

4-Methoxy-3'.4'-methylendioxy-diphenyl (IV): Die Decarboxylierung der Säure geschah auf demselben Wege wie oben. Aus 0.92 g Säure XII wurden 0.6 g gereinigtes 4-Methoxy-3'.4'-methylendioxy-diphenyl gewonnen. Farblose Schuppen aus Methanol. Schmp. 97—98°. In Aceton und Benzol leicht, in Äther in der Wärme leicht, in Methanol schwer löslich.

3.140 mg Subst.: 8.495 mg CO<sub>2</sub>, 1.460 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (228). Ber. C 73.65, H 5.30. Gef. C 73.78, H 5.20.

Überführung von 2-Methoxy-3'.4'-methylendioxy-diphenyl-6'-aldehyd (IX) in 4-Methoxy-6.7-methylendioxy-fluorenol (XIII).

Eine kleine Probe des Diphenylaldehyds IX wurde mit der gleichen Menge Naturkupfer C gemischt und in einem Reagensglas 1½ Stdn. auf 230—240° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Aceton extrahiert, vom Kupferpulver abfiltriert und eingedampft. Der getrocknete Rückstand wurde in Benzol gelöst, durch eine Säule von Aluminiumoxyd gesaugt und mit Benzol nachgespült. Hierbei ging zuerst der unveränderte Diphenylaldehyd und dann reines Fluorenol in das Filtrat über. Das letztgenannte wurde aus Methanol umgelöst und in roten seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 177° erhalten. Die Mischprobe mit der Verbindung XIII, die bei der Ullmannschen Kondensation als Nebenprodukt erhalten wurde, gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

## 107. Kurt Hess und Erwin Steurer: Vergleich von Endgruppenbestimmung und Viscosität bei Cellulose.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 8. Mai 1940.)

### 1. Einleitung.

W. N. Haworth und H. Machemer<sup>1)</sup> fanden mit der von ihnen angegebenen Methode zur Bestimmung der nichtreduzierenden Endgruppe in der Cellulose bei dem herangezogenen Präparat von Methylcellulose einen Gehalt von 0.5 bis 1% Tetramethylglucose, der sich bei stark abgebauten Präparaten wesentlich erhöhte, nämlich auf 4 bis 10%. Die Autoren schätzten dementsprechend für „schonend behandelte“ Methylcellulose einen Polymerisationsgrad von 150 bis 200 C<sub>6</sub>. Dieser Polymerisationsgrad (P) schien mit dem damals von H. Staudinger und H. Freudenberger<sup>2)</sup> an anderen Präparaten aus viscosimetrischen Bestimmungen gefolgerten Molekülgrößen in guter Übereinstimmung zu stehen, was nicht unwesentlich zur Stützung der geläufigen Vorstellungen über den Kettenbau der Cellulose beigetragen hat.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London **1932**, 2270, 2372; W. N. Haworth, B. **65** (A), 60 [1932].

<sup>2)</sup> B. **68**, 2331 [1930]; H. Staudinger u. H. Scholz, B. **67**, 84 [1934].

Durch Verbesserung der Versuchsführung wurden Cellulosederivate erhalten<sup>3)</sup>, deren Lösungen wesentlich höhere Viscositäten aufwiesen, und für die später auf Grund dieser Eigenschaft schließlich Werte für  $P$  angenommen wurden, die noch um mindestens eine Größenordnung höher lagen (2000 bis 3500 C<sub>g</sub><sup>4)</sup>) als die älteren Werte,

Im Hinblick auf die große Bedeutung, die unzweifelhaft einer chemisch-präparativen Bestätigung der Folgerungen aus den Viscositätsbestimmungen durch genaue Endgruppenbestimmungen zukommen würde<sup>5)</sup>, haben wir das in der vorangehenden Mitteilung<sup>6)</sup> nunmehr vorliegende Versuchsmaterial über den Endgruppengehalt von Cellulosepräparaten verschiedener Vorbehandlung für einen Vergleich von Endgruppengehalt (EG) und Viscosität herangezogen.

## 2. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Von denselben methylierten Cellulosepräparaten, die für die Endgruppenbestimmung benutzt waren, wurde die Viscosität  $[\eta]$ <sup>7)</sup> in Chloroform bestimmt und daraus unter Verwendung der von H. Staudinger und F. Reinecke<sup>8)</sup> für Methylcellulosen mit einem Methoxygehalt von 36—45.6% OCH<sub>3</sub> für Chloroformlösung angegebenen  $K_m$ -Konstante =  $11 \cdot 10^{-4}$  die scheinbare mittlere Kettenlänge errechnet.

