

Analytisch-technische Untersuchungen

Colorimetrische Aluminiumbestimmung mit Eriochromcyanin. II.

Von Dr. F. ALLEN, Dr. B. WANDROWSKI und E. HILLE.

Arbeiten aus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Licherfelde.

(Eingeg. 1. April 1935.)

Die Farbreaktion zwischen Aluminium und Eriochromcyanin R conc., zuerst von Eegrive studiert (1), wurde von Alten, Weiland und Knippenberg (2) für die Ausarbeitung einer colorimetrischen Methode zur quantitativen Bestimmung kleinsten Aluminiummengen benutzt.

Die wäßrige Lösung des Eriochromcyanins¹⁾, das zu den Triphenylmethanfarbstoffen gehört, ist orangerot gefärbt und erhält bei Gegenwart von Aluminium einen violetten Farbton. Die Tiefe dieses Farbtones ist in erster Linie abhängig von der Aluminiumkonzentration und wird durch die Anwesenheit von Co, Ni, Zn, Mn, Cr, Fe (1, 2) Ca, Mg (2) verstärkt, durch P_2O_5 und organische Substanzen verringert (2). Des weiteren wird sie in hohem Maße vom pH der Versuchslösung beeinflußt.

Die Störung, die durch die angegebenen Kationen und die Phosphorsäure hervorgerufen wird, wurde dadurch ausgeschaltet (2), daß nach Zugabe von KH_2PO_4 durch Kochen mit starker Natronlauge die Kationen als Phosphate und Hydroxyde ausgefällt wurden; die überschüssige Phosphorsäure wurde durch Zusatz von Lithiumchlorid als Lithiumphosphat abgeschieden. Bei diesem Arbeitsgang entsteht aber ein äußerst schleimiger Niederschlag, der beträchtliche Aluminiummengen absorbiert und dadurch erhebliche Fehler bei der Aluminiumbestimmung zur Folge haben kann.

Versuche, die schleimigen Calcium- und Magnesiumphosphat- bzw. Magnesiumhydroxyd niederschläge durch andere Niederschläge grobkristalliner Beschaffenheit zu ersetzen, führten zu keinem Erfolg; auch bei der Ausfällung des Calciums als Oxalat aus essigsaurer und als Sulfat aus schwefelsaurer alkoholischer Lösung wurden noch nennenswerte Aluminiummengen eingeschlossen.

Wir machten daher von der Beobachtung, daß Aluminium von schleimigen voluminösen Niederschlägen leicht absorbiert wird, bei der Ausarbeitung eines neuen Trennungsverfahrens Gebrauch. Wenn man in einer aluminiumhaltigen Lösung eine Ausfällung von Ammoniumuramat $(NH_4)_2U_2O_7$ hervorruft, so wird hierbei das ganze Aluminium an den Niederschlag angelagert. Bei den Erdalkalien ist dies nur zu einem geringen Teil der Fall; das wenige von dem Niederschlag eingeschlossene Calcium oder Magnesium stört die Aluminiumbestimmung nicht. Den Niederschlag, den man am besten durch Zentrifugieren von der überstehenden Flüssigkeit trennt, kann man in Mineralsäuren, Essigsäure oder Alkalicarbonat lösen und in dieser Lösung das Aluminium mit Eriochromcyanin anfärbten. Eisen, Mangan, Phosphorsäure und organische Substanzen wirken auch jetzt noch störend und müssen daher entfernt werden²⁾.

Auf Grund unserer Versuchsergebnisse verfährt man dabei wie folgt: Von der zu untersuchenden Substanz ist so viel anzuwenden, daß die zu erwartenden Aluminiummengen zwischen 10 und 100 γ liegen. Ist organische Substanz zugegen, so muß sie durch gelindes Glühen im Platiniegel zerstört werden. Um zu verhüten, daß dabei leicht flüchtige Aluminiumverbindungen (Halogenide³⁾) heraus sublimieren, werden sie vorher durch vorsichtiges Abrauchen mit 0,5 cm³ konz. Schwefelsäure in Sulfate übergeführt.

