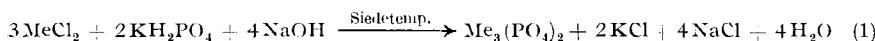


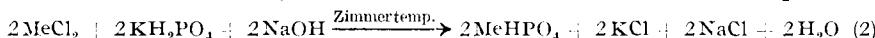
70. Werner Rathje: Zur Kenntnis der Phosphate, V. Mitteil.: Die geringe Krystallisationsgeschwindigkeit der tertiären Phosphate.

[Aus d. Institut für Pflanzenernährungslehre u. Bodenbiologie d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 18. Februar 1941.)

In den früheren Mitteilungen¹⁾ wurde beschrieben, daß die Darstellung der tertiären Phosphate zwei- und dreiwertiger Metalle mit Hilfe des Verfahrens der „acidimetrischen Ausfällung“²⁾ bei Siedetemperatur erfolgt:



Gelegentlich der acidimetrischen Ausfällung der Phosphate mehrerer Metalle wurde beobachtet, daß unter sonst gleichen Bedingungen bei Zimmer-temperatur weniger Natronlauge verbraucht wurde als bei Siedetemperatur, und daß ein unscharfer Indicator-Umschlag auftrat. Beides kann ein Hinweis für die Entstehung von leichter löslichem, sekundärem Phosphat sein:



Um diese Erscheinung genauer zu untersuchen, wurden die im folgenden beschriebenen Versuche ausgeführt.

I. Ausfällung der sekundären Phosphate.

a) Ausfällung von sek. Calciumphosphat.

Molare Lösungen von Calciumnitrat³⁾ und Monokaliumphosphat³⁾ wurden aus je einer Bürette mit gleicher Geschwindigkeit in 10 ccm Wasser⁴⁾ tropfen gelassen, dessen Reaktion mit *n*-NaOH (aus einer dritten Bürette) ständig neutral gehalten wurde. Eine Entstehung von Dicalciumphosphat ist dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis Kubikzentimeter Natronlauge/Kubikzentimeter Monophosphat-Lösung = 1:1 gefunden wird, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:



Die bei verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Calcium-Ionen-Konzentration, Ausfällungs-Geschwindigkeit) erhaltenen Versuchsergebnisse sind in nachstehender Tafel zusammengestellt.

¹⁾ I. Mitteil.: Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **12**, 121 [1938]; II. Mitteil.: B. **74**, 342; III. Mitteil.: B. **74**, 349; IV. Mitteil.: B. **74**, 357 [1941].

²⁾ Die „acidimetrischen Ausfällungen“ (genaue Beschreibung siehe II. Mitteil., B. **74**, 342 [1941]) werden so vorgenommen, daß man Metallsalz-Lösung und (saure) Phosphat-Lösung unter ständiger Neutralhaltung mit Natronlauge (z. B. gegen Indicatoren) zusammengeibt. Aus dem Mengenverhältnis Natronlauge/Phosphat-Lösung läßt sich die Zusammensetzung der ausgefallenen Niederschläge ersehen.

³⁾ Calciumnitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ zur Analyse) und Monokaliumphosphat (KH_2PO_4 nach Sörensen, für Enzymstudien), welches frei von Phosphorsäure und Dikaliumphosphat ist, lassen sich mit genügender Genauigkeit einwiegen.

⁴⁾ Wegen der geringen Menge des vorgelegten Wassers und der höheren Konzentration der Lösungen ist die Menge des gelösten Phosphats klein gegenüber der des ausgefällten, und ein schärferer Indicator-Umschlag kann erhalten werden.

Tafel 1.

