

## Über das Auftreten von Schwefelsäure in technischer Salzsäure.

Von C. MAYR und F. BLAM.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Wien.

(Eingeg. 13./3. 1925.)

Die aus Natriumbisulfat und Kochsalz dargestellte Salzsäure enthält stets neben Spuren von Eisen und Arsen geringe Mengen von Schwefelsäure. Der Gehalt an Schwefelsäure in der resultierenden Salzsäure von der Dichte 1,18 beträgt gewöhnlich 0,3—0,5 %; es kommt jedoch auch vor, daß der Schwefelsäuregehalt ganz unvermittelt bis auf Werte von 3—5 % ansteigt. Dies veranlaßte uns, den Prozeß genauer zu studieren. Im Laufe der Untersuchungen wurden schließlich immer mehr unsere Vermutungen bestätigt, daß nur ein Gehalt des Bisulfats an Pyrosulfat die Ursache des Auftretens von Schwefelsäure in Salzsäure sein könne. Um diese Ansicht zu beweisen, machten wir Destillationsversuche mit Bisulfat und Pyrosulfat, und zwar verwendeten wir die entsprechenden Kaliumsalze.

Das im Handel erhältliche, kristallisierte Bisulfat reinigten wir, indem wir es auf einem Nutschenfilter mit absolutem Alkohol behandelten, bis der ablaufende Alkohol nach dem Verdünnen mit Wasser nur noch ganz schwachsaure Reaktion gegen Lakmus zeigte. Der Alkohol wurde durch Waschen der Kristalle mit Äther entfernt, und das trocken gesaugte Produkt im Vakuum-exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Analyse des auf diese Weise einheitlich erhaltenen Präparates gab folgende Werte:

$K_2SO_4$	= 63,85 %
$H_2SO_4$	= 35,70 %
$H_2O$	= 0,34 %
	<hr/>
	99,89 %

Bei der qualitativen Untersuchung des Präparates konnte auf spektroskopischem Wege neben Spuren von Natrium auch Lithium nachgewiesen werden.

Die Durchführung der Feuchtigkeitsbestimmung wird weiter unten genauer beschrieben werden.

Das zu unseren Versuchen verwendete Kaliumpyrosulfat stammte von der Firma Kahlbaum. Es konnte jedoch nicht direkt zu unseren Versuchen verwendet werden, da es fast bis zu 2 % Wasser enthielt; um es zu entwässern, wurden etwa 25 g in einem Porzellanschiffchen 48 Stunden lang im trockenen Luftstrome auf 400—420° erhitzt.

Die Analyse des in der Weise entwässerten Kaliumpyrosulfats ergab folgende Werte:

$K_2S_2O_7$	= 88,24 %
$K_2SO_4$	= 11,56 %
$H_2O$	= 0,18 %
	<hr/>
	99,98 %

Nachdem nun ein Bisulfat wie auch Pyrosulfat vorlag, deren genaue Zusammensetzung uns bekannt war, wurden Destillationsversuche in Mischungen mit geschmolzenem reinen Natriumchlorid in dem Temperaturintervall von 300—500° in der Weise durchgeführt, daß bei der Versuchstemperatur ein vollkommen trockener Luftstrom über die im Schiffchen befindliche Substanz geleitet wurde.

Die abziehenden Gase wurden durch einen Volhard'schen Kolben und eine Péligrétröhre durchge-

leitet, welche eine gemessene Menge von  $\frac{1}{10}$  n.-Natronlauge enthielten.

### Versuche mit Pyrosulfat.

Je 1 g  $K_2S_2O_7$  und NaCl wurden 14 Stunden lang auf 300° im Luftstrome erhitzt; die Analyse des Inhalts der Vorlagen ergab einen Chlorwasserstoffgehalt von 0,025 g, während Schwefelsäure nur durch eine geringe Opaleszenz nach dem Versetzen mit Bariumchlorid nachgewiesen werden konnte.

Diese Mischung wurde nun unter Wechseln der Vorlage auf 400° erhitzt. Im Destillat fanden wir jetzt 0,025 g HCl und 0,014 g  $H_2SO_4$ . (Ein Verhältnis von Schwefelsäure zu Salzsäure wie 1 : 1,78.)

