

4. C. Paal und Ludwig Friederici: Über die Einwirkung von Hydrazin auf wäßrige Nickelsalz-Lösungen.

[Aus d. Laborat. für angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 10. November 1931.)

Gelegentlich unserer schon vor langer Zeit ausgeführten, aber erst kürzlich veröffentlichten Versuche „über die Einwirkung von Natriumhypophosphit auf wäßrige Nickelsalz-Lösungen“¹⁾ haben wir auch das Verhalten von wenig Palladosalz mit viel Nickelsalz enthaltenden Lösungsgemischen, wie wir sie durch Auflösen von palladiertem Nickel in Königswasser erhalten hatten, gegen Hydrazin untersucht und gefunden, daß durch dieses Reduktionsmittel aus ammoniakalischer und aus alkalisch-weinsaurer Lösung nicht nur das Palladium, sondern auch elementares Nickel mehr oder minder quantitativ gefällt wird. Ebenso verhielten sich auch Gemische von Platin- und Nickelsalz-Lösungen.

Dieser Vorgang muß durch die katalytische Wirkung des Palladiums und Platins auf das Hydrazin bedingt sein. Wie schon Tanatar gefunden hat, werden Hydrazinsalze durch Platinschwarz katalytisch in Ammoniak und Stickstoff zerlegt²⁾, freies Hydrazin dagegen zerfällt in Stickstoff, Ammoniak und Wasserstoff³⁾. Die Menge des letzteren nimmt zu, wenn nach den Versuchen von A. Gutbier⁴⁾ mit Platinschwarz dem Hydrazin freies Alkali zugesetzt wird. Die Reduktions-Wirkung des durch den katalytischen Einfluß des Platins und Palladiums auf das Hydrazin freier werdenden Wasserstoffs kann entweder in statu nascendi erfolgen, oder, was wir für wahrscheinlicher halten, mittelbar durch den vom Platin oder Palladium adsorbierten Wasserstoff. Für letztere Auffassung sprechen die von dem einen von uns⁵⁾ in Gemeinschaft mit W. Hartmann und G. Brünjes ausgeführten Versuche, durch die wir zeigen konnten, daß gefälltes Kupfer- und Nickelhydroxyd und deren Hydrosole⁵⁾ durch Palladiumhydrosol und Wasserstoff zu den Hydrosolen des elementaren Kupfers und Nickels reduziert werden. In der Folge erhielten der eine von uns und H. Boeters aus Kobaltihydroxyd und dessen Hydrosol⁶⁾ auf gleichem Wege das Kobalthydrosol⁷⁾.

Im Anschluß an unsere nachfolgend zu beschreibenden Versuche, die schon in den Jahren 1913–1914 ausgeführt worden waren, hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Hans Gille das Verhalten der Hydroxyde von Blei, Thallium, Cadmium, Wismut, Zinn und Zink in Gegenwart von Natronlauge und Palladium gegen Hydrazin geprüft und gefunden, daß auch hierbei eine teilweise Reduktion zu dem betreffenden Metall stattfindet, das sich auf dem Palladium niederschlägt⁸⁾.

Die katalytische Wirkung des Palladiums auf den Zerfall des Hydrazins wurde erst nach Beendigung unserer Versuche über die Reduktion von Nickelsalz-Lösungen von M. Busch und Staritz genauer untersucht, die

¹⁾ B. 64, 1766 [1931].

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. 40, 475 [1902].

³⁾ Ztschr. physikal. Chem. 41, 37 [1902].

⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. 84, 203 [1913].

⁵⁾ B. 47, 2202 [1914]; Kolloid-Ztschr. 30, 221 [1922].

⁶⁾ B. 39, 1545 [1906]; 47, 2200 [1914].

⁷⁾ B. 58, 1539 [1925].

⁸⁾ B. 58, 1542 [1925].

fanden, daß Hydrazin in Anwesenheit von alkohol. Kali und wenig Palladium zu 90% in Stickstoff und Wasserstoff zersetzt wird⁹⁾. Diese Beobachtung wurde von M. Busch für seine elegante Methode der quantitativen Halogen-Bestimmung in organischen Verbindungen mit großem Vorteil benutzt (l. c.).

