

Über das thermische Verhalten der Phenole.

III. Mitteilung: Der Einfluß der Erhitzungsdauer und der Führungsgase.

Von Dr. Ing. AUGUST HAGEMANN.

Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 23. Dezember 1930.)

Bekanntlich zerfallen Phenole bei hoher Temperatur unter Sprengung des Ringes und Abspaltung von Kohlenoxyd in ein Gemisch von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Asphalten, Kohlenstoff und Wasserstoff. Es war von Interesse, den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit und den Einfluß der verschiedenen Führungsgase auf die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte zu untersuchen.

Der Einfluß der Erhitzungsdauer.

Angeregt durch die Versuche von H. Meyer und A. Hoffmann (1) und von Harries (2) wurden Phenol und m-Kresol der Pyrolyse mittels elektrisch beheizter Metalldrähte unterworfen. Auf diese Weise war es möglich, wie die Versuche vorgenannter Forscher ergeben hatten, eine schonende Crackung durchzuführen und die primären Zerfallprodukte zu erhalten. Gerade beim Phenol kam es darauf an, den weitergehenden Zerfall aufzuhalten, der dadurch begünstigt wurde, daß die Sprengung des Ringes erst bei hoher Temperatur vor sich ging.

Der Verlauf der Spaltung war ein anderer als bei Außenbeheizung des langsam durchströmenden Phenoles auf seine Zersetzungstemperatur. Wiederum trat primär Kohlenoxyd aus; doch der übrige Teil des Moleküls schloß sich zum Cyclopentadien zusammen. Neben Cyclopentadien wurden Naphthalin und geringe Mengen Anthracen und in den gasförmigen Reaktionsprodukten neben Kohlenoxyd Wasserstoff gefunden. Benzol dagegen wurde nicht angetroffen, wenn die Versuche ohne Durchleiten von Führungsgasen oder in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurden. Ein Versuch unter Durchleiten von Wasserstoff ergab in den Ausbeuten von Cyclopentadien und seinen Umwandlungsprodukten keine größeren Abweichungen, denn der primäre Hauptvorgang und die Polymerisation des gebildeten Penta diens verläuft unabhängig von den Führungsgasen. Doch wird der Wasserstoff aktiviert und wirkt auf das Phenol ein; denn nur so lassen sich die beträchtlichen Mengen an Benzol und Wasser — letzteres wurde nur annähernd bestimmt — erklären. Aus diesem Grunde ist auch das Gas frei von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Als m-Kresol einer gleichen Behandlungsweise unterworfen wurde, war ebenfalls der Primärvorgang die Sprengung des Ringes unter Abspaltung von Kohlenoxyd. Die Bildung eines Kohlenwasserstoffes vom Typus des Cyclopentadiens war jedoch nicht zu beobachten. Das zu erwartende Methylcyclopentadien scheint unter den Versuchsbedingungen nicht existenzfähig zu sein. Das wäre erklärlich, da das Cyclopentadien schon äußerst labil ist, obwohl im allgemeinen gerade der Grundkörper einer Verbindungsgruppe durch seinen symmetrischen Aufbau eine bevorzugte Stabilität aufweist. Demnach ist der Verlauf der Umwandlung analog dem der gewöhnlichen thermischen Überhitzung, wie sie in der 1. Mitteilung beschrieben ist. Die nach der Sprengung des Ringes sich bildenden Spaltstücke schließen sich zu Toluol und zum Teil zu Benzol zusammen, während die Menge an höher kondensierten Aromaten nur gering ist. Daneben wurde wiederum durch den bei der Reaktion frei werdenden Wasserstoff die Methylgruppe des

m-Kresols abgespalten. Das entstandene Phenol wurde nun seinerseits zersetzt, unter Bildung von Cyclopentadien.

