

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

71. Jahrg. Nr. 2. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 205–491 — 9. Februar.

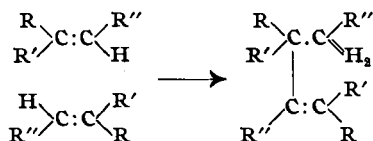
33. Otto Schmitz-Dumont, Karl Hamann und Adolf Diebold: Über die katalytische Polymerisation von Äthylenderivaten, II. Mitteil.¹⁾: Der Mechanismus der Dimerisation.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1937.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit von O. Schmitz-Dumont, K. Thömke und A. Diebold¹⁾ wurden die von uns in Angriff genommenen Probleme auf dem Gebiete der katalytischen Polymerisation von Äthylenen dargelegt. Nachdem dort die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Konstitution und Polymerisationsfähigkeit behandelt wurde, soll in der vorliegenden Arbeit der Reaktionsmechanismus und die Frage nach der Wirkungsweise des Katalysators diskutiert werden, wobei wir uns zunächst auf die katalytische Polymerisation von Äthylenderivaten mittels Säuren beschränken wollen.

In erster Linie sollen Dimerisationsvorgänge betrachtet werden, bei denen formal eine Wasserstoffwanderung von einem Molekül zum anderen erfolgt nach dem Schema:



Nach diesem Polymerisationstyp dimerisieren sich die meisten Äthylene wie z. B. Isobutylene, die asymmetrischen Diaryl-äthylene²⁾, aber auch Verbindungen, bei denen sich die Äthylenlücke in einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring befindet, wie es beim Inden³⁾ bzw. Indol oder Skatol⁴⁾ der Fall ist.

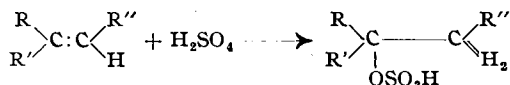
¹⁾ I. Mitteil.: B. 70, 175 [1937].

²⁾ E. Bergmann u. H. Weiss, A. 480, 49 [1930]; O. Schmitz-Dumont, K. Thömke u. A. Diebold, l. c.

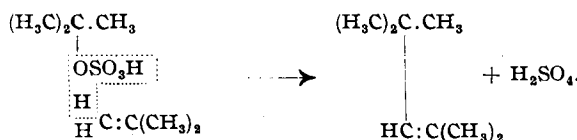
³⁾ E. Bergmann u. H. Taubadel, B. 65, 463 [1932].

⁴⁾ O. Schmitz-Dumont, K. Hamann u. K. H. Geller, A. 514, 267 [1934].

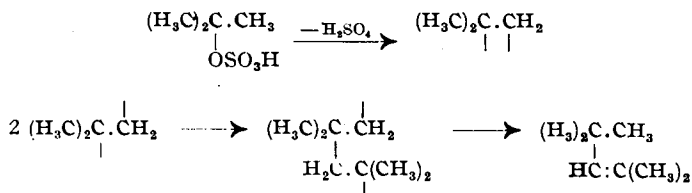
Um den Polymerisations-Mechanismus zu deuten, muß man von der Wirkungsweise des Katalysators ausgehen. Wenn auf ein Äthylen eine Säure wie z. B. Schwefelsäure einwirkt, so kann sich diese an die Doppelbindung anlagern unter Bildung eines Esters:



Die intermediäre Bildung eines derartigen Esters zog Butlerow⁵⁾ bei der Dimerisation des Isobutylens mittels Schwefelsäure in Betracht. Auch W. N. Ipatiew⁶⁾ vertritt bezüglich der Polymerisation von Olefinen mittels Schwefelsäure ähnliche Anschauungen. Butlerow nahm an, daß primär *tert.*-Butylschwefelsäure entsteht, die mit einem Mol. des unveränderten Isobutylens unter Schwefelsäure-Abspaltung reagiert:



Wesentlich bei diesem Reaktionsschema ist, daß keine eigentliche Wasserstoffwanderung angenommen wird. Die Umwandlung der Gruppe $-\text{CH}_2$ des Monomeren in die Gruppe $-\text{CH}_3$, wie sie sich im Dimeren vorfindet, geschieht durch die Anlagerung der Schwefelsäure an die Äthylenlücke. Schon A. Michael⁷⁾ wies auf die Unwahrscheinlichkeit des von Butlerow aufgestellten Reaktionsschemas hin, indem er klarlegte, daß alle mit dem *tert.*-Butyl-Radikal verbundenen elektronegativen Gruppen ($-\text{OH}$, $-\text{J}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$ u. a.) wohl leicht zu intramolekularen Reaktionen (Abspaltung von H_2O , HJ , H_2SO_4), aber nur sehr schwer zu Austauschreaktionen befähigt sind. Da es aber tatsächlich gelingt, aus gewissen *tert.*-Butylverbindungen wie *tert.*-Butylalkohol und *tert.*-Butyljodid das Dimere direkt zu gewinnen⁸⁾, nahm Michael wohl die primäre Bildung von *tert.*-Butylschwefelsäure oder von Di-*tert.*-butylsulfat an, hielt dann aber eine intramolekulare Abspaltung von Schwefelsäure für wahrscheinlich. Das hierbei gebildete Isobutylen soll in statu nascendi unmittelbar zur Dimerisation befähigt sein. Danach wird der Dimerisationsvorgang durch eine Wasserstoffwanderung abgeschlossen:



⁵⁾ A. 189, 44 [1877].

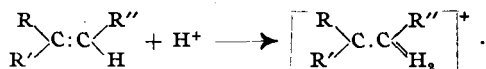
⁶⁾ C. 1937 II, 762.

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 69, 439 [1899].

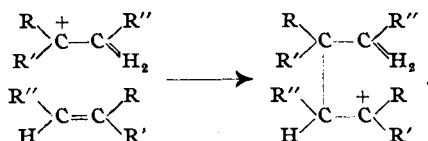
⁸⁾ A. Michael, Journ. prakt. Chem. [2] 69, 439, 440 [1899]; vergl. auch R. J. McCubbin, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 356 [1931].

In der modernen Ausdrucksweise würde man das Äthylen in statu nascendi als aktivierte Form bezeichnen. Nach obigem Reaktionsschema würden zwei aktivierte Isobutylene-Moleküle miteinander reagieren. Möglich ist auch die Reaktion eines aktivierten mit einem normalen Molekül.

