

9. Darstellung von reinem Piperidin;

von Th. Wallis.

Im Vergleich mit Diäthylamin ergab das Piperidin (von Merck und Kahlbaum) bei den anfänglichen Oxydationsversuchen auffallend hohe Zahlen für die Oxydationsgeschwindigkeit, obgleich das Piperidin durch Destillation über Kaliumhydroxyd gereinigt war und einen constanten richtigen Siedepunkt hatte. Piperidin wurde bei 30° in schwefelsaurer Lösung sehr rasch zerstört, während Diäthylamin fast gar nicht oxydirt wird. Bei einem Versuche verbrauchte Piperidin momentan das Doppelte der Permanganatmenge, welche Diäthylamin im Laufe einer Stunde zersetzte. Dieser Unterschied war zu gross, um allein von der ringförmigen Structur des Piperidins abhängen zu können, er war vielmehr darin zu suchen, dass das Piperidin andere leicht oxydirbare Verbindungen enthielt.

Zuerst wurde versucht, die etwa vorhandenen, teilweise hydrirten Pyridine durch Behandeln des käuflichen Piperidins mit Natrium und siedendem Alkohol nach Ladenburg völlig zu hydriren. Indessen erhielten wir so ein Piperidin, welches die gleiche Oxydationsgeschwindigkeit besass wie das Ausgangsmaterial.

Sodann wurde das Piperidin mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge in die Benzolsulfoverbindung verwandelt und diese fractionirt krystallisirt. Die erste Fraction, circa 80 g Benzolsulfonpiperid aus 75 g Piperidin, ergab nach der Spaltung mit concentrirter Salzsäure im Rohre bei 150° 17 g Piperidin, welches bei 30° viel beständiger gegen Permangansäure war als das ursprüngliche Präparat und welches bei 85° mit 5 Aequiv. Schwefelsäure O.G. für t_0-t_{15} 9,83 hatte. Das aus der zweiten Fraction von 25 g Benzolsulfonverbindung gewonnene Piperidin

(3,5 g) hatte dagegen O.G. 15,4 bei gleichen Bedingungen. Selbst das beste käufliche, nach D. R. P. 90308 dargestellte Piperidin enthält demnach eine Mischung verschiedener secundärer Amine. Ein wirklich reines, einheitliches Piperidin scheint bisher noch nicht dargestellt zu sein.

Die weiteren Versuche erstrecken sich darauf, die Verunreinigungen der Piperidins in schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur mit Permanganat zu zerstören.

Zu einer Lösung von 125 g Piperidin in einem Liter Wasser wurden 250 g concentrirte Schwefelsäure, ebenfalls in einem Liter Wasser gelöst, und 70 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat zugegeben. Nach ungefähr zehn Minuten trat bei tüchtigem Schütteln des Gemisches Entfärbung ein. Alsdann wurde die Lösung durch Zusatz von Aetzkali (800 g einer 50procentigen Lösung) stark alkalisch gemacht und das unzersetzte Piperidin durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Nachdem das Destillat mit Salzsäure schwach angesäuert und zur Trockne eingedampft worden war, wurde aus dem salzsauren Piperidin durch Destillation mit gepulvertem Aetzkali (200 g) das freie Piperidin erhalten. Dieses lieferte bei wiederholtem Destilliren über geschmolzenem Aetzkali 80 g Piperidin vom Siedep. 105—106°. Dieses zeigte eine grössere Beständigkeit gegen Permangansäure: O.G. 8,1 für t_0 — t_{20} bei 85° mit 5 Aequiv. H_2SO_4 .

Von dem so gereinigten Piperidin wurden 57 g nochmals auf die gleiche Weise unter Zusatz von 50 g Permanganat in schwefelsaurer Lösung oxydirt. Bei diesem Versuche trat erst nach zwei- bis dreistündigem Schütteln Entfärbung ein. Wir erhielten 20 g Piperidin (Siedep. 105—106°), welches wieder langsamer oxydirt wurde als das einmal gereinigte Product; O.G. 3,6 für t_0 — t_{20} bei 85° mit 5 Aequiv. H_2SO_4 . Dieses Piperidin war bei Zimmertemperatur gegen schwefelsaure Permanganatlösung sehr beständig; doch war fraglich, ob ein einheitliches reines Präparat vorlag. Eine weitere Reinigung des