Ausfällungsbedingungen	Angewendete ccm		Zur Neutralisation verbrauchte ccm <i>n</i> -NaOH
	<i>m</i> -Calcium- nitrat- Lösung	<i>m</i> -Mono- phosphat- Lösung	
a) Verschiedene Temperatur (Indicator Bromthymolblau)			
0°	20	20.0	21.5 21.4 21.7
20°	20	20.0	23.8 24.2 22.1
70°	20	20.0	30 31 30
80°	20	20.0	38 35 33
90°	20	20.0	42 41 41
b) Verschiedene Wasserstoff-Ionen-Konzentration (Temperatur = 0°)			
Indicator: Methylrot	20	20.0	20.2 20.2 20.3
Bromthymolblau	20	20.0	21.5 21.4 21.4
Phenolphthalein	20	20.0	22.8 23.0 22.6
c) Verschiedene überschüssige Calcium-Ionen-Konzentration (Indicator: Bromthymolblau, Temperatur = 0°)			
Vorsprung der Calciumnitrat-Lösung vorder Monophosphat-Lösung (ccm): 0	20	20.0	21.5 21.4 21.7
10	30	20.0	25.2 26.1 24.8
20	40	20.0	27.1 27.0 28.5
d) Verschiedene Ausfällungs-Geschwindigkeit (Indicator: Bromthymolblau, Temperatur = 0°)			
50 ccm/Min.	20	20.0	20.5 20.1 20.7
1 ccm/Min.	20	20.0	22.5 23.0 22.7
0.1 ccm/Min.	20	20.0	24.1 24.7 24.6

Aus der Tafel geht hervor:

1. Bei 0° wurden beim Zusammensehen äquimolarer Mengen Monokaliumphosphat- und Calciumnitrat-Lösung nahezu äquimolare Mengen Natronlauge zur ständigen Neutralhaltung gegen Bromthymolblau verbraucht. Die Reaktion war also weitgehend nach Gleichung 3 verlaufen, und es war fast reines Dicalciumphosphat entstanden. Nach 1-stdg. Stehenlassen unter dem Mikroskop betrachtet, bestand der Niederschlag aus gut ausgebildeten Krystallen von Brushit, $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Der bei 70°, 80° und 90° gefundene höhere Natronlauge-Verbrauch ist durch Mitausfällung von Hydroxylapatit zu erklären, der unter dem Mikroskop als mikrokristalline Substanz neben den Brushit-Krystallen zu erkennen ist.

Bei 0° wird also hauptsächlich Dicalciumphosphat gebildet, mit steigender Temperatur fällt Hydroxylapatit aus.

2. Alkalische Reaktion während der Ausfällung, eingehalten durch Verwendung eines Indicators mit alkalischem Umschlagsgebiet, bedingt größeren Natronlauge-Verbrauch und begünstigt daher die Entstehung von Hydroxylapatit.

3. Bei überschüssiger Calcium-Ionen-Konzentration während der Ausfällung (aufrecht erhalten durch einen Vorsprung der Calciumnitrat-Lösung vor der Monophosphat-Lösung) wird ein höherer Natronlauge-Verbrauch gefunden, der die vermehrte Bildung von Hydroxylapatit anzeigt.

4. Langsame Fällungs-Geschwindigkeit verursacht einen höheren Verbrauch an Natronlauge und daher eine Bildung von Hydroxylapatit.

b) Ausfällung der sekundären Phosphate anderer zwei- und dreiwertiger Metalle.

Beim Zusammentreten der Ionen anderer zwei- und dreiwertiger Metalle und Phosphat-Ionen bei 0° und neutraler Reaktion werden ähnliche Verhältnisse gefunden, wie die in Tafel 2 zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen.

Tafel 2.

<i>m</i> -Metallsalz-Lösung	Angewendete ccm <i>m</i> -Monophosphat- und <i>m</i> -Metallsalz-Lösung	Zur Neutralisation verbrauchte ccm <i>n</i> -Natronlauge*)		
		20.5	20.1	20.4
$MgCl_2 + 6H_2O$	20.0	20.5	20.1	20.4
$Sr(NO_3)_2 + 4H_2O$	20.0	20.8	20.1	20.7
$BaCl_2 + 2H_2O$	20.0	20.4	20.3	20.3
$Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$	20.0	24.3	24.0	24.0
$Ni(NO_3)_2 + 6H_2O$	20.0	25.8	25.8	24.7
$FeSO_4 + 7H_2O$	20.0	26.0	27.0	27.1
$Pb(NO_3)_2$	20.0	26.1	25.7	26.6
$Al(NO_3)_3 + 9H_2O$	20.0	27.1	27.5	27.0
$Fe(NO_3)_3 + 9H_2O$	20.0	30.5	32.7	35.8

*) Da die neutralisierten Lösungen automatisch sauer wurden, war der Natronlauge-Verbrauch von der Schnelligkeit der Ausfällung abhängig. Auf diese Erscheinung wird weiter unten eingegangen.