Die in Tafel 1 zusammengestellten Versuchsergebnisse bestätigen zunächst allgemein die Erwartung, daß mit abnehmender Viscosität der EG zunimmt (Spalte 4 und 6). Indessen wird ohne weiteres ersichtlich, daß über diese allgemeine Feststellung hinaus eine einfachere Beziehung zwischen Viscosität und EG nicht besteht. Das Verhältnis der aus dem EG berechneten Kettenlänge ( $P_{EG}$ ) zu der aus der Viscosität berechneten ( $P_{[\eta]}$ ) schwankt in weiten Grenzen von Fall zu Fall unabhängig vom Abbaugrad<sup>9)</sup> der Präparate, wobei allerdings die Schwankungen bei kleinem Abbaugrad weniger bedeutungsvoll sind, da hier verhältnismäßig kleine Beträge an EG, die z. Tl. durch

<sup>3)</sup> Bezügl. der Acetylierungsmethode vergl. K. Hess u. N. Ljubitsch, B. **61**, 1460 [1928]; bezügl. der Nitrierung vergl. K. Hess, C. Trogus, L. Akim u. I. Sakurada, B. **64**, 419 [1931]; C. Trogus, B. **64**, 405 [1931]; W. Philippoff u. K. Hess, Ztschr. physik. Chem. (B) **31**, 248 [1936]; bezügl. der Herstellung von Schweizerlösungen s. K. Hess u. N. Ljubitsch, A. **466**, 2, 13 [1928]; H. Staudinger u. K. Feuerstein, A. **526**, 80 [1936]. Die bisher höchste Viscosität bei Methylcellulose wurde bei einem von E. Steurer im hiesigen Laboratorium dargestellten Methylierungsprodukt beobachtet, das aus Baumwoll-Kardenband nach der Methode von Hess u. Neumann methyliert worden war:  $[\eta] = 26.0$  entsprechend  $P_{[\eta]} = 2360$  ( $K_m = 11 \cdot 10^{-4}$ ).

<sup>4)</sup> H. Staudinger u. K. Feuerstein, A. **526**, 82 [1936]; H. Staudinger, Angew. Chem. **49**, 804 [1936]; H. Staudinger u. G. Daumiller, A. **529**, 221 [1937]; H. Staudinger, Papierfabrikant **36**, 387 [1938]; H. Staudinger u. R. Mohr, B. **70**, 2308 [1937]; vergl. auch schon bei W. Philippoff u. K. Hess, l. c.

<sup>5)</sup> H. Staudinger, Angew. Chem. **49**, 805 [1936].

<sup>6)</sup> K. Hess, D. Grigorescu, E. Steurer u. H. Frahm, B. **73**, 505 [1940].

<sup>7)</sup> Über die Bedeutung von  $[\eta]$  vergl. K. Hess u. W. Philippoff, B. **70**, 650 [1937]; W. Philippoff u. K. Hess, Ztschr. physik. Chem. (B) **31**, 237 [1936].

<sup>8)</sup> A. **535**, 47 [1938].

<sup>9)</sup> D. h. auch bei Polymerisationsgraden <1000, vergl. dazu Mojen, Angew. Chem. **49**, 556 [1936].

methodische Fehler bedingt sein können, erhebliche Unterschiede für dieses Verhältnis ausmachen (vergl. die Darstellung in Abbild. 1).

Besonders beachtlich ist in diesem Zusammenhang die Feststellung, daß Cellulosepräparate gleicher Viscosität, die durch hydrolytische, oxydative oder durch photochemische Abbaureaktionen entstanden sind, sehr erhebliche Unterschiede im EG aufweisen (Präparate Nr. 9 und 11), die über eine Größenordnung stark sein können (Präparate Nr. 8 und 12) bzw., daß Cellulosepräparate mit verschiedener Viscosität einen sehr ähnlichen (bzw. praktisch identischen) EG besitzen können (Präparate Nr. 2 und 12). Eine Ausnahme machen die Präparate 8, 9 und 10, bei denen eine immerhin nicht unbeachtliche näherungsweise Übereinstimmung<sup>10)</sup> zwischen  $P_{EG}$  und  $P_{[\eta]}$  festzustellen ist und die Fälle eines weitgehenden hydrolytischen bzw. oxydativen (vergl. das Schema auf Seite 673) Abbaues darstellen.