Der Glührückstand wird in 1 cm³ 20%iger Salpetersäure gelöst. Bei Gegenwart von Kieselsäure wird jedoch

in den Tiegel nach dem Glühen 1 g Kalium-Natriumcarbonat eingewogen, der Inhalt über der Flamme eines Bunsenbrenners zum Schmelzen gebracht und 10 bis 15 min im Schmelzfluß gehalten. Nach dem Erkalten wird von der Schmelze so viel wie möglich mit 2 cm³ dest. Wasser, der Rest mit drei Portionen von je 2 cm³ 20%iger Salpetersäure in einen Quarzkolben übergespült und hierin 1—2 min zum Sieden erhitzt, wobei die Kohlensäure vollständig ausgetrieben werden muß.

Die Abscheidung der Phosphorsäure wird mit der bekannten Lorenzschen Ammoniummolybdatlösung (3) vorgenommen. Hierbei ist darauf zu achten, daß der Ammoniumphosphormolybdatniederschlag möglichst grobkristallin ausfällt, so daß der gesamte Niederschlag eine relativ kleine Oberfläche und damit nur ein geringes Adsorptionsvermögen besitzt, damit meßbare Aluminiummengen hierbei nicht adsorbiert werden. Die zu untersuchende Lösung wird aus dem Quarzkolben, bzw. direkt aus dem Platiniegel in ein Reagensglas von 20 cm³ Fassungsvermögen übergespült, auf ein Volumen von 8 cm³ gebracht und bei Zimmertemperatur tropfenweise, ohne umzurühren, mit 2 cm³ der Ammoniummolybdatlösung versetzt. Nach einer Stunde schüttelt man kräftig um, gibt nach etwa 10 min 2 cm³ 50%ige Ammoniumnitratlösung hinzu und schüttelt nochmals.

Nach einer weiteren Stunde filtriert man durch ein Mikrofilterstäbchen (B 2; 10 mm Dmr.)⁴⁾ in ein Reagensglas aus Quarz von 20 cm³ Fassungsvermögen (s. Abb. 1) und wäscht einmal mit 2 cm³ Ammoniumnitratlösung (2%ig) nach. Da das Phosphorammoniummolybdat noch zu einem gewissen Grade löslich ist, setzt man zu den Blind- und Standardproben 2 cm³ einer 0,1%igen KH_2PO_4 -Lösung hinzu und führt mit ihnen den gleichen Trennungsgang durch.

Wir nahmen nach diesem Verfahren Aluminiumbestimmungen in Standardlösungen vor, denen 5 mg P_2O_5 als KH_2PO_4 zugesetzt waren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.
Aluminiumbestimmung bei Gegenwart von Phosphorsäure.

Angewandt γ Al	Gefunden γ Al	% Δ
10	10,3	+3,0
20	19,7	-1,5
50	46,0	-8,0
100	100,0	0

Das Filtrat des Phosphorammoniummolybdatniederschlags versetzt man mit 2 cm³ 5%iger Uranylacetatlösung⁵⁾ und zwei Tropfen Bromthymolblau, gibt vor-

¹⁾ Zu beziehen von Dr. Grübler & Co., Leipzig.

²⁾ Co, Ni, Zn, Cr wurden nicht berücksichtigt, da sie in dem zu erwartenden Anwendungsgebiet dieser Methode kaum in größerer Menge vorkommen dürften.

³⁾ Siedepunkt von $AlCl_3$: 183°; $AlBr_3$: 260°; AlI_3 : 382°.

⁴⁾ Zu beziehen von der Berliner Porzellanmanufaktur.

⁵⁾ 5 g Uranylacetat $(CH_3COO)_2UO_2 \cdot 2H_2O$ werden in 100 cm³ 5%iger Essigsäure gelöst.

