

Untersuchungen vorgenommen worden, die noch nicht zum Abschluß gekommen sind, zum Zwecke der Feststellung, inwieweit wirklich Parallelität zwischen Flüchtigkeit — bestimmt im Verdampfungsapparat — und Ölverbrauch im Vergaser- und Dieselmotor vorhanden ist. Die praktischen Versuche sind einmal mit Benzin als Kraftstoff, das andere Mal mit Flüssiggas als Kraftstoff im Vergasermotor vorgenommen worden. Das Flüssiggas ist deswegen verwendet worden, da sich herausgestellt hat, daß durch Benzin oder Dieselmotorkraftstoff ganz erhebliche Mengen leichtsiedender und auch hochviscöser bzw. Rußteilchen zusätzlich in das Motorenöl verschleppt werden, was beim Flüssiggas nicht der Fall ist. Über diese Versuche kann in Kürze abschließend berichtet werden.

Für die Prüfung der Emulgierbarkeit ist eine Methode vorhanden, doch befriedigt sie heute noch nicht völlig hinsichtlich der Reproduzierbarkeit. Es wäre nur zu wünschen, wenn auch diese Methode vervollkommen würde.

Die Bestimmung der Wasserlöslichkeit für Fette ist auf Anregung des Heereswaffenamtes in Bearbeitung; es ist zu hoffen, daß sowohl das Auflösungsvermögen des Wassers als auch die Aufnahme des Wassers in das Fett einer genauen Bestimmung zugänglich gemacht wird.

Auch die Frage der Konsistenzmessungen für Fette hat eine wirkliche Lösung noch nicht gefunden. Eine gute Reproduzierbarkeit ist noch nicht vorhanden. Wichtig sind genaue Festlegungen über die Vorbehandlung des Fettes vor der Konsistenzbestimmung, vielleicht, daß das Fett, nach einem Vorschlage von Dr. von Schröter, bestimmte Zeit in einer Knetmaschine behandelt wird, da es ja auch im Gebrauch einem ähnlichen Prozeß unterworfen wird.

Ich dürfte damit wohl gezeigt haben, daß noch manche Arbeit zu leisten ist. Jedenfalls, und das möchte ich nochmals betonen:

Es besteht ein dringendes Bedürfnis für derartige Bewertungsmethoden.

Der Zweck meines Vortrages ist in erster Linie der, die Mitarbeit des Chemikers in der Forschung und in der Technik zu gewinnen. Wenn der Chemiker bei seinen Arbeiten von den praktischen Erfahrungen ausgeht und sich das Ziel nimmt, den wirklichen Bedürfnissen der Praxis zu helfen, dann wird er auch die ihm gebührende Stellung in der Industrie und der Wirtschaft einnehmen und bestimmenden Einfluß auf die kommende Entwicklung auf dem Schmiermittelgebiet gewinnen. A. 88.

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Bestimmung der Ascorbinsäure (C-Vitamin) nach J. Tillmans durch Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol.

Von Dr. phil. habil. R. STROHECKER und Dr. R. VAUBEL.

(Eingeg. 16. Juni 1936.)

Mitteilung aus dem Universitätsinstitut für Nahrungsmittelchemie zu Frankfurt a. M.

Schon im Jahre 1927 schlug J. Tillmans¹⁾ die Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol vor, um künstlichen von natürlichem Citronen- bzw. Orangensaft zu unterscheiden. Aus seinem Vortrag im Jahre 1930²⁾ geht dann hervor, daß zwar 1927 auch schon an eine Identität zwischen dem durch die Titration erfaßten Reduktionsvermögen und dem Vitamin C gedacht wurde, daß es aber noch weiterer Untersuchungen bedurfte, um diese Tatsache sicherzustellen. Erst die „verblüffende Übereinstimmung der Eigenschaften des unbekannten reduzierenden Körpers mit denen des antiskorbutischen Vitamins“, die er und seine Mitarbeiter in langwierigen Arbeiten feststellen konnten, gaben ihm den Rückhalt, um mit dieser Behauptung einer Identität an die Öffentlichkeit treten zu können.