Piperidins in der angegebenen Weise wäre mit zu grossen Verlusten von Piperidin verbunden gewesen. Spätere Versuche lehrten, dass die Menge der im käuflichen Präparat enthaltenen Verunreinigungen nicht so gross ist, wie die oben beschriebenen Versuche mit der Permangansäure andeuten, sondern die Verunreinigungen wirken als Oxydationsüberträger für das Piperidin, so dass dieses unter Bedingungen von der Permangansäure zerstört wird, unter welchen es im reinen Zustande nicht angegriffen wird.

Wir haben nun versucht, das Piperidin durch Nitrosirung zu schützen und das Nitrosopiperidin²⁰⁾ durch fractionirte Oxydation in alkalisch-wässriger Lösung zu reinigen. Das Nitrosyl ist ein sehr leicht einfühbarer und leicht wieder abspaltbarer Säurerest und bietet einen wirksamen Schutz gegen Oxydation secundärer aromatischer Amine²¹⁾. Das Resultat war jedoch beim Nitrosopiperidin nicht günstig; die Oxydation nahm in *wässriger* Lösung kein Ende und führte zur völligen Zerstörung des Piperidins. Wie Nitrosopiperidin verhielt sich auch Acetylpipepid bei der Oxydation in alkalischer wässriger Lösung.

Schliesslich sind wir dadurch zum Ziele gelangt, dass wir statt der wässrigen Lösung eine *Lösung von Nitrosopiperidin in Aceton* anwendeten, welches F. Sachs²²⁾ als Lösungsmittel für Kaliumpermanganat empfohlen hat.

Bei der Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung werden einerseits die sauren Oxydationsproducte als Kaliumsalze mit dem Mangandioxyd niedergefallen, können also nicht katalytisch wirken, andererseits ist das unangegriffen bleibende Nitrosopiperidin auf einfache Weise, durch Filtriren, zu trennen.

²⁰⁾ Knorr, diese Annalen **221**, 298.

²¹⁾ Vorländer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1643 (1901).

²²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 501 (1901); **35**, 3321 (1902).

Das aus der Acetonlösung gewonnene gereinigte Nitrosopiperidin zeigt keine physikalischen Unterschiede vom bisher bekannten, ist jedoch auch *in alkalisch wässriger Lösung in der Kälte durch Permanganat nicht mehr oxydirbar*. Die Ausbeute beträgt 80—84 pC. vom angewandten rohen Nitrosopiperidin.

Die Spaltung des Nitrosopiperidins wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Lösung von Toluol ausgeführt, wobei sich das gebildete Piperidinhydrochlorid abscheidet. Das durch Zerlegen mit Kaliumhydroxyd aus dem Hydrochlorid erhaltene reine Piperidin ist in schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur völlig beständig gegen Permanganat. Piperidine verschiedener Herkunft liefern nach der Reinigung durch Nitrosirung und Oxydation in Acetonlösung schliesslich ein Präparat von gleicher und constanter Oxydationsgeschwindigkeit.

Nach demselben Verfahren wurden Diäthylamin und andere secundäre Amine gereinigt.

Bei Gelegenheit der Behandlung von etwa 600 g rohem Nitrosopiperidin mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung haben wir einige der Oxydationsproducte aus dem gebildeten Mangandioxyd abgeschieden. Wenn man den wässrigen Auszug in der Kälte mit verdünnter Salzsäure übersättigt und mit Essigester ausschüttelt, so erhält man eine zweibasische Nitrososäure von der Zusammensetzung $C_3H_6N_2O(COOH)_2$. Die Säure schmilzt bei 79°, giebt die Liebermann'sche Reaction und könnte eine aus tetrahydrirtem Pyridin entstandene Nitrosaminpropionessigsäure sein. Durch Eindampfen der salzsauren, mit Essigester ausgeschüttelten Lösung und durch Auskochen des Salzurückstandes mit absolutem Alkohol gewinnt man einen gut krystallisirenden, farblosen, neutralen Körper (Schmelzp. 212°), dessen Analysen zu den Formeln $C_5H_{10}O_2NCl$ oder $C_5H_{12}O_2NCl$ führten. Dieser ist der Aethylester einer Säure; die Verseifungszahl deutet auf

das doppelte Molekulargewicht. Beim Erhitzen zerfällt er unter Abspaltung von Acrylsäureester.

