

## Zum 100jährigen Gedächtnis der Arbeiten von F. F. Runge.

Von Dr. G. KRÄNZLEIN,

Direktor der I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M.-Höchst.

(Eingeg. 29. November 1934)

Es ist Ehrenpflicht deutscher Chemiker, sich des Mannes zu erinnern, der vor 100 Jahren, im Jahre 1834, durch seine Untersuchungen am Steinkohlenteer Grundlagen geschaffen hat, denen die deutsche Teerfarbenindustrie ihr wirtschaftliches Dasein verdankt.

*Friedlieb Ferdinand Runge* wurde am 8. Februar 1795 als Pfarrerssohn in Billwärder bei Hamburg geboren. Er studierte zuerst Pharmazie, promovierte 1819 in Jena zum Dr. med., wurde 1820 Privatdozent an der Universität Berlin und erwarb hier 2 Jahre später den Grad eines Dr. phil. Nach einem Aufenthalt in Paris wurde er a. o. Professor für Technologie an der Universität Breslau. Nach diesem, für damalige Verhältnisse, ungewöhnlich vielseitigen Ausbildungsgang trat Runge in die Dienste der Seehandlung in Berlin und Oranienburg ein. Hier wurde er 1840 Direktor der staatlichen Werke. Nach seiner Pensionierung im Jahre 1854 verblieb er in Oranienburg und starb daselbst im Jahre 1867.

Seine mannigfaltigen Arbeiten und schönen Forschungsergebnisse, namentlich auf dem Gebiete der organischen Chemie, lassen ihn als einen Chemiker von größter Vielseitigkeit erscheinen, auch als Persönlichkeit war er von großer Originalität. Der Schärfe seiner Beobachtungen und seinem Weitblick verdankt die Chemie zahlreiche wichtige Ergebnisse. Durch leichtverständliche Werke suchte er die Chemie in ihrer Anwendung auf die Technik populär zu machen. Schon früh (1820) gelang ihm die erste Darstellung des Atropins und des Coffeins neben anderen phytochemisch wichtigen Beobachtungen.

Die für unsere heutige Betrachtung wichtigste Forschung *Runge*s war die Untersuchung der Produkte der Steinkohlenteerdestillation. Er untersuchte als Erster die basischen Bestandteile des Gasteers. Seine große, schöne Arbeit auf diesem Gebiet, deren wertvolle Resultate heute noch gültig sind, erschien in Poggendorffs Annalen 31 und 32 im Jahre 1834 unter dem Titel:

„Über einige merkwürdige Produkte der Steinkohlenteerdestillation (Kyanol, Pyrrol, Leukol, Carbolsäure, Rosolsäure und Brunolsäure.)“

Einem basischen Bestandteil, der mit Chlorkalk eine violette Reaktion lieferte, gab er nach dieser Farbreaktion den Namen „Kyanol“. Es war nach den 1843 erfolgten Untersuchungen von *A. W. Hofmann* identisch mit dem „Krystallin“ von *Unverdorben*, das er 1826 durch trockene Destillation des Indigos erhielt, ferner mit „Benzidam“, das der Russe *Zinin* im Jahre 1841 durch Reduktion von Nitrobenzol mit Schwefelammonium darstellte, sowie mit „Anilin“, das *Fritzsche* im gleichen Jahre durch Einwirkung von Kali auf Indigo erhielt. Den Namen „Anilin“ wählte *Fritzsche* nach der spanischen Bezeichnung Anil für Indigo, und dieser Name wurde dann für alle vier Bezeichnungen ein und derselben Base allgemein angenommen.

Durch die Blaufärbung des Anilins mit Chlorkalk hat *Runge* zum erstenmal den Weg gewiesen, aus einem Begleitstoff des Steinkohlenteers einen künstlichen organischen Farbstoff darzustellen. *Runge* ging aber noch weiter, indem er nachwies, daß aus Anilin mit anderen Oxydationsmitteln dunkelgrüne bis schwarze unlösliche Farbstoffe entstehen. Er erhielt aus seinem Kyanol mit Kupfer-

chlorid durch Eintrocknen auf einer Porzellanplatte ein dunkelgrünes Zwischenprodukt, das er durch weiteres Nachbehandeln mit Kaliumbichromat in ein schwarzes Produkt verwandelte, so daß er erstmalig das Emeraldin und das auch heute noch ungemein wichtige Anilinschwarz in Händen hatte.