Im Vergleich zum Natriumhypophosphit erweist sich das Hydrazin den Nickelsalzen gegenüber als das schwächere Reduktionsmittel, denn während ersteres Nickelsalze in rein wäßriger und ammoniakalischer Lösung auch ohne Zusatz eines Katalysators (Pd) zu einem Gemisch von Nickel und Nickelphosphiden mit je nach den Versuchs-Bedingungen wechselndem Phosphid-Gehalt reduziert (l. c.), bewirkt letzteres nur bei Gegenwart von Palladium oder Platin in ammoniakalischer und alkalisch-weinsaurer Lösung Reduktion zu elementarem Nickel. In alkalisch-weinsaurer Lösung erwies sich das Hydrazin dem Natriumhypophosphit sogar überlegen, denn schon minimale Katalysator-Mengen genügen bei Verwendung von Hydrazin zur Abscheidung von metallischem Nickel, während das durch Natriumhypophosphit gebildete Reaktionsprodukt aus wenig Nickel neben viel unlöslichen Nickelsalzen besteht, die neben Phosphor auch reichlich Sauerstoff enthalten (l. c.). In einer Lösung von Nickelsulfat, die essigsäures Natrium im Überschuß enthält, in der also das Nickel wesentlich als Acetat vorhanden ist, findet ebenfalls unter Zusatz von wenig Palladium durch Hydrazin glatte Reduktion zu Nickel statt, während Hypophosphit unter den gleichen Versuchs-Bedingungen zwar auch reduzierend wirkt, aber das Reduktionsprodukt enthält neben Nickel und Nickelphosphid noch eine geringe Beimengung eines Nickelsalzes, und der Prozeß verläuft weniger quantitativ als mit Hydrazin (l. c.).

Beschreibung der Versuche.

I. Reduktion von Nickelsulfat in wäßrig-ammoniakalischer Lösung.

Daß Nickel- und Kobaltsalze in rein wäßriger Lösung durch Hydrazin bei Wasserbad-Temperatur nicht reduziert werden, ist seit langem bekannt. Aber auch in ammoniakalischer Lösung werden Nickelsalze durch dieses Reduktionsmittel beim Erhitzen auf dem Wasserbade nicht angegriffen. Nach Verflüchtigung des Ammoniaks scheidet sich zwar ein nicht näher untersuchtes grünes Salz aus, Reduktion findet erst nach Zusatz von wenig Palladochlorid statt, wobei sich das Nickel teils als glänzender Metallspiegel, teils als schwarzer Schlamm abscheidet. Bei Verwendung von Platin als Katalysator tritt ebenfalls, wenn auch langsamer, Reduktion zu elementarem Nickel ein, das teils als Spiegel, teils als grauschwarze, schwammige Masse ausfällt.

A. Mit Palladium als Katalysator.

1. Versuch. 2.3927 g Nickelsulfat $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = 0.5 g Ni wurden in 60 ccm Wasser gelöst, 3 ccm Palladochlorid-Lösung = 0.03 g Pd und konz. Ammoniak-Lösung im Überschuß zugegeben, wobei sich ein zuerst auf-

⁹⁾ Die Versuche sind bisher nur in der Dissertation von H. Gille, Leipzig 1919, beschrieben worden.

¹⁰⁾ Ztschr. angew. Chem. **31**, 232 [1918], **38**, 519 [1925].

tretender Niederschlag wieder löste. Nach Zugabe von 10 Tropfen Hydrazinhydrat (90-proz.) wurde die in einem Kolben befindliche blaue Flüssigkeit auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzem Erwärmen schied sich das Nickel als Metallspiegel, ein anderer Teil als schwarze, schwammige Masse an der Innenfläche des Spiegels ab. Nach Verlauf einer Stunde war die blaue Flüssigkeit entfärbt. Der Niederschlag wurde auf ein gewogenes Filter gebracht, zuerst mit hydrazin-haltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen und in vacuo getrocknet. Ausbeute: 0.561 g.

