

182. Über Sublimationstrennungen von Cäsiumchlorid aus Gemischen mit Kalium- und Rubidiumchlorid

von W. D. Treadwell und W. Werner.

(5. VIII. 53.)

In dem Temperaturgebiet vom Schmelzpunkt des Cäsiumchlorids an (646° C) bis ca. 200° darunter kann das Verhältnis der Dampfdrucke von CsCl zu KCl und RbCl durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt werden, die sich aus den von uns kürzlich mitgeteilten Tensionen¹⁾ der betreffenden Chloride ergeben:

$$\log p_{\text{CsCl}}/p_{\text{KCl}} = \frac{1100}{T} - 0,209; \quad \log p_{\text{CsCl}}/p_{\text{RbCl}} = \frac{230}{T} + 0,299; \quad (1)$$

$$\log p_{\text{RbCl}}/p_{\text{KCl}} = \frac{870}{T} - 0,508.$$

Es entstand nun die Frage, ob die obigen Druckdifferenzen zu praktisch brauchbaren Sublimationstrennungen im Vakuum verwertet werden können.

Zur Ausführung der Versuche diente die Apparatur von Fig. 1. Das Sublimationsrohr aus Pyrexglas hatte einen Durchmesser von 40 mm. Die Fläche des mit Normalschliff eingesetzten Luftkühlers befand sich 5 mm über der Substanz; das 250 mm lange Sublimationsrohr wurde in einem elektrisch geheizten Tiegelofen auf der gewünschten Temperatur gehalten und die Sublimation in einem Vakuum von 1—3 · 10⁻⁵ mm Hg durchgeführt.

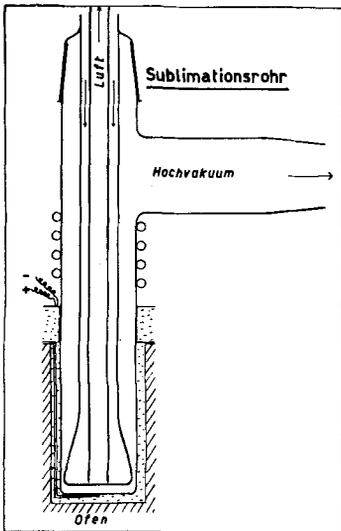


Fig. 1.

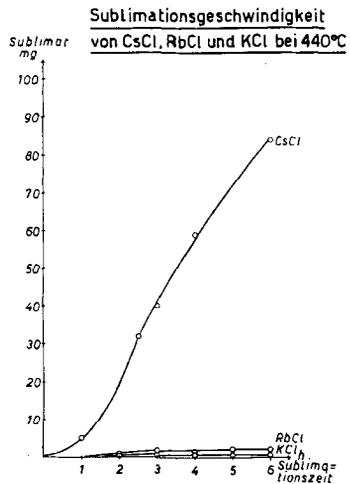


Fig. 2.

¹⁾ Siehe voranstehende Mitteilung: Helv. 36, 1436 (1953).

Der zeitliche Verlauf der Sublimation wurde zunächst mit je 1 g der reinen Chloride bei 440°C geprüft, wobei die Kondensate als zusammenhängende, eisartige Schicht auf dem erweiterten Teil des Kühlers erhalten wurden. Diese wurden mit Wasser weggelöst und nach dem Eindampfen und Trocknen bei 180°C gewogen. Die Temperatur zu diesen Sublimationen war so gewählt worden, dass der Druck des Restgases im Apparat nur von der Tension des CsCl übertroffen wurde ($p_{\text{CsCl}} = 10,0 \cdot 10^{-5}$; $p_{\text{RbCl}} = 2,1 \cdot 10^{-5}$; $p_{\text{KCl}} = 0,4 \cdot 10^{-5}$ mm Hg); Vakuum $2-3 \cdot 10^{-5}$ mm Hg.