Es wurde anfangs vermutet, das eigenartige Verhalten der organischen Verbindungen gegenüber hell rotglühenden Drähten röhre von einer katalytischen Beeinflussung durch die Metalle her. Eine heterogene katalytische Wirkung ist schou theoretisch nicht zu erwarten. Die katalytische Wirksamkeit setzt eine Absorption der Gasteilchen vom Katalysator voraus, die an einer festen Oberfläche oberhalb 1200° schwer vorstellbar ist. Die stoffliche Natur des Kontaktkörpers spielt keine Rolle. Auch experimentell konnte gezeigt werden, daß man den Zersetzungsvorlauf in der gleichen Weise lenken kann, wenn man die aufsteigenden Phenoldämpfe von außen überhitzt (s. Abb. 2).

Das experimentelle Material macht es wahrscheinlich, daß die Bildung von Cyclopentadien bzw. seiner Polymeren auf photochemischen Reaktionen beruht. Bekanntlich wird die Aktivierung eines Moleküls durch die quantenhafte Energieaufnahme hervorgerufen, die entweder durch Adsorption der Strahlung oder durch den unelastischen Stoß mit anderen Molekülen erfolgt. So wird bei der normalen thermischen Spaltung bei Temperaturen von 650—750° das Phenol durch den Stoß mit anderen unelastischen Molekülen dissoziiert und zerfällt unter Abspaltung von Kohlenoxyd in aromatische und gasförmige aliphatische Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und Kohlenstoff (siehe 1. Mitteilung). Bei Einhaltung möglichst niedriger Temperatur wurde wohl die Ausbeute an Benzol erhöht; doch konnten weder Cyclopentadien noch dessen Polymere festgestellt werden. Bei Temperaturen oberhalb 1200° dagegen hat sich in Abwesenheit von Wasserstoff Benzol nicht gebildet, so daß das Cyclopentadien kein Zwischenprodukt darstellt und seinen Ursprung dem Ablauf einer anderen Reaktion verdankt. Bei dieser hohen Temperatur findet nun die Wärmeübertragung hauptsächlich durch Absorption von Strahlung statt (siehe Abb. 3) und die Strahlungsenergie ist so beträchtlich, daß Wasserstoff aktiviert wird und dadurch Phenol zu reduzieren vermag. Andererseits neigt das Phenol als Sauerstoffverbindung zu photochemischen Umsetzungen, und zwar geht das Bestreben dahin, unter Herausreißen von Kohlenoxyd das „photochemisch gesättigtere“ Cyclopentadien zu bilden.

Die weitere Umwandlung zu Polycyclopentadien und der Zerfall zu Naphthalin und geringen Mengen Anthracen erfolgt sekundär. Erstere Reaktion ist wiederum auf eine photochemische Reaktion zurückzuführen, da die Strahlungsenergie die Polymerisation des Cyclopentadiens beschleunigt (9). Der Zerfall des Kohlenwasserstoffes dagegen ist auf die thermische Einwirkung zurückzuführen, da der Kohlenwasserstoff schon bei relativ niedriger Temperatur zerfällt. Diese Darlegung ergibt sich aus den Arbeiten von Weger (3) und H. Meyer und A. Hoffmann (1). Weger fand bei der gewöhnlichen thermischen Überhitzung des Cyclopentadiens Naphthalin nebst geringen Mengen Benzol und Anthracen. H. Meyer und A. Hoffmann erhielten dagegen bei Versuchen mit einer glühenden

Platinspirale nur Polymerisationsprodukte und Harze und weisen besonders darauf hin, daß sie in den Reaktionsprodukten keine aromatischen Verbindungen, zumal kein Naphthalin nachweisen konnten.