Darüber hinaus bestätigt der exakte Vergleich von Viscosität und Endgruppengehalt entgegen den ursprünglichen Folgerungen nicht den für

Tafel 1.

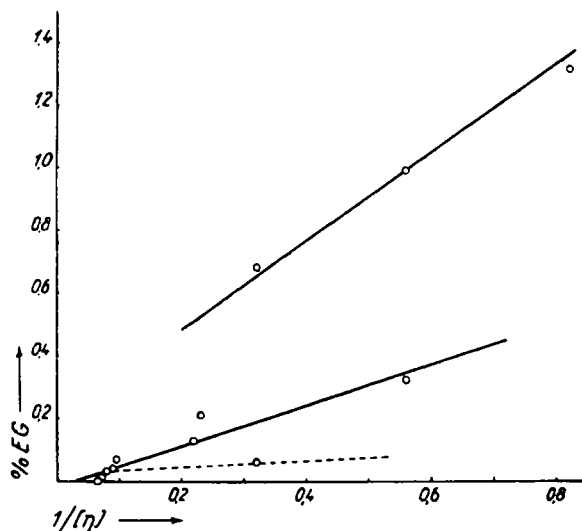
Vergleich der aus dem EG und aus  $[\eta]$  ermittelten Polymerisationsgraden ( $P$ ) bei Cellulosepräparaten verschiedener Herkunft und Vorbehandlung.

1	2	3	4	5	6	7	8
Methylcellulose aus Vers. Nr., Tafel 5 (B. 78, 512)	Ausgangscellulose	Weitere Behandlung	EG in %	$P_{EG}$	$[\eta]$	$P_{[\eta]}$	$\frac{P_{[\eta]}}{P_{EG}}$
6	Standard-Baumwolle	Extraktion mit organischen Lösungsmitteln u. Alkalien; Methylierung. Bei allen Vorgängen Luftausschluß.	0	sehr groß	15	919	—
7	Standard-Baumwolle		0.0120	8420	13.8	842	$\frac{1}{10}$
1	Baumwoll-Kardenband techn. ....		0.0308	3250	12.50	762	$\frac{1}{4}$
4	Ramiebast .....		0.0216	4640	12.20	744	$\frac{1}{6}$
2	Baumwoll-Kardenband techn. ....		0.0696	1440	10.61	646	$\frac{1}{4}$
3	Baumwoll-Kardenband techn. ....	Wie oben, ohne Luftausschluß. Wärmeabbau des Methyldates in Dioxan bei Luftggw.	0.1320	756	4.53	276	$\frac{1}{3}$
11	Baumwoll-Kardenband techn. ....		0.3231	310	1.78	109	$\frac{1}{3}$
8	Fichtenzellstoff .....	Verarbeitung zu Viscoseseide	0.6822	147	3.13	191	1.3
9	Baumwoll-Kardenband techn. ....	Hydrolyse, 65 % $H_2SO_4$ , 20° 10'	0.991	98	1.77	108	1.1
10	Baumwoll-Kardenband techn. ....	Hydrolyse, 65 % $H_2SO_4$ , 20°, 20'	1.315	76	1.22	74	1.0
12	Methylcellulose entsprechend 1 .....	Lichtabbau in Dioxanlösung ( $\lambda < 3300 \text{ \AA}$ )	0.0558	1790	3.12	190	$\frac{1}{9}$

<sup>10)</sup> Ob die gute Übereinstimmung in Endgruppengehalt und Viscosität bei den Präparaten Nr. 9 und 10 nicht zufälliger Natur ist, kann erst an Hand eines größeren Versuchsmaterials entschieden werden.

Cellulose oft erörterten Zusammenhang zwischen Viscosität und der Länge von Kettenmolekülen aus 3-fach substituierbaren Glucosegruppen und einer nichtreduzierenden 4-fach substituierbaren Glucoseendgruppe.

Zu diesem einfachen experimentellen Befund stellt sich die Frage nach der molekularphysikalischen Bedeutung der Diskrepanz zwischen EG und Viscosität für den Abbau der Cellulose bzw. ihrer Derivate. Insbesondere



Abbild. 1. Viscosität  $[\eta]$  und Endgruppengehalt EG bei Methylcellulosen verschiedener Herkunft und Vorbehandlung (Präparate entsprechend Tafel 1).

ist zu untersuchen, inwieweit die Kettenhypothese oder eine andere für den Aufbau der Cellulose erwogene Hypothese eine widerspruchsfreie und überzeugende Erklärung für die Feststellung der unterschiedlichen Ausbeute an Pentamethylglucose bei gleicher Viscosität bzw. bei gleicher Ausbeute an Pentamethylglucose und unterschiedlichen Viscositäten von Methylcellulosepräparaten zu geben vermag.