Die Leitreaktion bei allen diesen und allen folgenden Untersuchungen war und blieb die Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol. Die Ausführungsweise der Titration hat sich naturgemäß fortlaufend in Kleinigkeiten geändert, und die folgenden Zeilen sollen dazu dienen, das Wichtigste über die zurzeit in unserem Institut übliche Arbeitsweise zusammenzufassen. In der Hauptsache handelt es sich dabei um Einzelheiten, die sich im Verlauf der Untersuchungen ergaben, die wir zusammen mit H. Beier³⁾, K. Ensslin⁴⁾ und Th. Harth⁵⁾ ausführten.

Herstellung der Auszüge.

Die früher zum quantitativen Erfassen des C-Vitamins von J. Tillmans⁶⁾ vorgeschlagene Behandlung durch Kochen der zu untersuchenden Lebensmittel mit 2—3%iger Schwefel-

säure wurde von uns durch das nachstehend beschriebene Verfahren ersetzt, da die 2—3%ige Schwefelsäure, wenn es sich nicht um frische pflanzliche Lebensmittel handelt, durch Hydrolyse Körper bildet, die ebenfalls den Farbstoff reduzieren, aber natürlich nicht antiskorbutisch wirksam sind.

Das Untersuchungsmaterial muß i. allg. zerkleinert werden, um eine möglichst vollständige Extraktion des Reduktionsvermögens bei der ersten Kochung zu erzielen. Zum Zerkleinern dürfen nur Geräte aus nichtrostendem Stahl benutzt werden, da andernfalls das in Lösung gehende Eisen bei der Titration störend wirken könnte. Ebenso muß jede Verunreinigung mit Kupfer vermieden werden.

Die Menge Untersuchungsmaterial ist nach Möglichkeit so zu bemessen, daß ihr Reduktionsvermögen gegen 2,6-Dichlorphenolindophenol ungefähr 100 cm³ 1:1000 Farblösung entspricht. Das Untersuchungsmaterial, je nach dem Gehalt an reduzierendem Stoff schwankend zwischen 1 und 20 g, wird in zerkleinertem Zustand abgewogen, in einen Kolben gebracht und mit 90 cm³ stark verdünnter Essigsäure am Rückflußkühler unter Durchleiten von Stickstoff bzw. Kohlensäure 10 min im Kochen erhalten. Meist genügt zur Extraktion eine 0,2%ige Essigsäure, in einzelnen Fällen muß man eine stärkere Essigsäure wählen, und zwar dann, wenn die Farblösung in den ungepufferten fertigen Extrakt nicht deutlich rot einfällt. Nach dem Kochen wird der Kolbeninhalt unter Stickstoff bzw. Kohlensäure rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt, möglichst schnell (an der Luft) durch ein Sehtuch filtriert und gut abgepreßt. Mit der zum Auszug verwendeten Essigsäure füllt man auf 100 cm³ auf. Um schließlich noch festzustellen, ob der erste Auszug das Gesamtreduktionsvermögen quantitativ enthielt, wird aus dem extrahierten Material noch ein zweiter Auszug in gleicher Weise hergestellt.

¹⁾ Z. Unters. Lebensmittel 54, 33 [1927].

²⁾ Ebenda 60, 34 [1930].

³⁾ Diss. Frankfurt a. M. 1934.

⁴⁾ Diss. Frankfurt a. M. 1935.

⁵⁾ Diss. Frankfurt a. M. 1935.

⁶⁾ Z. Unters. Lebensmittel 63, 241 [1932].

Falls der durch das Sehtuch filtrierte Auszug zu trübe ist, kann man entweder durch ein Faltenfilter filtrieren oder aber zentrifugieren, wobei jede überflüssige Berührung der Lösung mit Luft vermieden werden muß.

Bereitung und Einstellung der $\frac{n}{1000}$ Farblösung.

Die Menge des zur Bereitung von 1 Liter $\frac{n}{1000}$ Farblösung notwendigen 2,6-Dichlorphenolindophenols schwankt je nach dem Reinheitsgrad erheblich. Von dem zurzeit in unserem Institut verwendeten Farbstoff der Firma Schuchardt sind 0,16–0,17 g je Liter notwendig.