Ein analoger Versuch, bei 530° durchgeführt, ergab ein Verhältnis von Schwefelsäure zu Salzsäure wie 1 : 1,21.

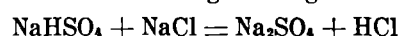
### Versuche mit Bisulfat.

1,1507 g von dem oben erwähnten Kaliumbisulfat wurden mit ungefähr der gleichen Menge Kochsalz im trockenen Luftstrome 6 Stunden lang auf 300° erhitzt. Die Analyse des Vorlageninhalts ergab 0,2774 g Chlorwasserstoff; das entspricht 90,80 % der zu erwartenden Chlorwasserstoffmenge. Die Prüfung auf Schwefelsäure fiel negativ aus.

Ein folgender Versuch wurde bei 370° durchgeführt. Nach 11 Stunden langem Erhitzen wurden von der berechneten Chlorwasserstoffmenge 98,28 % in den Vorlagen nachgewiesen, während Schwefelsäure nur in ganz minimalen Spuren auftrat.

Nun wurde noch eine Mischung von Kaliumbisulfat und Kochsalz bei 500° erhitzt. Hier wurde in der Vorlage neben Salzsäure auch Schwefelsäure nachgewiesen. Die quantitative Bestimmung beider ergab ein Verhältnis von Schwefelsäure zu Chlorwasserstoff wie 1 : 17,28.

Aus diesen Versuchen ergibt sich also, daß reines Bisulfat mit Kochsalz auf Temperaturen von 300—370° erhitzt, in der der Reaktionsgleichung

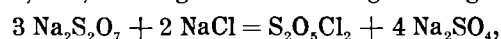


entsprechenden Weise reagiert. Bei Temperaturen über 400° tritt bereits in den Vorlagen neben Chlorwasserstoff auch Schwefelsäure auf, was jedenfalls auf intermediäre Bildung von Pyrosulfat zurückzuführen ist.

Wie die oben angeführten Versuche mit Pyrosulfat zeigen, findet bei 300° eine Reaktion zwischen Pyrosulfat und Kochsalz überhaupt nicht statt. (Das in diesem Versuch konstatierte Auftreten von Chlorwasserstoff im Destillat ist jedenfalls auf die geringe Feuchtigkeitsmenge des Kochsalzes zurückzuführen.)

Erst bei 400° ist eine nennenswerte Umsetzung zwischen Pyrosulfat und Kochsalz zu beobachten. Erhitzt man Pyrosulfat für sich allein auf etwa 400°, so kann in den Vorlagen keine Schwefelsäure nachgewiesen werden. Es tritt demnach bei dieser Temperatur eine Zersetzung von Pyrosulfat in neutrales Sulfat und Schwefeltrioxyd nicht ein.

Da beim Erhitzen von Pyrosulfat mit Kochsalz nicht nur Schwefelsäure, sondern auch Salzsäure in den Vorlagen auftritt, so kann es sich nicht um eine bloße Abspaltung des Schwefeltrioxyds vom Pyrosulfat handeln. Es muß Pyrosulfat mit Kochsalz zum Teil in der Weise reagieren, daß, wie folgende Reaktionsgleichung zeigt



Pyrosulfurylchlorid gebildet wird.

Wir versuchten auch, in einer Retorte Pyrosulfat mit Kochsalz gemischt zu erhitzen und das Reaktionsprodukt in einer trockenen, gekühlten Vorlage aufzufangen. Wir erhielten hierbei, ausgehend von 50 g Mischung, nur einige Tropfen, so daß eine genaue Analyse undurchführ-

bar war. Beim stärkeren Erhitzen der Retorte zeigte sich deutliche Chlorentwicklung, was jedenfalls auf die Zersetzung des primären Reaktionsproduktes von Pyrosulfat und Kochsalz schließen läßt.

Schon beim Öffnen des Apparates zeigte sich starke Nebelbildung, und sowohl der Geruch, als auch das Verhalten gegen Wasser ließen vermuten, daß es sich im vorliegenden Falle um Chlorsulfonsäure handelt. Da beim Erhitzen von Pyrosulfat mit Kochsalz nur ganz wenig überdestillierte, führten wir eine Destillation von Pyrosulfat mit geschmolzenem Chlorzink durch. Aus einer Mischung von 50 g Pyrosulfat und 10 g Chlorzink erhielten wir ein Destillat von etwa 3–4 g. Nach dem qualitativen Verhalten müßte dasselbe als Chlorsulfonsäure angesprochen werden.

