

Beiträge zur Struktur des Seidenfibroins¹⁾.

Von Dr. H. MÜNCH.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen/Rh.

(Eingeg. 14. Juni 1935.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Färberei- und Textilchemie auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Königsberg am 4. Juli 1935.

Bei der Ausarbeitung eines für die Praxis geeigneten Verfahrens der Entbastung von Mischgeweben aus realer Seide und alkaliempfindlichen Fasern ergaben sich einige das Gebiet der Faserstrukturen betreffende Zusammenhänge, denen vielleicht allgemeinere Bedeutung zukommt.

Die übliche Entbastung von Rohseide mit kochenden Seifenflotten gibt keine zufriedenstellenden Ergebnisse, wenn man Mischgewebe aus realer Seide mit alkaliempfindlichen Fasern wie Wolle oder Acetatseide entbasten muß. Es wurde daher ein neues Verfahren versucht; dieses besteht in der Verwendung eines in saurer Flotte wirksamen Enzyms, das spezifisch auf den Abbau des Sericins eingestellt ist, ohne das Seidenfibroin anzugreifen. Ein solches Enzympräparat ist das Papain, der getrocknete Milchsaft des Melonenbaumes *carica papaya*. Einen hinreichenden Entbastungseffekt kann man aber erst durch Zusatz bestimmter Hilfsstoffe, der sog. Aktivatoren, erreichen. Als vollwertige neue Aktivatoren wurden Natriumthiosulfat und Natriumhydrosulfit aufgefunden. Dies ist von besonderem Interesse im Hinblick auf die in den letzten Jahren von *Waldschmidt-Leitz* und *Graßmann* erkannte allgemeine Bedeutung der aktivierenden Wirkung der Sulfhydrylverbindungen Cystein und Glutathion. Natriumthiosulfat wirkt nur in schwachsaurer Lösung aktivierend, es muß demnach ein Zersetzungspunkt des Natriumthiosulfats als der eigentliche Aktivator anzusprechen sein. Auf diesem Wege war es nun möglich, ein für die Praxis geeignetes Entbastungsverfahren auszuarbeiten. Es gelingt, mit einem Gemisch aus 20% Papain und im übrigen Natriumthiosulfat und Natriumhydrosulfit in einer Konzentration von 3 g/l Entbastungsflotte bei 65° in 2 h auch dichtgedrehte Crepe de chine-Gewebe zu entbasten. Von besonderem Vorteil gegenüber dem Entbastungsverfahren mit Trypsin ist die große Temperaturunempfindlichkeit des Papains und vor allem seine Eigenschaft, in schwachsaurer Flotte optimal zu wirken. Da die Reaktion der Flotte beim Papainverfahren durch Zusatz von Essigsäure schwach sauer gehalten wird, bleibt der Charakter von Acetatseide bei Mischgeweben voll erhalten. Ein schwaches Seifenbad von 5 g Marseiller Seife pro Liter bei etwa 60°, das als Nachbehandlung für eine restlose Entbastung erforderlich ist, ist nicht imstande, Acetatseide zu schädigen. Aber auch die Seide wird in keiner Weise durch das Enzym angegriffen, wie Reißfestigkeitsmessungen ergeben haben.

Wir haben hier wieder ein Beispiel für die strenge Spezifität von Enzymen; es wird von 2 ähnlichen Eiweißkörpern nur der eine gespalten, während der andere intakt bleibt. Es bestand daher Hoffnung, daß sich diese Eigenschaft des aktivierten Papains dazu verwenden läßt, Näheres über die Vorstufen der Seidensubstanz, solange sie noch in der Spinndrüse der Raupe ist, in Erfahrung zu bringen. Es wurde daher enzymanalytisch der Übergang des Drüsensinhaltes zum fertigen Seidenfaden verfolgt, um mit dem fein abgestimmten proteolytischen Enzym Unterschiede zu erfassen, die durch die Analyse der Aminosäuren der Eiweißkörper nicht erkennbar sind.