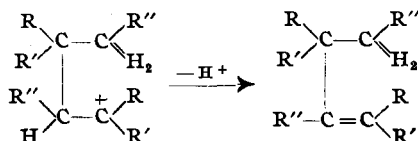
In neuerer Zeit entwickelte C. Whitmore⁹⁾ ein Polymerisationsschema, in welchem als primäres Produkt ein positives Carbeniumion angenommen wird, das durch Addition eines Protons an das Äthylen gebildet wird:



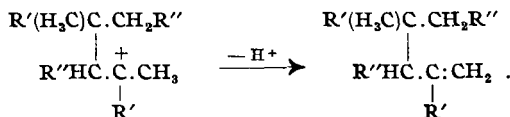
Ebenso wie sich das Proton an ein Äthylen-C-Atom anlagern kann, soll das positive Carbeniumion befähigt sein, sich an ein normales Äthylenmolekül zu addieren unter Bildung eines neuen Carbeniumions, dem bereits ein dimeres Äthylen zugrunde liegt:



Durch Abspaltung eines Protons kann aus diesem Ion ein dimeres Äthylen mit einer Doppelbindung entstehen:



Wenn $\text{R} = \text{CH}_3$, kann das Proton auch aus dieser Methylgruppe austreten, wobei ein isomeres Dimerisationsprodukt gebildet wird, das ebenfalls noch eine Doppelbindung enthält:



Auf diese Weise läßt sich z. B. die Bildung der beiden isomeren Diisobutylenen zwanglos erklären. Charakteristisch an dem Schema von Whitmore ist, daß 1. keine Wasserstoffwanderung stattfindet (die Gruppe $-\text{CHR}''$ des Monomeren wird durch Anlagerung eines Protons in die Gruppe $-\text{CH}_2\text{R}''$ des Dimeren verwandelt), daß 2. durch Addition eines Protons ein Carbeniumion entsteht, welches als die aktivierte Form des Äthylens zu betrachten ist und daß 3. ein aktiviertes Äthylenmolekül mit einem normalen reagiert. Wenn diese Anschauungen zu Recht bestehen, würde der Polymerisationsmechanismus bei Anwendung von Säuren als Katalysator einerseits und bei Verwendung von Metallhalogeniden andererseits grundsätzlich verschieden

⁹⁾ Ind. engin. Chem. 26, 94 [1934].

sein, da in ersterem Falle keine Wasserstoffwanderung stattfinden soll, in letzterem eine solche notwendigerweise erfolgen muß.

Aus dem Reaktionsschema von Whitmore muß gefolgert werden, daß die Polymerisation mittels Säuren eine Wasserstoffionen-Katalyse darstellt. Der Beweis hierfür lag bisher noch nicht vor. Aus diesem Grunde haben wir zunächst die Polymerisation eines Äthylens mittels Säuren näher untersucht. Als Äthylen wählten wir Indol, weil sich hier auf sehr einfache Weise das unveränderte Monomere von den Polymerisationsprodukten durch Wasserdampfdestillation trennen läßt.

In einem besonderen Versuche überzeugten wir uns davon, daß unter den von uns eingehaltenen Bedingungen bei der Wasserdampfdestillation lediglich das unveränderte Indol übergeht. Allerdings ist darauf zu achten, daß in dem Reaktionsgemisch während der Destillation stets alkalische Reaktion vorherrscht. Bei saurer Reaktion erleidet das gebildete Diindol eine Depolymerisation bis zu einem gewissen Gleichgewicht¹⁰⁾, das durch die Verdampfung des Indols fortlaufend gestört wird, so daß schließlich alles Diindol in das monomere Indol übergeht. Die Polymerisationsversuche selbst wurden in alkoholisch-wäßriger Lösung ausgeführt. Der Zusatz von Alkohol war notwendig, um eine genügende Menge Indols in Lösung zu bringen und ein Ausfallen der Reaktionsprodukte zu verhüten.

Durch unsere Versuche sollte die Frage entschieden werden, ob bei der Polymerisation mittels Säuren die primäre Bildung eines Esters im Sinne Butlerows bzw. Michaels eine entscheidende Rolle spielt, oder ob es sich in erster Linie um eine H-Ionen-Katalyse handelt, wie man es im Hinblick auf das Whitmoresche Reaktionsschema annehmen sollte. In letzterem Falle müßten bei Anwendung verschiedenartiger Säuren keine wesentlichen Änderungen im Polymerisationsverlauf eintreten, sofern für Konstanz des p_{H} -Wertes im Reaktionsgemisch gesorgt wird. Wenn sich jedoch als Primärprodukt durch Säureaddition an die Äthylenlücke ein Ester bildet, sollten sich trotz konstant gehaltenen p_{H} -Wertes beim Wechsel der Säure beträchtliche Unterschiede ergeben. Es war zu erwarten, daß diese Unterschiede besonders

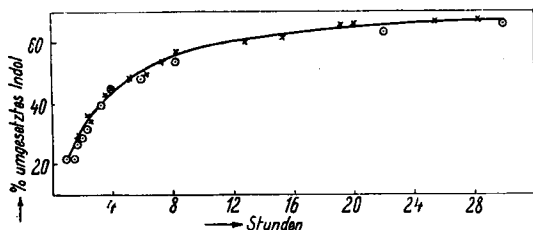


Fig. 1.

- × Katalyse mit HClO_4
- Katalyse mit HCl

deutlich beim Vergleich einer Halogenwasserstoffsäure einerseits mit einer Oxosäure andererseits hervortreten würden. Aus der graphischen Darstellung der Fig. 1 ist der Polymerisationsverlauf mit Chlorwasserstoff und Perchlorsäure zu ersehen. In beiden Fällen war die Konzentration des Indols gleich 0.1 und der p_{H} -Wert gleich 0.92. Die ausgezogene Kurve entspricht dem Polymerisationsverlauf bei Anwendung von Perchlorsäure. Die für die Salzsäure-Katalyse gefundenen Punkte fallen so in den Bereich der ausgezogenen Kurve, daß von einem nennenswerten Unterschied in den Polymerisationsgeschwindigkeiten bei der Perchlorsäure-Katalyse einerseits und der Salz-

¹⁰⁾ O. Schmitz-Dumont u. H. H. Saenger, Journ. prakt. Chem. [2] **132**, 39 [1931].

säure-Katalyse andererseits nicht gesprochen werden kann. Wir untersuchten auch die Polymerisation mittels mehrbasischer Säuren wie Schwefelsäure und Phosphorsäure. Hierbei ergab sich die in Fig. 2 dargestellte Kurve 1. Sie weicht von der in Fig. 1 gezeichneten nur in geringem Maße ab. Daß diese Abweichung reell ist, zeigt der Vergleich der katalytischen Wirkung von Salzsäure (Kurve 2) und Phosphorsäure (Kurve 3) bei dem p_{H} -Wert 1.29. Auch hier liegt die Kurve für Salzsäure etwas höher als diejenige für Phosphorsäure. Bei einem Vergleich der weniger stark dissoziierten Phosphor- und Schwefelsäure mit Chlorwasserstoff- und Perchlorsäure ist zu berücksichtigen, daß die Gesamtkonzentration der Phosphor-

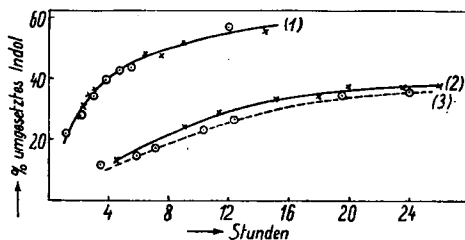


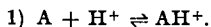
Fig. 2.

