

## Versuche mit halbmarkierten gemischten Disulfiden

Nach der zweiten, oben beschriebenen Methode wurde das gemischte Disulfid aus 30 mg  $^{35}\text{S}$ -Cystin und 150 mg Glutathion hergestellt, elektrophoretisch bei  $p_{\text{H}}$  6.5 gereinigt und vom Papier mit Wasser eluiert. Die aus mehreren Bogen erhaltenen Eluate ergaben nach der Gefrieretrocknung 20 mg reines gemischtes Disulfid. Etwa 5 mg davon wurden, wie beschrieben, reduziert und mit Jodessigsäure umgesetzt. Auf dem anschließend erhaltenen Pherogramm war nur im Cysteinderivat (X), nicht aber in dem des Glutathions Radioaktivität festzustellen (Abbild. 2). Zur Sicherheit wurde die Bande des Glutathion enthaltenden Thioäthers durch mehrmalige Papierelektrophorese rein gewonnen. Die Substanz enthielt, wie mit dem Zählrohr festgestellt wurde, keine Aktivität.

Entsprechend verliefen die Versuche mit  $^{35}\text{S}$ -Cystein und inaktiver Thioglykolsäure und mit  $^{35}\text{S}$ -Thioglykolsäure und inaktivem Cysteamin.

### 63. Robert Juza und Paul Schmidt<sup>1)</sup>: Über die Änderung der magnetischen Suszeptibilität der Aktivkohle bei der Sorption von Chlor, Brom oder Jod<sup>2)</sup>

[Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel]

(Eingegangen am 20. Oktober 1955)

*Herrn Professor Dr. Karl Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet*

Tensimetrische Untersuchungen an einer mit Wasserdampf und Chlor aktivierten Zuckerkohle zeigen, daß Chlor, Brom und Jod in vergleichbarem, jedoch entsprechend der Molekülgröße in sinkendem Ausmaß sorbiert werden.

Die diamagnetische Suszeptibilität der Aktivkohle wird durch die Sorption von Chlor, Brom oder Jod erniedrigt. Die Suszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Menge des sorbierten Halogens stimmen für die drei Halogene weitgehend überein, wenn die Messungen auf Gramm-Atome bezogen werden.

Die Änderung der magnetischen Suszeptibilität der Aktivkohle weist darauf hin, daß neben der Sorption an der Oberfläche der Graphitkristalle eine Einlagerung der Halogene zwischen die Kohlenstoffebenen des Graphits erfolgt. Es ist wahrscheinlich, daß die Einlagerung von Chlor und Jod durch Reaktionsprodukte zwischen den Halogenen und der Aktivkohle begünstigt wird.

Frühere Untersuchungen hatten ergeben, daß bei der Sorption von Brom an Aktivkohle<sup>3)</sup> und an Graphit<sup>4)</sup> die diamagnetische Suszeptibilität von Sorbens plus sorbiertem Brom sich nicht additiv aus den Suszeptibilitäten der Komponenten berechnen läßt, sondern kleiner ist. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß Brom zwischen die Kohlenstoffebenen des Graphitgitters unter Ausbildung des „Brom-Graphits“ eingelagert wird, dessen Existenz auch auf röntgenographischem Weg nachgewiesen ist<sup>5)</sup>. Durch die

<sup>1)</sup> Dissertat., Heidelberg 1951.

<sup>2)</sup> 10. Mittel über „Magnetochemische Untersuchung von Sorptionsvorgängen“, 9. Mittell.: R. Juza, P. Schmidt, A. Schmeckenbecher u. P. Jönck, *Naturwissenschaften* **42**, 124 [1955]. Magnetochemischer Nachweis von Chlorgraphit.

<sup>3)</sup> R. Juza, R. Langheim u. H. Hahn, *Angew. Chem.* **51**, 354 [1938].

<sup>4)</sup> R. Juza, H. Lübke u. L. Heinlein, *Z. anorg. Chem.* **258**, 105 [1949].