Bei der hohen Temperatur war der ungestörte Ablauf der Reaktion nur möglich, wenn die Erhitzungsdauer eines jeden Moleküles gering war, da sonst durch den Zusammenstoß mit anderen gleich heißen Molekülen ein Zerfall zu Kohlenstoff und Wasserstoff eintrat. Das wurde durch die eigenartigen Strömungsverhältnisse im Reaktionsraum, die durch das gleichmäßige Verdampfen und Kondensieren der Substanz bedingt waren, erreicht; die überhitzen hochsteigenden Dämpfe tauschten im nächsten Augenblick mit den herabfallenden, gekühlten, zum Teil kondensierten Dämpfen ihre Wärmeenergie aus. Bei den Versuchen mit einheitlichen Substanzen hing der Verlauf der Zersetzung von der Verdampfung der Substanz, von der Kondensation der Dämpfe und von der Temperatur der Überhitzungsrohre ab. Diese drei Faktoren waren für eine längere Zeitspanne nur mit großer Mühe aufeinander abzustimmen, wobei insbesondere ein gleichmäßiges Sieden auch bei gleichbleibender Wärmezufuhr nicht erzielt werden konnte. So z. B. hatte eine geringe Änderung der Siedegeschwindigkeit, hervorgerufen durch Siedeverzug, oder eine Verringerung der Kühlung den vollkommenen Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff zur Folge. Versuche, die Verdampfung der Ausgangsmaterialien dadurch gleichmäßig zu gestalten, daß die zu verdampfende Substanz nach dem Grade der Zersetzung kontinuierlich in den hoch erhitzten Kolben eingeführt wurde, mißlangen, da bei dieser apparativen Anordnung eine gleichförmige Zersetzung nicht zu erzielen war. Damit erübrigte es sich auch, Versuche anzustellen, Urteerphenole oder Schwelteer einer solchen Behandlung zu unterwerfen, da in der Apparatur, wie sie Abb. 2 wiedergibt, gerade die leicht siedenden wertvollsten und nicht die hoch siedenden Bestandteile des Teeres der Zersetzung anheimfallen würden. Aus diesen Gründen wurde die Arbeit in dieser Richtung abgebrochen.

Experimenteller Teil.

Bei dem Aufbau der Apparatur hielt ich mich an die Angaben von Harries, der Limonen in Isopren

war nur, daß das Material genügend hitzebeständig war, da nur an hellrotglühenden Drähten — also bei Temperaturen von mindestens 1200° — die Reaktion einsetzte. So wurden bei Versuchen mit Phenol sowohl Wolfram- als auch Platindrähte benutzt. Der Verlauf der Crackung war in beiden Fällen gleich; auch trat keine Änderung ein, wenn nach längerer Dauer eines Versuches der glühende Draht vollkommen mit Kohlenstoff bedeckt war. Je 150 g der Ausgangsmaterialien wurden zum schwachen, aber möglichst gleichmäßigen Sieden am Rückfluß (Kühlwasser von 85 bis 90°) erhitzt. Der Draht im Kolbenhals wurde so beheizt, daß gerade eine schwache Gasentwicklung eintrat. Nahm im Laufe des Versuches infolge von Kohlenstoffabscheidung die Leitfähigkeit des Drahtes zu, so wurde durch Erhöhung der Stromstärke der Draht auf die für eine schwache Zersetzung benötigte Temperatur wieder eingestellt. Um die entstehenden Reaktionsprodukte möglichst ohne weitere Umwandlungen aus dem Reaktionsraum zu entfernen, wurden die Versuche zum Teil unter Durchleiten eines indifferenten Gases ausgeführt.

Der Nachweis des Cyclopentadiens erfolgte durch die Bildung von Diphenylfulven, das durch Kondensation mit Benzophenon und Natriumäthylat entsteht (4). Es wurden in guter Ausbeute tiefrote Kristalle erhalten, die, aus Petroläther umgelöst, den Schmelzpunkt 82,0° aufwiesen. Eine Hydrierung mit Platinmoor in Eisessiglösung nach Willstätter mißlang. In den höheren Fraktionen wurden Naphthalin und wenig Anthracen mittels Pikrinsäure einwandfrei nachgewiesen. Die flüssigen Anteile, die keine Pikrate zu bilden vermochten, waren in hohem Grade ungesättigt. Kaliumpermanganat wurde in der Kälte sofort entfärbt. Diese ungesättigten Substanzen waren ohne Zweifel durch Polymerisation des Cyclopentadiens während des Versuches und zum kleineren Teil auch bei der Aufarbeitung entstanden. Ihre Menge wurde in den einzelnen Fraktionen mittels der Jodzahl nach de Wijs annähernd bestimmt, eine Methode, die auch Staudinger bei seinen Arbeiten über die Polymerisation des Cyclopentadiens angewandt hat (5). Alkalilösliche, hochsiedende Produkte, die ihre Entstehung der Polymerisation des Ausgangsmaterials verdankten, hatten sich nur in geringer Menge gebildet, sie waren in Äther löslich.