Einen weiteren basischen Körper des Steinkohlenteers nennt *Runge* „Leukol“. Dieses erwies sich später als Gemisch von Chinolin, Isochinolin und Chinaldin. Das Pyrrol, eine weitere Base, wies er im Steinkohlenteer durch die rote Färbung nach, die seine Dämpfe einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan erteilen; in reinem Zustand wurde es zuerst 1858 von *Anderson* aus dem Knochenöl abgeschieden. Gleichzeitig entdeckte *Runge* das Phenol im Steinkohlenteer, das er Carbolsäure oder Kohlenölsäure nannte. Aus den Rückständen bei der Destillation der rohen Carbolsäure erhielt er die Rosolsäure, deren rotgefärbte Farbstofflacke er auch schon in Händen hatte. Ein getreues Bild der Verhältnisse auf färberischem Gebiet, wie sie bei der Auffindung der Teerfarben bestanden haben, geben die im Jahre 1834, 1842 und 1850 von *Runge* geschriebenen 3 Bände „Farbenchemie“. Diese erschienen im Verlag von *Ernst Siegfried Mittler* in Berlin, wurden von Oranienburg aus geschrieben und stellen wertvollste kulturhistorische Dokumente dar. Die Sprache dieser Bücher ist vorbildlich klar und schön. Das im Jahre 1834 geschriebene Buch ist Dr. *Hempel* zugeeignet und gibt in 276 Druckseiten mit vielen Ausfärbungen Ratschläge für die Technik zum Färben von Kattun. Der zweite Band aus dem Jahre 1842 ist seinem Freund *J. J. Hertz* gewidmet und enthält über 300 Druckseiten mit Färb- und Druckmustern. Diese Fortsetzung, welche so lange auf sich warten ließ, weil alle Rezepturen und Vorschriften von *Runge* vorher genau praktisch durchgearbeitet wurden, war von der Technik mit Ungeduld erwartet worden. Ein dritter Band stammt aus dem Jahre 1850 und ist seinem Freund *Meroni* gewidmet. Im Vorwort sagt er seinen Freunden und Schülern: „Rührt Euch und haltet auf Farbe“, denn das sei auch sein Wahlspruch, der heutzutage, mehr als je, im doppelten Sinne nötig ist. Auch dieses Buch enthält 286 Druckseiten mit vielen Ausfärbungen, und seine Lektüre bereitet wie die der beiden vorgenannten Bände einen ästhetischen Genuß für den fachlich Gebildeten.

*Runge* hat im Jahre 1836 bei *Sander* in Berlin noch ein Buch „Einleitung in die technische Chemie für Jedermann“ und 1838/39 ein zweibändiges Werk ebenfalls bei *Sander*, Berlin, mit dem Titel „Technische Chemie der nützlichsten Metalle für Jedermann“ herausgegeben.

Die Arbeitskraft dieses vielseitigen und hochgebildeten Mannes muß geradezu erstaunlich genannt werden, denn er hat außer diesen 5 Büchern im Jahre 1859 ein sehr originelles Werk „Der Bildungstrieb der Stoffe, veranschaulicht in selbständig gewachsenen Bildern“ über die Capillaritätserscheinungen geschrieben. Dazu kommen noch 38 rein wissenschaftliche Veröffentlichungen, welche am Schlusse dieser Ausführungen aufgezählt sind.

*Runge* stand mit seiner Entdeckung der für uns so wichtigen Körper Anilin, Phenol und Rosolsäure aus Stein-

kohlenteer am Beginn einer neuen Epoche, und man kann ihn als ersten Erfinder der Teerfarben bezeichnen, ohne damit *A. W. Hofmann* und seinen Schülern, vor allem *W. H. Perkin*, etwas von ihrem unsterblichen Ruhm zu nehmen.

Erst lange nach seiner Entdeckung wurden *Runge*s Verdienste anerkannt.

*Dr. Quesneville*, der Herausgeber des *Moniteur scientifique*, veröffentlicht im Jahre 1863 in dieser Zeitschrift eine Arbeit von *Runge*, die er mit folgenden Worten der Öffentlichkeit übergibt:

„Über die Farbstoffderivate des Steinkohlenteers.“ Zur Geschichte wissenschaftlicher Entdeckungen. Von *Dr. F. Runge*, Professor für Technologie in Oranienburg.