<sup>5)</sup> W. Rüdorff, *Z. anorg. Chem.* **245**, 383 [1941].

Einlagerung wird der Abstand der Kohlenstoffebenen vergrößert, die Beweglichkeit des Elektronengases des Graphits beeinträchtigt und damit der anomale Diamagnetismus des Graphit-Kohlenstoffs erniedrigt.

Es war nun von Interesse festzustellen, ob Chlor und Jod in gleicher Weise eingelagert werden. In der Literatur lagen z. Zt. der Durchführung dieser Untersuchungen keine Anhaltspunkte vor, daß dies geschieht. Es war zu vermuten, daß zwar bei der Sorption durch gut kristallisierten Graphit grundsätzlich einfachere Verhältnisse vorliegen, da es sich bei diesem um reinen Kohlenstoff handelt. Andererseits war zu erwarten, daß Versuche mit Aktivkohle geringere experimentelle Schwierigkeiten mit sich bringen würden; deshalb wurde mit der Untersuchung der Sorption an Aktivkohle begonnen. An anderer Stelle werden die anschließend mit Graphit durchgeführten Untersuchungen mitgeteilt.

### I. Experimentelle Angaben

**Aktivkohle:** Die verwendete Aktivkohle wurde nach einer bereits angegebenen Vorschrift<sup>3,4)</sup> aus Saccharose der Firma Merck hergestellt. Die Saccharose wurde zunächst verkohlt; diese Kohle wurde dann bei 950° durch Überleiten von Wasserdampf mit Stickstoff als Trägergas und anschließend mit Chlor aktiviert. Das Erhitzen im Chlorstrom hatte den Vorteil, daß das Präparat dabei völlig frei von ferromagnetischen Verunreinigungen wurde. Das sorbierte Chlor wurde dann durch Erhitzen i. Vak. auf 600° entfernt. Die Kohle wurde vor der Verwendung mit zwei Sieben von 1.0 und 0.2 mm Maschenweite auf gleichmäßige Korngröße gebracht. Vor den einzelnen magnetischen Messungen wurden die Präparate nochmals 20 Min. lang bei 800° i. Vak. einer Quecksilberdiffusionspumpe erhitzt. Diese i. Hochvak. entgaste Kohle enthält noch 0.87% Chlor. Dieses wurde durch Verschmelzen der Kohle mit Natriummetall, Aufnehmen mit dest. Wasser und nephelometrische Messung des Silberchlorids bestimmt. Bei zwei tensimetrischen Versuchen (Aktivkohle-Chlor bei -79.6° und -Jod bei 141°) war die Entgasungstemperatur nur 450°; der Chlorgehalt wurde dementsprechend höher, zu etwa 1.5%, gefunden. Die magnetische Suszeptibilität der Kohle war, unabhängig von der Feldstärke,  $-1.22 \cdot 10^{-6}$ . Diese Angabe und auch die in den Tafeln angegebenen Werte beziehen sich stets auf trockene Kohle.

Zur Messung der Chlorsorptionsdrucke wurde eine Gerätglasapparatur verwendet, die mit einem Übergangsstück an ein als Null-Instrument dienendes Quarzspiralmannometer angeschlossen war. Nach dem Entgasen der Kohle bei 800° wurde eine volumetrisch gemessene Chlormenge in die Apparatur kondensiert. Dann wurden, nach Einstellung des Gleichgewichtsdruckes bei der Versuchstemperatur, wiederholt Chlormengen durch Kondensation in Kapillaren und Abschmelzen dieser Kapillaren aus der Apparatur entnommen. Die entnommenen Chlormengen wurden durch Wägung bestimmt.