Die abgewogene Farbstoffmenge wird in 100 cm³ warmem dest. Wasser aufgeschwemmt. Sie löst sich nach kurzer Zeit bis auf einige Verunreinigungen auf. Nun wird durch ein Faltenfilter in einen 1-Liter-Meßkolben filtriert und mit dest. Wasser aufgefüllt. Die so hergestellte Farblösung ist im Risschrank bis zu 4 Wochen gut haltbar. Trotzdem empfiehlt es sich, für besonders genaue Titrationen den nach der Herstellung festgestellten Faktor gelegentlich nachzuprüfen.

Zur Einstellung bereitet man sich eine genau $\frac{n}{100}$ Lösung von Mohrschem Salz (pro analysi) durch Einwiegen von 3,9215 g je Liter Lösung. Beim Auffüllen gibt man ungefähr 40 cm³ $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure hinzu, um die Lösung haltbarer zu machen. Im Dunkeln unter Stickstoff aufbewahrt hält sich die Lösung von Mohrschem Salz sehr lange.

Zu 10 cm³ Farblösung werden 5 cm³ gesättigte Natriumoxalatlösung oder eine Messerspitze festes Natriumoxalat zugesetzt. Sodann wird die $\frac{n}{100}$ Ferrolösung in eine Feinbürette gefüllt und die Farblösung mit der Ferrolösung titriert. Der Umschlag von Blau auf schwaches Gelb ist sehr genau sichtbar. Bei Verwendung einer genau $\frac{n}{100}$ Lösung von Mohrschem Salz und 10 cm³ der Farblösung ist der Faktor gleich den verbrauchten Kubikzentimeter Ferrolösung.

Ausführung der Titration.

Bei ungefärbten oder nur schwach gefärbten Auszügen kommt das gewöhnliche Verfahren, bei stärker gefärbten, wie z. B. Auszügen aus Rotkraut oder Heidelbeersaft u. a., die unten beschriebene Nitrobenzolmethode in Anwendung. Auch für Untersuchungen über das Reduktionsvermögen des Harnes haben wir meistens die Nitrobenzolmethode empfohlen und angewandt.

Bei der Umrechnung des Farbstoffverbrauches auf Ascorbinsäure ist zu berücksichtigen, daß das Molekulargewicht der Ascorbinsäure gleich 176, das Reduktionsäquivalent gleich 88 ist. 1 cm³ $\frac{n}{1000}$ Farblösung entspricht also 0,088 mg Ascorbinsäure.

Gewöhnliches Verfahren. Für die direkte Titration des C-Vitamins mit 2,6-Dichlorphenolindophenol gibt es zwei Möglichkeiten, die darauf beruhen, daß der Farbstoff als Natriumsalz blau und als freie Säure rot ist. Das Umschlagsgebiet des Farbstoffes liegt zwischen den p_H-Stufen 4,2 (rot) und 5,2 (blau). Es besteht also einmal die Möglichkeit, die zu untersuchende Lösung soweit zu puffern, daß sie ein p_H ungefähr zwischen 5,5 und 6 besitzt, und dann solange zu titrieren, bis ein Überschuß der Farblösung die vorgelegte Probe bläulich bis bläulich-grau färbt, oder aber soweit anzusäuern, daß sich ein p_H von ungefähr 3,0 ergibt, und dann auf roten Umschlag zu titrieren. J. Tillmans und seine vielen Mitarbeiter haben zunächst die Titration im blauen Gebiet vorgezogen, da hier der Umschlag besser und damit schärfer zu erkennen war. Soweit es sich um die Untersuchung von frischen

pflanzlichen Lebensmitteln handelt, wurde bis jetzt in unserem Institut auch noch nie eine Differenz zwischen dem Ergebnis der Titration im blauen Gebiet und dem Ergebnis der von uns angestellten Tierversuche festgestellt. Heute wissen wir aber, daß wir bei Ausgangsmaterialien, über deren Vitamin-C-Gehalt wir noch nicht unterrichtet sind, vor allem bei tierischen und getrockneten oder sonst veränderten pflanzlichen Stoffen, keinesfalls die Titration im roten Gebiet unterlassen dürfen. In solchen Fällen müssen immer beide Arten der Titration nebeneinander ausgeführt werden.