Der Inhalt der Spinndrüse von *bombyx mori* ist eine zähviscose gelbe Flüssigkeit. Die ganze Drüse, die schlauchförmig gewunden ist, läßt sich leicht in verdünnten Säuren, aber auch an der Luft, zu Fäden von großer Festigkeit,

¹⁾ Die Arbeiten wurden ausgeführt von Herrn Dr. O. Ambros, Frau Dr. A. Nies-Harteneck und Herrn Dr. C. Schöller der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen/Rh., in den Jahren 1928—1929.

dem sog. Silkworm, ausziehen. Während der frische Drüsensinhalt leicht in Wasser zu einem Sol gelöst werden kann, hat die ausgezogene und erstarrte Drüse schon ganz die Eigenschaften eines dicken Seidenfadens, z. B. in Wasser unlöslich zu sein. Wie entsteht nun aus der zähviscosen Flüssigkeit der feste Seidenfaden? Genügt schon der Wasserverlust, um den Vorgang zu erklären, oder kommt noch eine Oxydation hinzu? Oder wird etwa, wie man früher angenommen hat, der Drüsensinhalt beim Spinnvorgang fermentativ in Sericin und Fibroin umgewandelt? Diese Fragen sind schon wiederholt bearbeitet worden, so daß man manche Möglichkeiten ausschließen kann. Trocknet man frische Drüsen in verschiedenen Gasen, so gelangt man stets zu gleichen Produkten. Es ist also eine Oxydation nicht anzunehmen. Ein Trocknungsvorgang allein kann auch nicht für die Bildung des Seidenfadens zur Erklärung dienen, wie die kolloidchemischen Untersuchungen von *Foa*²⁾ gezeigt haben, da die Raupe eine Zeitlang auch unter Wasser spinnen kann. Es erscheint auch fraglich, ob der mechanische Zug beim Spinnen allein für eine Erklärung ausreicht. Wir versuchten der Frage dadurch näher zu kommen, daß wir Drüsen unter verschiedenen Lösungsmitteln auszogen, und fanden, daß nicht nur durch Ausziehen an der Luft Fäden erhältlich waren, sondern auch in wasserentziehenden bzw. eiweißfällenden Lösungsmitteln, nämlich Aceton, Alkohol und Äther. Dagegen trat keine Fadenbildung ein unter Benzol, Paraffinöl und Petroläther.

Sieht man aber von allen Vorstellungen ab, die über den Spinnvorgang beim Seidenspinner entwickelt wurden, und registriert nur die Tatsachen, so findet man, daß die Analyse der Aminosäuren keine Unterschiede zwischen Drüsensinhalt und Rohseide ergibt. Dagegen konnte *R. Brill*³⁾ zeigen, daß in der lebenden Raupe die Drüsensubstanz keine kristallinen Anteile enthält, zum Unterschied vom Rohseidenfaden, der kristallin ist und Faserstruktur aufweist. Es wurde nun angestrebt, Unterschiede auch im chemischen Verhalten durch Enzymuntersuchungen zu erfassen.

Die ersten Versuche galten der Frage, ob sich der Drüsensinhalt überhaupt enzymatisch spalten läßt. Man kann den Drüsensinhalt als Sol in Lösung bringen, wenn man die Drüse zerkleinert, mit Wasser schüttelt und dann von den Häuten, die die Drüse umgeben, abzentrifugiert. Ein solches Drüsensol zeigt gelbe Farbe und gerinnt anfänglich selbst beim Kochen nicht. Nach 1—2 Tagen aber nimmt es geleeartige Konsistenz an und ist dann nicht mehr in Wasser löslich. Das Sol zeigt beim Stehen an der Luft Verfärbungserscheinungen. Die ursprünglich gelbe Farbe schlägt allmählich nach Schwarz um. Offenbar handelt es sich um Wirkungen von Oxydasen, die durch die Körperfliessigkeit der Raupen in das Sol geraten sind. Sole mit verschiedenem Gehalt an Drüsensubstanz wurden nun der Einwirkung von mit Blausäure aktiviertem Papain unterworfen und der Abbau durch Titration mittels alkoholischer Kalilauge nach *Willstätter* bestimmt. Es ergab sich, daß das Enzym das Drüsensol hydrolysiert. Wenn man das

²⁾ Kolloid-Z. 10, 7 [1912].

³⁾ Naturwiss. 18, 622 [1930].

Sol mit verdünnter Essigsäure oder Alkohol ausfällt, so kann man an den Fällungen den Abbau gravimetrisch verfolgen, und zwar wurde gefunden, daß beide Fällungen durch aktiviertes Papain zu 79—85% spaltbar sind.