Für die Joddrukmessungen wurde im wesentlichen die gleiche Apparatur verwendet. Das die Kohle enthaltende Gefäß wurde nach Entgasen der Kohle bei 450° auf 141° gehalten; der übrige, den Joddampf enthaltende Raum wurde auf eine etwas höher liegende Temperatur geheizt. Das Jod wurde – in ein kleines, dünnwandiges Glasröhrchen eingeschmolzen – in den Reaktionsraum gebracht; dort wurde das Röhrchen mit einer geeigneten Vorrichtung mechanisch zertrümmert. Bei der Durchführung des tensimetrischen Abbaues wurden wiederholt geeignete Jodmengen in eine Kapillare, die während der Druckmessung geheizt war, kondensiert und abgeschmolzen.

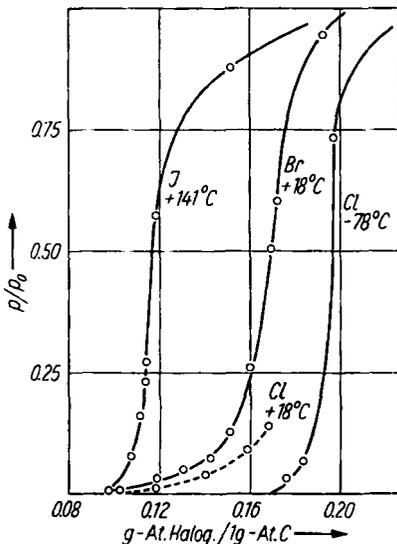
**Magnetische Meßanordnung:** Es wurde eine magnetische Waage nach Gouy verwendet, das Feld wurde durch einen Weisschen Elektromagneten der Firma Kohl erzeugt. Der Abstand der Polschuhe war 2 cm, ihr Durchmesser ebenfalls 2 cm. Es wurde im allgemeinen mit einer Feldstärke von 5650 Oerstedt gemessen.

Zur magnetischen Messung der Sorption von Chlor an Aktivkohle wurden Meßröhrchen aus Quarz mit Übergangsstück auf Geräteglas verwendet, welche oben einen Hahn und einen Schliffkern hatten. Zunächst wurde die Kohle in dem Meßröhrchen 20 Min. bei  $800^\circ$  i. Vak. einer Quecksilberdiffusionspumpe entgast, dann wurde in der magnetischen Waage die Suszeptibilität der Kohle und auch das genaue Gewicht von Meßröhrchen und Kohle bestimmt. Das Meßröhrchen wurde nunmehr mit seinem Schliff an eine Apparatur angeschlossen, an die ein Quarzspiralanometer angeschmolzen war. Mittels eines zweiten Schliffs konnte man einen mit Chlorgas gefüllten Kolben anschließen. Nach Evakuieren der Apparatur ließ man das Chlor auf die Kohle einwirken. Es wurde dann der Gleichgewichtsdruck gemessen und anschließend das Meßröhrchen mit geschlossenem Hahn abgenommen. In der magnetischen Waage wurde die Suszeptibilität und das genaue Gewicht des im Röhrchen befindlichen Chlors bestimmt. Unter Berücksichtigung des gemessenen Gleichgewichtsdruckes konnte man die Menge des sorbierten Chlors berechnen.

Die magnetische Messung der Sorption von Jod an Aktivkohle wurde ebenfalls in Meßröhrchen aus Quarz mit Übergangsstück auf Geräteglas vorgenommen. Der aus Geräteglas bestehende Teil war durch mehrere Kapillaren in Kammern eingeteilt. In den Kammern befanden sich dünnwandige Glasbömbchen mit geeigneten Jodeinwaagen. Die Kohle wurde zunächst i. Vak. einer Quecksilberdiffusionspumpe 20 Min. bei  $800^\circ$  entgast, dann wurde das Meßröhrchen abgeschmolzen und die Suszeptibilität der Kohle bestimmt. Anschließend konnte man durch Erwärmen einer Kammer ein Jodbömbchen zur Explosion bringen. Das ganze Röhrchen wurde dann mehrere Stunden bei  $150^\circ$  getempert, anschließend wurde langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt und die Suszeptibilität von Kohle und Jod bestimmt. Das Tempern bei  $150^\circ$  wurde bis zur Konstanz des magnetischen Wertes wiederholt. Bei kleinen Jodkonzentrationen waren hierzu bis zu 72 Stdn. Temperung bei  $150^\circ$  erforderlich, bei größeren Konzentrationen genügte meist 18stdg. Tempern.