Tabelle 1.
Zersetzung des Phenols an rotglühenden Drähten.

	Versuch ohne Füh- rungsgas %	Mit N ₂ als Füh- rungsgas %	Mit H ₂ als Füh- rungsgas %
Umsatz, bezogen auf d. Ausgangsmaterial	92,5	66,6	74,0
Reaktionsprodukte, bezogen auf das zersetzte Phenol			
Insges. kondensierte Reaktionsprodukte	63,0	63,0	80,0
Davon sind:			
(Cyclopentadien	21,5	27,3	25,3
Benzol	0,0	0,0	12,6
(C ₅ H ₆) ₂		3,4	7,7
(C ₅ H ₆) ₂ × Kp. 230° (12 mm)	17,0	12,1	12,5
Naphthalin		7,6	6,4
Anthracen	0,8	0,5	0,5
Rückstand:			
Ätherlösliche Substanz	23,7	12,1	15,0
Benzollösliche Substanz	4,3		0,9
Benzolunlösliche Substanz	3,5		
Wasser	0,0	0,0	14,1
Dauer d. Versuches b. Durchsatz von 150 g Ausgangsmaterial	2 Std.	25 Std.	10 Std.

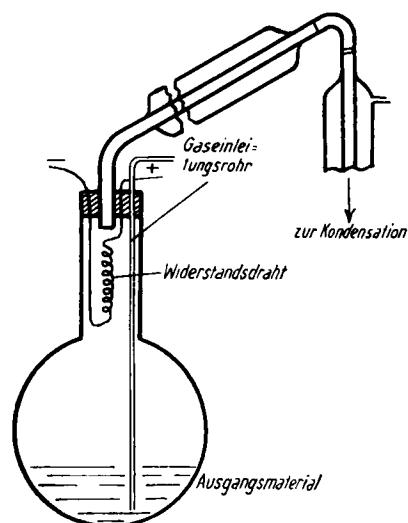


Abb. 1.

spaltete (s. Abb. 1). Die stoffliche Natur der glühenden Drähte, an denen die Reaktionen vor sich gingen, hatte keinen Einfluß auf den Zersetzungsvorgang. Bedingung

Tabelle 1a.
Analyse der gasförmigen Zersetzungprodukte.

	Versuch ohne Füh- rungsgas	Mit H ₂ als Füh- rungsgas
	%	%
CO ₂ -Vol.	0,0	0,0
Schwere Kohlen- wasserstoffe	3,6	0,0
CO	70,3	30,6
H ₂ *	21,2	56,4
CH ₄	5,9	5,0

* Der größte Teil des Wasserstoffes führt von dem eingeführten Wasserstoff her.

Tabelle 2.

Zersetzung des m-Kresols an rotglühenden Drähten.
Versuch ohne Führungsgas; Dauer: 18 Stunden bei einem Durchsatz von 150 g Kresol.

Umsetzung 84,0%, bezogen auf das Ausgangsmaterial.

	% bez. auf das zersetzt. Kresol	% bez. auf das zersetzt. Kresol
Cyclopentadien	2,1	Alkaliunlöslicher, ätherlöslich. Rück- stand
Benzol	14,2	11,8
Toluol	12,8	5,8
Naphthalin	1,7	Alkalilösliche hoch- siedende Polymeri- sationsprodukte
Öl, Kp. 125—235° (760 mm) stark un- gesättigt, nähere Untersuchung un- terblieb	0,6	10,1

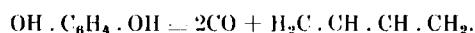
Tabelle 2a.
Analyse der gasförmigen Zersetzungprodukte.

