriebskosten der Verkokung übersteigen und dann einen besonderen Anreiz zur Aufnahme dieses Verfahrens bieten können.

Die Tatsache, daß die besprochenen Kohlen im Durchschnitt erheblich höhere Teergehalte aufweisen als die deutschen Braunkohlen, die besonders dann in Erscheinung tritt, wenn der Teergehalt auf den Reinkohlegehalt oder auf die Wärmemenge in der Gewichtseinheit Kohle bezogen wird, und ferner die Möglichkeit auf einem technisch einfachen, in größtem Maßstab und mit großen Durchsatzleistungen der apparativen Einheit gegebenen Wege den niederwertigen Brennstoff in einen hochwertigen umzuwandeln, dürfte der Entwicklung der Brennstoff- und Wärmewirtschaft jener Gebiete Osteuropas, die über genügende Mengen hochwertiger Kohle nicht verfügen, die Entwicklung weisen. Ungelöst oder doch noch nicht restlos gelöst ist allerdings die Frage der Brikettierung des anfallenden Halbkoks, die heute in erster Linie noch immer auf die Verwendung von Steinkohlenpech angewiesen erscheint und darum wirtschaftlich wie wirtschaftspolitisch wenig befriedigen kann. Aber auch in dieser Hinsicht zeigen sich bereits vielversprechende Ansätze, und man kann mit ziemlicher Sicherheit erwarten, daß es möglich sein wird, als Bindemittel gewisse Braunkohlenteerprodukte mit Erfolg heranzuziehen und dadurch nicht allein die notwendige Unabhängigkeit vom Ausland sicherzustellen, sondern, was vielleicht noch wichtiger sein dürfte: die Kosten für das Bindemittel zu ermäßigen und vor allem zu stabilisieren, da dann dessen Beistellung zum großen Teil, wenn nicht überhaupt aus dem anfallenden Teer möglich sein wird.

Erst dann wird die Lösung der Frage nach Beistellung eines transportfähigen und befriedigenden Hausbrandes als sichergestellt gelten können; früher aber dürfte sich die Entwicklung der Staubfeuerung durchsetzen und gegebenenfalls auch die direkte Verfeuerung des Halbkoks am Rost in allen jenen Fällen, in welchen entsprechende Teergehalte der Kohle den Verkokungs- und Teergewinnungsprozeß zu einem aktiven Bestandteil des Kohleveredelungsprozesses machen können.

Der Betätigung und Durchführung der in Deutschland zuerst gelösten Frage der industriellen Halbverkokung niederwertiger Brennstoffe dürfte sich ein aussichtsreiches Feld in erster Linie in Deutsch-Österreich und in den ostwärts anschließenden Gebieten eröffnen, und die Realisierungsmöglichkeiten erscheinen hier viel günstiger als anderswo, da der wirtschaftlich entscheidende Faktor, die Gewinnung eines hochwertigen und gut verkäuflichen festen Brennstoffes hier im Vordergrund bleibt, und die Frage des Teererlöses keine so ausschließlich entscheidende Rolle spielt wie in anderen Gebieten. Die ursprünglich in erster Linie zur Gewinnung von Erdölprodukten aus Kohle aufgenommene weitgehende Bewirtschaftung der Kohle und insbesondere der niederwertigen Kohlen als Rohprodukt muß sich heute nach neuen Gesichtspunkten orientieren: der Nebenproduktencharakter des Teers muß als solcher erkannt und gewahrt bleiben; dann aber werden die wirtschaftlichen Grundlagen auch viel sicherer, unabhängiger von den Schwankungen am Weltmarkt, und das Ziel: restlose Ausnutzung der Brennstoffe wird nicht allein durch die tiefergreifende Erfassung möglichst aller Wertstoffe in der Kohle, sondern auch gleichzeitig durch die Einbeziehung bisher nicht oder unzulänglich bewirtschafteter Brennstoffvorkommen erreicht werden können. [A. 69.]