Fig. 2 zeigt nun den beobachteten zeitlichen Verlauf der Sublimation der reinen Chloride. In Tabelle 1 sind die nach 6 Std. erhaltenen Sublimate angegeben. Ihr molares Verhältnis zum Sublimat mit KCl ist berechnet und den entsprechenden Verhältnissen der Sättigungsdrucke der Chloride nach Gl. (1) gegenübergestellt.

Tabelle 1.

	KCl	RbCl	CsCl
Kondensate nach 6 Std.	1 mg	2,5 mg	84 mg
Molverhältnis der Kondensate . .	1	1,56	37,2
Dampfdruck der Chloride bei 440°C	$0,42 \cdot 10^{-5}$	$2,11 \cdot 10^{-5}$	$10,0 \cdot 10^{-5}$ mm Hg
Verhältnis der Dampfdrucke . . .	1	5	23,8

Auffallend ist der kleine Unterschied in den Kondensaten von KCl und RbCl. Die Sublimationsgeschwindigkeit des CsCl scheint durch die Wahl des Restgasdruckes begünstigt, was für die Abtrennung von reinem CsCl erwünscht ist. Nach dem Kurvenverlauf in Fig. 2 sollte durch Vakuumsublimation rasch eine weitgehende Abtrennung des CsCl aus Gemischen mit RbCl und KCl erreicht werden können, solange die Sublimation nicht durch Mischkristallbildung beeinträchtigt wird.

Nach *Havighurst*¹⁾ sollen bei Zimmertemperatur bis zu 85 Mol% KCl im Gitter von CsCl gelöst werden, wobei eine Erweiterung des innen-zentrierten CsCl-Gitters erfolgt. Bei 25° vermag RbCl mehr als 15 Mol% CsCl, CsCl mehr als 11,5 Mol% RbCl zu lösen. Im Mischkristall von CsCl/RbCl vergrößert sich hierbei die Gitterkonstante von RbCl auf 6,585 Å, während das innen-zentrierte CsCl-Gitter zusammenschrumpft.

Nach den röntgenographischen Messungen von *E. B. Thomas*²⁾ tritt vollständige Mischkristallbildung der Alkalichloride ein, wenn die Differenz der Gitterkonstanten der beiden Komponenten kleiner wird als 5% ihres mittleren Atomaabstandes. Oberhalb von 445°C geht CsCl von der innen-zentrierten in die flächen-zentrierte Modifikation über, welche nun ein viel grösseres Bestreben besitzt, mit RbCl und KCl Mischkristalle zu bilden.

Wie kürzlich erneut von *Dorothea Meier & W. D. Treadwell*³⁾ gezeigt worden ist, lassen sich jedoch kleine Mengen von CsCl und

¹⁾ *Havighurst, Mack & Blake*, Am. Soc. **47**, 40 (1925).

²⁾ *E. B. Thomas*, Am. Soc. **57**, 823 (1935).

³⁾ *Dorothea Meier & W. D. Treadwell*, Helv. **34**, 805 (1951).

RbCl von einem sehr grossen Überschuss an KCl trennen durch Fällung des letzteren mit Chlorwasserstoff-Gas in der Kälte. Es gelang so, das Gewichtsverhältnis CsCl (bzw. RbCl) : KCl von ca. 1:5000 auf mindestens 1:2 bis 1:5 zu verschieben, ohne dass erhebliche Verluste an CsCl oder RbCl durch Mischkristallbildung mit dem ausfallenden KCl entstanden.

Die Mischkristallbildung bei Zimmertemperatur scheint danach ein viel langsamerer Vorgang zu sein als die oben erwähnte rasche Fällung des KCl. Wir glaubten daher auch erwarten zu dürfen, dass CsCl nach dem vorsichtigen Eindampfen mit KCl und RbCl noch weitgehend in freiem Zustand und nicht als Mischkristall vorliegt, so dass bei möglichst rascher Abtrennung, also Sublimation im Vakuum, das CsCl sich zu einem erheblichen Teil als stark angereicherte Fraktion gewinnen lässt.