Wir haben somit hier einen prinzipiellen Unterschied im Verhalten der Drüsensubstanz und der Rohseide. Bei der Rohseide wird nur das Sericin durch aktiviertes Papain abgebaut, man erhält also die eingangs erwähnte Entbastung, was eine Gewichtsverminderung um 25—30% bedeutet, analog der Entbastung mittels Seife. Wenn nun Fibroin und Sericin in gleichem Zustand in der Drüse vorliegen würden wie in der Rohseide, dann dürfte man keine höheren Spaltungsbeträge als rund 30% finden, während tatsächlich 80% erhalten wurden. Es war nun die Frage, ob in der Drüsensubstanz mit dieser weitgehenden Hydrolysebarkeit ein einheitlicher Eiweißkörper vorliegt, mit anderen Worten, ob das Sericin bereits vorgebildet in der Drüse vorliegt oder nicht. Dies ist verhältnismäßig leicht zu entscheiden. Wenn man Drüsen trocknet, so erhält man spröde Massen, die eine gelbe Hülle und einen farblosen Kern aufweisen, analog der Rohseide. Diese gelbe Hülle zeigt auch dasselbe Verhalten wie Sericin, nämlich Löslichkeit in verdünnten Alkalien. Auch beim Ausziehen der frischen, besser noch der etwas gealterten Drüsen findet man stets dicke Fäden mit gelben Hüllen. Es ist demnach das Sericin in der Drüse vorgebildet enthalten, und man kann durch einfache Alkalibehandlung bastfreie Trockendrüsen erhalten, d. h. den getrockneten Fibroinkern der Drüse, ohne das Sericin, gewinnen. Der so erhaltene Kern ist kristallisiert, wie Röntgenaufnahmen zeigen, jedoch haben die Kristalle keinerlei Orientierung. Derartige Fibroinkerne erwiesen sich nun zu 87% durch aktiviertes Papain spaltbar. Die gleich hohe Spaltbarkeit, nämlich bis zu 98%, zeigten im Luftstrom getrocknete Drüsen, die die Sericinhülle noch hatten. Waren sie im Exsiccator getrocknet, so war der Spaltungsgrad etwas geringer, nämlich 80%. Also auch das bastfreie und trockene Fibroin der Drüse verhält sich gegen Papaincyanhydrin völlig verschieden von entbasteter Rohseide, die praktisch gar nicht hydrolysiert wird.

Nach diesem Ergebnis war es naheliegend, das veränderte Verhalten des Fibroins mit der Faserstruktur der Rohseide in Zusammenhang zu bringen. Dieser Zusammenhang wurde durch die weiteren Versuche bestätigt. Das Fibroin der frischen Drüse zeigt keine Faserstruktur, wie die Untersuchungen von Dr. Brill ergeben haben, und leichte Spaltbarkeit durch Papaincyanhydrin. Der fertige Rohseidenfaden dagegen gibt ein Röntgendiagramm und ist nicht mehr spaltbar, wenn er entbastet ist. Zwischen diesen beiden Extremen ließen sich verschiedene Zwischenstufen herstellen, d. h. Silkwormpräparate gewinnen, die teils gut, teils weniger gut orientiert waren, und stets ging eine stärkere Ausprägung des Faserdiagramms einem Sinken der Spaltbarkeit durch Papain parallel. Das Silkwormmaterial wurde durch verschiedene starkes Ausziehen an der Luft hergestellt. Wurde eine Drüse nur ganz schwach ausgezogen, so wurde 79% Spaltung erzielt. Das Faserdiagramm dieses Präparats war nur schwach ausgeprägt. Wurde dagegen die Drüse sehr stark gedehnt, so betrug die Spaltbarkeit 43%, und das Faserdiagramm war scharf ausgeprägt. Beim Vergleich dieser beiden Zahlen, 79% und 43%, ist zu berücksichtigen, daß rund 30% durch die Entbastung erklärt werden, d. h. eine stark gereckte Drüse erwies sich kaum noch als spaltbar, verhielt sich also schon ähnlich wie Rohseide. Der Silkworm des Handels besitzt kein Sericin, er muß sich also Papain gegenüber verhalten wie entbastete Rohseide. Tatsächlich wurde gefunden, daß ein Silkworm des Handels nur zu 2,7% gespalten wurde.