Über Erukasäure und Erukasäureanhydrid.*)

Von D. HOLDE und C. WILKE.

(Eingeg. am 7./3. 1922.)

II. Teil.

1. Geschichtliches über Darstellung der Erukasäure. Darby¹⁾ extrahierte die Bleiseifen des fetten Öles der schwarzen und weißen Senfsamen erschöpfend mit Äther, wobei sich die Seifen der Erukasäure und der vorhandenen flüssigen ungesättigten Säuren lösten. Die löslichen Bleisalze wurden mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedenen Fettsäuren zwecks Abtrennung der in Alkohol leichter löslichen, flüssigen, ungesättigten Säuren aus Alkohol umkristallisiert, wobei eine bei +34° schmelzende, nach der Elementaranalyse vermeintlich reine Erukasäure von der (veralteten) Formel $C_{44}H_{82}O_4$ erhalten wurde.

Websky²⁾ erhielt bei der Extraktion der Bleiseifen von Rapsöl mit Äther zu stark gefärbte Säuren, weshalb er zunächst über die Alkaliseifen die Gesamtsäuren abschied und diese wiederholt bei +5° aus Alkohol (spez. Gew. 0,835) umkristallisierte, bis er einen gleichbleibenden Schmelzpunkt der auskristallisierten hellen Säuren (gesättigte und Erukasäure) von 32–33° erhielt. Von diesen überzeugte er sich, daß die eine Hälfte, mit Bleioxyd gefällt, den gleichen Schmelzpunkt hatte wie die restliche mit Bleioxyd gefällte Säure, und er nahm hiernach und nach den Ergebnissen der allerdings schwankenden Elementaranalysen das Vorliegen reiner Erukasäure von der Formel $C_{44}H_{82}O_4$ an. Offenbar war diese Säure noch stärker mit gesättigten Säuren verunreinigt als diejenige von Darby, da letzterer durch die Extraktion der Bleisalze mit Äther jedenfalls einen großen Teil der höher schmelzenden gesättigten Säuren entfernt hatte. Städeler³⁾ erkannte die Webskysche Säure als identisch mit der bei +34° schmelzenden Erukasäure.

Otto⁴⁾ stellte durch Extraktion der Bleiseifen des fetten Öles von Sem. Eruc. mit Äther und Umkristallisieren der Säuren der ätherlöslichen Bleisalze aus Alkohol Erukasäure vom Schmelzp. 33–34° her, die in Tafeln aus Petroläther, in Nadeln aus Alkohol kristallisierte.

Hausknecht⁵⁾ stellte die Säure aus Rüßöl durch Extraktion der Bleiseifen mit Äther dar, wählte aber in der irrümlichen Annahme, daß die Hauptmenge der Säure im ätherunlöslichen Rückstand verbleibe, zu ihrer Abscheidung die unlöslichen Seifen. Er wies auf Widersprüche bezüglich der Angaben über die Ätherlöslichkeit der Bleisalze bei Otto und Websky hin.

Fitz⁶⁾ ging von den mit Kalilauge verseiften Fettsäuren des Traubenkernöls aus, die er mit Schwefelsäure abschied und mit Bleizucker partiell fällte. Aus dem ätherunlöslichen Teil der ersten Fraktion erhielt er eine Säure vom Schmelzp. 64° (offenbar ein Gemisch gesättigter Säuren), aus dem ätherlöslichen Teil Erukasäure vom Schmelzp. 34°. Hier begegnet man zum ersten Male einer sinnreichen Kombination fraktionierter Fällung mit der Methode der Trennung über die Ätherlöslichkeit der Bleisalze der Erukasäure. Fitz zeigt, daß sich 1 g des von ihm abgeschiedenen erukasäuren Bleis bei +16° in 450 ccm Äther, bei dem Siedepunkt des Äthers in 17 ccm Äther löst. Damit ist auch die Frage der Löslichkeit der Bleisalze der Erukasäure in Äther zum ersten Male annähernd klargestellt.