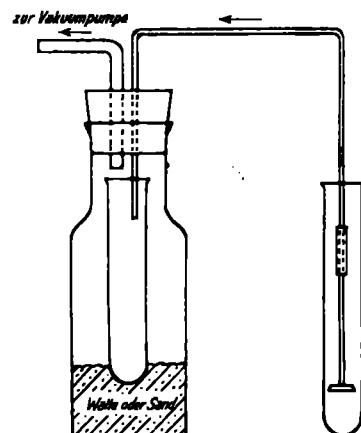


Abb. 1. Filtriervorrichtung.

sichtig verdünntes Ammoniak hinzu und röhrt dabei die Flüssigkeit mit einem Glasstab ständig gut durch, bis der bei fortschreitender Neutralisation entstandene gelbliche-weiße Niederschlag von Molybdänsäure und Ammoniumuranat infolge des Farbumschlages des Bromthymolblaus eine grünliche Farbe angenommen hat. Nach 2 h wird der Niederschlag abzentrifugiert. Die überstehende klare Lösung wird abgegossen, der Niederschlag selbst nach Zugabe von 10 cm^3 n-Na₂CO₃ durch Röhren mit einem dünnen Glasstab in Lösung gebracht und in einen 100-cm³-

Tabelle 2.
Aluminiumbestimmungen bei Gegenwart von Eisen.

Angewandt	Gefunden γ Al	Sollwert	% Δ
5 mg Fe	11	—	—
5 mg Fe + 10 γ Al	21	21	0
5 mg Fe + 20 γ Al	34	31	+ 9,5
5 mg Fe + 50 γ Al	59	61	-3,2
5 mg Fe + 100 γ Al	104	111	-6,3

Tabelle 3.
Aluminiumbestimmungen bei Gegenwart von Mangan.

Angewandt	Gefunden γ Al	Sollwert	% Δ	Al:Mn
5 mg Mn	~ 3 *)	—	—	—
5 mg Mn + 10 γ Al	7	13	-46,3	1:500
5 mg Mn + 20 γ Al	23	23	0	1:250
5 mg Mn + 40 γ Al	39	43	-9,2	1:125
5 mg Mn + 80 γ Al	79	83	-4,7	1:62,5

*) Unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Tabelle 4.

Extinktionskoeffizienten (k) für Aluminiumstandardlösungen und Einfluß der Küvettenlänge bei der Bestimmung von k.

γ Al in 100 cm ³	Küvettenlänge mm	% D	k	k bei 60 % D
10	29,97	69	0,054	0,054
	19,98	78	0,054	
20	29,97	23	0,213	0,292
	19,98	31	0,255	
	9,94	51	0,294	
	4,94	72	0,290	
40	19,98	6,7	0,590	0,890
	9,94	19,1	0,724	
	4,94	41	0,785	
	2,50	60	0,890	
60	9,94	7,5	1,135	1,48
	4,94	24	1,256	
	2,50	44	1,430	
	1,03	70	1,505	
100	4,94	9,2	2,10	2,65
	2,50	25	2,41	
	0,92	57	2,65	

Meßkolben, der mit 10 cm^3 5%iger Salzsäure beschickt ist, übergespült. Ein etwa vorhandener geringer brauner Rückstand, der von Eisen oder Mangan herrührt, wird mit übergespült.

In der ersten Abhandlung über die Aluminiumbestimmung (2) findet sich die Angabe, daß die Färbung von 1 mg Fe der Färbung von 7 γ Al entspricht, d. h., bei einem Verhältnis von Al:Fe = 1:143 wird die Extinktion um 100% erhöht. Daraus ergibt sich, daß bei einem Verhältnis von Al:Fe = 1:10 die Extinktion um weniger als 10% erhöht würde, eine Erhöhung, die sich in den meisten Fällen vernachlässigen läßt. Ähnlich sind die Verhältnisse bei Mangan.