Der Übergang des enzymatisch leicht hydrolysierbaren Drüsensinhaltes zur nicht mehr hydrolysierbaren Seide läßt sich auch noch dadurch verfolgen, daß man Kokons von verschiedenem Alter auf ihre Hydrolysebarkeit hin untersucht. Ganz frisch gesponnene Kokons erwiesen sich zu 75% als spaltbar. Waren Kokons einige Tage alt, so sank die Spaltbarkeit auf 55% und nach einem Jahr auf 47%. Man darf natürlich nicht erwarten, daß man auf die 30% Spaltbarkeit der nicht entbasteten Rohseide herunterkommt, da beim Abhaspeln der Kokons enzymatisch spaltbare Stoffe verlorengehen. Es muß also stets auch ein gealterter Kokon eine höhere Spaltbarkeit aufweisen als Rohseide.

Bei den ganzen bisher geschilderten Versuchen wurde immer nur der Übergang des amorphen, strukturlosen Eiweißkörpers der Drüse in das Fasermaterial verfolgt. Wie steht es aber nun mit dem umgekehrten Vorgang? Wenn man die Faserstruktur der Seide vernichtet, stellt sich dann auch wieder die enzymatische Spaltbarkeit ein? Die Aufhebung der Faserstruktur gelingt mittels konzentrierter Phosphorsäure oder durch gewisse Salze, z. B. Calcium- oder Lithiumrhodanid. Aus diesen Lösungen kann das Fibroin wieder ausgefällt und sogar zu Fäden versponnen werden. Aus der Lösung in Phosphorsäure beispielsweise durch Ammonsulfat und aus der Lösung in Chlorcalcium durch Alkohol. Derartige Präparate wurden nun auf ihre Hydrolysebarkeit durch Papaincyanhydrin hin geprüft, und zwar zunächst Produkte, die durch Lösungen in Chlorcalcium und Ausfällen mit Alkohol erhalten worden waren, also Präparate, die keine Faserstruktur hatten. Es ergab sich, daß entbastete Seide nach einem solchen Lösungs- und Ausfällungsprozeß zu 77% gespalten wurde. Nicht-entbastete Seide und frische Drüsen wurden zu 86% hydrolysiert. Ähnliche Resultate wurden erhalten, wenn man den Lösungsprozeß mit Phosphorsäure vornahm. Die Spaltbarkeit betrug dann 87%. Interessant war nun, daß dieser hohe Spaltungsgrad erzielt wurde, ganz gleich, ob man mit Fasermaterial oder mit einem strukturlosen Präparat arbeitete. Auch das Produkt, das ein Faserdiagramm hatte, war diesmal zu 79% spaltbar. Wenn also die Seide einen Umlösungsprozeß mitgemacht hatte, ist ein Unterschied im enzymchemischen Verhalten von strukturierten und strukturlosem Material nicht mehr festzustellen. Offenbar werden durch den Umlösungsvorgang Angriffstellen für das Enzym freigelegt. Daß dieser Lösungs- und Ausfällungsvorgang einen beträchtlichen Eingriff für das Fibroin darstellt, geht schon daraus hervor, daß die Reißfestigkeit der regenerierten Faser hinter der nativen Faser zurückbleibt.

Bei Versuchen mit aktiviertem Trypsin konnte der weitgehende Parallelismus zwischen Spaltbarkeit und Faserstruktur nicht festgestellt werden.

Was nun die Deutung dieses Parallelismus betrifft, so besteht vielleicht die Möglichkeit, daß regellos gelagerte Polypeptidketten dem Enzym mehr Angriffstellen bieten als parallel in der Faserrichtung gelagerte. Vielleicht sättigen sich die Angriffstellen für das Enzym beispielsweise durch Anhydridbildung gegenseitig ab. Es kann aber auch sein, daß durch das Auftreten der Faserstruktur nur die osmotischen Verhältnisse für das Enzym in ungünstiger Weise beeinflußt werden. Es ist aber nicht uninteressant, darauf hinzuweisen, daß die Verhältnisse bei anderen Faserstoffen ähnlich zu liegen scheinen, d. h. daß das Material ohne Faserstruktur leichter enzymatisch spaltbar ist. Ungefähr gleichzeitig mit den geschilderten Versuchen erschienen die Arbeiten von Karrer⁴⁾ über die Angreifbarkeit von verschiedenen Viscosen durch Lichenase, ein in