Sublimationsversuche im Vakuum mit Mischungen der Chloride.

Äquimolare Mischungen, welche durch vorsichtiges Eindampfen von je 10 cm³ 1-n. CsCl mit je 10 cm³ 1-n. KCl bzw. RbCl erhalten worden waren, dienten als Ausgangsmaterial zu Sublimationsversuchen im Vakuum in dem Apparat von Fig. 1. Durch Zerdrücken (nicht Zerreiben) der Eindampfrückstände im Achatmörser und Sieben wurden die Salzproben auf möglichst gleiche Korngrösse gebracht; es wurde je 1 g der Mischungen zu den Versuchen verwendet.

Die während der Sublimation konstant gehaltene Temperatur wurde so gewählt, dass nur der Dampfdruck des CsCl den in der Apparatur herrschenden Restgasdruck übertraf. Es wurden Sublimationsversuche mit CsCl,KCl = 1:1 bei 430°C, 440°C und 480°C und mit CsCl,RbCl = 1:1 bei 430°C, 440°C, 455°C und 470°C ausgeführt, wobei ein Vakuum in der Apparatur von $(2 \pm 1) \cdot 10^{-5}$ mm Hg aufrechterhalten wurde.

Zur Ermittlung der Sublimationskurve wurden Proben von je 2–8% des vorgelegten Bodenkörpers (1 g) absublimiert, die Menge und Zusammensetzung derselben bestimmt und die Werte gegen die Zusammensetzung des Bodenkörpers aufgetragen.

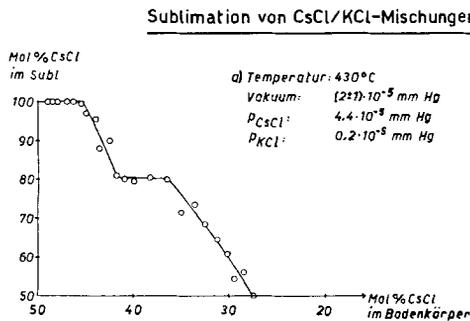


Fig. 3.

Fig. 3 zeigt den Verlauf der Fraktionierung von CsCl,KCl = 1:1 bei 430°C. Diese ist durch 4 scharf getrennte Stufen gekennzeichnet. Auf die beiden Fraktionen mit konstanter Zusammensetzung folgt je eine Stufe mit linear abnehmendem Gehalt an CsCl. Die gewichtsmässigen Anteile der Stufen sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

Tabelle 2.

Sublimation von CsCl, KCl = 1:1 bei 430°C.

	Sublimat		Bodenkörper	
	mg CsCl	mg KCl	mg CsCl	mg KCl
Vorgelegtes Salz			690	310
1. Stufe:				
Fraktion von 100 Mol% CsCl	92,1	—		
Rückstand			597,9	310
2. Stufe:				
Fraktion von 100–81 Mol% CsCl	100,5	4,5		
Rückstand			497,4	305,5
3. Stufe:				
Fraktion von 80 Mol% CsCl	114,3	13,1		
Rückstand			383,1	292,4
4. Stufe:				
Fraktion von 71,5–50 Mol% CsCl	169,8	45,4		
Rückstand			213,3	247,0

Durch Erhöhung der Sublimationstemperatur auf 440°C und 480°C wurde vorerst das Gebiet des Sublimats mit 100 Mol% CsCl stark verkürzt und dann weiterhin die Sublimate der Stufe 3 von einem Gehalt von 81,4 auf 75,5 Mol% herabgedrückt, wie aus Fig. 4 zu ersehen ist.

Die gewichtsmässigen Anteile der Sublimationsstufen sind aus den Tabellen 3 und 4 zu ersehen.

Tabelle 3.

Sublimation von CsCl, KCl = 1:1 bei 440°C.