Dass in dem käuflichen Piperidin ein partiell hydrirtes Pyridin enthalten ist, folgt auch aus dem Verhalten des rohen Acetylpiperids gegen Brom. Das rohe Acetylpiperid reagirt in wässriger und auch in Chloroformlösung rasch mit 17,5 pC. eines Brommoleküls, während das aus reinem Piperidin dargestellte Acetylpiperid im Laufe von 20 Minuten kein Brom und während einer Stunde nur wenig aufnimmt. Die Menge des vom rohen Acetylpiperid aufgenommenen Broms entspricht ungefähr der Menge des bei der Oxydation mit Permanganat zerstörten rohen Nitrosopiperidins, circa 18 pC.

Nitrosopiperidin.

Nitrosopiperidin wurde nach der Vorschrift von Knorr²³⁾ dargestellt.

Man trägt in die mit Eis gekühlte Lösung von einem Theil Piperidin in einem Theil Eiswasser und drei Theilen Schwefelsäure von 30 pC. allmählich eine gesättigte Lösung von zwei Theilen Natriumnitrit unter beständigem Rühren ein. In dem Maasse, wie sich das gebildete Natriumsulfat ausscheidet, kann das Nitrit schneller zugesetzt werden. Die Nitrosirung dauert für etwa 100 g Piperidin eine Stunde und die beste Ausbeute erhält man, wenn das Gemisch circa zehn Stunden sich selbst überlassen wird. Die Mengenverhältnisse sind so gewählt, dass das Nitrosopiperidin aus der Lösung ausgesalzen wird. Man hebt das gelbgrüne Oel ab und schüttelt die wässrige, vom Natriumsulfat abgesaugte Lösung mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit dem Oel vereinigt und zur Entfernung der salpetrigen Säure mit concentrirter Pottaschelösung durchgeschüttelt. Hierbei färbt sich die Nitrosopiperidinlösung dunkelroth; beim Trocknen über geglühter Pottasche giebt sie braune Flocken und färbt sich wieder heller.

²³⁾ Diese Annalen **221**, 298 (1883).

Das nach dem Verdampfen des Aethers bleibende Nitrosopiperidin siedet unter geringer Zersetzung (Geruch nach Pyridin) bei $215-217^{\circ}$ und geht als stark lichtbrechendes, gelbes Oel über. Ist es nicht genügend mit Kaliumcarbonat getrocknet und deshalb nass und kalihaltig, so zersetzt es sich beim Erhitzen über 150° stürmisch zu wasserhell übergehendem Pyridin.

Zur Vermeidung der Zersetzung destilliren wir im Vacuum. Bei 140° Aussen- und 110° Innentemperatur geht das Nitrosopiperidin bei 23 mm Druck ohne Geruch nach Pyridin als hellgelb gefärbtes Oel über.

Aus 100 g Piperidin erhält man etwa 124 g Nitrosopiperidin (92—94 pC. der Theorie), während aus der schwefelsauren Lösung von der Nitrosirung durch Destillation mit Kaliumhydroxyd über 4 pC. Piperidin zurückgewonnen wurden. Dieses Piperidin hat grössere Beständigkeit gegen Permangansäure wie das Ausgangsproduct, dagegen geringere wie das weiter gereinigte.

Behandlung des rohen Nitrosopiperidins mit Permanganat in Acetonlösung.

Das Aceton wurde zuvor nach Sachs durch mehrmalige Destillation, bezw. drei- bis vierstündiges Kochen mit folgender Destillation über gepulvertem Kaliumpermanganat und Trocknen über Chlorcalcium gereinigt.

Man giebt zu der Lösung von Nitrosopiperidin in der vier- bis fünffachen Menge Aceton festes Kaliumpermanganat in Portionen von je 5 g und kühlt hierbei entweder auf Zimmertemperatur ab oder man oxydirt in der Wärme. Die Temperatur steigt infolge der Reactionswärme bei der raschen Zugabe des Permanganats bis zum Sieden des Acetons. Die Oxydation dauert in der Kälte etwa ein bis zwei Tage und ist beendet, wenn die Permanganatfarbe während sechsstündigen Schüttelns der Lösung bestehen bleibt. In der Wärme ist die Oxydation nach drei bis vier Stunden beendet. 100 g rohes Nitrosopipe-

ridin verbrauchten bei Zimmertemperatur etwa 50 g, bei 50° bis 60° 90 g Kaliumpermanganat.