Aus der Tafel geht hervor, daß beim Zusammentreten von Erdalkali- und Phosphat-Ionen im äquimolekularen Verhältnis bei 0° und neutraler Reaktion fast reine Diphosphate gebildet werden. Im Falle der Schwermetalle und des Aluminiums wurde ein höherer Natronlauge-Verbrauch gefunden, der jedoch immer unter dem theoretischen Wert für Triphosphat (40 ccm) liegt. Es sind daher Gemische von Diphosphaten, Triphosphaten (bzw. Hydroxylapatiten) und Hydroxyden ausgefallen.

II. Die geringe Krystallisations-Geschwindigkeit der tertiären Phosphate.

Diese wohl erstmalig beobachtete Erscheinung, daß beim Zusammentreten von Phosphat-Ionen und Metall-Ionen bei niedriger Temperatur und neutraler (auch alkalischer) Reaktion leichter löslichere sekundäre Phosphate anstatt der schwer löslichen tertiären Phosphate ausfallen, ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß die tertiären Phosphate eine bedeutend geringere Krystallisations-Geschwindigkeit besitzen als die sekundären Phosphate. Mit dieser Annahme stimmt überein:

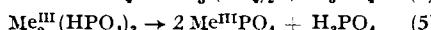
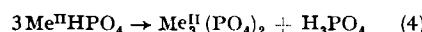
1. Bei langsamer Fällungs-Geschwindigkeit entsteht mehr tertiäres Phosphat.

2. Mit steigender Temperatur werden in zunehmender Menge tertiäre Phosphate ausgefällt, da allgemein die Krystallisations-Geschwindigkeit um das Doppelte je 10° Temperatur-Erhöhung zunimmt⁵⁾. (Jedoch auch bei Siedetemperatur krystallisieren die tertiären Phosphate nicht unmeßbar schnell, sondern benötigen zu ihrer Ausfällung eine gewisse Zeit, wie die Versuche zur Reindarstellung der Erdalkaliphosphate (II. Mitteil.) zeigten.)

3. Die tertiären Phosphate verschiedener Metalle werden verschieden schnell ausgefällt. Die Krystallisations-Geschwindigkeit der tertiären Phosphate der Erdalkalimetalle⁶⁾ ist nach Tafel 2 am kleinsten, die der anderen Metalle⁷⁾, besonders des (zusammen mit Hydroxyd entstehenden) Aluminium- und EisenIII-phosphats⁸⁾ größer.

III. Umwandlung der sekundären Phosphate in tertiäre Phosphate.

Die geringe Krystallisations-Geschwindigkeit der tertiären Phosphate muß zur Folge haben, daß sekundäre Phosphate in Berührung mit Wasser mit langsamer Geschwindigkeit in tertiäre Phosphate umgewandelt werden:



Im folgenden wurde zum Nachweis dieser Umwandlung die Entstehung einer sauren Reaktion (wegen Bildung von freier Phosphorsäure) bei Behandlung der sekundären Phosphate mit Wasser benutzt.

a) Umwandlung von Dicalciumphosphat in Calciumhydroxylapatit.

Zur Untersuchung der Umwandlung von Dicalciumphosphat in Calciumhydroxylapatit bei Gegenwart von Wasser wurde eine gesättigte Lösung von Dicalciumphosphat hergestellt, indem ausgekochtes Wasser, das einen pH -Wert von 6.5 aufwies, etwa 1 Tag mit Dicalciumphosphat (Schering-Kahlbaum, zur Analyse) geschüttelt wurde. Die abfiltrierte Lösung zeigte einen schwach alkalischen pH -Wert von 7.58, der ein Zeichen für die Lösung eines Salzes einer starken Base und einer schwachen Säure ist. Je 100 ccm dieser

⁵⁾ S. K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 1. u. 2. Aufl. [1937] Bd. V, S. 169.

⁶⁾ Mit tertiären Phosphaten seien alle PO_4^{III} -Ionen enthaltenden Verbindungen bezeichnet, z. B. auch basische tertiäre Phosphate wie Hydroxylapatit.