Die starken Schwankungen des Quotienten in Spalte 8, Tafel 1, schließen zunächst die

Möglichkeit nicht aus, daß der Zusammenhang zwischen dem EG und der Viscosität bei Cellulose so kompliziert ist (Überlagerung mehrerer Faktoren bei beiden Größen, insbesondere bei dem EG ungleichmäßige chemische Veränderung bei den Abbaureaktionen infolge micellarheterogener Reaktionsweise<sup>11)</sup>), daß aus dem Vergleich beider Größen weder für noch gegen die geläufigen Vorstellungen etwas gefolgert werden kann. In Übereinstimmung mit der allgemein üblichen Betrachtungsweise soll von dieser Möglichkeit vorerst aber abgesehen werden.

Darüber hinaus wird weiterhin vorausgesetzt, daß sämtliche in dem Cellulosepräparat vorhandenen Endgruppen in Form von Pentamethylglucose bzw. einem je nach Art der abbauenden Reaktion entsprechend veränderten Spaltstück tatsächlich im richtigen Verhältnis zur Gesamtmenge erfaßt werden. Für endständige Tetramethylglucosegruppen hat die Gültigkeit dieser Voraussetzung auf Grund der durchgeführten Modellversuche<sup>12)</sup> einen sehr hohen Grad von Sicherheit. Bei anderem Verlauf des oxydativen Abbaus als dem im Schema auf Seite 673 wiedergegebenen<sup>13)</sup>, sowie im besonderen für den

<sup>11)</sup> Vergl. die Ausführungen auf Seite 514 der vorangehenden Mitteilung, B. 73 [1940].

<sup>12)</sup> B. 71, 83 [1938]; B. 73, 508 [1940].

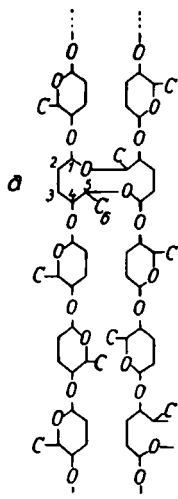
<sup>13)</sup> Vergl. B. 73, 509 [1940]. Mit der Anwendung der Endgruppenbestimmung auf verschiedene „Oxycellulose“-Präparate sind wir beschäftigt.



Vermehrung des EG schwer verständlich, da bei der gewählten Versuchsführung (insbesondere Wiederholung der Methylierung nach der Bestrahlung) entsprechende Stücke der veränderten Glucosegruppen gefunden werden sollten.

Allerdings wäre eine Entscheidung für den Fall unsicher, daß sich die Kettenspaltung unter Bildung von anhydridartig verschlossenen Endgruppen vollzieht, die unter Umständen<sup>17)</sup> der Erfassung bei der Endgruppenbestimmung entgehen können. Aber auch dieser Fall ist nicht wahrscheinlich, da eine solche Anhydridbildung bei Methylcellulose nur unter Bildung von Methan (bzw. Äthan) verständlich wäre, Gasentbindung aber nicht<sup>18)</sup> beobachtet wird.

Demgegenüber wird das Verhalten von Methylcellulose bei der Lichtreaktion und allgemein von Cellulose hinsichtlich der aufgezeigten Beziehung zwischen EG und Viscosität verständlich, wenn man neben den bekannten glucosidischen Bindungen in der Längsachse der Kettenmoleküle als die zweite Bindungsart vereinzelt O-Brücken zwischen den Ketten in Erwägung zieht, die gemäß dem Schema in Abbild. 2 aufgerichtete Pyranosebrücken zwischen Glucosegruppen benachbarter Ketten darstellen (Vernetzungsbrücken).



Abbild. 2. Schematische Darstellung für die mögliche Anordnung von Vernetzungsbrücken in Cellulose.