	Bei Anfang des Ver- suches und langsame Gasentwicklung %	Bei Ende des Ver- suches und schneller Gasentwicklung %
CO ₂	0,0	0,0
Schwere Kohlen- wasserstoffe	0,1	0,5
CO	60,2	59,1
H ₂	31,4	32,3
CH ₄	8,3	8,2

Abb. 2 gibt die in entsprechender Weise abgeänderte Apparatur wieder. Ein hiermit durchgeführter Versuch ergab aus 100 g Phenol im Laufe von 10 Stunden ohne Durchleiten eines Führungsgases 17,5 g Cyclopentadien, 1,2 g benzolunlösliche Produkte und 25,5 g Rückstand im Kolben, der aus Polycyclopentadien, Naphthalin, Anthracen und nicht umgesetztem Phenol bestand. Eine genaue Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurde allerdings nicht unterzogen. Die prozentuale Zusammensetzung der gasförmigen Spaltungsprodukte war: 0,4 CO₂, 2,5 schwere Kohlenwasserstoffe, 72,3 CO, 20,2 H₂ und 4,6 CH₄.

Der Einfluß der Führungsgase.

Der Einfluß von Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf wurde an dem Zersetzungsvorlauf des Brenzcatechins studiert. In der 1. Mitteilung war der Vorgang der pyrogenetischen Spaltung in einer Stickstoffatmosphäre durch folgende Gleichung wiedergegeben:



Die eingehenderen Untersuchungen zeigten jedoch, daß die Zersetzung nur bei kleiner Raumzeitausbeute in dieser Richtung verlief. Bei Steigerung des Umsatzes ging die prozentuale Ausbeute an Butadien zugunsten anderer Zersetzungprodukte zurück. Da das Reaktionsprodukt für die Darstellung künstlichen Kautschuks Be-

deutung besitzt, wurden die nachstehenden Versuche mit Brenzcatechin angestellt.

In allen Fällen war die Umwandlung des Brenzcatechins durch die thermische Dissoziation, die primär

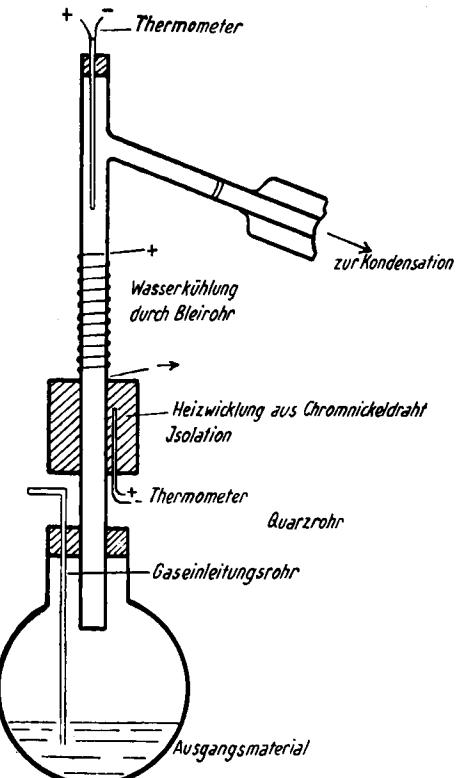


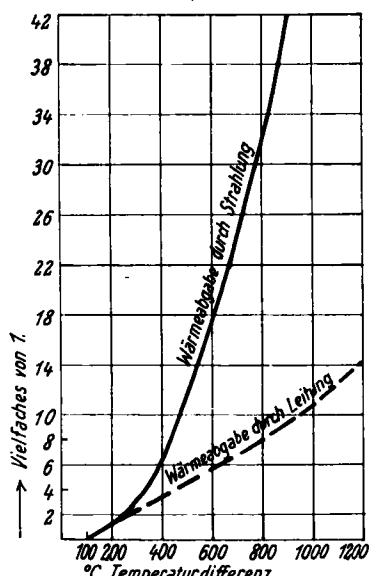
Abb. 2.

zur Abspaltung von Kohlenoxyd führt, charakterisiert. Das Bestreben der restlichen Bestandteile des Moleküls, sich unter möglichster Erhaltung ihrer Atombindungen zu stabilisieren (6), führt zur Bildung von Butadien. Das Butadien neigt jedoch in dem Temperaturgebiet, in dem der Zerfall des Brenzcatechins vor sich geht, zu Polymerisation und Zersetzung, wie aus den Arbeiten von Staudinger (7) hervorgeht.