	Sublimat		Bodenkörper	
	mg CsCl	mg KCl	mg CsCl	mg KCl
Vorgelegtes Salz			690	310
1. Stufe:				
Fraktion von 100 Mol% CsCl	31,6	—		
Rückstand			658,4	310
2. Stufe:				
Fraktion von 97,5–87,5 Mol% CsCl	88,8	5,0		
Rückstand			569,6	305
3. Stufe:				
Fraktion von 81,4 Mol% CsCl	132,3	13,4		
Rückstand			437,3	291,6
4. Stufe:				
Fraktion von 77–61,5 Mol% CsCl	76,5	16,4		
Rückstand			360,8	275,2

Tabelle 4.

Sublimation von CsCl, KCl = 1:1 bei 480°C.

	Sublimat		Bodenkörper	
	mg CsCl	mg KCl	mg CsCl	mg KCl
Vorgelegtes Salz			690	310
1. und 2. Stufe:				
Fraktion von 100-80 Mol% CsCl . . .	110,7	6,9		
Rückstand			579,3	303,1
3. Stufe:				
Fraktion von 75,5 Mol% CsCl	223,3	32,1		
Rückstand			356,0	271
4. Stufe:				
Fraktion von 73-60 Mol% CsCl	49	14,3		
Rückstand			307	256,7

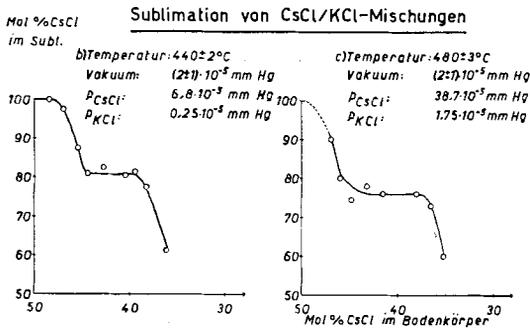


Fig. 4.

Fig. 5 zeigt den analogen Verlauf der Sublimationen mit 1 g CsCl, RbCl = 1:1 bei 430 und 440°C. Infolge der leichter eintretenden Mischkristallbildung ist Stufe 1, das Gebiet der Sublimat mit praktisch reinem CsCl, ganz unterdrückt. Der Gehalt der konstanten Stufe 3 beträgt bei 430°C 62 Mol% CsCl, bei 440°C 61,2 Mol% CsCl. Die gewichtsmässigen Anteile der Sublimationsstufen sind aus den Tabellen 5 und 6 zu ersehen.

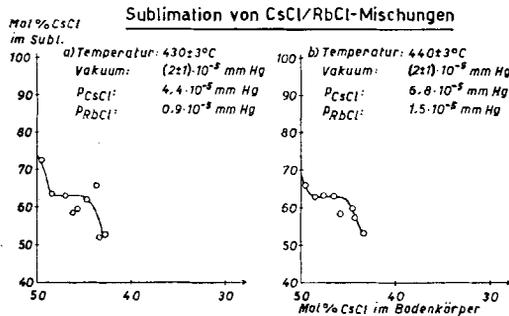


Fig. 5.

Tabelle 5.
Sublimation von CsCl,RbCl = 1:1 bei 430°C.

	Sublimat		Bodenkörper	
	mg CsCl	mg RbCl	mg CsCl	mg RbCl
Vorgelegtes Salz			582,5	417,5
1. und 2. Stufe:				
Fraktion von 100–63,5 Mol% CsCl . .	79,1	29,6		
Rückstand			503,4	390,6
3. Stufe:				
Fraktion mit 62 Mol% CsCl	136,8	54		
Rückstand			366,6	336,1
4. Stufe:				
Fraktion von 62–52,8 Mol% CsCl . .	38,3	24,8		
Rückstand			328,3	311,8

Tabelle 6.
Sublimation von CsCl,RbCl = 1:1 bei 440°C.