Bleibt beim Lösen des gelben Ammoniumuranatniederschlages also ein größerer brauner Niederschlag zurück, so darf er nicht mit übergespült werden, da die Hydroxyde

sich ja in der verdünnten Salzsäure wieder lösen und dadurch eine stärkere Erhöhung der Extinktion hervorrufen würden. In diesem Falle zentrifugiert man daher wieder, gießt das Zentrifugat in den Meßkolben, wirbelt den Rückstand mit 2 cm³ dest. Wasser auf, zentrifugiert nochmals und gießt das klare Zentrifugat ebenfalls in den Meßkolben. Von den schleimigen Hydroxydniederschlägen werden jetzt noch erhebliche Al-Mengen zurückgehalten. Diese werden erfaßt, wenn man den Niederschlag noch einmal in 2 cm³ 5%iger Salzsäure auflöst, auf etwa 5 cm³ verdünnt und in der Siedehitze mit 2 cm³ 2 n-NaOH wieder eine Ausfällung herbeiführt. Von dem noch vorhandenen Aluminium wird dabei nur ein sehr geringer Teil vom Niederschlag adsorbiert; der größere Teil bleibt in Lösung. Nach dem Erkalten zentrifugiert man wieder und gießt auch dieses Zentrifugat mit in den 100-cm³-Meßkolben.

Tabelle 2 zeigt, daß bei dieser Arbeitsweise die angewandten Aluminiummengen bei Gegenwart von 5 mg Fe, gegeben als Fe(NH₄)₂(SO₄)₂, fast quantitativ wiedergefunden wurden.

Ein analogen Versuch wurde durchgeführt, um den Einfluß des Mangans festzustellen. Im Gegensatz zum Eisen fällt das Mangan beim Neutralisieren mit Ammoniak nur sehr langsam und unvollständig aus (4). Nach dem Lösen des Niederschlages befanden sich in den Reagensgläsern nur sehr geringe braune Flocken von MnO(OH)₂, die mit in die 100-cm³-Meßkölbchen übergespült wurden und keine Erhöhung der Extinktion hervorriefen (s. Tab. 3). Die gefundenen Aluminiummengen lagen vielmehr unter dem Sollwert, vor allem bei 10 γ Al auch bei mehrfacher Wiederholung. Es scheint durch das in Lösung gebliebene Mangan eine vollständige Anlagerung des Aluminiums verhindert zu werden; an Stelle eines gewissen Teiles des Aluminiums wird offenbar eine entsprechende Menge Mangan vom kolloidalen Ammoniumuranatniederschlag adsorbiert. Immerhin kann man auf Grund der Resultate in Tabelle 3 sagen, daß die Aluminiumbestimmung bei einem Verhältnis Al:Mn > 1:200 noch durchführbar ist.

Den Meßkolben, der jetzt die Versuchslösung enthält, schüttelt man kräftig, so daß die Kohlensäure soweit wie möglich entweicht, gibt 15 cm³ Eriochromcyanin-Lösung (0,1%) hinzu und neutralisiert mit 2 n-NaOH, bis die orangefarbene Farbe der Lösung in ein dunkles Violettrot umgeschlagen ist. Dabei entsteht gleichzeitig eine Ausfällung von Ammoniumuranat und Molybdänsäure. Man säuert wieder mit 5%iger Salzsäure an, bis der Niederschlag sich fast völlig gelöst hat und nur noch eine geringe Trübung in der Lösung vorhanden ist. Hierzu sind, vom Farbumschlag von Violett nach Orangerot gerechnet, etwa 10 Tropfen 5%iger Salzsäure erforderlich. Nun fügt man 20 cm³ eines Natriumacetat-Ammoniumacetat-Essigsäure-Puffergemisches⁶⁾ hinzu und füllt bis zur Marke mit dest. Wasser auf. Die Lösungen besitzen jetzt ein pH von 6,0. Es ist dies der pH-Wert, bei dem die Farbtiefe ihr Maximum erreicht (2). Nach 1 h kann man die Messungen im Colorimeter unter Benutzung eines gelbgrünen Filters vornehmen; die Messungen müssen nach 2 weiteren Stunden beendet sein.