Der Sekundärakt der Lichtreaktion bestände dann u. a. in einer Spaltung eines 12-Ringes (vergl. a in Abbild. 2) unter Isomerisierung zu zwei Pyranoseringen oder unter Lösung einer sonstwie gearteten O-Brücken-Vernetzung. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Vernetzungsbrücken durch die eingestrahlte Wellenlänge mit größerer Geschwindigkeit als die normalen Glucosidbindungen gespalten werden. Bei Einwirkung chemischer Reagenzien (Hydrolyse, Oxydation) wird gemäß der micellarheterogenen Reaktionsweise im allgemeinen eine Überlagerung der Spaltungen an den beiden O-Brückenarten zu erwarten sein, wenn auch hierbei die Vernetzungsbrücken kinetisch bevorzugt sein dürften und eine unter Umständen erfolgende Spaltung nur dieser Brücken keineswegs auszuschließen wäre.

### 3. Folgerungen.

Kommen in der natürlichen Cellulose neben den normalen Glucosidbindungen noch die oben erörterten Vernetzungsbrücken vor, dann ist zukünftig zwischen Cellulosepräparaten mit und ohne Vernetzung zu unterscheiden. Eine Methode, die eine Unterscheidung zwischen derartigen Präparaten gestattet, und die geeignet ist, weitere experimentelle Begründungen für die Annahme derartiger Vernetzungsbrücken zu vermitteln, ist die schon wiederholt angewendete Methode der molekularen Spreitung von Cellulose-

<sup>17)</sup> Wenn der Anhydridring bei der Hydrolyse zu den Spaltzuckern bzw. bei der Phosphorylierung gespalten wird.

<sup>18)</sup> Nur gegen Ende langdauernder Belichtungsversuche beobachtet man die Entwicklung von Gasblasen.

präparaten<sup>19)</sup> auf Flüssigkeitsoberflächen. Nach den bisher vorliegenden Befunden zeigen Cellulosepräparate beim Spreiten homogene und inhomogene Filme. Es leuchtet ohne weiteres ein, daß eine Spreitung zu moleküldicken Filmen bei Gegenwart dreidimensional angeordneter Vernetzungsbrücken nicht erfolgen kann. Die Annahme liegt nahe, daß die inhomogenen Filme neben anderen Ursachen<sup>20)</sup> auch auf die Anwesenheit von derartigen Vernetzungsbrücken in den Präparaten zurückgeführt werden kann.

Auch das bisher noch ungeklärte Verhältnis der krystallisierbaren<sup>21)</sup> Cellulosepräparate zu der kryptokrystallinen natürlichen Cellulose bzw. zu den nicht oder nur schlecht in den visuell beobachtbaren krystallinen Zustand überführbaren meist hochviscosen Cellulosepräparaten würde durch die Annahme von Vernetzungsbrücken eine einfache Deutung finden<sup>22)</sup>.

Auch die Viscositätsverhältnisse bei verschiedenen Abbaugraden von Cellulosepräparaten stehen mit der Annahme von Vernetzungsbrücken nicht im Widerspruch. Wie sich die Viscosität der Lösungen beim Übergang vernetzter Teilchen zu unvernetzten Molekülen bzw. zu unvernetzten Molekülaggregaten im Einzelnen ändert, ist deshalb schwer vorauszusehen, weil bei diesem Übergang eine Änderung des für die Viscosität der Lösungen maßgebenden Achsenverhältnisses der vernetzten Teilchen bzw. des der dispergierten Moleküle infolge der sicherlich mit Abnahme der Vernetzung zunehmenden Biegsamkeit der einzelnen Moleküle zu erwarten und quantitativ noch nicht zu erfassen ist. Auch der mit der Lösung der Vernetzung zu erwartende Einfluß einer Solvatationsänderung ist vorerst schwierig zu übersehen.

Um über die qualitativen Aussagen hinaus das zur Diskussion gestellte Modell auch nach der quantitativen Seite prüfen zu können, ist die Heranziehung der Teilchenbestimmung durch den osmotischen Druck erforderlich, da die Viscosität als Meßgröße für das Teilchengewicht aus dem oben angegebenen Grunde nicht eindeutig genug ist. Das Modell sieht voraus, daß bei einem gemischten Abbau der Vernetzungsbrücken und der Glucosidbindungen sich aus dem Endgruppengehalt ein kleinerer Polymerisationsgrad ergibt, als der Teilchengröße entspricht, wenn vorausgesetzt wird, daß in der Ausgangscellulose von vornherein Ketten von endlicher Länge (d. h. mit bestimmtem Endgruppengehalt) vorliegen.