Reimer und Will⁷⁾ nahmen mit Websky an, daß die Extraktion der Bleisalze mit Äther unbequem sei und nicht genügend reine Erukasäure liefere. Sie schieden daher aus mit Alkali verseiftem Rüßöl die Fettsäuren ab, kristallisierten sie nach Auflösung in der dreifachen Menge 95%igem Alkohol wiederholt bei 0° um und erhielten so eine der Elementaranalyse nach vermeintlich reine Erukasäure vom Schmelzp. 34°. Aber schon nach einiger Zeit⁸⁾ stellten sie durch partielle Fällung des verseiften Rüßöls (1 kg) mit 4 g Zinkacetat fest, daß in ihrer vermeintlich reinen Erukasäure einige an der Elementaranalyse und Schmelzpunkt also nicht erkannte Procente einer gesättigten Säure vorhanden waren, die sie nach Schmelzp. (75°) und Elementaranalyse als Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$ ansprechen. Auch letztere Annahme ist nicht ganz zutreffend, da Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ den Schmelzp. 77° und Behensäure den Schmelzp. 82° hat und die auf Behensäure annähernd stimmende Elementaranalyse auch auf Gemische mit Lignocerin und Arachinsäure zutreffen kann.

Fileti und Ponzio⁹⁾ nahmen auf Grund der fraktionierten Fällung der Säuren des Rüßöls nach Reimer und Will mittels Zinkacetat, wobei sie eine Säure vom Schmelzp. 75° erhielten, nach der Elementaranalyse und Schmelzpunkt des Amids an, daß nicht Behensäure, sondern Arachinsäure in einer Menge von etwa 1% als Beimengung der Erukasäure vorliege. Sie verzichteten aber ebenso wie Reimer und Will auf eine völlige Reindarstellung der Erukasäure und legten die letztere einer Konstitutionsermittlung zugrunde, indem sie von der als Spaltungsprodukt beim Abbau erhaltenen Arachinsäuremenge den Betrag von 1% Arachinsäure in Abzug brachten.

* I. Teil s. diese Zeitschr. 35, 105 [1922].

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 58, 449 [1853]. In der vorigen Mitteilung waren versehentlich Ann. Chem. Pharm. als Quelle angegeben.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 87, 133.

⁴⁾ Ann. 127, 182 [1863].

⁵⁾ Ann. 143, 41 [1867].

⁶⁾ Ber. 4, 442 [1871].

⁷⁾ Ber. 19, 3320 [1886].

⁸⁾ Ber. 20, 2385 [1887].

⁹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 48, 328 [1893].

In Wirklichkeit ist der Prozentsatz an hochschmelzenden gesättigten Säuren im Rüböl höher, Ponzio¹⁰⁾ selbst stellte in einem Rüböl durch fraktionierte Fällung der Säuren mit Zinkacetat 4% Arachinsäure fest¹¹⁾.

Archbutt¹²⁾ fand bei etwa 50 Handelsanalysen von Rübölen bis zu 1,4% feste, von ihm als Arachinsäure angesprochene Säuren, deren Schmelzpunkte zwischen 69° und 72,2° schwankten, also zweifellos Gemische verschiedener hochschmelzender Säuren waren, die offenbar — nach der Bleisalz-Äthermethode und Auskristallisieren der Säuren der unlöslichen Salze aus 90%igem Alkohol bei +15° gewonnen — auch noch unvollständig abgeschieden waren.

Später schieden noch Fanto und Stritar¹³⁾ durch partielle Verseifung von Rüböl im unverseift gebliebenen Anteil eine bei 75° schmelzende, auch ohne weiteres als Arachinsäure angesprochene Säure ab.