Schlechte Übereinstimmung der Titrationswerte im roten und blauen Gebiet des Farbstoffes deutet nämlich darauf hin, daß entweder neben dem Vitamin C noch andere reduzierende Körper vorliegen oder daß möglicherweise überhaupt kein Vitamin C vorliegt. Den ersteren Fall wird man dann annehmen können, wenn die Unterschiede im Farbstoffverbrauch nur gering sind, z. B. 9 cm³ $\frac{n}{1000}$ Farblösung im roten und 10 cm³ $\frac{n}{1000}$ Farblösung im blauen Gebiet.

Bei „ziehenden“ Titrationen, die sich besonders beim Arbeiten im blauen Gebiet bemerkbar machen, entfärbt sich die austitrierte Lösung langsam. Der Endpunkt ist in diesem Falle dann anzunehmen, wenn der Farbton innerhalb $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ min nicht verschwindet. Neuere Untersuchungen, die wir angestellt haben, ergaben übrigens tatsächlich bei reiner Ascorbinsäure, daß diese innerhalb dieser Zeitspanne von $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ min mit dem Farbstoff reagiert hat.

Titration blau. Ein bestimmter Anteil des auf 100 cm³ aufgefüllten 0,2%ig essigsauren Auszugs, der nach Möglichkeit wenigstens 5 cm³ $\frac{n}{1000}$ Farblösung verbrauchen soll, wird mit 3 Tropfen gesättigter Natriumacetatlösung versetzt, so daß etwa das p_H 5 erreicht wird. Liegen stärker saure Extrakte oder Preßsäfte (Citronensaft) vor, so sind selbstverständlich auch größere Mengen Natriumacetat anzuwenden. Der so vorbehandelte Auszug wird dann mit der $\frac{n}{1000}$ Farblösung auf blauen Umschlag titriert, d. h. meist zeigt eine leicht graublaue Färbung das Ende der Titration an.

Titration rot. Die gleiche Menge des Auszugs wird mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert, so daß etwa p_H 2,5 bis 3 erreicht wird, und dann mit der rot einfallenden Farblösung auf roten Umschlag titriert. Mineralsäuren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, dürfen zum Ansäuern nicht angewandt werden, da sie in höheren Konzentrationen den Farbstoff zerstören.

Nitrobenzolmethode: Bei stark gefärbten Auszügen ist die gewöhnliche Titration nicht anwendbar. F. Siebert⁷⁾ hat diesem Übelstand in der Weise abgeholfen, daß er den Endpunkt der Titration dadurch erkennt, daß der überschüssige Farbstoff mit Nitrobenzol ausgeschüttelt wird. Die genaue Ausführung, die etwas von dem ursprünglichen Verfahren abweicht, gestaltet sich folgendermaßen:

Man ermittelt nach Möglichkeit durch direkte Titration den ungefähren Reduktionswert der Lösung. Bei zu stark gefärbten Auszügen werden gleiche Teile des Extraktes (ungefähr 10–20 cm³) in eine Anzahl Zentrifugenröhren von 1,5 cm lichter Weite eingefüllt und mit einigen Tropfen Eisessig stark essigsauer gemacht. Nun läßt man, um einen Anhaltspunkt zu erhalten, von Glas zu Glas steigende Mengen der $\frac{n}{1000}$ Farblösung, z. B. 2, 4, 6 cm³ usw., zufließen und mischt sofort durch Rühren oder Umschwenken. Die Wartezeit, die man nun zwischen der Zugabe der Farblösung und der Zugabe des Nitro-

⁷⁾ Diss. Frankfurt a. M. 1931.

benzols verstreichen läßt, ist insbesondere bei „ziehend“ titrierenden Auszügen bei jedem Glas genau gleich einzuhalten. Man wartet also jeweils z. B. $\frac{1}{2}$ oder 1 min, gibt 3 cm³ frisch destilliertes Nitrobenzol dazu, schüttelt mehrfach vorsichtig aber doch ausgiebig durch, wobei eine Emulsionsbildung möglichst vermieden werden soll, und läßt absitzen. Sollte sich das Nitrobenzol nicht klar abscheiden, so genügt kurzes Schleudern in der Zentrifuge, um die Trennung in zwei Schichten zu erreichen.