- (1) × Katalyse mit H_2SO_4 } $p_{\text{H}}=0.92$
 ○ Katalyse mit H_3PO_4 }
 (2) u. (3) × Katalyse mit HCl } $p_{\text{H}}=1.29$
 ○ Katalyse mit H_3PO_4 }

bzw. Schwefelsäure einer Lösung mit p_{H} 0.92 schon so beträchtlich ist, daß sie einen wesentlichen Bruchteil des Lösungsmittels ausmacht. Damit liegt ein Medium vor, das nicht mehr mit demjenigen zu vergleichen ist, welches bei den Lösungen der beiden anderen Säuren vorliegt. Hierdurch allein kann der etwas andersartige Polymerisationsverlauf bedingt sein.

Die mit Salzsäure und Perchlorsäure ausgeführten Versuche sprechen also dafür, daß die Polymerisation des Indols mittels Säuren in erster Linie als Wasserstoffionen-Katalyse zu betrachten ist. Da sich Indol bei der Polymerisation wie ein Äthylen vom Typus des Diphenyläthylens oder Indens verhält, werden wir diese Schlußfolgerung auch auf die Polymerisation derartiger Äthylene übertragen dürfen. Damit ist die Grundlage für die Diskussion des Whitmoreschen Polymerisations-Schemas geschaffen. Die weitere Prüfung mußte sich, wie die folgende Überlegung zeigt, durch eine reaktionskinetische Untersuchung bewerkstelligen lassen.

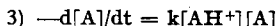
Die Bildung der Carbeniumionen (AH^+) durch Addition von Protonen an die Äthylenmoleküle (A) muß zu einem Gleichgewicht führen, dessen Lage von der Protonenaffinität und der H-Ionenkonzentration bestimmt wird:



Nach dem Massenwirkungsgesetz folgt:

$$2) \frac{[\text{A}][\text{H}^+]}{[\text{AH}^+]} = \text{C} \text{ oder } [\text{AH}^+] = \frac{[\text{A}][\text{H}^+]}{\text{C}}.$$

Wenn 1 Mol. des entstehenden Carbeniumions mit 1 Mol. des unveränderten Äthylens reagiert, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration $[\text{AH}^+]$ an Carbeniumionen und proportional der Konzentration $[\text{A}]$ an freiem Äthylen:



Gleichung 2 und 3 kombiniert ergibt:

$$4) -d[\text{A}]/dt = k/\text{C} [\text{A}]^2[\text{H}^+] = \text{K} [\text{A}]^2[\text{H}^+].$$

Da die Konzentration $[AH^+]$ an Carbeniumionen in allen in Betracht kommenden Fällen sehr klein ist, kann für $[A]$ die Gesamtkonzentration des Äthylens eingesetzt werden. Wenn das Whitmoresche Schema zu Recht besteht, muß also die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der H-Ionenkonzentration und proportional dem Quadrat der Konzentration des Äthylens sein, vorausgesetzt, daß die Einstellung des Gleichgewichtes 1 momentan erfolgt, was anzunehmen ist.

Wir untersuchten reaktionskinetisch die Polymerisation des Skatols. Skatol verhält sich bei der Dimerisation ebenso wie Indol analog einem Äthylen vom Typus des Diphenyläthylens, und bei der Polymerisation mittels Säuren entsteht ausschließlich Diskatol, so daß die Reaktion in eindeutigen Sinne verläuft. Wir wählten Skatol vor allem deshalb, weil sich die Trennung des unveränderten Skatols vom Diskatol durch Wasserdampfdestillation in einfacher Weise bewerkstelligen läßt. Die Polymerisation wurde in Eisessiglösung mittels Schwefelsäure vorgenommen, da sich in alkoholisch-wäßriger Lösung das Reaktionsprodukt nach einiger Zeit ausscheidet, was wir vermeiden wollten. In Eisessig gelöst, ist die Schwefelsäure im wesentlichen in H^+ - und HSO_4^- -Ionen dissoziiert¹¹⁾, wobei die Protonen an die Essigsäuremoleküle gebunden sind und hier in Form der Acetylium-Ionen $[H_3C.C(OH)_2]^+$ dieselbe Rolle spielen wie die hydratisierten H-Ionen bei der Polymerisation mit wäßrigen Säuren.

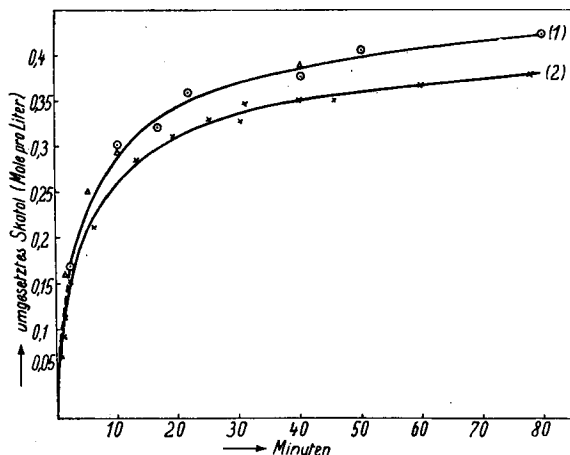


Fig. 3.

$$\begin{array}{l} (1) \quad a_1 = 0.573 \quad b_1 = 0.286 \\ (2) \quad a_2 = 0.763 \quad b_2 = 0.215 \end{array} \quad a_1 \cdot b_1 = a_2 \cdot b_2$$

Wir konnten zunächst feststellen, daß bei verschiedenen Versuchsreihen dann jeweils die gleichen Anfangsgeschwindigkeiten der Polymerisation erhalten werden, wenn die Produkte aus der Anfangskonzentration (a) des Skatols und der Schwefelsäurekonzentration (b) also (a.b) gleich sind. Dies geht aus dem Verlauf der Kurven 1 und 2 (Fig. 3) hervor. Sie geben den Polymerisationsverlauf wieder bei den Konzentrationen $a_1 = 0.573$ und $b_1 =$

¹¹⁾ vergl. A. Hantzsch u. W. Langbein, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **204**, 193 [1932]; J. Kendall, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 1832 [1921].

