# Über die Umsetzung von Kupfersulfat mit Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten in wäßrigen Lösungen unter hydrothermalen Bedingungen

The Reaction of Copper Sulfate with Carboxylic Acids and their Derivatives in Aqueous Solutions under Hydrothermal Conditions

F. Seel\* und J. Schuh

Fachrichtung Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

Z. Naturforsch. 42b, 157-162 (1987); eingegangen am 19. September 1986

Copper, Copper(II) Sulfate, Carboxylic Acids, Hydrothermal Reactions

Under hydrothermal conditions aqueous solutions of copper(II) sulfate (1) are reduced by means of saturated fatty acids with hydrogen at the  $\alpha$ -atom to yield crystalline copper. In all cases carbon dioxide is liberated and lower fatty acids and ketones can be identified as reaction products.  $\alpha$ -Hydroxy and  $\alpha$ -aminocarboxylic acids proved to be very effective reducing agents towards 1. The yield of copper varied from 2 to 2.5 mol Cu per 1 mol of amino acid. The reaction of 1 is suppressed by sulfuric acid. The presence of hydrochlorid acid or chlorides leads to the precipitation of copper(I) chloride. The mechanisms of the decomposition of the various types of carboxylic acids is discussed.

It was also possible to precipitate metallic copper by means of various proteins.

## 1. Einleitung

Anlaß zu dieser Experimentaluntersuchung gab eine Beobachtung des einen von uns (F.S.) mit M. von Blon, derzufolge sich aus wäßrigen Lösungen von Kupfer(II)-glycinat im Einschlußrohr bei 180 bis 200 °C kristallisiertes Kupfer ausscheidet. Bei Versuchen zur Aufklärung des Mechanismus dieser Umsetzung stellte sich überraschenderweise heraus, daß unter hydrothermalen Bedingungen nicht nur Aminosäuren, sondern auch andere Carbonsäuren, wie z. B. Hydroxycarbonsäuren, ja sogar die einfachen Fettsäuren, Kupfer(II)-sulfat 1 zu Kupfer reduzieren. Auch die im folgenden beschriebenen Versuche wurden vorzugsweise bei 200 °C, d. h. bei einem Wasserdampfdruck von 15 bar in Einschlußrohren aus Geräteglas ausgeführt.

# 2. Vorversuche

# 2.1. Hydrothermale Zersetzung von Kupfersulfat

Bei der Titelreaktion bildet sich primär stets ein grüner Niederschlag, der sich bereits auch aus einer reinen Lösung von 1 abscheidet, wie schon Shenstone [1] festgestellt hat. Es handelt sich hierbei um ein

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0340-5087/87/0200-0157/\$ 01.00/0

Kupfer(II)-hydroxidsulfat (2). Offensichtlich stellt sich ein Gleichgewicht

CuSO<sub>4</sub> · 2 Cu(OH)<sub>2</sub> + 4 H<sup>+</sup>  
3 Cu<sup>2+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 4 H<sub>2</sub>O 
$$\rightleftharpoons$$

ein. Aus einer 1-molaren Lösung werden etwa 6%, aus einer 0,25-molaren etwa 10% des Kupfers ausgefällt.

## 2.2. Verhalten von Carbonsäuren

Ameisen-, Essig-, Propion- und Bernsteinsäure sind unter hydrothermalen Bedingungen sehr beständig. Malonsäure zerfällt quantitativ in Essigsäure und Kohlendioxid. Auch Aminosäuren erwiesen sich unter Sauerstoffausschluß als sehr stabil, wobei allerdings bereits in verdünnten wäßrigen Lösungen in geringem Umfange eine Kondensation zu Dipeptiden und Diketopiperazinen stattfindet, die sich durch HPLC nachweisen lassen [2].

#### 2.3. Umsetzung von Kupfersulfat mit Aldehyden

Da beim oxidativen Abbau von Aminosäuren Aldehyde gebildet werden, wurde auch das Verhalten von wäßrigen Aldehydlösungen bei Ab- und Anwesenheit von 1 unter hydrothermalen Bedingungen untersucht. Beim Erhitzen einer reinen wäßrigen Aldehydlösung im Einschlußrohr auf 200 °C veränderte sich die Probe nicht. Bei Zugabe von Ammoniak

 <sup>\*</sup> Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Seel, Widderstraße 6, 8000 München 80

färbte sich die Lösung unter gleichen Reaktionsbedingungen braun.

Wenn eine wäßrige Lösung von 1 mit einem Aldehyd versetzt und erhitzt wird, laufen je nach der Acidität der Lösung verschiedene Reaktionen ab. Während die Fehling-Reaktion zunächst gelbes und dann rotes Kupfer(I)-oxid (3) ergibt, kommt es bei der Reaktion von 1 in saurer Lösung zur Abscheidung von elementarem Kupfer, das je nach Art des eingesetzten Aldehyds ein verschiedenes Aussehen hat. Quantitative Analysen ergaben, daß nicht nur die eingesetzten Aldehyde, sondern auch die aus ihnen entstehenden Carbonsäuren reduzierend wirken: pro 1 mol Aldehyd entsteht mehr als 1 mol Cu. Ein außerdem entstehender voluminöser Niederschlag deutet darauf hin, daß ein Teil des eingesetzten Aldehyds polymerisiert.