Hat man durch diesen Vorversuch oder durch direkte Titration festgestellt, daß der Umschlagspunkt z. B. zwischen 6 und 8 cm³ $\frac{1}{1000}$ Farblösung liegen muß, so wird man sinngemäß eine neue Reihe von Gläsern ansetzen,

z. B. unter Zugabe von 6, 6,5, 7, 7,5 cm³ $\frac{1}{1000}$ Farblösung usw. Bei einiger Übung ist es jedenfalls leicht, Unterschiede von 0,2, ja sogar 0,1 cm³ $\frac{1}{1000}$ Farblösung nach diesem Verfahren zu erfassen. Als Endpunkt der Titration nimmt man die Röhre an, in der das Nitrobenzol dann gerade noch gelb, also noch nicht rötlich verfärbt ist. Dieser Endpunkt läßt sich mit sehr großer Genauigkeit feststellen.

Oft kann der Titrationsendpunkt bei sehr stark gefärbten Auszügen dadurch leichter erkannt werden, daß man nach dem Ausschütteln die über dem Nitrobenzol stehende Flüssigkeit abgießt und über das Nitrobenzol Wasser gibt und nochmals umschwenkt. [A. 90.]

ZUSCHRIFTEN

Notiz über Schellolsäure.

Von Dr. R. Bhattacharya.

London Shellac Research Bureau, Paint Research Station, Teddington¹⁾.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit „Über die Konstitution des Schellacks“²⁾ waren einige Unterschiede in den Eigenschaften der Schellolsäure, die von uns dargestellt war, von denen der Nagelschen Säure³⁾ angegeben. Inzwischen ist es uns gelungen, die Nagelsche Säure (F.-P. 200—201°) und ihren Dimethylester (F.-P. 149°) rein darzustellen; wir sind aber heute noch nicht über die Beziehungen zwischen dieser Säure und der von uns beschriebenen im klaren.

In der nächsten Zeit hoffen wir, eine Abhandlung über die Konstitution des Schellacks veröffentlichen zu können, in welcher diese Zusammenhänge besprochen werden sollen. Wir sind aber der Ansicht, daß unsere Bestätigung der Nagelschen Säure ohne Aufschub veröffentlicht werden sollte, da niemand bisher irgendeine Bestätigung beigebracht hat. Einzelheiten des Verfahrens zur Darstellung und Reinigung der Schellolsäure sollen vollständig in unserer Veröffentlichung beschrieben werden. Der folgende Auszug daraus wird nur die Arbeitsweise kennzeichnen.

Wird das Gemisch der Schellack-Säuren, welches man durch alkalische Verseifung, Ansäuern mit Mineralsäure und Waschen mit Wasser erhält, mit einer heißen wäßrigen Lösung von Bleiacetat behandelt, so scheidet der heiße wäßrige Extrakt beim Abkühlen einen kristallinen Niederschlag des Bleisalzes der Aleuritinsäure aus. Beim langsamen Eindampfen des Filtrates erhält man eine weitere Menge Kristalle, die aus einem Gemisch der Bleisalze der Schellol- und Aleuritinsäure bestehen. Durch Behandlung mit 95%igem Alkohol kann das aleuritinsäure Bleisalz entfernt werden, wobei das alkoholunlösliche Bleisalz der Schellolsäure zurückbleibt. Diese kann vom Blei in Form ihres Alkalisalzes getrennt werden und wird alsdann durch Behandeln mit Säure in Freiheit gesetzt. Schließlich wird die Säure aus Wasser umkristallisiert. Es muß besonders darauf hingewiesen werden, daß das Bleisalz der Aleuritinsäure seine Löslichkeit in Alkohol beim Aufbewahren verliert. Das Ansäuern muß sehr vorsichtig geschehen, weil die Schellolsäure höchst empfindlich gegen Mineralsäuren ist.

Ein anderes Verfahren, welches die Löslichkeit der Barium- und Calciumsalze der Schellolsäuren in Wasser ausnutzt, ist auch verwendbar; in diesem Falle wird die Schellolsäure aber in reiner Form über ihren Dimethylester gewonnen.

Prüfung von Textilhilfsmitteln auf Kalkseifen-dispergiervermögen.

Mitteilung aus dem Textillaboratorium der Chemischen Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer A.-G., Berlin-Grünau.