0.286 bzw. $a_2 = 0.763$ und $b_2 = 0.215$, so daß $a_1 \cdot b_1 = a_2 \cdot b_2$. Beide Kurven überdecken sich im Anfang, d. h. die Anfangsgeschwindigkeiten sind gleich. Später weichen sie beträchtlich voneinander ab. Danach ist die Polymerisationsgeschwindigkeit eine Funktion des Produktes aus der Skatolkonzentration und der Schwefelsäurekonzentration und sollte sich über den ganzen Polymerisationsverlauf als Funktion des Produktes $(a-x)b$ darstellen lassen, wenn x die nach der Zeit t umgesetzte Skatolmenge, also $a-x$ die nach der gleichen Zeit noch vorhandene Menge Skatols bedeutet. Dies ist jedoch nicht der Fall. Es zeigte sich nämlich, daß der bei einem bestimmten Wertepaar (a_1, b_1) beobachtete Polymerisationsverlauf nochmals bei einem anderen Wertepaar (a_2, b_2) wiederkehrt, das mit dem ersten durch folgende Beziehung verknüpft ist:

$$5) \quad a_1 \cdot b_1 = a_2 \cdot b_2, \quad a_2 = 2b_1, \quad b_2 = \frac{1}{2}a_1$$

gleichbedeutend mit:

$$a_2 : b_2 = 4b_1 : a_1.$$

Wie sich leicht ableiten läßt, ist dieser Befund nur mit der Annahme vereinbar, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit eine Funktion des Produktes $(a-x)(b-x/2)$ ist:

$$6) \quad \frac{dx}{dt} = f \left[(a-x) \left(b - \frac{x}{2} \right) \right].$$

Nur bei zwei Wertepaaren (a_1, b_1) und (a_2, b_2) , welche den durch die Gleichungen 5) festgelegten Bedingungen genügen, sind im Verlaufe der Polymerisation die Produkte $(a_1-x)(b_1-x/2)$ und $(a_2-x)(b_2-x/2)$ nach jeweils gleichen Mengen x des umgesetzten Skatols, also auch nach gleichen

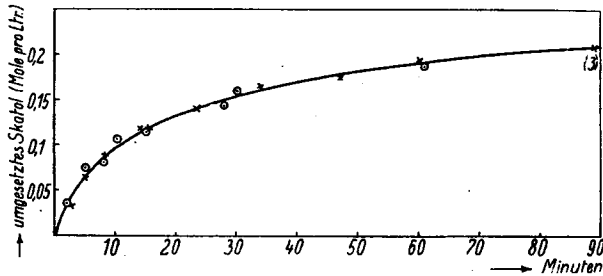


Fig. 4.

$$\begin{array}{l} \odot \left. \begin{array}{l} a_1 = b_1 = 0.286 \\ a_2 = 2b_1 = 0.573 \\ b_2 = \frac{1}{2}a_1 = 0.143 \end{array} \right\} a_1 \cdot b_1 = a_2 \cdot b_2 \\ \times \end{array}$$

Zeiten identisch, so daß sich bei Gültigkeit von Gleichung 6) nach gleichen Zeiten in beiden Fällen dieselbe Polymerisationsgeschwindigkeit ergeben muß. Diese Verhältnisse werden durch die Kurve 3 (Fig. 4) erläutert. Sie zeigt den Polymerisationsverlauf zweier Versuchsreihen, bei denen die Konzentrationen $(a_1 = 0.286, b_1 = 0.286, a_2 = 2b_1 = 0.573$ und $b_2 = \frac{1}{2}a_1 = 0.143)$ so gewählt wurden, daß alle durch die Gleichungen 5) definierten Bedingungen erfüllt waren. Beide Versuchsreihen ergaben Kurven, die vollkommen zusammenfallen, wie die zur Kurve 3 gehörenden Punktreihen der experimentell gefundenen Werte für x nach bestimmten Zeiten t zeigen.

In beiden Fällen ist danach die Polymerisationsgeschwindigkeit nach gleichen Zeiten identisch.

Der experimentell begründete variable Faktor $(b-x/2)$ in Gleichung 6) besagt, daß die aktive Katalysatorkonzentration bei fortschreitender Polymerisation nicht konstant bleibt, sondern in bestimmter Weise abnimmt, daß nämlich durch 2 Mol. umgesetzten Skatols 1 Mol. Schwefelsäure inaktiviert wird. Die Erklärung hierfür ergibt sich aus folgender Überlegung.

Das bei der Polymerisation des Skatols entstehende Diskatol besitzt eine relativ große Protonenaffinität und ist daher befähigt, stabile Salze vom Typus $C_{18}H_{18}N_2 \cdot HX$ zu bilden. Es wird also während der Polymerisation Salzbildung eintreten, indem die an Essigsäure gebundenen Protonen von dem entstehenden Diskatol abgefangen und so für die Katalyse unwirksam werden. Durch 1 Mol. gebildetes Diskatol wird ein Proton gebunden, was mit der Inaktivierung eines Moleküles H_2SO_4 gleichbedeutend ist. Daraus folgt, daß 2 Mol. zum Dimeren umgesetzten Skatols 1 Mol. des Katalysators inaktivieren, was durch den Faktor $(b-x/2)$ in Gl. 6) zum Ausdruck gebracht wird.

Durch die Konstruktion der Tangenten in verschiedenen Punkten der Reaktionskurve 3 (Fig. 4) und Bestimmung der Neigung konnten wir die Art der Funktion 6) für die Polymerisationsgeschwindigkeit ermitteln; sie ist gegeben durch den Ausdruck:

$$7) \quad \frac{dx}{dt} = K (a-x)^2 \left(b - \frac{x}{2}\right)^2$$

Daraus folgt:

$$8) \quad \frac{1}{4} Kt = \int_0^x \frac{dx}{(x-a)^2 (x-2b)^2}$$

Die Integration führt zu folgender Gleichung:

$$9) \quad \frac{1}{4} Kt = -\frac{1}{(2b-a)^2} \left[\frac{1}{x-a} + \frac{1}{a} + \frac{1}{x-2b} + \frac{1}{2b} \right] + \frac{2}{(2b-a)^2} \left(\ln \frac{x-a}{a} - \ln \frac{x-2b}{2b} \right)$$

In Tab. 1 sind die aus Kurve 3 (Fig. 4) nach Gl. 9) berechneten Reaktionskonstanten K angeführt, die sich innerhalb der Fehlergrenzen als konstant erweisen, womit die Richtigkeit der aufgestellten Differentialgleichung 7) dargelegt ist. Die bei verschiedenen Versuchsreihen gefundenen Mittelwerte für die Reaktionskonstante K weichen teilweise voneinander ab, wie ein Vergleich der Tab. 1 mit Tab. 2 zeigt. In letzterer sind die K -Werte, die sich aus den Kurven 1 und 2 ergeben, eingetragen. Sie stimmen, was das Wesentliche ist, innerhalb der Fehlergrenze untereinander überein, sind aber im Mittel fast doppelt so groß wie die K -Werte der Tab. 1. Wir führen diese Abweichung auf eine Verschiedenheit im Feuchtigkeitsgehalt der Katalysatorgemische zurück, die bei der Versuchsreihe der Tab. 1 (Kurve 3) einerseits und den Versuchsreihen der Tab. 2 (Kurven 1 u. 2) andererseits verwandt wurden. Es zeigte sich nämlich, daß bereits geringe Zusätze von Wasser die Polymerisationsgeschwindigkeit beträchtlich herabsetzen. Aus diesem Grunde wurde bei Versuchsreihen, die unmittelbar miteinander verglichen werden sollten, stets von demselben Katalysatorgemisch verwandt. Temperaturänderungen sind dagegen auf den Polymerisationsverlauf von geringem

Tabelle 1.