Man ersieht aus vorstehenden Angaben die einstweilige Unzulänglichkeit der bisherigen Angaben über die festen gesättigten und ungesättigten Säuren des Rüböls. Das gleiche gilt aber auch und in noch weit höherem Maße für die flüssigen ungesättigten Säuren des Rüböls. Denn die Annahme Reimers und Wills, daß die Rübölsäuren etwa zur Hälfte aus Erukasäure und zur Hälfte aus der vermeintlichen Rapinsäure $C_{18}H_{34}O_2$ bestehen, kann nicht zutreffend sein, da Erukasäure die Jodzahl 75, Rapinsäure die Jodzahl 85,3, die entsprechenden Glyceride noch merklich niedrigere Jodzahlen hätten. Rüböle haben aber ebenso wie die übrigen Cruciferenöle die Jodzahl 97—105. Selbst wenn die Rapinsäure, wie neuerdings angenommen wird, nur mit gewöhnlicher Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ (Jodzahl 90) identisch wäre, würde sich die hohe Jodzahl des Rüböls nicht anders als durch Gegenwart noch beträchtlicher Mengen höher ungesättigter Säuren erklären lassen, die wir auch später durch entsprechend hohe Halogenaufnahmen der abgeschiedenen flüssigen Säuren näher kennzeichnen konnten.

Bezüglich der Abscheidung der Erukasäure aus Rüböl durch Grün und Janko¹⁴⁾ ist die Angabe in unserer einleitenden Mitteilung, daß die genannten Autoren die Verseifungszahl 159 der im Vakuum durch Destillation vorgereinigten Methylster der Erukasäure als Reinheitskriterium der vorgereinigten, dann aus Alkohol umkristallisierten Säure benutzt haben, dahin richtig zu stellen, daß die genannten Verfasser, was praktisch freilich auf dasselbe hinauskommt, nicht die Verseifungszahl der Methylster, sondern die Säurezahl 165,0 (Theorie 165,8) der aus den vorgereinigten Methylestern abgeschiedenen rohen Erukasäure, die sie alsdann aus Alkohol-Aceton (1:1) bei 0—5° kristallisieren ließen und auf den Schmelzp. 34° brachten, als Vorkriterium für die völlige Reinheit der letzteren benutzten. Eine 5% Arachinsäure enthaltende Erukasäure würde aber schon die Säurezahl 166,4, eine 5% Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$ enthaltende Erukasäure praktisch schon die gleiche Säurezahl wie letztere besitzen. Da auch mit gleichzeitiger Gegenwart von Lignocerinensäure nach unseren Befunden zu rechnen ist, welche die Säurezahl der Erukasäure etwa so hoch herabdrücken kann, wie sie durch Arachinsäure erhöht würde, so kann man weder aus der Säurezahl noch aus dem schließlichen Schmelzpunkt der umkristallisierten Säure auf deren völlige Reinheit schließen. Es bleibt somit nur als endgültiges letztes Kriterium die genaue Ermittlung der Halogenaufnahme mittels Jodmonobromid in Eisessig, des sogenannten Hanus Reagens¹⁵⁾ oder der Hübl-Wallerschen Lösung. (Erstere Lösung ist wegen ihrer Haltbarkeit, der Schnelligkeit der Versuchsausführung vorzuziehen. Die Winklersche Bromadditionsmethode ist als ungenau zu verwerfen.)

Die Bleisalzäthermethode, welche von verschiedenen obengenannten Autoren zur Abtrennung der festen gesättigten Säuren von der Erukasäure benutzt wurde, hatte sich schon nach Reimer und Will späteren Feststellungen als unzureichend für diesen Zweck erwiesen. Wir stellten fest, daß eine genügende Trennung auf diesem Wege unmöglich ist, weil arachinsäures Blei in der Wärme sich bei Gegenwart von erukasäurem Blei in erheblicher Menge (z. B. 5% Arachinsäure in Erukasäure) löst. In der Kälte ist aber auch erukasäures Blei in Äther schwer löslich. Die Erukasäure, deren Bleisalz in warmem Äther leicht löslich ist, nimmt also als eine bei Zimmerwärme feste ungesättigte Säure hier eine Mittelstellung zwischen den höheren festen gesättigten und flüssigen ungesättigten Säuren ein.