Zum Zwecke der Analyse wurden 0,3582 g in einem Glaskügelchen abgewogen, und dasselbe in einer dickwandigen Flasche mit gutschließendem Glasstopfen, in der sich 50 ccm destilliertes Wasser befanden, durch kräftiges Schütteln zerkleinert. Die in dem erhaltenen Zersetzungsprodukt durchgeführte Chlor- und Schwefeltrioxydbestimmung ergab folgende Werte:

$$\begin{aligned}\text{SO}_3 &= 71,31 \% \\ \text{Cl} &= 22,69 \%\end{aligned}$$

Aus der Analyse geht hervor, daß die Substanz auch Wasser enthält, da die Summe von  $\text{SO}_3$  und Cl nur 94 % (resp.  $\text{SO}_3 + \text{HCl}$  nur 94,65 %) ergibt.

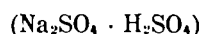
Es läßt sich also aus der Analyse nicht ersehen, ob es sich im vorliegenden Destillat um reine Chlorsulfonsäure oder um ein Gemisch von Chlorsulfonsäure und Pyrosulfurylchlorid handelt. Jedenfalls dürfte letzteres der Fall sein.

Aus den hier angeführten Versuchen ergibt sich demnach, daß das Auftreten von Schwefelsäure in der technischen Säure, dargestellt aus Bisulfat und Kochsalz, zurückzuführen ist auf einen Gehalt des Bisulfats an Pyrosulfat. Ferner kann natürlich auch aus sonst pyrosulfatfreiem Bisulfat durch örtliche Überhitzung Pyrosulfat gebildet werden, das dann mit Kochsalz in der oben angeführten Weise reagiert.

Inzwischen wurde auch im Großbetrieb festgestellt, daß bei Verarbeitung von pyrosulfathaltigem Bisulfat, das längere Zeit an feuchter Luft lagerte, die resultierende Salzsäure durchschnittlich nur 0,5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthielt. Wurde hingegen dieses Bisulfat, in dem Pyrosulfat nach der im folgenden beschriebenen Methode nachgewiesen wurde, sofort verarbeitet, so stieg der Schwefelsäuregehalt der Salzsäure auf 3–4 %.

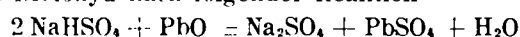
Da die einwandfreie Feststellung von Pyrosulfat im technischen Bisulfat von größter Wichtigkeit ist, so bemühten wir uns, für die quantitative Bestimmung des  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -Gehalts im Bisulfat eine brauchbare Methode auszuarbeiten.

Anfangs versuchten wir aus dem Bisulfat



nach Angaben von Henry und Soubeiran<sup>1)</sup> mit absolutem Alkohol die Schwefelsäure zu extrahieren. Es geht zwar ein Teil der Säure in den Alkohol über, aber eine quantitative Auslaugung des Bisulfats mit Alkohol läßt sich nicht durchführen; demnach konnte dieses Verfahren für den Nachweis oder die quantitative Ermittlung von Pyrosulfat nicht herangezogen werden.

Wir unternahmen nun Versuche, den Bisulfatgehalt mittels Bleioxyd nach folgender Reaktion



durch Bestimmung der abtreibbaren Wassermenge zu ermitteln.

Zu unseren Versuchen verwendeten wir reines Bleioxyd (Kahlbaum), das wir in einem Nickeltiegel bei

<sup>1)</sup> J. de pharmacie 11, 437.