Tabelle 2.

a = b = 0.286			Kurve 1: a = 0.573 b = 0.286			
t	x	K	t	x	tg φ	K
4	0.055	2.7	10	0.282	1.215	4.8
8	0.084	2.7	20	0.342	0.550	5.1
12	0.108	2.6	30	0.370	0.290	4.6
16	0.123	2.6	40	0.385	0.105	4.5
20	0.135	2.5	50	0.398	0.165	4.7
24	0.145	2.5	Kurve 2: a = 0.763 b = 0.216			
28	0.153	2.5	t	x	tg φ	K
32	0.160	2.5	10	0.263	1.30	4.7
40	0.173	2.7	20	0.313	0.49	4.6
48	0.180	2.4	30	0.336	0.270	4.3
60	0.190	2.4	40	0.351	0.195	4.7
80	0.205	2.6	50	0.361	0.113	3.8

Einfluß. Eine bei +40° ausgeführte Versuchsreihe, bei der die übrigen Bedingungen mit denen der Versuchsreihe 1 (Kurve 1, Fig. 2) übereinstimmten, ergab die mit Δ gekennzeichneten Werte, die kaum außerhalb des Bereiches der Kurve 1 liegen.

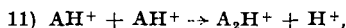
Da die Berechnung der Konstanten K aus Kurve 1 nach Gl. 9) rechnerische Schwierigkeiten bietet, wurden mit Hilfe des Spiegellineals in verschiedenen Punkten der Kurve die Tangenten konstruiert und aus dem sich so ergebenden tg der Neigungswinkel φ die Konstanten K unter Heranziehung der Differentialgleichung 7) folgendermaßen berechnet:

$$10) r \cdot \text{tg } \varphi = K (a - x)^2 \left(b - \frac{x}{2} \right)^2.$$

In dieser Gleichung bedeutet r einen Faktor, der von den für x und t gewählten Maßstäben bestimmt wird; im vorliegenden Fall ist r = 0.0667. In Tab. 2 sind die nach 10) berechneten Konstanten angeführt mit den zugehörigen Werten für t, x und tg φ. Zum Vergleich sind darunter auch die aus Kurve 2 nach der gleichen Methode ermittelten Werte für K angegeben.

Das von uns experimentell gefundene Geschwindigkeitsgesetz (Gl. 7) enthält die jeweils vorhandenen Konzentrationen des Skatols und der Schwefelsäure in der gleichen Potenz, was mit dem Whitmoreschen Polymerisationschema nicht in Einklang zu bringen ist, da dieses das Geschwindigkeitsgesetz 4) erfordert, wonach die Skatol-Konzentration in der zweiten und die Katalysator-Konzentration, die hier mit der H-Ionen-Konzentration identisch ist, in der ersten Potenz stehen müßte.

Wir haben uns nun mit der Deutung des gefundenen Geschwindigkeitsgesetzes (Gl. 7) zu befassen. Da die durch Säuren katalysierte Polymerisation des Skatols ebenso wie die des Indols als H-Ionen-Katalyse aufgefaßt werden muß, nehmen wir an, daß im Reaktionsgemisch auf jeden Fall das Gleichgewicht 1) $A + H^+ \rightleftharpoons AH^+$ besteht und damit auch die Gleichung 2) $[AH^+] = [A][H^+]/C$ gültig ist. Wenn 2 Moleküle AH^+ miteinander reagieren würden nach dem Schema



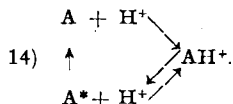
wobei A_2H^+ mit dem Kation des entstehenden Diskatolsulfates identisch ist, so würde sich für die Polymerisationsgeschwindigkeit der Ausdruck

$$12) \quad -\frac{d[AH^+]}{dt} = k [AH^+]^2,$$

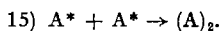
und unter Berücksichtigung von Gleichung 2) der Differentialansatz

$$13) \quad -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k}{C^2} [A]^2 [H^+]^2$$

ergeben. Die Differentialgleichung 13) besagt aber dasselbe wie die experimentell bestätigte Gleichung 7). Die Reaktionsgleichung 11) würde danach das gefundene Geschwindigkeitsgesetz erklären. Die Reaktion zwischen zwei positiv geladenen Gruppen muß jedoch als wenig wahrscheinlich betrachtet werden. Wir nehmen deshalb an, daß sich im dynamischen Gleichgewicht 1) bei der rückläufigen Reaktion von rechts nach links das durch Abspaltung eines Protons freiwerdende Skatol in einem aktiven Zustand (durch * gekennzeichnet) befindet:



Dann würden jeweils zwei aktivierte Moleküle (A^*) zusammentreten und unter Wasserstoffwanderung Diskatol bilden:



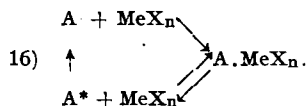
Die Annahme, daß nicht die positiven Gruppen AH^+ sondern die hieraus gebildeten aktivierten Moleküle zum Dimeren reagieren, ändert an der für die Reaktionsgeschwindigkeit abgeleiteten Gleichung 13) nichts, da die Konzentration der aktivierten Moleküle (A^*) proportional der Konzentration von AH^+ sein muß, sofern das Gleichgewicht 1) überhaupt besteht.

Zusammenfassend können wir sagen, daß sich das Polymerisationschema von Whitmore, wonach bei der Dimerisation mittels Säuren jeweils ein aktiviertes Äthylenmolekül¹²⁾ mit einem normalen ohne nachfolgende Wasserstoffwanderung reagiert, auf die Polymerisation des Skatols nicht angewandt werden kann. Da sich Skatol bei der Dimerisation wie ein Äthylen vom Typus des Diphenyl-äthylens oder Indens verhält, wird man diese Schlußfolgerung allgemein auf die Dimerisation von Äthylenderivaten übertragen dürfen. Nach unseren Experimentalbefunden reagieren stets zwei aktivierte Moleküle des Skatols bzw. Äthylens miteinander, wobei als Reaktionsabschluß eine Wasserstoffwanderung erfolgt. Die Aktivierung des Äthylenderivates geschieht durch Anlagerung und darauffolgende Wiederabspaltung der katalytisch wirkenden Protonen. Die durch Anlagerung derselben primär entstehenden Addukte (AH^+) greifen nicht unmittelbar in den Polymerisationsvorgang ein, sondern stellen lediglich eine Vorstufe zu den aktivierten Molekülen (A^*) dar.