Auch die Farnsteinersche Methode¹⁶⁾, bei welcher die Bleisalze mit Benzol behandelt werden, ermöglicht aus dem gleichen Grunde keine genügende Entfernung der gesättigten Säuren aus der Erukasäure.

Die Umkristallisation der Rübölsäuren aus Alkohol, welche, ebenso wie Websky und Reimer und Will, auch Gadamer¹⁷⁾ bei tiefen Temperaturen zur Abtrennung der flüssigen ungesättigten Säuren und Reindarstellung der Erukasäure verwendet hatte, konnte zu keiner reinen Säure führen, weil die höheren gesättigten Säuren schwerer in Alkohol löslich sind als Erukasäure, und diese Methode bei Innehaltung geeigneter Temperaturen, wie wir durch die Halogenaufnahmen erharteten, nur eine brauchbare Vorreinigung darbieten kann.

Die von Grün und Janko zwecks Abtrennung der Erukasäure angewandte Methode der Vakuumdestillation der Methylster¹⁷⁾ hatte auch Henrik Bull schon 1906¹⁸⁾ zur Abscheidung von Erukasäure aus Dorschlebertran benutzt. Zwar schmolz diese Säure bei 34°, aber ihre durch dieses einzige Kriterium belegte Reinheit ist sehr zweifelhaft, zumal sie aus einem Destillat von der Jodzahl 130—138, aber einer zufällig auf Erukasäuremethylester zutreffenden Verseifungszahl abgeschieden wurde.

Daß die Vakuumdestillation auch bei stärkerer Dephlegmation keine scharfe Trennung der verschiedenen Fettsäuren ermöglicht, zeigen auch die Versuche Hallers¹⁹⁾ und von Meyer und Eckert²⁰⁾. Ersterer stellte fest, daß bei der Destillation der Ester von Leinölsäuren im Vakuum immer ein Estergemisch von Öl-Linol-Linolen- und Isolinolensäuren mit Spuren von Palmitin- und Stearinsäuren überdestillierte. Und letztgenannte Autoren konnten ein Gemisch von Methylestern der Stearinsäure, der Palmitinsäure und der Carnaubasäure durch fraktionierte Vakuumdestillation nicht genügend zerlegen.

Daß wir auch bei der fraktionierten Fällung der alkoholischen Lösungen der durch Vakuumdestillation der Methylster oder Umkristallisieren aus Alkohol vorgereinigten Erukasäure (Jodzahl 69—71) mittels Blei- oder Magnesiumacetat nicht zur völlig reinen, von gesättigten Säuren freien Erukasäure (Jodzahl 75) gelangten, entspricht der Ansicht von Partheil und Ferie²¹⁾, nach denen die zweiwertigen Metalle Blei, Magnesium, Barium usw. gemischtsäurige Salze mit gesättigten und ungesättigten Säuren zu bilden pflegen.

Nachdem somit alle bekannten Wege erschöpft waren, die vorgereinigte Erukasäure weiter zu reinigen, blieb nur noch die fraktionierte Fällung der letzteren mit Lithiumacetat übrig, welche schließlich zu dem gewünschten Ziel führte.

2. Geschichtliches über Erukasäureanhydrid. In der Literatur finden sich nur die schon erwähnten Angaben über dieses Anhydrid von Reimer und Will einerseits und Albitzky und Jemeljanoff andererseits. Die ersteren stellten das Anhydrid aus ungenügend reiner Erukasäure mittels Phosphoroxchlorid her und sprachen es als ein bei Zimmerwärme öliges, erst in der Kälte erstarrendes Produkt an. Dieser Befund konnte schon deshalb nicht dem reinen Anhydrid entsprechen, da reine Anhydride höherer Fettsäuren immer höher schmelzen als die entsprechenden Säuren. Albitzky und Jemeljanoff gewannen ihr Anhydrid als ein bei 47—50°, also in zu weiten Grenzen schmelzendes Produkt beim Anhydridisieren von Erukasäure mit Essigsäureanhydrid, sie drückten sich selbst aber bedenklich gegenüber ihren Analysen aus, so daß eine erneute Reindarstellung des Produkts geboten erschien. [A. 67.]