⁴⁾ O. Faust, P. Karrer, P. Schubert, Helv. chim. Acta 11, 231 [1928].

der Weinbergschnecke vorkommendes cellulosespaltendes Enzym. Auch bei diesen Arbeiten wurde gefunden, daß das strukturlose Material leichter enzymatisch angreifbar ist als die Viscosefaser. Weiterhin haben wir einen ähnlichen Fall bei der Kollagenfaser. Kollagen wird durch Trypsin und Papain nicht oder nur wenig angegriffen.

Wenn man aber die Faserstruktur durch Kochen zerstört, d. h. Kollagen in Gelatine überführt, so ist das Material nunmehr leicht durch die proteolytischen Enzyme spaltbar. Es ist demnach auch in diesem Falle der Eiweißkörper mit Faserstruktur durch die höhere Resistenz gegen Enzyme ausgezeichnet. [A. 122.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Vereinfachung der optischen Bathmometrie durch Anwendung der „spektralen Mischfarbencolorimetrie“ und sonstige Verbesserungen.

Von Prof. Dr. A. THIEL und Dr. H. LOGEMANN.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

(Eingeg. 10. September 1935.)

Vor einigen Jahren haben wir gezeigt¹⁾, daß man im Mischfarbencolorimeter durch Verwendung des Prinzips von *Gillespie* sehr einfach und genau Säurestufen (p_{H} -Werte) messen kann (optische Bathmometrie). Wir haben dafür eine Reihe von Farbindicatoren angegeben, die das Stufengebiet von 1,0 bis 11,3 bedecken, und Tabellen mitgeteilt, die eine bequeme Auswertung der Colorimeterablesungen in Säurestufen ermöglichen.

Als Übelstand wurde dabei noch empfunden, daß bei dem zweiwertigen Charakter der unentbehrlich erscheinenden Indicatoren Methylrot und Phenolphthalein Sondertabellen benutzt werden mußten, während die übrigen, einwertigen Indicatoren allerdings die Benutzung einer gemeinsamen Tabelle gestattet hätten, mittels deren man auf Grund der Beziehung

$$\Delta p_{\text{H}} = p_{\text{H}} - p_{\text{H}^{\prime\prime}} = \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad ^2)$$

aus der mit dem Verhältnis $\frac{\alpha}{1 - \alpha}$ in engstem Zusammenhang stehenden Colorimeterablesung und der Halbwertstufe des benutzten Indicators die gesuchte Säurestufe

$$p_{\text{H}} = p_{\text{H}^{\prime\prime}} + \Delta p_{\text{H}}$$

findet. Das geschieht durch einfache Addition zweier Werte, von denen der eine (Δp_{H}) als Funktion des Umschlagsgrades α (und damit der Colorimeterablesung) in der erwähnten gemeinsamen Tabelle zu finden ist, während der andere ($p_{\text{H}^{\prime\prime}}$) für jeden Indicator besonders gegeben sein muß.

Die z. T. ungünstigen Farbverhältnisse der früher empfohlenen (teilweise auch einfarbigen) Indicatoren hatten wir durch zweckmäßig ausgewählte Zusatzfärbungen den Bedürfnissen der optischen Bathmometrie angepaßt.

Seit jener Zeit nun sind auf dem Gebiete der Colorimetrie wesentliche Fortschritte erzielt worden³⁾, die eine Verbesserung und Vereinfachung der damaligen Methodik gestatten. Die Entwicklung der Absolutcolorimetrie hat ein bequemes Verfahren der Messung in praktisch monochromatischem Licht gebracht, und auf dieser Grundlage ist die Methode der „spektralen Mischfarbencolorimetrie“⁴⁾ ausgebildet worden, die sich bei der Untersuchung von Indicatorenumschlägen ausgezeichnet bewährt hat⁵⁾.