Den ganzen Trennungsgang führt man auch bei den Standardlösungen und der Blindprobe durch. Die Farblösung des Blindversuches benutzt man beim Arbeiten mit dem Stufenphotometer zur Füllung der Gegenküvette.

Zum Schluß weisen wir noch auf eine besondere Eigenschaft der Farblösung hin, deren Nichtbeachtung leicht Fehlresultate zur Folge hat. Bei der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten ist die Wahl einer geeigneten Schichtdicke der Farblösung, beim Stufenphotometer also die Wahl einer geeigneten Küvette von großer Wichtigkeit.

⁶⁾ Zusammensetzung des Acetatpuffers (s. Z. analyt. Chem. 96, 91 [1934]):

400 cm³ 5 n-Ammoniumacetatlösung = 154 g CH₃COONH₄, zu 1 1
200 cm³ 4 n-Natriumacetatlösung = 109 g CH₃COONa · 3 H₂O auf-
25 cm³ 4 n-Essigsäure = 6 g CH₃COOH gefüllt

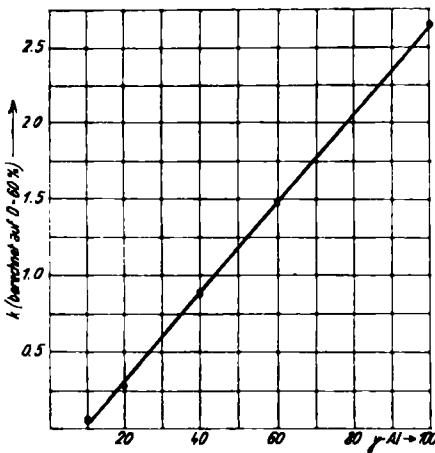


Abb. 2. Extinktionskurve.

Tabelle 4 gibt die Extinktions-Koeffizienten einiger Aluminiumstandardlösungen wieder.

Die Messungen wurden im Stufenphotometer unter Vorschaltung des Filters S 53 vorgenommen. Sie zeigen, wie stark die Werte für den Extinktionskoeffizienten ein und derselben Farblösung streuen, wenn man diese in verschiedenen großen Küvetten mißt und infolgedessen die an der Meßtröpfchen des Stufenphotometers abgelesenen

Durchlässigkeitsszahlen (%) D) weit auseinanderliegen. Die Differenzen werden mit steigenden % D immer geringer. Es empfiehlt sich daher, die Küvetten so zu wählen, daß an der Meßtröpfchen Durchlässigkeitsszahlen von 50—70 % abgelesen werden. Die fünfte Spalte der Tabelle 4 bringt die Werte, die durch Inter- bzw. Extrapolation der Zahlen der vierten Spalte auf 60 % D erhalten wurden. Trägt man diese Werte in ein Koordinatensystem ein, so liegen sie alle fast genau auf einer geraden Linie (s. Abb. 2).

Literatur.

- (1) Beiträge zum Nachweis von Aluminium mittels Farbstoffreagenzien von *Edwin Eegrive*, Z. analyt. Chem. **76**, 438 [1929]. — (2) Die colorimetrische Aluminiumbestimmung mit Eriochromcyanin von *F. Alten, H. Weiland* und *E. Knippenberg*, Z. analyt. Chem. **96**, 91 [1934]. — (3) *König*, Die Untersuchung landwirtschaftlich und landwirtschaftlich-gewerblich wichtiger Stoffe, Bd. I, S. 875. — (4) *Treadwell*, Analytische Chemie, Bd. I.

[A. 40.]