Dunkelrotglut des Tiegelbodens drei Stunden lang erhitzen. Anfangs versuchten wir eine gewogene Menge Bisulfat im Porzellantiegel, mit Bleioxyd gemischt, zu erhitzen, und durch die nachher ermittelte Gewichtsabnahme den Wassergehalt zu erfahren. Beim Glühen zur Gewichtskonstanz konnten wir jedoch fast stets ein Zunehmen des Tiegelgewichts konstatieren, das auf eine geringe Oxydation des an der Oberfläche befindlichen Bleioxyds zu  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  zurückzuführen ist. Wir verließen daher die Differenzmethode und fingen die bei der Reaktion auftretende Wassermenge in zwei gewogenen Chlorcalciumröhren auf. Aus dem auf diese Weise gefundenen Wasserwerte einerseits und der durch Titration ermittelten Acidität andererseits läßt sich leicht ein etwaiger Gehalt an Pyrosulfat feststellen. Wurde ein höherer Prozentgehalt an Wasser gefunden, als dem durch Bestimmung der Acidität ermittelten  $\text{SO}_3$ -Werte äquivalent ist, so ist der Überschuß an Wasser Feuchtigkeit, wie es bei dem für unsere Versuche verwendeten Kaliumbisulfat der Fall ist. Ergibt jedoch das untersuchte Salz weniger Wasser, als dem titrierten  $\text{SO}_3$ -Wert äquivalent ist, so ist der Überschuß an  $\text{SO}_3$  als Pyrosulfat zu berechnen.

Um die Brauchbarkeit dieser Methode zu prüfen, stellten wir uns Mischungen in verschiedenen Mengenverhältnissen von den beiden für unsere Versuche verwendeten Salzen her, bestimmten durch Ermittlung der Acidität sowie des Wassergehalts den Wert für Pyrosulfat und verglichen ihn mit dem aus dem Mischungsverhältnis errechneten Werte.

#### Mischung I. $\text{KHSO}_4 : \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (1 : 1).

2,0673 g Bisulfat und 2,0287 g Pyrosulfat wurden innigst gemischt, und in dieser Mischung hernach einerseits die Acidität, andererseits der Wassergehalt ermittelt.

A) 0,4332 g Mischung wurden in 50 ccm heißem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen unter Zusatz von Methylorange als Indicator mit  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge titriert.

Verbrauch an Natronlauge = 30,77 ccm, als  $\text{SO}_3$  berechnet = 28,44 %.

Die Kontrollbestimmung ergab 28,42 %  $\text{SO}_3$ , also Mittelwert 28,43 %.

B) Zur Bestimmung des Wasserwertes wurden 2,2459 g der Mischung mit der siebenfachen Menge entwässerten Bleioxyds gemengt, in einem Porzellanchiffchen 2 Stunden lang im trockenen Luftstrom in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glas erhitzt und die entwickelte Wassermenge in zwei angeschalteten gewogenen Chlorcalciumröhren aufgefangen.

Zunahme der Chlorcalciumröhren 0,0801 g entsprechend 3,57 % Wasser.

Nach der Gleichung



entspricht einem Molekül Wasser ein Molekül gegen Methylorange in wässriger Lösung sauer reagierendes  $\text{SO}_3$ .

Demnach Schwefeltrioxyd gef. 15,87 %.

Die Differenz aus der Gesamtacidität und der dem Bisulfat entsprechenden ergibt die dem Pyrosulfat zukommende Acidität (als  $\text{SO}_3$  ausgedrückt), im obigen Beispiel also 12,56 %  $\text{SO}_3$  für Pyrosulfat. Gef. 39,40 %  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

Aus dem Mischungsverhältnis errechnet sich unter Zugrundelegung oben angeführter Analysen sowie Berücksichtigung des Feuchtigkeitsgehalts beider Salze ein effektiv wirkender Pyrosulfatgehalt von 40,04 %.

#### Mischung II. $\text{KHSO}_4 : \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (3 : 1).

3,0726 g Bisulfat und 1,0660 g Pyrosulfat, innigst gemischt, ergaben bei der Analyse eine Acidität von 28,75 %  $\text{SO}_3$  und einen Wasserwert von 5,17 %. Hieraus ergibt sich ein Pyrosulfatgehalt von 18,33 %, während sich aus dem Mischungsverhältnis ein Wert von 18,47 %  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  errechnet.

Bei sehr hohen Pyrosulfatwerten ist es notwendig, zur Bestimmung des Wassergehalts nach der Bleioxydmethode große Einwägen (4–5 g) zur Analyse zu verwenden, da sonst Fehler bis zu 2 % auftreten können.