⁷⁾ Sehr hoch dürfte die Krystallisations-Geschwindigkeit des tertiären Wismutphosphats BiPO_4 sein, da es auch bei Zimmertemperatur augenblicklich ausfällt und zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure benutzt wird (siehe W. Rathje, Angew. Chem. 51, 256 [1938]). Auch die Krystallisations-Geschwindigkeit des Magnesiumammoniumphosphats ist sehr groß, da es leicht in millimetergroßen Krystallen ausfällt und ebenfalls zur quantitativen Abscheidung der Phosphorsäure dient.

⁸⁾ Wie in einer früheren Veröffentlichung (IV. Mitteil.) gezeigt wurde, ist reines tertiäres Aluminium- und EisenIII-phosphat in wässriger Lösung nur bei höherer Phosphat- und Wasserstoff-Ionen-Konzentration beständig. Aus Versuchen über die Löslichkeitsgleichgewichte einiger tertiärer Phosphate ergab sich, wie in der VI. Mitteil. (Bodenkunde u. Pflanzenernähr., im Druck) beschrieben wird, daß tertiäres Aluminium- und EisenIII-phosphat, welches an Hydroxyd adsorbiert ist, bei wesentlich geringerer Phosphat- und Wasserstoff-Ionen-Konzentration existenzfähig ist. Hiermit stimmt überein, daß (im qualitativen Analysengang) gelöstes Phosphat durch Ausfällung von EisenIII-hydroxyd im Überschuß fast vollständig niedergeschlagen wird.

Lösung wurden in einem Thermostaten bei 90° und 70° oder bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach bestimmten Zeitabständen wurden Proben zur elektrometrischen pH-Bestimmung entnommen. Die gefundenen Ergebnisse sind in Tafel 3 wiedergegeben.

Tafel 3.

Zeit	pH-Wert	Zeit	pH-Wert
Temperatur: 100° *)		Temperatur: 70°	7.58
0	7.58	0	7.58
~10 Sek.	5.10	10 Min.	7.47
Temperatur: 90°		1 Stde.	7.01
0	7.58	6 Std.	6.10
2 Min.	7.32	48 Std.	5.40
5 Min.	6.88	Zimmertemperatur:	
10 Min.	5.89	0	7.58
6 Std.	5.32	17 Monate	6.33

*) Dieser Versuch wurde durch Erhitzen der Dicalciumphosphat-Lösung in einem Reagensglas ausgeführt.

Aus der Tafel ist ersichtlich, daß bei Siedetemperatur schon nach kurzer Zeit der pH-Wert auf 5.1 abgesunken ist, bei 90° und 70° verläuft die Bildung von Säure weniger schnell⁹⁾ und bei Zimmertemperatur dauert es 17 Monate, bis der pH-Wert auf 6.3 gefallen ist. Gleichzeitig mit dem Sauerwerden trübt sich die Lösung durch Abscheidung von Hydroxylapatit.

b) Umwandlung der sekundären Phosphate des Aluminiums und Eisens^{III} in tertiäre Phosphate.

Die Umwandlung von sekundärem Aluminium- und Eisen^{III}-phosphat in tertiäres Phosphat konnte in ähnlicher Weise nachgewiesen werden, indem je 10 ccm *m*-Monokaliumphosphat-Lösung und *m*-Aluminium-, bzw. Ferrinitrat-Lösung bei 0° zusammengegeben wurden, und gleichzeitig die Reaktion gegen Bromthymolblau mit *m*-NaOH neutral gehalten wurde. Hierbei entstand, wie oben beschrieben, sekundäres Aluminium- und Eisenphosphat im Gemisch mit an Hydroxyd absorbiertem tertiärem Phosphat. Der pH-Wert dieser Suspension wurde in Abhängigkeit von der Zeit elektrometrisch gemessen und ist in Tafel 4 angegeben.

Tafel 4.

Aluminiumphosphat		Eisen ^{III} -phosphat			
Min.	pH-Wert	Min.	pH-Wert		
0	7.92	7.61	0	7.82	7.70
1	7.62	7.00	1	7.50	7.66
2	7.54	6.91	2	7.16	7.07
10	7.06	6.82	10	6.52	6.40
30	5.46	6.48	30	5.35	5.20
1 Tag	5.60	5.31	1 Tag	4.82	4.70

Die Entstehung von tertiärem Aluminium- und Eisen^{III}-phosphat, das an Hydroxyd absorbiert ist, erfolgt also bedeutend schneller als die Bildung von Calciumhydroxylapatit.