ZUSCHRIFTEN

Bemerkung zu dem Aufsatz von Dr. H. Lecus:

„Über die Einwirkung von Jod auf Tussahseide“¹⁾.

Von Dr.-Ing. Hugo vom Hove, Pirna (Elbe).

Als Textilchemiker fühle ich mich bewogen, zu diesem Aufsatz folgendes zu bemerken:

Die Umsetzung des Jods mit den Eiweißkörpern ist charakteristisch für dieselben und wurde beispielsweise für die Albumine von *C. H. L. Schmidt*²⁾, für Wolle von *R. Haller*³⁾ und mir⁴⁾ beschrieben. Es paßt daher wohl kaum der Ausdruck Lösungsvorgang, da außerdem der nicht umgesetzte Jodanteil in der Seide adsorbiert vorliegt und nicht gelöst ist.

Nun verhält sich Seide Halogenen gegenüber annähernd wie Wolle, sie reagiert nur nicht so heftig damit, da ihr besonders das Cystin fehlt⁵⁾. Hier hätte *Lecus* die Arbeit von *R. Haller* (loc. cit.) anführen müssen, der genau so wie *Lecus* hier bei der Seide, dort bei der Wolle die beträchtliche Jodaufnahme und deren Fähigkeit, dasselbe sehr festzuhalten, beschreibt. Ich wies aber nach, daß dieses Verhalten der Wolle auf die Reaktionsfähigkeit des Amidstickstoffs der Eiweißfasern den Halogenen gegenüber zurückzuführen ist (loc. cit.).

Daß Seide als Eiweißkörper Jod chemisch bindet, d. h. ein Teil des Jods die aromatischen Aminosäuren der Seide substituiert, ist wohl in jedem Eiweißhandbuch zu lesen⁶⁾ und bedarf kaum einer Feststellung mehr, besonders, da Seide — auch Tussahseide — rund 10% Tyrosin enthält. Die Vorausnahme der quantitativen Auswertung dieser Halogen-substitution zur Äquivalentbestimmung des Seiden- sowie auch Tussahseideneiweißes gab ich schon bei der diesbezüglichen Wollbestimmung bekannt⁷⁾.

Bei dem Vergleichen der quantitativen Ergebnisse untereinander scheint *Lecus* die lufttrockenen Seidenmengen zugrunde gelegt zu haben. Hier hätten natürlich die Werte der absolut trockenen Seide hingehört, da sonst die gezogenen Rückschlüsse über den quantitativen Reaktionsverlauf unzulässig sind.

Weiter fährt *Lecus* in seinem Aufsatz fort: „Das Jod wird von der Seide nicht oberflächlich adsorbiert, sondern absorbiert, d. h. gelöst, wie dies mikroskopisch auch die gleichmäßige Durchfärbung des Seidenfadens zeigt. Auf dieser festen Lösung beruht auch die Dauerhaftigkeit, mit der das Jod in der Seide bleibt, selbst bei mehrtägiger Lüftung, und die nachhaltige Wirksamkeit der jodierten Seide in den Wundstellen.“ Das hieße ja die gesamten Färbevorgänge nicht mit Adsorption, noch chemischer Bindung, sondern alle als „Absorption“, d. h. Lösung, ansprechen, und man wäre schnell damit fertig, wenn einfach alle gefärbten Fasern im Mikroskop gleichmäßig

durchgefärbt erschienen! Diese Auslegung der Färbevorgänge halte ich für einen beträchtlichen Irrtum. Was die „feste Lösung“ anbetrifft, so ist sie nicht schuld daran, daß das Jod von der Seide festgehalten wird, sondern allein die Reaktionsfähigkeit des Amidstickstoffs des Eiweißes, das die Halogene Chlor und Brom als Halogenamine jahrelang zu binden in stande ist⁸⁾ und das Jod wohl auch teilweise in einer ähnlichen Bindung festhält. Hier liegt der Unterschied begründet zwischen der Einwirkung der Halogene auf pflanzliche und tierische Fasern, was auch schon von *Huebner* und *Sinha*⁹⁾ bei der Einwirkung von Jod auf Cellulose, Seide und Wolle betont wurde.