Schließlich seien die genauen Analysen von zwei Bisulfaten aus der Praxis angegeben, die bei ihrer Verarbeitung eine Salzsäure mit hohem Schwefelsäuregehalt lieferten.

NaHSO <sub>4</sub> . . . . .	49,28 %	65,95 %
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	24,58 %	22,00 %
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	24,40 %	10,47 %
FeSO <sub>4</sub> . . . . .	0,60 %	0,57 %
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	0,23 %	0,20 %
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	0,53 %	0,41 %
MgSO <sub>4</sub> . . . . .	0,24 %	0,24 %
Wasserunlöslicher Rückstand . . . . .	0,16 %	0,09 %
Chloride	Spuren	Spuren
	100,02 %	99,93 %

#### Zusammenfassung:

Es wurde nachgewiesen, daß das Auftreten von Schwefelsäure in technischer Salzsäure auf einen Pyrosulfatgehalt des Bisulfates zurückzuführen ist.

Ferner wurde gezeigt, daß das Pyrosulfat mit dem Kochsalz in der Weise in Reaktion tritt, daß Pyrosulfurylchlorid oder Chlorsulfonsäure gebildet wird.

Schließlich wird eine Methode angegeben, um den Pyrosulfatgehalt im Bisulfat zu ermitteln.

[A. 42.]

### Bildungswärme von Formaldehyd.

Von H. VON WARTENBERG und LERNER-STEINBERG.

Anorg.-Chem. Institut, Techn. Hochschule Danzig.

(Eingeg. 23./3. 1925.)

1. Eine Messung der Verbrennungswärme von gasförmigem Formaldehyd ist im vorigen Jahr in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> veröffentlicht und ergab den auffällig hohen Wert von 158,8 Cal pro Mol CH<sub>2</sub>O, welcher mit theoretischen Erwägungen<sup>2)</sup> nicht in Einklang zu bringen war, worauf uns v. Weinberg freundlichst aufmerksam machte. Bei den Messungen von Muchlinski war trotz der guten Übereinstimmung der acht Verbrennungen noch nicht sicher gestellt, 1. ob die Verbrennung komplett gewesen wäre, und 2. ob der Molekularzustand des Gases in der Tat auf die Formel CH<sub>2</sub>O stimmte. Es wurden deshalb die Versuche erneut aufgenommen und zunächst durch Durchleiten der Verbrennungsgase durch Palladiumchlorurlösung festgestellt, daß kein Kohlenoxyd beim Brennenlassen der CH<sub>2</sub>O-Flamme im Sauerstoff auftrat.

2. Um eine Polymerisation des durch Erhitzen von Paraformaldehyd gewonnenen Gases möglichst zu verzögern, wurde zunächst versucht, den aller Wahrscheinlichkeit nach die Polymerisation begünstigenden Wassergehalt des Gases durch harmlose Trockenmittel wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. SiO<sub>2</sub>-Gel zu beseitigen. Dies erwies sich jedoch als unmöglich, indem diese Substanzen unter starker Selbsterhitzung das Formaldehydgas sowohl in reinem wie auch in stickstoffverdünntem Zustand unter Braunfärbung und Kohlendioxydabspaltung zersetzten. Wir mußten uns deshalb wie früher begnügen, das durch Erwärmen von Paraformaldehyd auf 210–220° erzeugte Gas durch 6 m lange Glaskapillaren von zusammen 125 ccm Inhalt zu leiten, in denen sich der Hauptteil der Polymerisationsprodukte absetzen konnte. Anstatt des kleinen Quarzrohres, aus dem die Flamme im Calorimeter brennen sollte, wurde nun eine ausgewogene 20 ccm-Pipette mit zwei Dreiweghähnen angesetzt, und durch diese das Gas, wie es also später zur Verbrennung kam, 1–2 Minuten hindurchgeleitet, hierauf geschlossen