## II. Versuchsergebnisse

1. Tensionsmessungen: Die erhaltenen Isothermen zeigt Abbild. 1. Auf der Abszisse sind die g-Atome Halogen pro 1 g-Atom Kohlenstoff angegeben, auf der Ordinate die relativen Drucke; die Versuchstemperaturen



Abbild. 1. Gleichgewichtsdrucke in den Systemen Aktivkohle-Chlor, -Brom und -Jod

sind in der Abbildung eingetragen. Der Sättigungsdruck des Chlors bei  $-79.6^\circ$  ist 64 Torr, der Sättigungsdruck des Broms bei  $18^\circ$  ist 153.9 Torr, der des Jods bei  $141^\circ$  ist 226.4 Torr. Die Messungen der Bromsorption wurden einer früheren Arbeit entnommen<sup>3)</sup>.

Einen strengen Vergleich dieser 3 Sorptionsisothermen kann man aus verschiedenen Gründen nicht durchführen. Die weiter zurückliegenden Messungen mit Brom sind zwar an einem nach dem gleichen Verfahren hergestellten Präparat durchgeführt worden; man muß aber mit einer starken Abhängigkeit der Eigenschaften der Präparate von kleinen Abwandlungen bei der Herstellung rechnen. Immerhin ist festzustellen, daß – in g-Atomen gerechnet – von Jod, Brom und Chlor steigende Mengen sorbiert werden. Da die Messungen mit Jod und Brom bei etwas höheren Drucken durchgeführt worden sind als die Messungen mit Chlor, ist es sinnvoll, zum Vergleich eine Chlor-Isotherme heranzuziehen, die zwischen der bei  $-79.6^\circ$  gemessenen Chlor-Isotherme und der gestrichelt gezeichneten  $18^\circ$ -Isotherme liegt.

Die Abnahme der sorbierten Halogenmengen zum Jod hängt mit der zunehmenden Oberflächenbeanspruchung der sorbierten Molekeln zusammen. Diese berechnet man für Chlor, Brom und Jod bei den Siedetemperaturen nach P. H. Emmett und S. Brunauer<sup>6)</sup> zu 19.7, 21.9 und 25.6 Å<sup>2</sup>: Von den schwereren Halogenen wird etwas weniger sorbiert, als dem Verhältnis der Oberflächenbeanspruchung der Molekeln entspricht. Dies ist eine Erscheinung, die bei feinporigen Sorbenzien und großen Molekeln des Sorbenden oft beobachtet wird: Die großen Molekeln können nicht jene feineren Poren, die beispielsweise den Chlormolekeln noch zugänglich sind, besetzen.

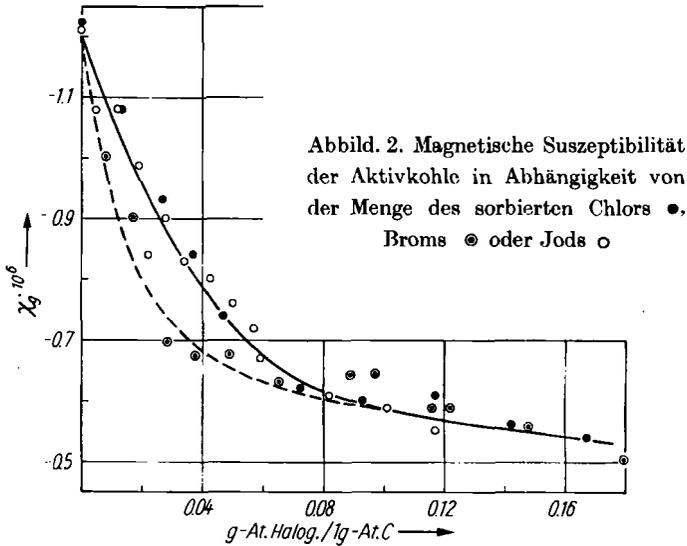
Die sorbierten Mengen sind auch in qualitativer Übereinstimmung mit der Oberfläche der Kohle, die früher an dem für Brommessungen verwendeten Präparat mit Stickstoff gemessen worden ist. Es ergibt sich so, daß die Halogene im wesentlichen auf der Oberfläche der Kohle bis zu dem relativen Druck von etwa 0.2 Platz finden. Die in das Graphitgitter eingelagerten Halogenmengen, von denen in der Folge zu sprechen ist, spielen mengenmäßig wahrscheinlich eine geringere Rolle.