Nach schwachem Glühen im Stickstoffstrom wog die Substanz 0.5276 g. Gewichtsverlust 0.0334 g = 5.06%. — Zur Analyse wurde die Substanz in Königswasser gelöst, eingedampft und der Rückstand in verd. Salzsäure aufgenommen. Das Palladium wurde durch Kohlenoxyd und das Nickel mit Dimethyl-glyoxim gefällt.

0.2072 g Sbst. = 0.0114 g Pd, 0.9834 g $C_6H_{14}O_4N_4Ni$ = 0.1997 g Ni. Gef. Pd 5.50, Ni 96.38. Differenz auf 100 = +1.88%.

Auf die Gesamtmenge der angewandten Substanz umgerechnet, ergibt sich aus der Pd-Bestmg. das Palladium zu 0.0293 g und aus der Ni-Bestmg. das Nickel zu 0.5085 g statt 0.5 g. Der um 0.0085 g zu hohe Wert war durch einen geringen Wasser-Verlust des verwendeten Salzes verursacht.

2. Versuch: 1.9982 g Nickelsulfat = 0.4196 g Ni wurden in 75 ccm Wasser gelöst, 2 ccm verd. Salzsäure, 10 ccm Ammoniak und eine 0.005 g Pd enthaltende Palladochlorid-Lösung zugefügt. Beim Erwärmen der klaren Flüssigkeit auf dem Wasserbade schied sich nach Zusatz von 1 ccm einer 30-proz. Hydrazinhydrat-Lösung ein lebhaft glänzender Nickelspiegel ab. Bei weiterem Erwärmen bildete sich ein feinkörniger, rötlicher Niederschlag, der sich auch auf weiteren Hydrazin-Zusatz nicht veränderte. Er wurde durch Abspülen mit Wasser vom Metallspiegel getrennt. Da sich dieser vom Kolben nicht ablösen ließ, wurde er in Königswasser gelöst und aus der Differenz des vor und nachher gewogenen Kolbens die Menge des Metalls zu 0.0318 g gefunden. Nickel und Palladium wurden elektrolytisch zusammen bestimmt.

0.0318 g Sbst. = 0.0315 g Ni + Pd. Gef. Ni + Pd 99.06.

B. Mit Platin als Katalysator.

3. Versuch: Eine Lösung von 2.3927 g Nickelsulfat = 0.5 g Ni in 60 ccm Wasser wurde mit einer 0.005 g Pt enthaltenden Lösung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure und dann solange mit Ammoniak-Lösung versetzt, bis der anfänglich entstandene Niederschlag wieder vollständig in Lösung gegangen war. Nach Zugabe von 1 ccm Hydrazinhydrat wurde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich das Nickel teils als Spiegel, teils als grauschwarze, schwammige Masse abschied. Ausbeute an in vacuo getrocknetem Nickel = 0.5164 g. Es war solange erhitzt worden, bis die ursprünglich grüne Flüssigkeit farblos geworden war. Hierzu ist bei Verwendung von Platin mehr Zeit erforderlich als bei dem rascher wirkenden Palladium. Im farblosen Filtrat gab Schwefelammonium nur Braunfärbung, aber keine Fällung von Nickelsulfid. Die Reduktion war also nahezu quantitativ vor sich gegangen.

Zur Analyse wurde die Substanz in Königswasser gelöst, eingedampft, der Rückstand in verd. Salzsäure gelöst, das Platin mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Sulfid durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zum Metall reduziert. Das Nickel wurde mittels Dimethyl-glyoxims bestimmt.

0.20 g Sbst. = 0.002 g Pt, 0.9521 g $C_6H_{14}O_4N_4Ni$ = 0.1934 g Ni.

Gef. Pt 1.0, Ni 96.7. Differenz auf 100 = -2.3%.

Diese Differenz dürfte wesentlich darauf zurückzuführen sein, daß die Substanz nur in vacuo getrocknet worden war und noch etwas Wasser enthielt.