Bevor wir uns trennen, hören wir Herrn *Runge*, dem das Collegium der Londoner Ausstellung von 1862 einstimmig eine Verdienstmedaille zuerkannt hat, zur Erinnerung an seine bei ihrer Veröffentlichung so verkannten Entdeckungen, die aber heute glänzende Anerkennung finden.

Wir wollen damit der Auszeichnung Ausdruck geben, die *Runge* verdiente, als er diese kurze historische Notiz für seine Freunde und all die, von denen er annahm, daß sie dafür Interesse hätten, schrieb. Die Arbeit ist in keiner Sammlung veröffentlicht; es ist ein einfaches Flugblatt in deutscher Sprache, das wir dieser Tage erhielten und um dessen gewissenhafte Übersetzung wir Herrn *Radau* gebeten haben, aus dem Wunsche heraus, dem Autor unsere Sympathie zu bezeugen, den wir — wie wir uns erinnern — im Jahre 1823 mehrmals in Paris gesehen haben, als er voll Eifer für die Wissenschaft und besonders für die Chemie bei den Gelehrten unseres Landes dieses geheiligte Feuer erhielt, das allein Frankreich zu geben vermag.“

In dieser Arbeit faßt *Runge* noch einmal die Resultate seiner Entdeckungen des Jahres 1834 zusammen und schreibt dann wörtlich:

„Ich habe in Poggendorffs Annalen 1834 diese bemerkenswerten Tatsachen veröffentlicht, zusammen mit einer Reihe anderer, die sich auf Carbolsäure (Phenolsäure) und auf verschiedene von mir im Teeröl entdeckte Stoffe beziehen. Sie waren überraschend genug, um eine gewisse Sensation unter den Chemikern hervorzurufen, aber die meisten wollten daran nicht glauben. *Reichenbach*, in Mähren, ein verdienstvoller Chemiker, dem wir die Entdeckung des Creosots und des Paraffins verdanken, ging in seinem blinden Eifer sogar so weit, eine Denkschrift zu veröffentlichten, um die Nichtigkeit meiner Entdeckungen zu beweisen. Ich habe nicht versäumt, ihm zu erwidern, wie es nötig war. Aber das half nichts; es gelang mir nicht, die Öffentlichkeit von meinen Ideen zu überzeugen.

Endlich, 10 Jahre später, bewies *A. W. Hofmann* in einer Arbeit unter dem Titel: „Chemische Analyse organischer im Teeröl enthaltener Basen“ (Gießen 1843), daß alle meine Beobachtungen über den neuen Farbstoff vollständig richtig waren und fügte neue Tatsachen hinzu.

Dieser Vorfall lenkte aufs neue meine Aufmerksamkeit auf einen Gegenstand, den ich schon fast ganz aufgegeben hatte, und da ich mir über seine technische Bedeutung nicht im Zweifel war, machte ich der kgl. Seehandelskammer, deren chemische Fabrik in Oranienburg ich leitete, den Vorschlag, durch Behandlung des Teeröls all diese von mir spezifizierten Stoffe im großen herzustellen. Alle meine Bemühungen scheiterten an dem Gutachten eines unwissenden Angestellten. Ebenso ging es mir mit meinen Kerzen aus Torf und Lignit (Paraffin), von denen ich pfundweise Muster versandte, ohne jeden Erfolg. Heute sind sie Handelsware.

In letzter Zeit endlich hat die fragliche Entdeckung genau den Weg genommen, den sie nehmen mußte, und hat zu ungeheurem Erfolg geführt. Verschiedene Chemiker haben schon versucht, Kyanol nach anderen Verfahren herzustellen und ihm die Namen Anilin und Benzidam gegeben; dem Engländer *Perkin* gelang die Darstellung des Stoffes selbst und seiner Farbstoffe aus Leichtteeröl mit Hilfe von Salpetersäure und einiger anderer Reagenzien in so beträchtlichen Mengen, daß diese Stoffe Handelsartikel geworden sind.