Die Bestätigung für das eben Gesagte zeigt der von *Lecus* durchgeführte „Abbau der Seide mit Jodsäure“, wo selbstverständlich der größte Teil der reaktionsfähigen Amidgruppen und ein Teil der substitutionsfähigen Moleküle zerstört sind. Hieraus einen Schluß auf die chemische Reaktionsfähigkeit eines amorphen Teils der Seide zu ziehen, ist deshalb unberechtigt, und das Röntgendiagramm allein dürfte hierfür zu unzuverlässig sein.

Erwiderung.

Da sowohl zwischen Wolle und Seide als auch zwischen Albuminen schlechthin und Seide chemisch ein großer Unterschied besteht (siehe die Handbücher von *Oppenheimer* und *Schlenk*) erscheint mir ein Zitieren der Arbeiten von *H. vom Hove, R. Haller* und *C. H. L. Schmidt* nicht unbedingt am Platze, zumal die von *vom Hove* betonten Analogien zwischen Eiweiß, Wolle und Seide nicht bestehen. Seide ist nicht schlechthin als Eiweißkörper zu bezeichnen, und in keinem Eiweißhandbuch steht zu lesen, daß und wieviel Jod die Seide bindet.

Die Bezeichnung Absorption wurde gebraucht, weil der Verteilungssatz gilt, es handelt sich nicht um eine Adsorption an der Oberfläche, sondern um eine in die Tiefe dringende Lösung von Jod in der Seidensubstanz. Eine Verallgemeinerung und Ausdehnung auf die gesamten Färbevorgänge, wie sie *vom Hove* unterstellt, habe ich nicht gemacht, und seine Bemerkung, „diese Auslegung der Färbevorgänge halte ich für einen beträchtlichen Irrtum“ ist demgemäß ganz abwegig.

Die Reaktionsfähigkeit des Amidstickstoffs im Eiweiß begründet wohl eine Substitution zu gebundenein Jod, nicht aber die Aufnahme großer Mengen von freiem Jod durch die Seide, die sich hierin trotz chemisch verschiedener Natur der Stärke nähert.

Da offenbar jeder Seidenabbau zuerst die amorphen Teile der Seide angreift (siehe auch die Arbeiten von *Goldschmidt* und *Strauß*), die Reaktionsfähigkeit mit KJ₃ (Substitution und Reduktion) nach dem Abbau aber beträchtlich abnimmt, ist also nach dem Abbau doch gerade eine Abnahme der chemischen Reaktionsfähigkeit zu betonen, die, da die Faser als solche noch erhalten bleibt, durch das Fehlen der amorphen Teile bedingt ist.

Dr. H. Lecus.

¹⁾ Diese Ztschr. **47**, 779 [1934].
²⁾ *C. H. L. Schmidt*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., **34**, 55, 194 [1901]; **35**, 386 [1902]; **36**, 343 bzw. 360 [1902]; **37**, 350 [1903].

³⁾ *R. Haller*, Helv. chim. Acta **XIII**, 625 [1930].

⁴⁾ *H. vom Hove*, diese Ztschr. **47**, 756 [1934].

⁵⁾ *Norman Charles Wright*, Biochemical J. **20**, 524 [1926].

⁶⁾ *Z. B.: O. Kestner*, Chemie der Eiweißkörper, Braunschweig 1925, S. 122. ⁷⁾ *H. vom Hove*, Mellands Textilber. **14**, 601 [1933].

⁸⁾ *Cross, Beran u. Briggs*, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **27**, 260 [1908].

⁹⁾ *J. Huebner u. J. N. Sinha*, ebenda **41**, T. 93 [1922].