	Sublimat		Bodenkörper	
	mg CsCl	mg RbCl	mg CsCl	mg RbCl
Vorgelegtes Salz			582,5	417,5
1. und 2. Stufe:				
Fraktion von 100–62,7 Mol% CsCl . .	84,9	35,5		
Rückstand			497,6	382,2
3. Stufe:				
Fraktion von 61,2 Mol% CsCl	129,0	58,2		
Rückstand			368,0	324,0
4. Stufe:				
Fraktion von 61,2–53,2 Mol% CsCl . .	52,1	30,9		
Rückstand			316,5	293,1

Bei einer weiteren Steigerung der Temperatur auf 455 und 470°C wurde der Sublimationsverlauf nicht wesentlich geändert. Es fehlte wiederum die Fraktion der praktisch reinen Komponente von CsCl. Die konstante Fraktion 3 enthielt bei 455°C 55 Mol% CsCl, bei 470°C war ihr Gehalt auf 53,3 Mol% CsCl zurückgegangen¹⁾.

Sublimationstrennungen mit Transportgas.

Zur Bestimmung der Dampftensionen der Alkalichloride, welche in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben ist, wurden die gesättigten Dämpfe aus dem Salzbehälter durch einen langsamen Stickstoffstrom in eine 2 mm weite Quarzkapillare übergeführt und darin auf einer 3–6 cm langen Zone kondensiert.

¹⁾ Vollständige Tabellen der gewichtsmässigen Anteile aller Sublimationsstufen sind aufgeführt bei *W. Werner*, Diss. ETH. Zürich (1953).

Während die Kondensation von KCl schon 0,5 cm vom Eintritt des Gases in die Kapillare begann, erschien unter gleichen Versuchsbedingungen das erste Kondensat von CsCl erst 4 cm weiter unten in der Kapillare, in einer Zone von ca. 4 cm, und unterschied sich auch durch sein größeres Korn von dem zuvor gebildeten Sublimat aus KCl bzw. RbCl.

Die charakteristischen Unterschiede im Habitus der Sublimate, sowie die relative Lage derselben zueinander, erweisen sich für den analytischen Nachweis der Alkalichloride von Interesse und sollen daher im folgenden noch etwas näher beschrieben werden.

Gleiche Volumina von 1-n. CsCl und 1-n. KCl bzw. RbCl wurden eingedampft, der Rückstand bei 180°C getrocknet und durch ein Sieb von 100 Maschen pro cm² sortiert. Von diesem Salzgemisch wurden 6–10 g in die Pipette des Verdampfers gefüllt, welcher in der vorhergehenden Mitteilung für die Bestimmung der Dampfdrucke der Salze verwendet worden war¹⁾. Die Sublimation wurde bei 550°C in einem Stickstoffstrom von 20 cm³/Min. durchgeführt. Die Kondensation erfolgte in einer 2 mm weiten Quarzkapillare, in welcher der Stickstoff in der Achse des Salzbehälters nach unten abgeleitet wurde. Die Messung der Temperatur erfolgte durch ein geeichtes Thermolement unmittelbar vor dem Eintritt des Stickstoffs in die Quarzkapillare.

Fig. 6 zeigt die mit CsCl:KCl = 1:1 bei 550°C erhaltenen Sublimate in 20facher Vergrößerung. Das Verhältnis der Dampfdrucke betrug hierbei $p_{\text{CsCl}}:p_{\text{KCl}} = 14,2$. Die Kondensation in der Quarzkapillare war vollständig auf die Keimzentren beschränkt, wobei die Zahl der Kristallite pro cm² bei dem KCl-reichen Sublimat etwa 5–6mal so gross war wie bei dem CsCl-reichen Sublimat.