Heute bietet *Perkin* auf der Londoner Ausstellung ein zylindrisches Gefäß von 50 cm Höhe und 23 cm Breite mit Kyanolfarbstoff (oder Anilin, wie man es heute nennt) an, der durch Behandlung von 2000 t Steinkohle gewonnen wurde. Diese Farbstoffmenge genügt zum Färben von 500 km Seide nach einem Zeitungsbericht, eine Schätzung, die nicht übertrieben erscheint, wenn man sich die von mir beobachtete färbende Wirkung des Kyanols auf Tannenholz vergegenwärtigt.

Dahin hat die Entwicklung geführt, deren Anfang unter meinen Händen vor 21 Jahren so kümmerlich verlief. Die Kommission der Londoner Ausstellung, die nun zu Ende geht, hat sich meiner alten Entdeckungen erinnert und mir die Verdienstmedaille verliehen. Ich bin glücklich, die Nachricht über meinen Erfolg noch erlebt zu haben.“

Aus der vielseitigen Tätigkeit *Runge*s möge hier noch besonders erwähnt werden, daß er als erster den Weg der Sulfurierung beschritt. Durch Behandlung von Olivenöl mit Schwefelsäure stellte er im Jahre 1834 ein Produkt her, das als Vorläufer unserer Türkischrotöle und somit als erstes Färbereihilfsprodukt anzusprechen ist (siehe *H. Bertsch* „Die Türkischrotöle“ in *Ubbelohdes Handbuch der Öle und Fette*, 2. Aufl. 1929, Bd. III, 1. Abt., S. 356). Also hat er auch damit einer technischen Chemie die Tore geöffnet, die gerade heute so ungemein wichtig geworden ist.

*Runge* gab die erste Anregung zur Präparation der Baumwollzeuge mit sulfonierten Ölen im ersten Teil der im Jahre 1834 bei *Mittler* in Berlin erschienenen „Farbenchemie“. Er beschrieb die Darstellung des sulfoleinsäuren Kali und betonte dabei besonders, daß wegen der leichten Zersetzlichkeit des Produktes die Sulfosäure mit kalter und nicht mit heißer Kalilauge zu neutralisieren sei (aus *Herbig* „Die Öle und Fette in der Textilindustrie“, 2. Aufl. 1929, S. 249).

In Würdigung der Verdienste von *Runge* schreibt *Noelting* in „Histoire scientifique et industrielle du noir d'aniline“, übersetzt von *Ed. Wueller* und *G. F. Henning*, erschienen in *Lehnes Färbereizeitung* 1 (1889—90): „*Runge* gebührt das Verdienst, der erste gewesen zu sein, welcher das Oxydationsprodukt des Anilins auf dem Gewebe selbst erzeugt hat.“

*Heinrich Caro*, dessen 70. Geburtstag 1904 gefeiert wurde, würdigte bei dieser Gelegenheit *Runge* mit folgenden Worten: „*Runge* entdeckte im Steinkohlenteer das Anilin, die Carbolsäure, das Chinolin und die Rosolsäure. *Runge* beobachtete 1834 zuerst die blaue Chlorkalkreaktion des Anilins, die Bildung des Emeraldins durch Kupfersalze und den prächtig rot gefärbten Farbstofflack der Rosolsäure, ja er dachte bereits an eine gewerbliche Verwertung seiner neuen Funde. Wie lange Jahre mußten aber noch vergehen, ehe diese Vorahnungen einer Industrie der künstlichen Farbstoffe zu industriellen Taten wurden.“

Die Deutsche chemische Gesellschaft regte nach dem Tode *Runge*s eine Ehrung dieses verdienten Mannes an und verwirklichte sie durch ein Denkmal auf dem Friedhof in Oranienburg. Wie die Mittel dazu gesammelt wurden und wie das Denkmal „des um die Entwicklung der modernen chemischen Industrie so hoch verdienten Forschers“ am 9. Dezember 1872 in die Obhut Oranienburgs gegeben wurde, können wir in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft, 2. auf Seite 325 und 5. auf Seite 839 und 1119 lesen.

Am Ende dieser Ausführungen möge noch an die von *Anschnitt* geschriebene Biographie *Runge*s, erschienen in der allgemeinen deutschen Biographie — herausgegeben durch die historische Kommission bei der königlichen Akademie der Wissenschaften (Leipzig 1889) — erinnert werden. So soll das Lebensbild dieser seltenen Persönlichkeit, die es verdient, als Pionier der Teerfarbenindustrie in unserer

deutschen chemischen Industrie einen Ehrenplatz einzunehmen, in dankbarstem Gedenken neu entstehen, um der jüngeren Generation ein leuchtendes Vorbild zu werden.