2. Magnetische Untersuchungen: Das Ergebnis der magnetischen Messungen zeigen die Tafeln 1 und 2. Die Konzentrationsangaben sind unter Berücksichtigung der Gasphase errechnet. Die in der 3. Spalte der Tafel angegebene Suszeptibilität der Kohle nach erfolgter Sorption  $\chi_2$  ist unter der Annahme berechnet, daß die Suszeptibilität des Chlors bzw. Jods durch die Sorption unbeeinflusst bleibt. In der 4. Spalte ist eine Korrektur vorgenommen, die einer Schwierigkeit Rechnung trägt, die sich in der 2. Spalte, der magnetischen Suszeptibilität der Kohle vor der Sorption  $\chi_1$ , bereits auswirkt: Es ist schwierig, die Kohle mit einer ganz einheitlichen Dichte herzustellen. Aus diesem Grund streuen die Suszeptibilitäten  $\chi_1$  der Kohle. Es wurde deshalb sozusagen auf gleiche Dichte umgerechnet, indem alle Suszeptibilitäten auf die mittlere Suszeptibilität von  $-1.22 \cdot 10^{-6}$  bezogen wurden.

In der Abbild. 2 sind die Suszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Menge des sorbierten Halogens eingetragen. Die Suszeptibilitäten der mit Chlor und Jod beladenen Kohle ordnen sich der ausgezogenen Kurve zu. Die die Jod-

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. 59, 1553 [1937].

sorption betreffenden Punkte enden bei etwas niedrigerer Konzentration, was der in g-Atomen geringeren Sorption des Jods (vergl. Abbild. 1) entspricht. Die Suszeptibilitäten der mit Brom beladenen Präparate werden besser durch die gestrichelte Kurve wiedergegeben. Die Versuche mit Brom sind einer früheren Arbeit entnommen<sup>3)</sup>, sie sind mit einem anderen Aktivkohle-Präparat, wenn auch gleicher Herstellungsart, durchgeführt worden. Es ist festzustellen, daß alle drei Halogene die diamagnetische Suszeptibilität der Kohle



erniedrigen. Ferner fällt auf, daß die Sorption von Chlor, Brom und Jod sich auf die Suszeptibilität der Aktivkohle im wesentlichen gleich auswirkt, wenn als Abszisse g-Atome Halogen pro 1 g-Atom Kohlenstoff gewählt wird.

Zur Erklärung des beobachteten magnetischen Effekts könnte man zunächst diskutieren, ob infolge der Kleinheit der Kristallite auch die an der Oberfläche der Kristalle sorbierten Halogenmolekeln das Elektronengas der Kohle so beeinflussen, daß die Beweglichkeit der Elektronen eingeschränkt wird und somit der anomale Diamagnetismus der Kohle abnimmt.

Dem ist als experimenteller Gesichtspunkt entgegen zu halten, daß, wie orientierende Versuche gezeigt haben, bei der Sorption von Wasser, Methanol, Benzol und Dicyan keine Änderung der magnetischen Suszeptibilität der Aktivkohle erfolgt. Insbesondere bei dem Pseudohalogen Dicyan müßte man einen den Halogenen entsprechenden Effekt erwarten.