In einer sehr interessanten Arbeit⁴⁾ veröffentlichte kürzlich Dr. H. Kuckertz eine Prüfungsmethode für das Kalkseifen-

dispergiervermögen von Textilhilfsmitteln. Die Methode beruht entweder darauf, daß unter eng unrisenen, konstanten Bedingungen chlorcalciumhaltige Lösungen der zu prüfenden Dispergiernittel mit Seifenlösungen vermischt und die Trübungsgrade der dabei entstehenden Kalkseifendispersionen bestimmt werden oder daß diejenige Mindestmenge an Dispergiernittel bestimmt wird, die gerade erforderlich ist, um bei dem Zusammenbringen von Seife zu chlorcalciumhaltigem Wasser das Ausflocken der Kalkseife zu vermeiden. Bei einem Vergleich einer Reihe von Kalkseifendispergiernitteln, und zwar der Präparate Gardinol KD (Fettalkoholsulfonat), Igepon T Plv. (Kondensationsprodukt aus Fettsäuren mit aliphatischen Aminosulfonsäuren), Peregol O (Fettprodukt ohne salzbildende Gruppen) und dem von uns hergestellten Lamepon A (Kondensationsprodukt aus Fettsäuren und Lysalbinsäure) kommt Kuckertz zu dem Schluß, daß 40 Teile Igepon T bzw. 35 Teile Peregol bzw. 100 Teile Gardinol KD gleichwertig mit 52,5 Teilen Lamepon A sind⁵⁾. Gegen diese Methode ist einzuwenden, daß sie den Erfordernissen der Praxis nicht voll gerecht wird, denn in der Textilindustrie wird in den weitaus meisten Fällen nicht Seife in chlorcalciumhaltigem Wasser verwendet, sondern man arbeitet mit Seife bei Gegenwart von Alkalien, also bei einem höheren pH-Wert, besonders dann, wenn durch den Waschprozeß eine Entfernung von fettartigen Verunreinigungen von den Faserstoffen beabsichtigt ist. Prüft man aber die oben genannten Vergleichspräparate bei Gegenwart geringer Alkalimengen, so findet man, daß das Kalkseifendispergiervermögen des Gardinol KD, Igepon T und Peregol O verringert wird. Im Gegensatz dazu wird die Kalkseifendispergiervermögen des Lamepon A durch geringe Alkalimengen verbessert. Die in der erwähnten Arbeit ermittelten Vergleichszahlen bedürfen daher, um sie den Anforderungen der Praxis anzupassen, einer Berichtigung.

Wir behalten uns vor, auf den Einfluß des pH-Wertes auf die Kalkseifendispergiervermögen von Textilhilfsmitteln demnächst ausführlich zurückzukommen.

Zusammensetzung der Seife und ihre Wirkung auf die Wäsche.

Zu dem gleichnamigen Aufsatz von Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden, auf S. 104—106 dieser Zeitschrift.

Das Produkt Calgon wird von der Firma Chemische Fabrik Joh. A. Benckiser G.m.b.H., Ludwigshafen a. Rh., hergestellt, genießt Markenschutz und dient zum Weichmachen von Wasser. Seine Verwendung ist durch die Veröffentlichung der Patentanmeldung B. 136451/85 b. unter vorläufigen Patentschutz gestellt.

Es besteht in der Hauptsache aus pyro- und metaposphorsauren Salzen des Natriums und bildet mit den Härtebildnern des Wassers klare, lösliche, komplexe Calcium- bzw. Magnesiumverbindungen, die diese Erkalien so fest binden, daß sie nicht mehr als einzelne freie Ionen fungieren. Es bildet sich also nicht das „Orthophosphat“, primäres Calciumphosphat, denn dieses Salz enthält das Calcium nicht als komplexes, mit Seife nicht fällbares Ion, sondern als normales Calciumion.

⁵⁾ Die Angabe a. a. O., Seite 276, daß 40 Teile Igepon gleichwertig mit 60 Teilen Lamepon sein sollten, beruht auf einem Rechenfehler.

¹⁾ Übersetzt von Dr. F. Evers, Berlin-Siemensstadt.

²⁾ J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54, 82—87 [1935].

³⁾ C. Harries u. W. Nagel, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 3833 [1922].

⁴⁾ Diese Ztschr. 49, 273 [1936].