Es liegt daher nichts näher als die Verwertung dieser Fortschritte für die Zwecke der optischen Bathmometrie, und in der Tat ließ sich auf diese Weise eine Ausdehnung des Meßbereiches (dank der Erhöhung der Meßgenauigkeit bei monochromatischer Beleuchtung) für einzelne Indica-

toren und damit die Ausschaltung der oben erwähnten mehrwertigen Indicatoren ermöglichen.

Das Ergebnis ist nunmehr ein fast ideal einfacher Zustand: man kommt für alle Indicatoren mit einer einzigen Auswertungstabelle (zur Umrechnung von Colorimeterablesungen in Δp_{H}) aus und braucht daneben nur noch

Tabelle 1. Auswertungstabelle

zur Umrechnung von Colorimeterablesungen (mm der unteren Grenzlösung bei 50 mm Gesamtschichthöhe) in Δp_{H} .

Millimeter	Zehntelmillimeter				
	0	2	4	6	8
Werte von Δp_{H}					
4	-1,06	-1,04	-1,02	-0,99	-0,97
5	-0,95	-0,94	-0,92	-0,90	-0,88
6	-0,87	-0,85	-0,83	-0,82	-0,80
7	-0,79	-0,77	-0,76	-0,75	-0,73
8	-0,72	-0,71	-0,69	-0,68	-0,67
9	-0,66	-0,65	-0,64	-0,62	-0,61
10	-0,60	-0,59	-0,58	-0,57	-0,56
11	-0,55	-0,54	-0,53	-0,52	-0,51
12	-0,50	-0,49	-0,48	-0,47	-0,46
13	-0,45	-0,45	-0,44	-0,43	-0,42
14	-0,41	-0,40	-0,39	-0,39	-0,38
15	-0,37	-0,36	-0,35	-0,34	-0,34
16	-0,33	-0,32	-0,31	-0,30	-0,30
17	-0,29	-0,28	-0,27	-0,27	-0,26
18	-0,25	-0,24	-0,24	-0,23	-0,22
19	-0,21	-0,21	-0,20	-0,19	-0,18
20	-0,18	-0,17	-0,16	-0,16	-0,15
21	-0,14	-0,13	-0,13	-0,12	-0,11
22	-0,11	-0,10	-0,09	-0,09	-0,08
23	-0,07	-0,06	-0,06	-0,05	-0,04
24	-0,04	-0,03	-0,02	-0,02	-0,01
25	0,00	+0,01	+0,02	+0,02	+0,03
26	+0,04	+0,04	+0,05	+0,06	+0,06
27	+0,07	+0,08	+0,09	+0,09	+0,10
28	+0,11	+0,11	+0,12	+0,13	+0,13
29	+0,14	+0,15	+0,16	+0,16	+0,17
30	+0,18	+0,18	+0,19	+0,20	+0,21
31	+0,21	+0,22	+0,23	+0,24	+0,24
32	+0,25	+0,26	+0,27	+0,27	+0,28
33	+0,29	+0,30	+0,30	+0,31	+0,32
34	+0,33	+0,34	+0,34	+0,35	+0,36
35	+0,37	+0,38	+0,39	+0,39	+0,40
36	+0,41	+0,42	+0,43	+0,44	+0,45
37	+0,45	+0,46	+0,47	+0,48	+0,49
38	+0,50	+0,51	+0,52	+0,53	+0,54
39	+0,55	+0,56	+0,57	+0,58	+0,59
40	+0,60	+0,61	+0,62	+0,64	+0,65
41	+0,66	+0,67	+0,68	+0,69	+0,71
42	+0,72	+0,73	+0,75	+0,76	+0,77
43	+0,79	+0,80	+0,82	+0,83	+0,85
44	+0,87	+0,88	+0,90	+0,92	+0,94
45	+0,95	+0,97	+0,99	+1,02	+1,04

¹⁾ Marburger Sitzungsber. 66, 37 [1931]; s. a. Gebrauchsanweisung für das Universalcolorimeter von *E. Leitz*.

²⁾ I. c. S. 45 und Z. anorg. allg. Chem. 135, 1 [1924].

³⁾ Vgl. A. Thiel, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1015 [1935].

⁴⁾ A. Thiel u. D. Greig, Z. physik. Chem. Abt. A 169, 197 [1934].

⁵⁾ Dieselben, ebenda 172, 245 [1935].