9) Siehe W. Rathje, Dissertat., Leipzig 1936 (D 15).

IV. Anwendungen.

Die geringe Krystallisations-Geschwindigkeit der tertiären, schwerlöslichen Phosphate ist die Ursache einiger Vorgänge und Erscheinungen auf verschiedenen Gebieten, die z. Tl. nur wenig geklärt sind und technische Bedeutung haben. So ist z. B. die Darstellung von tertiären Phosphaten ohne Verunreinigung durch sekundäre Phosphate nur bei langsamer Fällungs-Geschwindigkeit und höherer Temperatur möglich, wie in der II. Mitteilung¹⁾ beschrieben wurde. Die Entstehung der aus tertiären Phosphaten bestehenden Mineralien findet hierdurch seine Erklärung. Weiterhin ist z. B. Natriumphosphat nur zur Enthärtung von heißem Wasser (Kesselspeisewasser) zu benutzen, während in kaltem Wasser Dicalciumphosphat gelöst bleibt. Hiermit stimmt überein, daß man (für analytische Zwecke) eine Lösung durch Versetzen mit Kalkmilch in der Kälte nicht von gelöstem Phosphat befreien kann. Ferner ist die Phosphatierung von Metallen (Überziehen einer Schicht von Zinkhydroxyapatit¹⁰⁾ oder Trimanganphosphat) nur in heißer Lösung möglich, so daß die Krystallisations-Geschwindigkeit genügend hoch ist, um eine zusammenhängende Krystalschicht entstehen zu lassen. Auch das Hartwerden des als Zahnzement benutzten Zinkphosphats dürfte durch die langsame Krystallisations-Geschwindigkeit des Zinkhydroxyapatits erklärt werden¹¹⁾. Hierauf weist auch die bekannte zahnärztliche Erfahrung hin, daß an kalten Tagen das Erhärten der Zinkphosphatfüllungen langsamer erfolgt als an warmen Tagen.

Besonders ist die Erscheinung der langsamen Bildung von schwerlöslichen, tertiären Phosphaten für die Fabrikation der Phosphorsäure-Düngemittel von Bedeutung. Ebenso wie es beim Aufschluß der Rohphosphate darauf ankommt, den schwerlöslichen Apatit zu zerstören, ist es wichtig, eine Rückumwandlung der „löslichen Phosphorsäure“ zu schwerlöslichen tertiären Phosphaten zu vermeiden. Z. B. dürfte das „Zurückgehen“ der wasserlöslichen Phosphorsäure des Superphosphates bei längerer Lagerung und vor allem bei höherer Temperatur¹²⁾ mit der Bildung von tertiären Phosphaten zusammenhängen. Dieses Zurückgehen tritt besonders stark in Erscheinung, wenn das Superphosphat einen hohen Gehalt an Aluminium und Eisen besitzt, welche Erscheinung ebenfalls mit der beschriebenen besonders hohen Krystallisations-Geschwindigkeit des Aluminium- und Eisen-III-phosphats erklärt werden kann. Sehr leicht tritt dieses Zurückgehen beim Behandeln des Superphosphats mit Ammoniak (Fabrikation von Ammoniak-superphosphat) auf, da hierbei außerdem die Wasserstoff-Ionen-Konzentration herabgesetzt wird.

Auch in der Landwirtschaft kann die Erscheinung der langsamen Krystallisations-Geschwindigkeit der tertiären Phosphate zur Klärung einiger Fragen herangezogen werden. Z. B. dürfte die Tatsache, daß die „lösliche Phosphorsäure“ der Handels-Düngemittel nach einiger Zeit im Ackerboden schwerlöslich wird („Festlegung“ der Phosphorsäure), so daß allgemein nur etwa 30% bis 50% der gedüngten Phosphorsäure von den Pflanzen ausgenutzt werden, mit der langsamen Krystallisations-Geschwindigkeit der im

¹⁰⁾ Siehe IV. Mitteilung.

¹¹⁾ Der Zahnzement wird durch Verreiben von Zinkoxyd mit konzentrierter Phosphorsäure kurz vor der Anwendung hergestellt.