Zum Nachweis des Kaliums in dem feinkörnigen Sublimat eignete sich nach *H. A. Frediani*²⁾ Naphтолgelb-S (2,4-Dinitro-1-naphтол-7-sulfosäure), welches aus der Lösung des Sublimats in wenig Wasser sofort die charakteristischen Büschel des gelben nadel-förmigen Niederschlages erzeugte. Mit AuBr₃, PtBr₄, dem Cäsiumreagens von *Burkser & Kutschment*³⁾, wurden hier hauptsächlich rötliche, kubische Kriställchen gebildet und nur ganz vereinzelt der schwarze Cäsium-Niederschlag.

Mit der Lösung des Hauptsublimate bildete Naphтолgelb-S erst nach einiger Zeit die gelben Nadeln des Kalium-Niederschlages. Mit PtBr₄-AuBr₃ wurden dagegen sofort die dunkeln sternförmigen Kristalle des Cäsium-Niederschlages gefällt, der die wenigen, daneben mit Kaliumion gebildeten quadratischen, rötlichen Blättchen fast vollständig verdeckte.

Bei 600°C ging die Bildung der Sublimate noch sehr langsam vonstatten. In 25 Std. wurde nur ein Sublimat von ca. 0,5 mg erhalten. Trotzdem wurde versucht, an etwas grösseren Proben derselben das molare Verhältnis von CsCl—KCl durch quantitative Analyse zu bestimmen. Hierbei wurden die folgenden Resultate erhalten:

Tabelle 7.

Temperatur der Sublimation	600°C	650°C	670°C
CsCl:KCl im 1. Sublimat	unsicher	ca. 0,5	(Mittel)
CsCl:KCl im 2. Sublimat	9,0	5,0	2,5
$p_{\text{CsCl}}:p_{\text{KCl}}$ ber.	11,3	9,6	9,1

¹⁾ Einen Querschnitt des Verdampfers zeigt Fig. 1 unserer vorhergehenden Mitteilung; *Helv.* **36**, 1436 (1953).

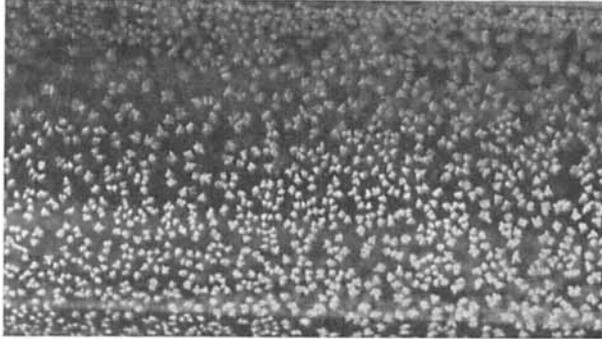
²⁾ *H. A. Frediani*, *Z. analyt. Chem.* **125**, 442 (1943).

³⁾ *E. S. Burkser & M. L. Kutschment*, *Z. analyt. Chem.* **107**, 281 (1936).

Wegen der geringen Substanzmengen konnte das Mischungsverhältnis im ersten Sublimat nur in grober Näherung bestimmt werden.

Ähnliche Sublimationsversuche wurden auch mit $\text{CsCl}, \text{RbCl} = 1:1$ bei 500, 550 und 600°C durchgeführt. Die Kondensation erfolgte wiederum in der Form von separaten, gleichartigen Kriställchen, hier mit ähnlicher Häufigkeit derselben pro cm^2 , wobei jedoch das zweite, cäsiumreiche Sublimat mindestens doppelt so grosse Kristalle wie das rubidiumreiche, erste Sublimat enthielt.

Nr. 1



Nr. 2

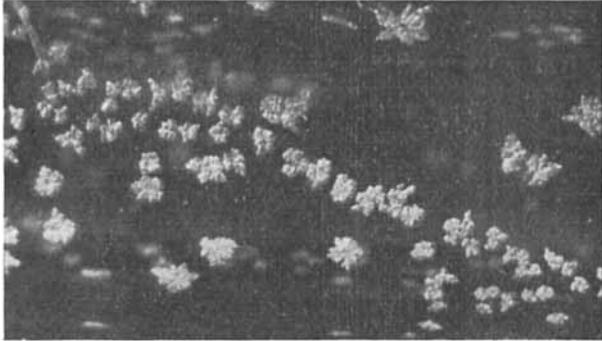


Fig. 6.