Aufzählung der neben seinen Büchern erschienenen wissenschaftlichen Veröffentlichungen *Runge*:

1819. De nova methodo veneficium un belladonnae, daturae, nec non hyosciami explorandi, Dissertation Jena.
- 1820/21. Neueste phytochemische Entdeckung zur Begründung einer wissenschaftlichen Phytochemie, Berlin.
1822. De pigmento indico ejusque connobiis cum metallorum nonnullorum oxydis, Dissertation Berlin.
1823. Indigo und seine Verbindungen mit Metallen und Oxyden, Trommsdorf N. J. Pharm. 7 [1823].
1824. Zur Lebens- und Stoffwissenschaft des Tieres, 1. I. fg. Todesprozeß im Blut.
1825. Über das Atropin, Schweiggers Journal f. Chemie und Physik 43 [1825].
1826. Über das Wirbeln verschiedener Metallsalze unter gewissen Umständen, Poggendorffs Annalen 9 [1826].
1827. Über das Wirbeln der Eisensalze auf Zinkamalgam, Poggendorffs Annalen 9 [1827].
1828. Über Grünsäure, Schweiggers Journ. f. Chemie u. Physik 54 [1828].  
Über einige Produkte der trockenen Destillation, Erdmanns Journal 1.
1829. Verhalten des Eisens bei Berührung mit Zink und Kalilauge, Poggendorffs Annalen 16.  
Über die eigene Bewegung des Quecksilbers in der galvanischen Kette, Poggendorffs Annalen 15.  
Bewegung in einer Zink-Quecksilberkette, Poggendorffs Annalen 16.  
Bedingung zum Wirbeln des Quecksilbers durch Zink, Poggendorffs Annalen 17.  
Über die Bestandteile des Krapps und über Krappfärberei, Erdmanns Journ. 5.
1831. Mittel gegen Cholera (Über das Desinfizieren der Briefe und Paquete durch Räucherungen), Staats- und Gelehrten Ztg. des Hamb. Corresp. 1831, 210—211; Ref. in Pharm. Zentralblatt 1831, 633.
1832. Verhalten der Mimosa pudica zu äußeren Reizmitteln, Poggendorffs Annalen 25.
1834. Über die Produkte der Steinkohlendestillation, Poggendorffs Annalen 31 u. 32 [1834]; Ref. Chem. Zbl. 1834, 129.  
Fischer u. Runge, Zinn. Salzlösungen und Zinn. Berliner Jahrb. 22, 29; Ref. Liebig's Ann. 1832, 185.
1837. Reduktion des Schwefelarsens durch Silberkohle, Poggendorffs Annalen 42.
1838. Reagens auf Zucker im Harn, Poggendorffs Annalen 43.  
Eigenschaft des Bleis in Berührung mit Metall in Schwefelsäure, Poggendorffs Annalen 43.  
Chlorkalkprobe, Poggendorffs Annalen 47.
1839. Anwendung des Marmors bei der Analyse, Poggendorffs Annalen 47.  
Quantitative Bestimmung des Kupfers, Poggendorffs Annalen 47.
1843. Grundlehren der Chemie für Jedermann, Berlin.
1845. Über das Cyaneisenkalium, Poggendorffs Annalen 66.  
Chemisch-technische Monographie des Krapps, Berlin.
1847. Grundriß der Chemie. 2 Bände, München 1847/48.
1849. Stahlfedertinte nach Runge, Dingler Polytechn. Journ. 109, 227.
1850. Zur Farbenchemie, Musterbilder für Freunde des Schönen usw., München.
1857. Die wahrscheinlich zweckmäßigste Darstellungsweise eines künstlichen Düngers, Stamms Wochenschrift „Die neuesten Erfindungen“ 1857, Nr. 30.  
Schnellpökeln der Fleischer im Kleinen, Böttgers polytechn. Notizblatt 1857, Nr. 21.  
Über die Anwendung des Kaliumeisencyanürs zur Entfernung der Rostflecken in weißer Wäsche, Polytechnisches Zentralblatt 1857, 542.
1858. Der deutsche Guano in Oranienburg, Berlin 1858.  
Über die Wachsmilch und ihre Anwendung zum Polieren der Möbel und Fußböden und zur Bereitung von Wachsapier, Polytechnisches Zentralblatt 1859, 1296.
1863. Sur les couleurs dérivées du goudron de houille, Moniteur scientifique 1863, 533.
1867. Hauswirtschaftliche Briefe, Berlin 1867.  
Vorkommen und Gewinnung des Bernsteins im Samlande, Journ. f. prakt. Chemie 102, 120 [1867].