¹²⁾ Um das eben fertig hergestellte Superphosphat vor dem Zurückgehen zu bewahren, wird es nach Dtsch. Reichs-Pat. 112151 [1900] mit kalter Luft abgekühlt.

Boden entstehenden tertiären Phosphate (hauptsächlich Calciumhydroxylfluorapatit¹³) und an Hydroxyd adsorbiertes Aluminium- und EisenIII-phosphat⁸) zusammenhängen. Die Temperaturabhängigkeit der Krystallisations-Geschwindigkeit kann die bekannte Erfahrung klären, daß mit löslicher Phosphorsäure im Herbst gedüngt werden kann, ohne eine zu schnelle Festlegung während des Winters befürchten zu müssen, während im Sommer (auch auf Brachland) die Phosphorsäure schneller unlöslich wird. Auch die Beobachtung, daß Ackerböden mit einem hohen Gehalt an Aluminium und Eisen die Phosphorsäure schneller festlegen als Böden, die mehr Calcium enthalten, kann mit der besonders hohen Krystallisations-Geschwindigkeit des an Hydroxyd adsorbierten Aluminium- und EisenIII-phosphats erklärt werden¹⁴). Wäre diese noch höher, z. B. etwa eben so hoch wie die des Wismutphosphats, so würde eine augenblickliche Festlegung eintreten. Nur dem Umstande, daß die im Boden gebildeten Phosphate eine genügend langsame Krystallisations-Geschwindigkeit besitzen, ist es also zu verdanken, daß eine Düngung mit löslicher Phosphorsäure möglich ist.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe des Verfahrens der acidimetrischen Ausfällung wurde gefunden, daß aus wässriger Lösung bei 0° und neutraler (auch alkalischer) Reaktion die relativ leichtlöslichen sekundären Phosphate mehrerer Metalle ausgefällt werden, während bei 100° unter den gleichen Bedingungen schwerlösliche tertiäre Phosphate gebildet werden. Diese Erscheinung wird auf die langsame Krystallisations-Geschwindigkeit der tertiären Phosphate zurückgeführt. Im Zusammenhang hiermit werden einige Fragen über Wasser-Enthärtung, Phosphatierung, Erhärtung von Zinkphosphat-Zement, Superphosphat-Fabrikation und Düngefähigkeit, besonders Festlegung der Phosphorsäure behandelt.

71. Peter P. T. Sah und Wilhelm Brüll: Ein schnelles und praktisches Verfahren zur Herstellung von 2-Methyl-1-oxy-4-amino-naphthalinhydrochlorid oder Vitamin K₅ aus 2-Methyl-naphthochinon-(1.4).

[Aus d. Chem. Abteil. d. Fu-Jen-Universität, Peking, China.]

(Eingegangen am 28. Februar 1941.)

2-Methyl-1-oxy-4-amino-naphthalinhydrochlorid, identisch mit Vitamin K₅, wurde vor kurzer Zeit hier synthetisiert¹⁾. Seine antihämorrhagische Wirkung wurde zuerst von Kamm und Mitarbeitern²⁾ beschrieben, die fanden, daß die Wirksamkeit 3-mal stärker ist als die des natürlich vorkommenden Vitamins K₁ 2-Methyl-3-phythyl-naphthochinon-(1.4). Almquist und Klose³⁾ fanden in ihren vergleichenden Untersuchungen über die Wirksamkeit verschiedener Vitamin-K-Präparate gleichfalls eine hohe Aktivität für K₅. Es ist offenbar etwas weniger wirksam als 2-Methyl-

¹³⁾ Siehe III. Mitteil.

¹⁴⁾ Auch die Feststellung, daß Phosphorsäuredüngemittel, die in „nesterweiser Verteilung“ in den Boden gebracht werden, eine bessere Düngewirkung zeigen als solche in fein verteilter Form, kann damit erklärt werden, daß die Umwandlung zu tertiärem Phosphat infolge des langsameren Durchreagierens mit Calcium-, Aluminium-, Eisen- und Hydroxyl-Ionen verlangsamt wird.

¹⁾ Sah, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **59**, 458 [1940].

²⁾ A. D. Emmet, O. Kamm u. E. A. Sharp, Journ. biol. Chem. **133**, 285, 286 [1940]. ³⁾ Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **45**, 55 [1940].