Sublimation von $\text{CsCl}, \text{KCl} = 1:1$ bei 550°C

Nr. 1 das KCl-reiche, erste Sublimat Nr. 2 das CsCl-reiche, zweite Sublimat

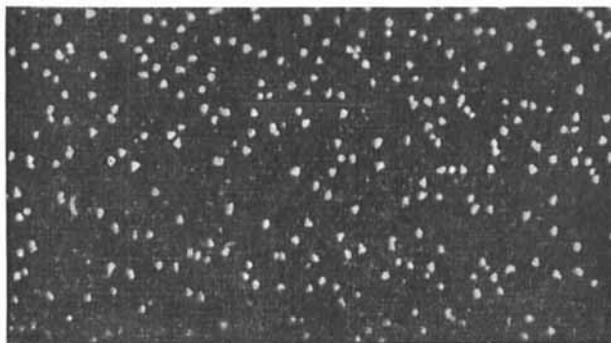
Im ersten Sublimat besteht ein stärker gestörtes Wachstum zufolge der grösseren Wahrscheinlichkeit für die Mischkristallbildung durch Einfang der zahlreich vorhandenen CsCl-Molekeln. Daher ist hier die Bildung von zahlreichen, kleinen Kristallen begünstigt. Im zweiten Sublimat ist wegen geringerer Gelegenheit zur Mischkristallbildung und wegen der geringeren relativen Übersättigung des Dampfes das Wachstum gebildeter Keime, also die Bildung von weniger zahlreichen, dafür aber grösseren Kristallen begünstigt. Auch bei gleicher Keimzahl in beiden Sublimaten sind daher im zweiten Sublimat die grösseren Kristalle zu erwarten, wie das in den Mikrophotogrammen von Fig. 7 auch der Fall ist.

Bei 500°C wurden in 24 Std. nur Sublimate von ca. 125 γ erhalten, die deutlich gegeneinander abgesetzt waren. Bei 550 und 600°C schlossen sich die Sublimate ohne verarmte Zwischenzone aneinander an. Fig. 7 zeigt zwei typische Ausschnitte der beiden Sublimate bei 550°C in 40facher Vergrösserung.

Die Sublimat wurden mit wenig Wasser, möglichst getrennt, aus der Quarzkapillare herausgelöst und qualitativ geprüft: In der Lösung des ersten Sublimats erzeugte PtBr_4 , AuBr_3 vorwiegend rötliche, quadratische Kristallblättchen, zwischen denen nur wenige schwarze Punkte, bestehend aus dem Cäsiumniederschlag, zu erkennen waren.

Mit der Lösung des zweiten, grösseren Sublimates entstand dagegen zur Hauptsache der schwarze Niederschlag von $[\text{PtBr}_6]\text{Cs}_2(\text{AuBr}_3)_2$. Dazwischen erschien aber auch noch eine beträchtliche Zahl von rötlichen Kriställchen des Rubidiumniederschlags.

Nr. 1



Nr. 2

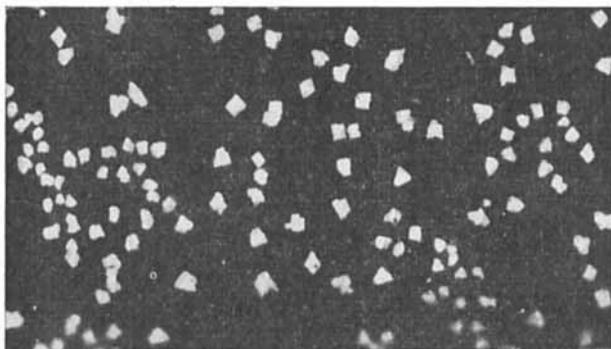


Fig. 7.