Um das unangegriffene Nitrosopiperidin zu gewinnen, wird die Lösung vom Mangandioxyd abgesaugt und dieses mit Aceton ausgewaschen. Das Filtrat, welches noch Permanganat gelöst enthält, wird durch Erhitzen mit wenig Alkohol entfärbt und noch einmal filtrirt, worauf nach dem Abdestilliren des Acetons das Nitrosopiperidin zurückbleibt. Dieses wird für sich oder in ätherischer Lösung über geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und dann destillirt.

Für die Weiterverarbeitung auf reines Piperidin genügt es, wenn statt der Destillation das Piperidin durch Erhitzen im Vacuum auf 100° von Aceton, Alkohol und Wasser möglichst befreit wird.

Aus 123 g Nitrosopiperidin (entsprechend den 100 g angewandten Piperidins) resultiren bei erschöpfender Extraction des Mangansuperoxyds mit Aceton etwa 100 g gereinigtes Nitrosopiperidin, so dass bei der Reinigung etwa 18 pC. des Ausgangsmaterials verloren gehen.

Da die aus der Oxydation des Nitrosopiperidins bei Zimmertemperatur hervorgehenden Piperidinproben wesentliche Unterschiede in der Oxydationsgeschwindigkeit von den durch Oxydation in der Wärme erhaltenen nicht zeigen, da ferner auch die Ausbeute an zurückerhaltenem Nitrosopiperidin in beiden Fällen dieselbe bleibt, so ist die Differenz im Verbrauch von Permanganat entweder durch weitere Oxydation secundärer Producte oder durch Oxydation des in der Wärme unbeständigeren Acetons zu erklären. Die Oxydation in der Wärme ist als die schnellere und bequemere vorzuziehen, doch tritt bei zu rascher Zugabe des Permanganats leicht der Uebelstand ein, dass sich am Boden des Gefässes ein zäher Kuchen ansammelt, der so heiss werden kann, dass der Boden des Gefässes abspringt.

Fractionirte Nitrosirung und Behandlung mit Permanganat.

Nimmt man die Nitrosirung des Piperidins nur unvollständig mit einem Theile der theoretisch notwendigen Menge Natriumnitrit vor und destillirt nach dem Ausäthern des gebildeten Nitrosopiperidins I mit Aetzkali, so kann man das Destillat nochmals nitrosiren. Dadurch erhält man ein Nitrosopiperidin II, welches sich bei der Oxydation in Acetonlösung vollkommen verschieden von I verhält. I verbraucht bei sechsstündigem Schütteln auf 100 Theile 90 Theile Permanganat. II dagegen nur vier bis fünf Theile. I ergiebt nur 70 pC. Ausbeute an gereinigtem Nitrosopiperidin, II dagegen 90 pC., während gewöhnlich 80 pC. erhalten werden. Aus dem verschiedenen Permanganatverbrauche, sowie aus der Verschiedenheit der Ausbeuten ist ersichtlich, dass die ersten Antheile des Nitrosopiperidins fast die gesammten Verunreinigungen enthalten, welche demnach leichter nitrosirbar sind und durch die Nitrosirung dem zurückbleibenden Piperidin entzogen werden.

Das aus den Rückständen der Nitrosirung gewonnene Piperidin ist gleichwohl noch immer leichter oxydirbar, als das durch Oxydation gereinigte.

Die aus Nitrosopiperidin I und II nach der Oxydationsbehandlung mit Permanganat erhaltenen Piperidinproben haben die gleiche Oxydationsgeschwindigkeit.

Reines Piperidin aus Nitrosopiperidin.