II. Reduktion in alkalischer Seignettesalz-Lösung.

Die Reduktion unter Verwendung von Palladium oder Platin als Katalysator verläuft niemals ganz quantitativ. Stets waren in den Filtraten vom ausgeschiedenen Nickel noch kleine Mengen nicht reduzierter Nickelverbindungen nachweisbar. Schon sehr wenig Palladium (0.0001 g) zeigt katalytische Wirkung, aber mit abnehmender Katalysatoren-Menge geht auch die Reduktion entsprechend langsamer vor sich. Das Nickel schied sich als schwarze, schwammige Masse oder als schwerer, schwarzer Schlamm ab. Geringfügige Spiegelbildung war nur im 3. Versuch zu bemerken. Mit Platin geht die Reduktion langsamer von statten als mit Palladium.

Als alkalische Seignettesalz-Lösung diente das zur Herstellung der Fehlingschen Lösung gebräuchliche Gemisch aus 173 g des Salzes und 50 g Natriumhydroxyd, das mit Wasser zu einem Volumen von 500 ccm gelöst wurde.

Aus der Reihe der ausgeführten Versuche seien folgende beschrieben:

1. Versuch: 2.8076 g Nickelsulfat = 0.5868 g Ni und 2.1 g Seignettesalz wurden in wenig Wasser gelöst und 60 ccm *n*-NaOH zugegeben. Ein Teil des Nickels fiel als Hydroxydul aus, das erst nach weiterem Zusatz von 2-mal je 2.1 g des Tartrats in Lösung ging. Nach Zugabe von 0.05 g Pd als Palladochlorid-Lösung wurde die grüne Flüssigkeit auf dem Wasserbade erhitzt und mit Hydrazinhydrat im Überschuß versetzt. Nach kurzer Zeit fiel das Nickel unter von starkem Aufschäumen begleiteter Gasentwicklung als schwarzer Schlamm aus. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen begann die Bildung eines blauen Niederschlages, der auch nach Zusatz von alkalischer Seignettesalz-Lösung nicht wieder verschwand. Das Reaktionsprodukt wurde auf dem Filter mit verd. Essigsäure, Wasser und schließlich mit Alkohol und Äther ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Durch das Auswaschen mit Essigsäure war der blaue Niederschlag, aber auch ein erheblicher Teil des reduzierten Nickels wieder in Lösung gegangen. Die Ausbeute betrug daher nur 0.1718 g.

Nickel und Palladium wurden zusammen elektrolytisch bestimmt.

0.1718 g Sbst. = 0.1707 g Ni + Pd. Gef. Ni + Pd 99.36.

2. Versuch: Eine Lösung von 2.3927 g Ni = 0.5 g Ni in 50 ccm Wasser wurde mit 30 ccm alkalischer Seignettesalz-Lösung und der 0.001 g Pd entsprechenden Menge Palladochlorid-Lösung gemischt und 3 Tropfen Hydrazinhydrat zugegeben. Nach ungefähr $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade begann unter Gasentwicklung die Abscheidung des Metalls in Gestalt schwerer, schwarzer Flocken. Nach $\frac{3}{2}$ -stdg. Erhitzen war die Flüssigkeit farblos geworden. Das Reduktionsprodukt wurde abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und getrocknet. Es wog 0.493 g und nach dem Erhitzen auf 110° 0.491 g.

Das Nickel wurde mit der kleinen Palladium-Menge zusammen elektrolytisch bestimmt.

0.3094 g Sbst. = 0.3075 g Ni + Pd. Gef. Ni + Pd 99.39.

Auf die Gesamtmenge umgerechnet, ergibt sich aus dem Analysenwert das Gewicht von Ni + 0.001 g Pd zu 0.488 g = 97.6 % des angewandten Metalls.

Im Filtrat vom ausgeschiedenen Nickel rief Schwefelammonium eine sehr geringe Fällung von Nickelsulfid hervor.

3. Versuch: 2.3927 g Nickelsulfat = 0.5 g Ni wurden in 30 ccm Wasser gelöst, mit 31 ccm alkalischer Seignettesalz-Lösung gemischt, auf dem Wasserbade erhitzt und 10 Tropfen Hydrazinhydrat zugefügt. Nach 2-stdg. Erwärmen war noch keine Veränderung der grünen Lösung wahrzunehmen.