Sublimation von $\text{CsCl}, \text{RbCl} = 1:1$ bei 550°C Nr. 1 das RbCl -reiche, erste Sublimat Nr. 2 das CsCl -reiche, zweite Sublimat

Für eine vollständigere Abtrennung des CsCl von RbCl müsste die weiter oben beschriebene Vakuumsublimation herangezogen werden, mit wiederholtem Umkristallisieren des Bodenkörpers, um die im Verlauf der Sublimation gebildeten Mischkristalle wieder zu zersetzen.

Über die angewandten Analysenmethoden zur quantitativen Bestimmung der binären Gemische der Alkalichloride soll in einer weitem Mitteilung berichtet werden.

Ein Teil der benötigten Apparaturen konnte aus Mitteln des *Aluminium-Fonds Neuhäusen* angeschafft werden. Der Fondskommission sei hierfür unser Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung.

Es werden vergleichende Versuche über die Sublimationsgeschwindigkeit von CsCl , RbCl und KCl beschrieben. Die Abtrennung von CsCl aus äquimolaren Gemischen der Salze durch Sublimation im Vakuum wird untersucht.

Aus äquimolaren Gemischen der Chloride werden, unter Verwendung von Stickstoff als Transportgas, bei möglichst niedrigen Dampfdrucken Sublimate hergestellt, welche aus diskreten Kristalliten von typischem Habitus bestehen. Der Nachweis der Alkationen in denselben wird beschrieben und Mikrophotogramme der Sublimate gezeigt.

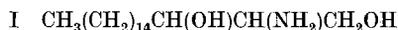
Laboratorium für anorganische Chemie
Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

183. Zur Konfiguration des Dihydro-sphingosins

von E. F. Jenny¹⁾ und C. A. Grob.

(27. VIII. 53.)

Wir beschrieben kürzlich die Aufspaltung des racemischen 1,3-Dioxy-2-amino-octadecans (I) vom Smp. 99,5–100,5° in die optisch aktiven Komponenten. Dabei erwies sich das linksdrehende Isomere mit einem von *Seydel* isolierten Dihydro-sphingosin als identisch²⁾. Das zweite racemische Aminodiol I, welches ebenfalls in die Antipoden aufgespalten und mit natürlichem Material verglichen werden sollte, konnte aber nach der beschriebenen Methode³⁾ nicht in reiner Form gewonnen werden.



Wir haben deshalb eine weitere Synthese der racemischen Aminodiole I unternommen und dabei stereochemisch eindeutige Reaktionen verwendet, so dass auf die Konfiguration der erhaltenen Verbindungen geschlossen werden kann. In dieser Mitteilung wird eine solche Synthese des racemischen Aminodiols I vom Smp. 99,5–100,5° beschrieben.

Ausgehend von Tetradecanol (II) wurde mittels Bromwasserstoff das bekannte Tetradecylbromid (III) hergestellt. Die *Grignard*-Verbindung von III liess sich mit 2,3-Dibrom-propen-(1) zu 2-Brom-1-heptadecen (IV) kuppeln, aus welchem mittels Natriumamid ein Mol Bromwasserstoff abgespalten wurde. Das so erhaltene 1-Heptadecen (V) wurde über die *Grignard*-Verbindung VI an Formaldehyd unter Bildung von 2-Octadecen-1-ol (VII) addiert.

Die partielle Hydrierung der Dreifachbindung in VII über Palladium-Bleicarbonat lieferte *cis*-2-Octadecen-1-ol (VIII), Smp. 41°,

¹⁾ Auszug aus der Dissertation *E. F. Jenny*, Basel 1953.

²⁾ *C. A. Grob & E. F. Jenny*, *Helv.* **35**, 2106 (1952); *P. V. Seydel*, Zur Kenntnis des Sphingosins, Diss. ETH. Zürich, 1941.

³⁾ *C. A. Grob, E. F. Jenny & H. Utzinger*, *Helv.* **34**, 2249 (1951).