Durch Schwefeldioxyd in salzsaurer Lösung wird Nitrosopiperidin nur sehr allmählich gespalten. Als zweckmässig hat sich folgendes Verfahren bewährt:

Man leitet trocknen Chlorwasserstoff durch die unter Rückfluss siedende Lösung von Nitrosopiperidin in dem drei- bis vierfachen Volum trocknen Toluols. Nach 10—20 Minuten ist der grösste Theil des Nitrosopiperidins gespalten, und das ausgeschiedene Piperidinhydrochlorid bildet mit dem Toluol einen

dicken Brei, aus dem es durch Absaugen zu gewinnen ist. Durch weiteres Sättigen der Mutterlauge mit Chlorwasserstoff erhält man eine zweite, eventuell dritte Abscheidung des Salzes. Die Beendigung der Spaltung erkennt man an dem Aufhören der Entwicklung von Nitrosylchlorid.

Das Toluol färbt sich allmählich rothbraun und hinterlässt beim Verdunsten wenig braunes Harz. Das gefällte Hydrochlorid ist rein weiss, wenn das Nitrosopiperidin nach der Oxydation nicht destillirt war, anderenfalls scheidet sich aus der Toluollösung anfangs beim Kochen im Chlorwasserstoffstrome ein braunes Harz ab.

Das Hydrochlorid wird mit Benzol und mit wenig Aether gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Das auf dem Wasserbade getrocknete Hydrochlorid destillirt man dann aus einer Kupferflasche mit festem Kaliumhydroxyd. Anfangs geht Piperidin über, bei hoher Temperatur in geringer Menge ein übelriechendes Amin, welches beim fractionirten Destilliren zurückbleibt. Nach dreimaligem Rectificiren über geschmolzenem Aetzkali ist das Piperidin rein und wasserfrei und siedet unter 757 mm Druck bei 106,2°.

100 g Nitrosopiperidin liefern 66,5 g Piperidin (90 pC. der Theorie).

Zur Charakterisirung des gereinigten Piperidins wurden einige Derivate dargestellt, die jedoch, wie das Nitrosopiperidin (Siedepunkt vor und nach der Reinigung 215—217°) keine wesentlichen Unterschiede von den Derivaten des Ausgangsmaterials zeigen, abgesehen von der Oxydationsgeschwindigkeit.

Acetyl Piperid.

Siedepunkt des Derivates aus Rohpiperidin: 223—225°.

Siedepunkt des Derivates aus gereinigtem Piperidin: 223°

Piperidinhydrochlorid, $C_5H_{10}NH.HCl$.

Schmelzp. nach Ladenburg²⁴⁾: 237°.

²⁴⁾ Diese Annalen **247**, 55.

Aus gereinigtem { zweimal umkrystallisirt 239°, corrigirt 245°.
 Piperidin { dreimal „ 240°, „ 245°.

Piperidinplatinchlorid, $(C_5H_{10}NH)_2PtCl_4 \cdot 2HCl$.

Schmelzp. nach Ladenburg²⁴): 195—196°.

Schmelzp. nach Wallach und Lehmann²⁵): 198—200°.

Aus gereinigtem Piperidin: hellgelbe Nadeln; zweimal aus Wasser umkrystallisirt; Schmelzp. (gepulvert und exsiccator-trocken) scharf bei 197°, corrigirt 201,5°.

Oxydationsgeschwindigkeit verschiedener Piperidinproben.

Die Versuche wurden bei 85° mit fünf Aequivalenten Schwefelsäure ausgeführt.

- 1) Piperidin Merck, D. R. P. 90308, das Ausgangsmaterial zu unseren Versuchen;
- 2) Piperidin aus umkrystallisiertem Benzolsulfopiperid;
- 3) aus den Mutterlaugen des Benzolsulfopiperids;
- 4) aus den Rückständen der Darstellung von Nitrosopiperidin;
- 5) aus zweimal mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung oxydirt Piperidin;
- 6) aus bei gewöhnlichem Druck destillirtem Nitrosopiperidin nach der Behandlung mit Permanganat in der Kälte;
- 7) aus demselben Nitrosopiperidin nach der Behandlung mit Permanganat in der Wärme;
- 8) aus im Vacuum rectificirtem Nitrosopiperidin nach der Oxydation in der Kälte;
- 9) aus der fractionirten Nitrosirung, zweite Fraction von Nitrosopiperidin, destillirt und in der Kälte oxydirt;
- 10) aus Nitrosopiperidin, nicht destillirt, in der Wärme mit Permanganat behandelt.