Nunmehr erscheint die katalytische Polymerisation mittels Säuren einerseits und mittels Metallhalogeniden andererseits nicht mehr wesensverschieden. Auch bei der Einwirkung von Metallhalogeniden MeX_n auf polymerisations-

¹²⁾ Als aktivierte Moleküle sind die durch Addition von Protonen an die Äthylenmoleküle entstehenden Carbeniumionen zu betrachten.

fähige Äthylene wird zunächst ein dem Schema 14) analoges Gleichgewicht bestehen:



Die sich im Gleichgewicht befindlichen aktivierten Moleküle (A^*) vermögen sich in der gleichen Weise wie bei der Polymerisation mittels Säuren zu dimeren Verbindungen zu vereinigen. Die primär entstehende Molekülverbindung $A \cdot \text{MeX}_n$ läßt sich in manchen Fällen in Substanz isolieren. Dies ist z. B. bei der Polymerisation des Indols mittels ZinnIV-chlorid der Fall. Versetzt man eine Lösung von Indol in Tetrachlorkohlenstoff mit ZinnIV-chlorid, in dem gleichen Medium gelöst, so fällt die sehr schwer lösliche Molekülverbindung des Indols mit ZinnIV-chlorid aus, vermengt mit den SnCl_4 -Verbindungen der gleichzeitig gebildeten Polymerisationsprodukte¹³⁾, unter denen sich auch Triindol befindet.

Zum Schluß wollen wir noch die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Polymerisationsfähigkeit und Konstitution beleuchten. In der Arbeit über die katalytische Polymerisation von Äthylenderivaten konnten wir zeigen, daß die Polymerisationsfähigkeit mit der Polarität in der Äthylenlücke zusammenhängt¹⁾. Eine gewisse Polarität ist notwendig; wird jedoch eine obere Grenze überschritten, so erlischt die Polymerisationsneigung. Je größer die Polarität, je stärker damit das eine Äthylen-C-Atom positiviert ist, um so größer ist auch die Protonenaffinität des anderen Äthylen-C-Atomes und damit auch die Konzentration der positiven Gruppe AH^+ in dem Gleichgewicht 14). Ebenso wird sich auch die Konzentration der aktivierten Moleküle (A^*) zunächst erhöhen, sofern nicht gleichzeitig mit steigender Protonenaffinität aus nicht einzusehenden Gründen ihre Lebensdauer herabgesetzt wird. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, daß mit steigender Polarität in der Äthylenlücke die Polymerisationsfähigkeit zunimmt. Da jedoch die Dimerisation unter Wasserstoffwanderung erfolgt, ist für den Grad der Polymerisationsfähigkeit nicht nur die Polarität, sondern auch die Beweglichkeit eines bestimmten, an einem Äthylen-C-Atom befindlichen H-Atomes maßgebend. Alles spricht dafür, daß mit steigender Polarität und Protonenaffinität die Beweglichkeit des schließlich wandernden H-Atomes herabgesetzt wird. Damit wird es verständlich, daß sich *asymm.*-Dianisyl-äthylen im Gegensatz zu den weniger stark positivierten *asymm.* Diaryl-äthylenen mit geringerer Polarität in der Äthylenlücke mittels Säuren nicht mehr dimerisieren läßt. Es muß jedoch möglich sein, ein infolge zu hoher Polarität nicht mehr polymerisationsfähiges Äthylen mit einem weniger polaren, das

¹³⁾ Der von der Flüssigkeit abgetrennte Niederschlag hat meist die Zusammensetzung $\text{SnCl}_4 \cdot 3(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})$; 60—70 % der organischen Komponente bestehen aus Indol, der restliche Teil aus Polymerisationsprodukten, die stets mehr oder weniger Triindol enthalten, je nach den Reaktionsbedingungen. Relativ viel Triindol entsteht, wenn 6 Mol. Indol mit 1 Mol. SnCl_4 zur Reaktion gebracht werden. Wird ein Überschuß an SnCl_4 angewandt (auf 2 Mol. Indol etwa 1.5 Mol. SnCl_4) und das Reaktionsgemisch vom Lösungsmittel und überschüss. SnCl_4 durch Eindunsten im Vak. befreit, so besitzt der Rückstand meist die Zusammensetzung $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})$, wie in einer früheren Arbeit (B. 62, 466 [1929]) gezeigt wurde. Eine Nachprüfung ergab, daß auch dieses Reaktionsprodukt bis zu 65 % des gesamten Indols in Form von Polymerisationsprodukten enthält.

ein bewegliches H-Atom an der Äthylenlücke besitzt, zu vereinigen. In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁴⁾ konnten wir zeigen, daß dies tatsächlich gelingt. Das nicht mehr polymerisationsfähige Dianisyl-äthylen gibt mit Skatol, welches beweglichen Wasserstoff enthält, ein Mischpolymerisat, das aus 1 Mol. Skatol und zwei Mol. Dianisyl-äthylen besteht.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Durchführung dieser Arbeit durch die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (K. Hamann) ermöglicht, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche.

I) Polymerisation des Indols mit Säuren in wäßrig-alkoholischer Lösung.

Einstellung der Säuren: Sämtliche Säuren wurden auf den p_{H} -Wert einer wäßrig-alkoholischen Salzsäure eingestellt, die folgendermaßen bereitet wurde. 100 ccm 1-n. HCl wurden mit 98-proz. Alkohol auf 200 ccm verdünnt, worauf mit 50-proz. Alkohol auf 500 ccm aufgefüllt wurde. Dieses Gemisch zeigte p_{H} 0.92 (± 0.02), gemessen mit der Normal-Wasserstoffelektrode. Zur Einstellung der übrigen Säuren wurden jeweils Lösungen mit verschiedenen Säuremengen unter Zusatz entsprechender Wasser- und Alkoholmengen hergestellt, so daß der Alkoholgehalt 50% betrug und die p_{H} -Werte in der Nähe von 0.9 lagen. Darauf wurde der p_{H} -Wert einer jeden Lösung gemessen und die erhaltenen Werte als Funktion der angewandten Säuremenge in ein Koordinatensystem eingetragen. Aus der sich so ergebenden Kurve konnte die für p_{H} 0.92 erforderliche Säuremenge interpoliert werden. Als Beispiel seien die zur Herstellung der wäßrig-alkoholischen Schwefelsäure ermittelten Daten in nachfolgender Tabelle angeführt. Die dort angegebenen ccm 1-n. H_2SO_4 wurden stets mit der gleichen Menge Alkohol versetzt und dann mit 50-proz. Alkohol auf 50 ccm verdünnt. Die so erhaltenen Gemische wurden direkt zur p_{H} -Messung verwandt.

ccm 1-n. H_2SO_4	10	14	18
p_{H}	1.15	1.03	0.90

Auf diese Weise wurden folgende Säuremengen ermittelt, die zur Herstellung von je 500 ccm wäßrig-alkoholischer Säurelösung (Alkoholgehalt stets 50%) dienen:

99 ccm 1-n. HClO_4 ; 173 ccm 1-n. H_2SO_4 ; 50 ccm sirupöse H_3PO_4 .