Aber auch theoretisch ist eine Beeinflussung des Elektronengases und damit eine Änderung des anomalen Diamagnetismus der Kohle nicht zu erwarten. Das Elektronengas des Graphits ist dadurch ausgezeichnet, daß die Elektronen sich nur in zwei Dimensionen, parallel den Kohlenstoffebenen, bewegen können. Einer Bewegung der Elektronen senkrecht zu dieser Ebene wird ein sehr großer Widerstand entgegengesetzt<sup>7)</sup>. So ist es nicht wahrscheinlich,

<sup>7)</sup> N. Ganguli u. K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 177, 168 [1941].

daß die an der Kristalloberfläche sorbierten Halogenmolekeln die Elektronen der tieferen Kohlenstoffschichten beeinflussen.

Obleich Chlor und Jod unter gleichen Temperatur-Bedingungen bei der Einwirkung auf Ceylon-Graphit keinen magnetischen Effekt zeigen, also auch nicht eingelagert werden, vertreten wir doch die Anschauung, daß bei unseren Versuchen Chlor und Jod zwischen die Kohlenstoffebenen der Aktivkohle eingelagert worden sind.

Dieses verschiedene Verhalten findet unseres Erachtens eine Erklärung entweder in der Kleinheit der Kristallite oder in der Tatsache, daß die Aktivkohle kein reiner Kohlenstoff ist. Die Kohle ist bei hohen Temperaturen mit Chlor vorbehandelt worden und hält auch, wie eingangs erwähnt, nach

Tafel 1. Magnetische Messungen im System Chlor/  
Aktivkohle bei Zimmertemperatur

$$\bar{\chi}_1 \text{Kohle} = -1.22 \cdot 10^{-6}$$

$\frac{\text{g-Atom Cl}}{\text{g-Atom C}}$	$\chi_1 \cdot 10^6$	$\chi_2 \cdot 10^6$	$\chi_2 \text{korr} \cdot 10^6$
0.013	-1.15	-1.020	-1.08
0.027	-1.18	-0.899	-0.93
0.037	-1.20	-0.831	-0.84
0.047	-1.29	-0.780	-0.74
0.072	-1.34	0.677	-0.62
0.093	-1.25	-0.613	-0.60
0.117	-1.18	-0.586	-0.61
0.142	-1.20	-0.550	-0.56
0.167	-1.18	-0.524	-0.54

Tafel 2. Magnetische Messungen im System Jod/  
Aktivkohle bei Zimmertemperatur

$$\bar{\chi}_1 \text{Kohle} = -1.21 \times 10^{-6}$$

$\frac{\text{g-Atom J}}{\text{g-Atom C}}$	$\chi_1 \cdot 10^6$	$\chi_2 \cdot 10^6$	$\chi_2 \text{korr} \cdot 10^6$
0.005	-1.27	-1.14	-1.08
0.012	-1.19	-1.07	-1.08
0.019	-1.21	-1.00	-0.99
0.022	-1.27	-0.89	-0.84
0.028	-1.19	-0.89	-0.90
0.034	-1.21	-0.84	-0.83
0.043	-1.23	-0.82	-0.80
0.050	-1.19	-0.75	-0.76
0.057	-1.21	-0.73	-0.72
0.059	-1.27	-0.71	-0.67
0.082	-1.16	-0.59	-0.61
0.101	-1.18	-0.58	-0.59
0.117	-1.16	-0.53	-0.55

dem Entgasen noch Chlor zurück. Restliche Kohlenhydrate in der Aktivkohle geben ferner die Möglichkeit, daß die sorbierten Halogene zum Teil zu Halogenwasserstoffen reagieren und daß diese die Einlagerung begünsti-

gen. Ein solcher Effekt ist von uns bei Versuchen mit Ceylon-Graphit, die sich an die Versuche mit Aktivkohle angeschlossen haben<sup>8)</sup>, und über die wir an anderer Stelle ausführlich berichten werden, nachgewiesen worden. Überdies haben wir festgestellt, daß die magnetische Suszeptibilität von Graphit bei der Einwirkung von Chlor bei Temperaturen zwischen  $-10$  und  $-80^\circ$  erniedrigt wird, daß also unter diesen Bedingungen eine Chloreinlagerung auch in Ceylon-Graphit erfolgt.