²⁵) Diese Annalen **237**, 243.

	$t_0 - t_a$	O.G.	$t_0 - t_a$	O.G.
1)	$t_0 - t_{15}$	14,6	—	—
2)	" "	9,9	—	—
3)	" "	15,5	—	—
4)	$t_0 - t_{10}$	2,7	$t_0 - t_{20}$	5,5
5)	" "	2,2	" "	3,7
6)	" "	1,5	" "	3,3
7)	" "	1,6	" "	3,1
8)	" "	1,4	" "	3,2
9)	" "	1,4	" "	3,2
10)	" "	1,5	" "	3,3

Aus der Uebereinstimmung der unter 6) bis 10) stehenden Werte für O.G. geht hervor, dass auf dem beschriebenen Wege ein einheitliches, reines Piperidin erhalten wird. Die Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit hat sich bei den Versuchen als ein weit zuverlässigeres und empfindlicheres Hilfsmittel zur Charakterisirung erwiesen, als die Bestimmung von Schmelzpunkten und Siedepunkten der Derivate und Salze des Piperidins.

Darstellung von reinen secundären Aminen.

Nach dem für Piperidin ausgearbeiteten Verfahren lassen sich auch andere secundäre Amine reinigen, vorausgesetzt, dass nicht ungesättigte, kohlenstoffhaltige, gegen Permanganat allzu empfindliche Reste vorhanden sind.

15 g *Nitrosodimethylamin* wurde in der fünffachen Menge gereinigten Acetons gelöst und in der Kälte mit $\frac{1}{2}$ g Kaliumpermanganat versetzt, welches innerhalb 24 Stunden noch nicht verbraucht war. Das aus dem unangegriffenen, destillirten und in Toluollösung mit Chlorwasserstoff gespaltenen Nitrosodimethylamin erhaltene Dimethylamin hat eine etwas kleinere Oxydationsgeschwindigkeit als das Ausgangspräparat.

Nitrosodiäthylamin (aus Diäthylanilin) verbrauchte kaum 0,3 g Permanganat bei Zimmertemperatur, und das daraus ge-

wonnene Diäthylamin gab übereinstimmende Zahlen mit dem ursprünglichen Präparate.

25 g *Nitrosodipropylamin* (normal) verbrauchten innerhalb 48 Stunden etwa 3—4 g Kaliumpermanganat. Die Oxydationsgeschwindigkeit des Dipropylamins sinkt durch die Reinigung auf ein Viertel bis ein Drittel des ursprünglichen Werthes.

Diisobutylamin gab vor und nach der Nitrosirung und Oxydation fast die gleichen Zahlen, ein Beweis, dass die im Vergleich mit den anderen Aminen grosse Unbeständigkeit gegen Permangansäure nicht auf Verunreinigung des Amins, sondern auf constitutive Einflüsse — Verlängerung der Kohlenstoffkette — zurückzuführen ist.

Nitrosodiisobutylamin und auch *Nitrosodiisoamylamin* wurden in einer Lösung von Xylol (statt Toluol) mit Chlorwasserstoff gespalten und die Amine im Vacuum destillirt.

10. Verbindungen der Wolle mit farblosen Aminen und Säuren;

von A. J. Perold²⁶⁾.

Um den zwischen thierischer Faser und substantiven Farbstoffen eintretenden Additionsvorgang zu charakterisiren, haben wir eine Anzahl von *farblosen* Aminen und Säuren auf Wolle einwirken lassen und die Menge der von der Wolle festgehaltenen Substanzen quantitativ bestimmt. Die meisten der älteren Versuche über den Färbeprozess wurden mit Farbstoffen ausgeführt. Ueber das Verhalten farbloser Substanzen liegen nur wenige Angaben vor; eine kurze Bemerkung befindet sich in Hummel-Knecht's Lehrbuch²⁷⁾; Stepanor²⁸⁾ bestimmte die Aufnahmefähigkeit der Wolle für Kalium-

²⁶⁾ Dissertation Halle, S. 1904.

²⁷⁾ 2. Aufl. 1891.

²⁸⁾ R. Meyers Jahrb. d. Chem. 1900, S. 510.