Ausführung der Polymerisationsversuche: Die zur Herstellung von 500 ccm wäßrig-alkoholischer Säure nötige Menge wäßriger Säure (siehe oben) wurde mit dem gleichen Volumen Alkohol und darauf mit 20 ccm Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung wurde ein Gemisch, bestehend aus 180 ccm 50-proz. Alkohol und 5.85 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Indol, gelöst in 20 ccm Alkohol, gegeben und sofort mit 50-proz. Alkohol auf 500 ccm aufgefüllt. Die Indolkonzentration betrug somit in jedem Fall 10^{-1} . Die Teillösungen wurden vor der Vereinigung genau auf 25° gebracht und das Reaktionsgemisch im Thermostaten bei der gleichen Temperatur gehalten. Die p_{H} -Werte der Reaktionsgemische waren nicht anders als bei den indolfreien Lösungen, betragen also 0.92 (± 0.02) und änderten sich während der Reaktion nicht

¹⁴⁾ B. 70, 2189 [1937].

merkbar. Nach bestimmten Zeiten entnahm man mittels einer Pipette jeweils 100 ccm entsprechend 1.17 g angewandten Indols, ließ die Flüssigkeit in einen Rundkolben fließen und versetzte unter Eiskühlung mit 10-proz. Kalilauge bis zur Rötung mit Phenolphthalein. Hierauf wurde das unveränderte Indol aus dem Rundkolben mit Wasserdampf abgetrieben. Den Destillationsrückstand filtrierte man durch einen Glasfiliertiegel, wusch gründlich mit Wasser aus und trocknete in einem mit Ätzkali beschickten Vakuumexsiccator. Das so vorgetrocknete Polymerisationsprodukt wurde schließlich im Filtertiegel zerdrückt und im Vak. über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

1) Polymerisation mit Salzsäure.

pH = 0.92 (Fig. 1)				pH = 1.29 (Kurve 2; Fig. 2)			
Zeit		Umgesetzte Indolmenge		Zeit		Umgesetzte Indolmenge	
Stdn.	Min.	g	%	Stdn.	Min.	g	%
1	3	0.256	21.9	4	25	0.150	12.8
1	29	0.256	21.9	9	0	0.281	24.0
1	45	0.312	26.7	11	20	0.334	28.6
2	0	0.338	28.9	15	10	0.387	33.1
2	20	0.367	31.4	17	53	0.395	33.8
3	20	0.462	39.5	20	0	0.436	37.3
4	0	0.527	45.0	23	38	0.432	36.9
5	56	0.564	48.2	25	10	0.438	37.4
8	15	0.633	54.1				
22	0	0.745	63.7				
30	47	0.783	66.9				

2) Polymerisation mit Perchlorsäure (pH 0.92).
(Fig. 1)

Zeit		Umgesetzte Indolmenge		Zeit		Umgesetzte Indolmenge	
Stdn.	Min.	g	%	Stdn.	Min.	g	%
1	45	0.345	29.5	8	15	0.664	56.8
2	24	0.420	35.9	12	45	0.701	59.9
2	38	0.406	34.7	15	17	0.722	61.7
3	31	0.500	42.7	19	5	0.766	65.5
4	0	0.521	44.5	20	0	0.774	66.2
5	12	0.563	48.1	25	25	0.780	66.7
6	10	0.580	49.6	28	15	0.788	67.4
7	16	0.626	53.5				

3) Polymerisation mit Schwefelsäure (pH 0.92).
(Fig. 2)

Zeit		Umgesetzte Indolmenge		Zeit		Umgesetzte Indolmenge	
Stdn.	Min.	g	%	Stdn.	Min.	g	%
2	3	0.323	27.6	6	35	0.559	47.8
2	20	0.359	30.7	7	32	0.558	47.7
2	42	0.405	34.6	8	57	0.603	51.5
3	4	0.422	36.1	14	22	0.646	55.2

4) Polymerisation mit Phosphorsäure.

(Fig. 2)

pH = 0.92 (Kurve 1)				pH = 1.29 (Kurve 3)			
Zeit		Umgesetzte Indolmenge		Zeit		Umgesetzte Indolmenge	
Stdn.	Min.	g	%	Stdn.	Min.	g	%
1	15	0.255	21.8	3	30	0.138	11.8
2	10	0.321	27.4	5	50	0.167	14.3
2	54	0.406	34.7	7	5	0.198	17.0
3	45	0.464	39.7	10	20	0.269	23.0
4	42	0.497	42.5	12	25	0.305	26.1
5	34	0.510	43.6	19	30	0.396	34.8
12	0	0.663	56.7	24	0	0.413	35.3

II) Kinetische Untersuchung der Polymerisation des Skatols.

Das angewandte Skatol wurde im Vak. in einer Wasserstoff-Atmosphäre fraktioniert. Der Katalysator wurde durch Mischen von reinstem, gegen CrO_3 indifferentem Eisessig mit konz. Schwefelsäure bereitet. Diese Lösung, welche etwa 2 Mole H_2SO_4 im l enthielt, bewahrte man in einer Vorratsflasche auf, die mit einer Bürette direkt verbunden war. Der Gehalt an Schwefelsäure wurde gravimetrisch bestimmt.

Ausführung der Versuche: Die abgewogene Menge Skatol wurde in ein 50 ccm Meßkölbchen (Fig. 5), das mit einem inneren und äußeren

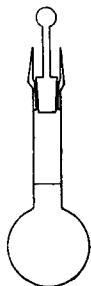


Fig. 5.

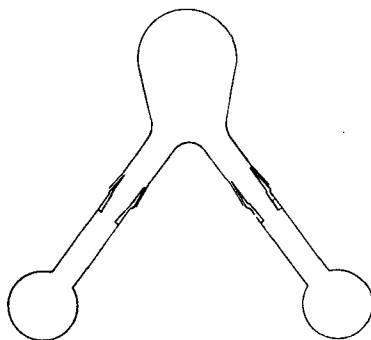


Fig. 6.