#### 64. Karl Ziegler, Helga Froitzheim-Kühlhorn und Klaus Hafner: Metallorganische Verbindungen XXI<sup>1)</sup>: Metallverbindungen des Cyclopentadiens

[Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim (Ruhr)]  
(Eingegangen am 22. Oktober 1955)

*Karl Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet*

Es werden verschiedene Methoden zur Herstellung von Cyclopentadien-natrium beschrieben. Mit Natriummetail reagiert Cyclopentadien wie eine „Säure“ unter Wasserstoffentwicklung. Mit Natrium in flüssigem Ammoniak wird kein Wasserstoff entwickelt, aber  $\frac{1}{3}$  des Cyclopentadiens zu Cyclopenten reduziert. — Cyclopentadien-calcium bildet sich leicht aus Cyclopentadien und Calciumcarbid unter Acetylenentwicklung, wenn flüssiges Ammoniak zugegen ist. Ähnlich dem Ammoniak wirken auch einige organische Basen. — Unter den Reaktionsprodukten des Cyclopentadien-natriums und -calciums mit  $\text{CO}_2$  wurde eine neue Dicyclopentadien-dicarbonensäure aufgefunden.

Johannes Thiele, der Entdecker des Cyclopentadien-kaliums, hat angegeben, daß Cyclopentadien mit fein verteiltem Natrium nicht reagiere<sup>2)</sup>. Später haben W. Schlenk und E. Bergmann mitgeteilt, in ätherischer Lösung werde Cyclopentadien durch Natrium in ähnlicher Weise polymerisiert wie z. B. Butadien oder Styrol<sup>3)</sup>. Hiernach mußte man damit rechnen, daß die Herstellung des Cyclopentadien-natriums vielleicht grundsätzliche Schwierigkeiten bereiten würde. Vom Cyclohexadien-(1.3) ist bekannt, daß es durch Lithium außerordentlich leicht und rasch polymerisiert, durch Natrium dagegen nicht verändert wird<sup>4)</sup>. Ein verschiedenartiges Verhalten des Cyclopentadiens gegenüber zwei verschiedenen Alkalimetallen war daher möglich.

Um diese Frage zu klären und um gegebenenfalls Cyclopentadien-natrium als Zwischenprodukt für weitere Umformungen in die Hand zu bekommen, haben wir vor einigen Jahren begonnen, uns mit den Cyclopentadien-Metallverbindungen zu beschäftigen<sup>5)</sup>. Cyclopentadien-natrium ist inzwischen von

<sup>8)</sup> R. Juza, P. Schmidt, A. Schmeckenbecher u. P. Jönck, *Naturwissenschaften* **42**, 124 [1955]. <sup>1)</sup> XX. Mittel.: K. Ziegler, K. Nagel u. M. Patheiger, *Z. anorg. allg. Chem.* **282**, 345, Festband zum 60. Geburtstag von W. Hieber.

<sup>2)</sup> *Ber. dtsh. chem. Ges.* **34**, 68 [1901]. <sup>3)</sup> *Liebigs Ann. Chem.* **468**, 60, 61 [1928].

<sup>4)</sup> K. Ziegler u. H. Wilms, *Liebigs Ann. Chem.* **567**, 1, 27 [1950].

<sup>5)</sup> a) *Vergl. Dtsch. Bundes-Pat.* 924029, angem. 22. IV. 1952, Erf. K. Ziegler; b) *Vergl. Dtsch. Bundes-Pat.* 927873, angem. 6. VIII. 1952, Erf. K. Ziegler u. K. Hafner.