Neue Bücher.

Leitfaden der Metallurgie unter besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Grundlagen. Von Prof. Dr. W. Fraenkel (Universität Frankfurt a. M.). Mit 87 Textfiguren. Dresden und Leipzig. Verlag von Theodor Steinkopff. 1922. Geh. M 45, geb. M 52

„Der Leitfaden der Metallurgie“ erhebt nach den Bemerkungen des Verfassers im Vorwort nicht den Anspruch, das Thema ausführlich zu behandeln und den mit dem Hüttenwesen bereits Vertrauten viel Neues zu bringen. Er ist in erster Linie für die Studierenden der mit der Technik in Beziehung stehenden Wissenschaften bestimmt, denen er in kurzen Abrissen die Ergebnisse der neuesten Forschungen auf dem Gebiete der physikalischen Chemie und deren wachsende Bedeutung für das Hüttenwesen veranschaulichen soll. Die Beschränkung auf die für Deutschland wichtigsten Metalle: Kupfer, Nickel, Kobalt, Blei mit Edelmetallen, Zinn, Zink, Quecksilber, Leichtmetalle, speziell Aluminium und Eisen vermindert nicht den Wert des inhaltreichen Buches, das in zwei Teile: Allgemeine und Spezielle Metallurgie gegliedert ist.

Hervorzuheben sind die dem Verfasser eigene, klare Schreibweise und die kurzgefaßten Darstellungen, die dem Studierenden das Eindringen in das Wesen der hüttenmännischen Verfahren erleichtern und ihm ein anschauliches Bild von dem Einfluß, den die jüngsten Forschungen auf die Erklärung der Vorgänge haben, geben. Aber auch dem in der Praxis stehenden Hüttenmann und Chemiker der alten Schule wird der Leitfaden von großem Nutzen sein, da die physikalisch-chemischen Grundlagen, deren großer Wert auch von vielen Praktikern nach und nach anerkannt wird, berücksichtigt worden sind. Die Darlegungen des Verfassers, die dem Umfange des Buches entsprechend kurz gehalten sind, geben eine Fülle von wissenschaftlichen Angaben und erbringen den Beweis, daß der Hüttenmann seine Aufgaben, die Erzeugung von Metallen aus den Rohstoffen, ohne eine gründliche Kenntnis der physikalischen Chemie nicht mehr zu lösen vermag. Die Beschäftigung mit den metallurgischen Reaktionen vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus, mit den Einwirkungen der Wärme auf die Schmelzvorgänge, mit der Metallographie und den Schmelzdiagrammen ist für den Hüttenmann eine zwingende Notwendigkeit geworden. Die alten Betrachtungsweisen hinsichtlich der Zusammensetzung und der Entstehung der Schlacken fußen lediglich

¹⁰⁾ Journ. f. prakt. Chem. 48, 487 [1893].

¹¹⁾ In Lewkowitsch, 2. Aufl., S. 403 und Benedikt-Ulzer, 4. Aufl., S. 658 ist der Ponzio'sche Befund an Arachinsäure nur mit 0,4% angegeben.

¹²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1898, 1009.

¹³⁾ Ann. 351, 342 [1907].

¹⁴⁾ loc. cit.

¹⁵⁾ loc. cit.

¹⁶⁾ Ztschr. Nahr. u. Genußm. 1893, 390.

¹⁷⁾ loc. cit.

¹⁸⁾ Ber. 39, 3575 [1906].

¹⁹⁾ Compt. rend. 146, 259 [1908].

²⁰⁾ Sitzungsber. Ak. d. Wissensch. Wien 120, Abt. IIb [1910].

²¹⁾ Arch. d. Pharm. 241, 545 [1903].