Schliff versehen war, gebracht. Nachdem man mit Eisessig bis zur Marke aufgefüllt hatte, beließ man das verschlossene Kölbchen einige Zeit bei $+20^\circ$ im Thermostaten. In ein zweites ebensolches Kölbchen gab man eine bestimmte, der Bürette entnommene Menge Katalysator und füllte mit Eisessig bis zur Marke auf. Dieses Kölbchen wurde ebenfalls im Thermostaten temperiert. Darauf wurden die beiden Kölbchen nach dem Entfernen der Glasstopfen mittels der äußeren Schliffe in die beiden Schliffstuben eines 200 ccm fassenden Kolbens eingesetzt, wie dies aus Fig. 6 zu ersehen ist. Der so zusammengesetzte Apparat wurde auf den Kopf gestellt, wobei die in den Kölbchen befindlichen Lösungen zusammenfließen und sich innerhalb 2 Sek.

mischten. Die Flüssigkeit ließ man noch einigemal in die Kölbchen zurückfließen, um die dort verbliebenen Reste ebenfalls dem Reaktionsgemisch zuzuführen. Nach Entfernung der Kölbchen wurde das Reaktionsgefäß durch Glasstopfen verschlossen, die mit Ein- und Ableitungsrohr versehen waren, um die im Reaktionskolben befindliche Luft durch CO_2 verdrängen zu können. Nach bestimmten Zeiten wurden dem im Thermostaten bei $+20^\circ$ aufbewahrten Reaktionsgefäß mittels einer Pipette im ganzen fünf Proben entnommen, und zwar vier Proben zu je 20 ccm und eine zu 10 ccm. Nach jeder Probenahme wurde das Reaktionsgefäß von neuem mit CO_2 gefüllt. Die Reaktionslösung ließ man aus der Pipette direkt in stark gekühlte Natronlauge fließen, die genügend NaOH enthielt, um alle Säure zu binden und eine schwach alkalische Reaktion des Gemisches zu gewährleisten. Darauf nahm man die Wasserdampfdestillation vor, um das unveränderte Skatol abzutreiben. Die weitere Behandlung des als Destillationsrückstand verbleibenden Diskatols, das höchstens durch geringfügige Mengen harziger Bestandteile verunreinigt war, geschah in der bei der Polymerisation des Indols geschilderten Weise.

1) Kurve 1 (Fig. 3): 7.5 g Skatol, 2.808 g H_2SO_4 in 100 ccm
a = 0.573, b = 0.286.

bei $+20^\circ$			bei $+40^\circ$		
t Min. Sek.	g Diskatol in 20 ccm	umgesetztes Skatol x Mole pro l	t Min. Sek.	g Diskatol in 20 ccm	umgesetztes Skatol x Mole pro l
3 22	0.475	0.181	1 41	0.427	0.163
10 12	0.791	0.302	5 10	0.655	0.250
17 0	0.845	0.323	10 13	0.776	0.296
22 0	0.945	0.361	40 12	1.029	0.393
40 12	0.993	0.379			
50 15	1.065	0.407			
80 8	1.121	0.428			

2) Kurve 2 (Fig. 3): 10 g Skatol, 2.110 g H_2SO_4 in 100 ccm
a = 0.763, b = 0.215.

t Min. Sek.	g Diskatol in 20 ccm	umgesetztes Skatol x Mole pro l	t Min. Sek.	g Diskatol in 20 ccm	umgesetztes Skatol x Mole pro l
1 3	0.187	0.071	13 12	0.617	0.286
1 22	0.309	0.115	14 8	0.710	0.253
2 3	0.380	0.145	19 12	0.824	0.314
2 8	0.407	0.155	25 16	0.868	0.331
5 12	0.617	0.235	31 13	0.903	0.344
6 8	0.559	0.213	40 13	0.884	0.337
12 40	0.707	0.272	45 40	0.926	0.353
			78 10	0.989	0.377

3) Kurve 3 (Fig. 4): 7.5 g Skatol, 1.404 g H_2SO_4 in 100 ccm

a = 0.573, b = 0.143.

t		g Diskatol in 20 ccm	umgesetztes Skatol x Mole pro l	t		g Diskatol in 20 ccm	umgesetztes Skatol x Mole pro l
Min.	Sek.			Min.	Sek.		
2	12	0.088	0.034	23	8	0.368	0.140
5	8	0.175	0.067	34	7	0.435	0.166
8	9	0.225	0.086	47	6	0.456	0.174
14	7	0.313	0.119	60	8	0.507	0.183
15	11	0.308	0.117	89	5	0.550	0.210

4) Kurve 3 (Fig. 4): 3.75 g Skatol, 0.2863 g H_2SO_4 in 100 ccm

a = b = 0.286.

t		g Diskatol in 20 ccm	umgesetztes Skatol x Mole pro l	t		g Diskatol in 20 ccm	umgesetztes Skatol x Mole pro l
Min.	Sek.			Min.	Sek.		
2	8	0.093	0.036	15	8	0.302	0.116
5	12	0.196	0.075	28	7	0.383	0.146
8	8	0.214	0.082	30	12	0.418	0.159
10	12	0.280	0.107	61	12	0.496	0.189

34. Jacob Kielland: Colorimetrische Schnellbestimmung des Kaliums mit Hexanitro-diphenylamin (Dipikrylamin) sowie einige thermodynamische Angaben über das Amin und über dessen Kalisalz.

(Aus Porsgrunn, Norwegen, eingegangen am 9. Dezember 1937.)

Die bisher üblichen Methoden¹⁾ zur quantitativen Schnellbestimmung des Kaliums sind noch unbefriedigend.

Neuerdings haben indes A. Winkel und H. Maas²⁾ die Anwendung eines außerordentlich geeigneten Reagenses beschrieben — Hexanitro-diphenylamin (Dipikrylamin) —, und zwar für die Bestimmung auf gravimetrischem und konduktometrischem Wege. Sie erwähnten auch kürzlich, daß die Färbung der Lösung von Kaliumdipikrylaminat in Wasser zur colorimetrischen Bestimmung gut geeignet sei.

Die bisherigen Untersuchungen des Verf. bestätigen diese Behauptung. Durch Anwendung des handelsüblichen Pulfrich-Photometers (Stufenphotometer) konnten wir z. B. den Kaligehalt eines Mischdüngers binnen 30—40 Min. (Einwaage mitgerechnet) mit einer Genauigkeit von etwa 0.5% bestimmen, was für die technische Betriebskontrolle ausreichen dürfte.

¹⁾ s. z. B. J. H. Yoe, „Photometric Chemical Analysis“ (Wiley & Sons, New York 1928), Bd. I, S. 357; J. E. Schueler u. R. P. Thomas, Ind. engin. Chem., Analyt. Edit. 5, 163 [1933]; G. Jander u. H. Faber, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **173**, 225 [1928]; **181**, 189 [1929]. — F. Alten, H. Weiland u. B. Kurmies, Ztschr. Pflanzenernährung, Düng., Bodenkunde, Abt. A, **32**, 171 [1932].

²⁾ Angew. Chem. **49**, 827 [1936].