Auf Grund des Verhaltens von Butadien bei erhöhter Temperatur ergeben sich als Bedingungen für eine möglichst hohe Ausbeute: geringe Konzentration des Butadiens im Gasgemisch, was durch Einleiten größerer Mengen von Verdünnungsgasen zu erreichen ist, und schnelle Abkühlung des gebildeten Butadiens. Demnach zeigen die in Tabelle 3 wiedergegebenen Werte, daß mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit, die mit einer Verringerung des Umsatzes verbunden ist, die auf das zersetzte Brenzcatechin bezogene Ausbeute an Butadien steigt (s. Versuch 4 u. 5). Die Werte der letzten Spalte der Tabelle 3 in Versuch 1 bis 4 zeigen den Einfluß der Verdünnungsgase auf die Ausbeute an Butadien.

Bei Anwendung von Wasserstoff hat zweifellos in geringem Maße das Führungsgas auch chemisch an dem Spaltprozeß teilgenommen, indem es das intermediär auftretende, sehr reaktionsfähige Restmolekül zu einem kleinen Teil in wasserstoffreichere gasförmige Verbindungen übergeführt hat; die übrigen, der Untersuchung unterworfenen Gase können den Zersetzungsvorlauf chemisch nicht beeinflussen. Die verschiedenartige Wirkung der indifferenten Gase hat wahrscheinlich seinen Grund in dem Verhalten des Gasgemisches bei der Wärmeübertragung. Dieselbe ist abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und dem Aggregatzustand des zu erwärmenden Mediums, so daß bei Gasen, die allgemein eine geringe Wärmeaufnahmefähigkeit und -leit-

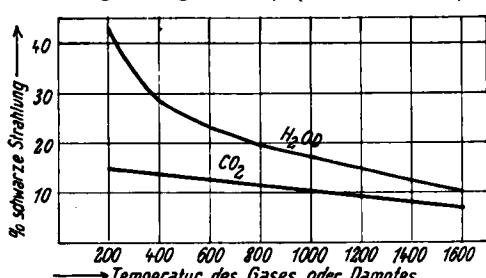
fähigkeit besitzen, bei hoher Strömungsgeschwindigkeit das Temperaturgefälle zwischen Heizwand und dem Heizgut recht beträchtlich ist. Der Betrag an Energie, die durch Strahlung von der Heizwand ausgesandt wird, ist bei 675° schon erheblich, wie Abb. 3 zeigt; wenn auch die Strahlungsenergie (ultrarote Strahlung) nur zur Erwärmung der Moleküle dient (8). Bei Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd ist die Absorption der Strahlung praktisch gleich Null; die organischen Moleküle, wie Brenzcatechin und Butadien, adsorbieren sehr stark, er-



Wärmeabgabe durch Leitung und Strahlung.

Abb. 3.

hitzen sich also in dem Gasgemisch sehr schnell und geben ihre adsorbierte Energie nur durch Leitung an die Führungsgase ab. Dieser Vorgang, dessen Geschwindigkeit von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängt, verläuft gegenüber der Absorption der Wärmestrahlung, die ja mit Lichtgeschwindigkeit ausgesandt werden, sehr langsam. Dagegen nehmen Kohlensäure und in noch stärkerem Maße Wasserdampf recht beträchtliche Mengen an Strahlungsenergie auf¹⁾ (siehe Abb. 4). Das hat



Strahlung einer unendlichen, dicken Schicht von einem Gas oder Dampf in % der schwarzen Strahlung. (Der die Strahlung empfangende Körper hat 0° abfallende Temperatur.)
(Nach Trink s, Industrieöfen.)

Abb. 4.

zur Folge, daß die Temperatur der organischen Moleküle mit der der Führungsgase ausgeglichen ist, was im Grunde der Wirkung einer indirekten Beheizung, bei der der schonende Zersetzungsverlauf organischer Verbindungen bekannt ist (siehe Blümner-Verfahren), analog ist.

1) Betreffs der Größe der Absorption bzw. Emission von Kohlensäure und Wasserdampf hat Schack (9) gezeigt, daß z. B. bei Feuerungen der ultraroten Strahlung der in den Rauchgasen verhältnismäßig gering konzentrierten Substanzen, Kohlensäure und Wasserdampf eine erhebliche Bedeutung kommt.