Nun erst wurde eine 0.0001 g Pd enthaltende Palladochlorid-Lösung zugegeben (1 Tl. Pd: 50000 Tln. Ni). Nach weiterem $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen begann die Reduktion, wobei sich das Nickel teils als voluminöse, schwammige Masse, teils als geringer Metallspiegel absetzte. Die dabei auftretende Gasentwicklung war schwach. Ausbeute 0.485 g.

0.30 g Sbst. \rightarrow 0.297 g Ni. Gef. Ni 99.0.

Aus dem Analysenwert berechnet sich die Menge des Nickels im ganzen Reduktionsprodukt zu 0.4804 g = 96.08 %.

Im Filtrat vom ausgeschiedenen Nickel gab Schwefelammonium eine geringe Fällung.

B. Mit Platin als Katalysator.

4. Versuch: Eine Lösung von 4.9164 g Nickelsulfat = 1.027 g Ni in 30 ccm Wasser wurde mit 60 ccm alkalischer Seignettesalz-Lösung versetzt. Die so entstandene trübe, grüne Flüssigkeit klärte sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach Zugabe einer 0.005 g Platin enthaltenden Lösung von Hexachloroplatinsäure und 8 Tropfen Hydrazinhydrat wurde weiter erwärmt und nach 1 Stde. noch 4 Tropfen des Reduktionsmittels zugefügt. Nun begann unter schwacher Gasentwicklung die Ausscheidung eines tief-schwarzen, schwammigen Niederschlages. Es wurden in 1-stdg. Intervallen jedesmal einige Tropfen Hydrazinhydrat zugesetzt, wonach starke Gasentwicklung stattfand. Die infolge des langen Erwärmens stark eingeeengte Flüssigkeit verdünnten wir mit 30 ccm Wasser und gaben noch 8 Tropfen Hydrazinhydrat zu. Erst nach im ganzen 12-stdg. Erwärmen war die Lösung farblos geworden. Das Reduktionsprodukt wurde auf gewogenem Filter gesammelt, ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Ausbeute 1.0225 g.

Für die Analyse wurde die Substanz in Königswasser gelöst, eingedampft und im gelösten Rückstand das Nickel mit Dimethyl-glyoxim gefällt.

0.1285 g Sbst. = 0.6265 g $C_6H_{14}O_4N_4Ni$. Gef. Ni 99.07.

Auf das ganze Reduktionsprodukt umgerechnet, ergibt sich die Menge des Nickels zu 1.013 g = 98.64 % von 1.027 g Ni, die im angewandten Salz enthalten waren.

III. Reduktion von Nickelsulfat in Natriumacetat-Lösung.

In einer überschüssiges Natriumacetat enthaltenden Nickelsulfat-Lösung bewirkt Hydrazin auch bei Wasserbad-Temperatur keine Reduktion. Diese setzt erst nach Zusatz einer kleinen Palladium-Menge unter Gasentwicklung und Abscheidung des Nickels teils als Metallspiegel, teils als schwarzes Pulver ein. Der Vorgang verläuft nicht ganz quantitativ. Trotz wiederholter Zugabe von Hydrazin und längerem Erhitzen blieb etwas Nickel in Lösung.

Versuch: 1 g eines infolge langer Aufbewahrung etwas verwitterten Präparates von Nickelsulfat, das daher einen etwas höheren Nickelgehalt aufwies, und 5 g Natriumacetat wurden in 100 ccm Wasser gelöst und zu der auf dem Wasserbade erhitzten Flüssigkeit 1 ccm einer 0.001 g Pd enthaltenden Palladochlorid-Lösung und dann 8 Tropfen Hydrazinhydrat gegeben. Die ursprünglich grüne Farbe der Flüssigkeit ging hierbei in blau über. Unter Gasentwicklung erfolgte Reduktion, wobei das Nickel zuerst als Hydrosol auftrat. Nach ungefähr 15 Min. begann aber Abscheidung des Metalls als glänzender Spiegel, der sich allmählich in Flittern vom Glase ablöste. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen wurden nochmals 8 Tropfen des Reduktionsmittels zugefügt. Nach 1 Stde. war die Lösung nur noch hellblau gefärbt.