und das abgemessene Gas durch Wasser gesogen und auf Formaldehyd nach Romjin titriert. Bei dem bekannten Volumen erhielt man so das Molekulargewicht, und zwar wurden in mehreren Versuchen Molekulargewichte von 25–26 gefunden, anstelle des zu erwartenden Wertes von 30<sup>3)</sup>. Zu gleicher Zeit schied sich an der Wand der Pipette ein hauchdünner Belag ab, d. h. während des etwa 1½ Minute betragenden Aufenthaltes des Gases in ihr fand schon, wenigstens an der Wand, eine weitere Polymerisation statt, so daß das Molekulargewicht dadurch bei alleiniger Berücksichtigung des gasförmigen Anteils zu klein ausfallen mußte. Ließ man das Absorptionswasser in die Pipette steigen, so wurde der gesamte Inhalt gelöst, und die Titration ergab Molekulargewichte von 43–45 und bei einem Versuch mit besonders dünnem Belag 35. Da die Polymerisation offensichtlich nur an der Wand erfolgt, läßt sich hieraus der Schluß ziehen, daß das Gas, so wie es zur Verbrennung kam, in der Hauptsache aus einmolekularem Formaldehyd bestand und höchstens einige Prozente von Polymeren beigemischt sein konnten. Auch hierin konnten also keine Fehlerquellen für die Versuche von Muchlinski liegen, zumal ja eben bei unbemerkt stattgefundener Polymerisation die Verbrennungswärme noch eher hätte gesteigert werden müssen, wo sie schon zu groß erschien. Es wurde daher nun mit derselben Apparatur wiederum eine Reihe von Verbrennungen ausgeführt. In ein Calorimeter von 1580,2 ± 1,1 g Wasserwert tauchte eine Glasbirne von 200 ccm Volumen ein, in welche von oben ein Quarzröhrchen für Formaldehyd und ein Sauerstoffzuführungs-röhrchen ragten, während die Abgase durch eine Aluminiumrohrspirale von 3 m Länge abströmten. Unter der Öffnung des Quarzröhrchens wurde zur sicheren Zündung ein dauerndes Funkenspiel unterhalten. Die Abgase passierten drei große Chlorcalciumröhren, drei gewogene Natronkalkröhren und ein Chlorcalciumrohr und strömten schließlich in eine schwach arbeitende Wasserluftpumpe. Einem gefundenen Mol Kohlendioxyd entsprach 1 Mol verbrannten Formaldehyds. Der zur Verbrennung dienende Sauerstoff wurde, um ihn mit Wasserdampf zu sättigen, durch Waschflaschen mit Wasser geleitet, so daß keine Verdampfung des im Calorimeter niedergeschlagenen Wassers eintreten konnte. Das Formaldehydgas konnte auf seinem langen Wege durch die Glasspirale höchstens noch mit Wasser gesättigt sein (der feste Formaldehyd enthielt etwa 7 % Wasser), d. h. etwa 3 % Wasser enthalten. Zunächst wurde wie üblich „der Gang“ des Calorimeters festgestellt, wobei fortwährend der Funken übersprang. Die Temperatursteigerung betrug etwa 0,005°/min. Die Verbrennung war vollständig (kein CO nachweisbar). Die Kohlensäure wurde von den beiden ersten Natronkalkröhren so gut wie vollständig absorbiert<sup>4)</sup>. Die Versuchsergebnisse ergibt die folgende Tabelle:

Nr.	Temp.-Steigerung	Gang-korrektion	g CO <sub>2</sub>	entw. Wärmemenge	Verbrennungswärme/Mol.
1	1,005°	+ 0,013°	0,5189	1587,9	134 600
2	1,108	+ 0,086	0,5783	1750,6	134 400
3	1,047	+ 0,023	0,5372	1654,2	135 200
4	1,083	+ 0,046	0,5596	1711,1	134 500
5	1,128	+ 0,081	0,5813	1782,2	134 800

<sup>3)</sup> Genauer genommen war zu erwarten, daß das Gas gesättigt sei mit flüchtigen Polymeren, so daß das theoretische Molekulargewicht eines bei 25° mit den Polymeren gesättigten einmolekularen CH<sub>2</sub>O-Gases 30,6 beträgt (Auerbach, Arbeiten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes 47, 116 [1914].

<sup>4)</sup> Drittes Rohr 0,1–1 mg Gewichtsänderung.

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 37, 457 [1924].

<sup>2)</sup> v. Weinberg, B. 53, 1347 [1920].