Die Versuchsanordnung war gleich derjenigen, die bei den Versuchen mit Phenol angewandt worden war (s. 1. Mitt.). Das Brenzcatechin wurde in flüssigem Zustande tropfenweise in den Verdampfer eingelassen. Die Überhitzungsrohre bestand aus einem leeren verzinnnten Eisenrohr, das in einer Länge von 60 cm auf $670 \pm 5^\circ$ erhitzt wurde. Der Durchsatz an Brenzcatechin war 3 g pro Stunde.

Tabelle 3.

Nr.	Führungsgase	Strömungsgeschwindigkeit pro Std.	Umsetzung, bez. a. d. Durchsatz	Butadien der theoret. Ausbeute, bez. a. d. Durchsatz	Butadien der theoret. Ausbeute, bez. a. d. zers. Brenzcatechin
				1	%
1	N ₂	15	97,0	33,3	34,3
2	H ₂	15	96,0	29,4	30,6
3	CO ₂	15	95,0	47,3	49,6
4	H ₂ O	15	82,8	56,0	68,0
5	H ₂ O	25 bez. auf 20°	77,2 bez. auf 20°	67,5	77,1

Neben Kohlenoxyd und Butadien bildeten sich noch andere sowohl gesättigte als ungesättigte Gase, darunter Äthylen und Methan; Acetylen war nicht nachzuweisen. Die teerigen, bei Zimmertemperatur kondensierten Anteile waren stets weniger als 3%. Die Bestimmung des Butadiens wurde, wie in der 1. Mitteilung, mittels Bromierung ausgeführt. Die erhaltenen Reaktionsprodukte wurden mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt, da bei 20° ein großer Teil der festen Bromide sich in den flüssigen Anteilen löste, alsdann auf der ebenfalls gekühlten Nutsche gesammelt.

Zusammenfassung.

Die Versuche bringen die gegenseitige Beeinflussung von Temperatur und Erhitzungsdauer zum Ausdruck. Je kürzer die Erhitzungszeit, um so höher liegt auch die Temperatur der beginnenden Spaltung. Mit steigender Temperatur wird die Wärme mehr und mehr durch Strahlung übertragen, so daß bei hoher Temperatur unter geeigneten Versuchsbedingungen Reaktionen nicht thermischer, sondern photochemischer Natur ausgelöst werden. Aus dem Vergleich des Verhaltens der Teerinhaltstoffe bei der Pyrolyse mit ihrem Verhalten bei der Photolyse geht hervor, daß eine Crackung von Schwelteer unter Versuchsbedingungen, wie sie sich aus den Ausführungen ergeben, erfolgversprechend wäre, vorausgesetzt, daß die konstruktiven Schwierigkeiten sich überwinden ließen.

Wasserdampf und in schwächerem Maße Kohlensäure üben gegenüber Stickstoff und Wasserstoff bezüglich der weiteren Zersetzung der primär entstehenden Spaltstücke eine schonende Wirkung auf die Crackung von organischen Substanzen aus. Der Grund ist in dem Verhalten der Gasbestandteile bei der Wärmeübertragung zu suchen.

[A. 177.]

Literatur.

1. H. Meyer u. A. Hofmann, Monatsh. Chem. 37, 681 [1916].
2. Harries u. Gottlob, LIEBIGS Ann. 383, 228 [1911].
3. Weger, Ztschr. angew. Chem. 22, 344 [1909].
4. Thiele, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 666 [1900].
5. Staudinger u. Bruson, LIEBIGS Ann. 447, 97, 105 [1926].
6. Peytral, Compt. rend. Acad. Sciences 165, 703 [1917]; 179, 831 [1924]; Bull. Soc. chim. France 27, 34 [1920]; 29, 44 [1921].
7. Staudinger, Endle u. Herold, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2466 [1913].
8. Daniels, Chem. Reviews 5, 39 [1928]. S. a. Perrin, Ann. Physik (9) 10, 133 [1918]; (9) 11, 5 [1919].
9. Schack, Ztschr. techn. Physik 7, 556 [1926].