Obwohl noch weitere 3 Stdn. unter 2-maliger Zugabe einiger Tropfen Hydrazinhydrat erwärmt worden war, fand keine vollständige Entfärbung der Flüssigkeit statt. Das Reduktionsprodukt bestand überwiegend aus Metallflocken neben etwas schwarzem Pulver und wog nach dem Auswaschen und Trocknen bei 110° 0.2026 g.

Die zugesetzten 0.001 g Pd wurden nicht besonders bestimmt.

0.077 g Subst. = 0.3797 g $C_8H_{14}O_4N_4Ni$ = 0.0771 g Ni. Gef. Ni 100.13.

Es lag somit reines Nickel vor. Im Filtrat vom Reduktionsprodukt waren noch 0.0934 g $C_8H_{14}O_4N_4Ni$ = 0.019 g Ni enthalten. Im ganzen wurden somit 0.2216 g Ni gefunden, entsprechend dem höheren Nickelgehalt des teilweise verwitterten Salzes. Im reinen Salz sind 0.2089 g Ni, im verwitterten Salz dagegen 0.0127 g Ni mehr enthalten.

5. Arnold Weissberger und Herbert Bach: Über die stereoisomeren 1.4-Bis-[α -oxy-benzyl]-benzole und 1.4-Bis-[α -chlor-benzyl]-benzole.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. November 1931.)

Die Dipolmomente der stereoisomeren Stilben-dichloride¹⁾ — das der *d, l*-Verbindung I ist 2.75×10^{-18} , das der *meso*-Form II 1.27×10^{-18} e. s. E. —, sowie anderer Stereoisomere mit zwei gleichen asymmetrischen Kohlenstoffatomen²⁾ sprechen entschieden gegen die freie Drehbarkeit um die Äthan-C-C-Bindung bei diesen und ähnlichen Stoffen, wie z. B. dem 1.2-Dichlor-äthan. Im Einklang mit anderen Autoren³⁾ nahmen wir deshalb an⁴⁾, daß die Momente der in Rede stehenden Verbindungen statistische Mittelwerte über mehr oder weniger begünstigte Lagen um die Äthan-C-C-Achsen sind, und daß die Begünstigung eine Folge der Wechselwirkung zwischen den Atomen und Gruppen, die an den Äthan-C-Atomen haften, ist. E. Bergmann und L. Engel⁵⁾ dagegen meinen, die Substituenten nähmen bei jeder Verbindung nur eine bestimmte Lage um die C-C-Achse ein und berechnen mit Hilfe der Dipolmomente Winkel, die die Projektionen der Substituenten auf eine zu jener Achse senkrechte Ebene miteinander bilden sollen. Auch am Benzolring *para*-ständige, nicht axialsymmetrische Gruppen, wie -CHO, -CH₂.Cl, -COOR, sollen nach den genannten Autoren

¹⁾ A. Weissberger u. R. Sängewald, Ztschr. Elektrochem. **36**, 737 [1930]; Ztschr. physikal. Chem. (B) **9**, 133 [1930]; A. Weissberger u. H. Bach, B. **64**, 1095 [1931].

²⁾ K. L. Wolf, Trans. Faraday Soc. **26**, 315 [1930]; O. Hassel u. E. Naeshagen, Tidsskr. Kjemi Bergvaesen **10**, 126 [1930]; A. Weissberger u. R. Sängewald, Ztschr. physikal. Chem. (B) **12**, 399 [1931]; O. Hassel u. E. Naeshagen, Ztschr. physikal. Chem. (B) **14**, 232 [1931].

³⁾ K. Højendahl, Studies of Dipole Moments 1928; Physikal. Ztschr. **30**, 391 [1929]; W. Hückel, Ztschr. physikal. Chem. (B) **2**, 451 [1929]; A. Eucken u. L. Meyer, Physikal. Ztschr. **30**, 197 [1929]; L. Meyer, Physikal. Ztschr. (B) **8**, 27 [1930]; K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. (B) **3**, 128 [1929]; L. Ebert, Leipziger Vorträge, 1929.

⁴⁾ l. c., sowie A. Weissberger u. R. Sängewald, Physikal. Ztschr. **30**, 792 [1929], Ztschr. physikal. Chem. (B) **5**, 237 [1929].

⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) **8**, 111 [1930].