Außerdem veröffentlichte *Runge* Artikel in Oken's Iris und Kiesers Archiv für tierischen Magnetismus. [A. 144.]

## Fortschritte auf dem Gebiete der Gerbereichemie und -technik 1928—1934<sup>1,2)</sup>.

Von Dr.-Ing. HANS HERFELD.

(Eingeg. 23. Oktober 1934.)

(Aus der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie, Freiberg i. Sa.)

Inhalt: Die Rohhaut. — Chemie und Kolloidchemie der Haut. — Arbeiten der Wasserwerkstatt. — Die Gerbung mit pflanzlichen Gerbmaterialeien. — Gerbung mit mineralischen Gerbstoffen. — Synthetische Gerbstoffe und Sulfitcelluloseablage. — Zurichtung. — Das Leder.

### 1. Die Rohhaut.

Bei allen Prozessen, die die Haut vom Tode des Tieres bis zum Beginn des eigentlichen Gerbprozesses durchläuft, ist leitendes Prinzip, die die Substanz für die Lederbereitung liefernden Proteine der Lederhaut möglichst vollständig zu erhalten. Die trockene Lederhaut besteht zum allergrößten Teil (93—95%) aus Kollagen<sup>3)</sup>; den in der Haut vorhandenen geringen Mengen wasser- und neutralsalzlöslicher Proteine (zwischen 2,7 und 5,5%) kommt für den Gerbprozeß keinerlei Bedeutung zu, da

<sup>1)</sup> Letzter Bericht *O. Gerngroß*, diese Ztschr. 41, 221, 254 [1928].

<sup>2)</sup> Vorweg seien einige in der Berichtszeit erschienene Bücher angeführt, die eine Darstellung des Gesamtgebietes der Gerbereichemie und -technik liefern: *J. A. Wilson*, The Chemistry of Leather Manufacture. 2. Auflage. 2 Bände. New York 1928/29. Ins Deutsche übersetzt und den deutschen Verhältnissen angepaßt von *F. Stather* u. *M. Gierth*, Wien 1930/31. — *E. Stiasny*, Gerbereichemie (Chromgerbung). Dresden und Leipzig 1931. — *O. Gerngroß*, Gerberei. Erschienen in *Liesegang*, Kolloidchemische Technologie. 2. Auflage. Dresden und Leipzig 1932. — *Ullmann*, Enzyklopädie der Technischen Chemie;

sie während der Konservierung und der Arbeiten der Wasserwerkstatt praktisch vollständig aus der Haut entfernt werden<sup>4)</sup>. Die Konservierung der tierischen Haut ist demgemäß so durchzuführen, daß die unlöslichen Hautproteine möglichst weitgehend erhalten bleiben. Bei der Salzkonservierung, der neben dem in einigen wärmeren Ländern teilweise üblichen Trocknen praktisch ausschließlich angewandten Konservierungsart.

enthält zahlreiche Artikel aus dem Gebiete der Gerbereichemie und -technik.

Soweit andere in der Berichtszeit erschienene Bücher nur Teilgebiete behandeln, werden sie bei den jeweils entsprechenden Abschnitten angeführt werden.

Für die gerbereichemische Literatur werden zwecks Raumersparnis folgende weniger bekannte Abkürzungen gewählt: Collegium (Coll.); Journ. of the International Society of Leather Trades Chemists (J. S. L. T. C.); Journ. of the American Leather Chemists Association (J. A. L. C. A.).

<sup>3)</sup> *A. Küntzel* u. *K. Buchheimer*, Coll. 1930, 211. *A. Küntzel* u. *J. Philips*, Coll. 1933, 193, 207; diese Ztschr. 45, 775 [1932].

<sup>4)</sup> *F. Stather* u. *H. Herfeld*, Coll. 1934, 317; diese Ztschr. 47, 773 [1934].