Die Messung des osmotischen Drucks wurde bisher nur an den Präparaten Nr. 1, 8 und 11, und zwar in Dioxan unter Verwendung der Osmometer von R. O. Herzog und H. M. Spurlin<sup>23)</sup> sowie von G. V. Schulz<sup>24)</sup> bei

<sup>19)</sup> J. R. Katz u. P. J. P. Samwell, A. 472, 241 [1929]; A. 474, 296 [1929]; N. K. Adam, Trans. Faraday Soc. 29, 90 [1933]; S. E. Sheppard u. R. L. Keenan, Nature [London] 121, 982 [1928]; R. L. Keenan, Journ. phys. Chem. 33, 371 [1929]; H. Zocher u. F. Stiebel, Ztschr. physik. Chem. (A) 147, 430 [1930].

<sup>20)</sup> K. Hess, C. Trogus, L. Akim u. I. Sakurada, B. 64, 408 [1931].

<sup>21)</sup> K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, A. 491, 52 [1931], und frühere Arbeiten; K. Hess, C. Trogus u. K. Dziengel, A. 501, 49 [1933].

<sup>22)</sup> Auf Grund des röntgenographischen Vergleiches von verschieden stark abgebauten Präparaten ist zu folgern, daß jeweils eine Vernetzungsbrücke nur auf eine Vielzahl von C<sub>6</sub>-Gruppen kommen kann.

<sup>23)</sup> Ztschr. physik. Chem., Bodenstein Festband, S. 239 [1931].

<sup>24)</sup> Ztschr. physik. Chem. (A) 176, 317 [1936].

mehreren Konzentrationen vorgenommen und der osmotische Druck durch Extrapolieren auf die Konzentration 0 ermittelt. Die in Tafel 2 wiedergegebenen Werte zeigen für Präparate Nr. 1 und 11 entgegen der Erwartung für die Endgruppenbestimmung einen größeren Polymerisationsgrad als für die osmotrische Messung. Wenn auch zur endgültigen Feststellung dieser Beobachtungen noch ein größeres Versuchsmaterial abgewartet werden muß, so sei hier schon jetzt darauf hingewiesen, daß ein derartiges Verhalten bei

Tafel 2.

Vergleich von Viscosität, osmotischem Druck und EG durch den Polymerisationsgrad (P) bei Methylcellulose.

Nr.	$[\eta]$	$P[\eta]$	$P_{\text{osm}}$	$P_{\text{EG}}$
1	12.50	762	1800	3250
8	3.13	191	160	147
11	1.78	109	83	310

der präparativ-analytischen Erfassung sämtlicher Endgruppen nur verständlich wird, wenn man in Übereinstimmung mit den früheren Folgerungen<sup>25)</sup> annimmt, daß in der natürlichen Cellulose keine offenen Ketten vorliegen.

Schließlich würde die Annahme von Vernetzungsbrücken auch das Verhalten der Methylcellulose gegenüber Natrium in Ammoniaklösung erklären können. K. Freudenberg und H. Boppel<sup>26)</sup> haben beobachtet, daß Methylcellulose nach Behandeln mit dieser Lösung einen starken Viscositätsabfall zeigt, ohne daß dabei eine Vermehrung des EG auftritt. Diese auch bei Stärke gelegentlich der Hochmethylierung mit Jodmethyl in Natrium-Ammoniak festgestellte Erscheinung<sup>27)</sup> wird von K. Freudenberg und E. Plankenhorn<sup>28)</sup> durch die Annahme besonderer „Verknötungsstellen“ zwischen den Kettenmolekülen gedeutet. Die Schwierigkeit, die man bei der Vorstellung solcher Verknötungsstellen empfindet, scheint uns bei Annahme der Vernetzung durch 1.5-O-Brücken ohne weiteres behoben<sup>29)</sup>.

<sup>25)</sup> K. Hess, X. Kongresso Intern. di Chimica 1938, Bd. 2, S. 270; E. Leckzyck, B. 71, 837 [1938].

<sup>26)</sup> Naturwiss. 26, 124 [1938]; B. 70, 1542 [1937].

<sup>27)</sup> K. Hess u. K. H. Lung, B. 71, 815 [1938].

<sup>28)</sup> Auch noch zahlreiche andere Beobachtungen auf dem Cellulosegebiet können durch Annahme von Vernetzungsbrücken zwanglos gedeutet werden. Es sei z. B. auf die Beobachtungen von R. Signer u. H. Gross (Ztschr. physik. Chem. 165, 161 [1933], F. Opderbeck, Dissertat. Bonn 1937 [D 5]) hingewiesen.