# 3. Fällung von Kupfer durch Carbonsäuren, Säureester und Amide

#### 3.1. Ameisensäure

Über Umsetzungen von Kupferformiat mit Wasserstoff in wäßrigen Lösungen berichteten Ipatiew und Ipatiew jun. [3]. Bei erhöhtem Gasdruck wird das Metall aus der Lösung verdrängt. Ab 130 °C bei 2,7 bar Wasserdampfdruck zerfällt Formiat unter Bildung von Wasserstoff und Kohlendioxid. Eigene Untersuchungen ergaben, daß Ameisensäure mit 1 hydrothermal auch in Abwesenheit von Wasserstoff rasch reagiert. Im Verlaufe von 18 h wird bei 200 °C

Cu zu 90% abgeschieden. Weitere Versuche zeigten, daß sowohl Temperaturerhöhung als auch Pufferung der Lösung mit Formiat die Ausbeute erhöhen. Als Oxidationsprodukt der Ameisensäure konnte Kohlendioxid nachgewiesen werden. Als Primärprodukte treten 2 und 3 auf. Der von Ipatiew [4] beschriebene Zerfall der Ameisensäure in H<sub>2</sub> und CO konnte selbst bei 200 °C nicht beobachtet werden.

## 3.2. Essigsäure

Ipatiew und Ipatiew [3] berichteten, daß sich bei der Umsetzung von Kupferacetat in neutraler Lösung bei einem H<sub>2</sub>-Druck von 40 bar zwischen 100 und 190 °C CuO und Cu2O abscheiden, nur aus sauren Lösungen schied sich elementares Cu ab. Wir fanden, daß unter hydrothermalen Bedingungen Essigsäure auch in Abwesenheit von Wasserstoff 1 zu Cu reduziert, wobei auch in diesem Falle 2 und 3 als Zwischenprodukte auftreten. Bei äquimolarem Ansatz und 200 °C beträgt die Ausbeute an Cu etwa 30%. Sie erhöht sich durch einen Überschuß an Essigsäure oder durch Pufferung der Lösung mit Acetat. Bei Ausschluß von Sauerstoff erhöht sich die Ausbeute geringfügig. Untersuchungen zur Stöchiometrie der Reaktion zeigten, daß pro 1 mol verbrauchter Essigsäure mehr als 1 mol Cu abgeschieden wird. Als einziges Oxidationsprodukt ist wiederum nur CO<sub>2</sub> nachweisbar. Die Ergebnisse der Untersuchung der Umsetzung von 1 mit Essigsäure sind in Tab. I referiert.

Tab. I. Zur hydrothermalen Fällung von Kupfer durch Essigsäure. Eingesetzte Stoffmengen in mmol. A =  $n(Cu^{2+})$ , B = n(Essigsäure), B' = n(Na-Acetat), gefundene Produkt-Stoffmengen in mmol, a = n(Cu), b = n(umgesetzte Carbonsäure), c =  $n(CO_2)$ , pH<sub>1</sub> = pH-Wert der Ausgangslösung, pH<sub>2</sub> = pH-Wert nach der Umsetzung, t = Reaktionszeit, Lösungsvolumen = 5 ml, Temperatur = 200 °C.

	Α	$\mathbf{B}'$	В	a	b	c	$pH_1$	$pH_2$	A/B	a/A	a/B	b/B	a/b	c/B				
2 d	5,0	10		1,69	1,45				0,5	0,34	0,17	0,15	1,17					
4d	5,0	5,0		1,49	0,64		1,76	0,97	1	0,30	0,30	0,13	2,33					
7d	5,0	2,5		1,20	0,48				2	0,24	0,48	0,19	2,50					
7d	5,0	1,7		1,07	0,32				3	0,21	0,63	0,19	3,34					
2d	1,0	1,0				0,14			1					0,14				
2d	5,0	5,0		1,04	0,64	0,55	1,76	0,81	1	0,21	0,21	0,13	1,63	0,11				
2D	1,0	1,0		0,28	0,39	0,21		1,16	1	0,28	0,28	0,39	0,72					
2D	1,0	1,0		0,31	0,37				1	0,31	0,31	0,37	0,84					
6d	5,0	5,0	0	1,83			1,76	0,88	1	0,37	0,37							
	5,0	3,75	1,25	2,29			2,77	0,88	1,33	0,46	0,46							
	5,0	2,5	2,5	2,51			3,31	1,01	2	0,50	0,50							
	5,0	1,25	3,75	3,01			3,90	1,10	4	0,60	0,60							
	5,0	0,5	4,5	3,22			4,30	1,28	10	0,64	0,64							
	5,0	0	5,0	0			Fällun	g von Kı	upferacet	at								

#### 3.3. Propionsäure und höhere Carbonsäuren

Diese reagieren mit 1 unter hydrothermalen Bedingungen ähnlich wie Ameisen- und Essigsäure. Die Umsetzungen verlaufen nicht äquimolekular, ein Säureüberschuß erhöht die Ausbeute an Cu, Sauerstoffausschluß kaum. Wiederum konnte festgestellt werden, daß offensichtlich auch die Abbauprodukte der Carbonsäuren 1 reduzieren.

#### 3.4. Carbonsäureester, -amide und EDTA

Carbonsäurederivate, die durch Substitution der Carboxylhydroxylgruppe entstehen, reduzieren offensichtlich nach Hydrolyse ebenfalls Lösungen von 1. (Die Hydrolyse von Essigsäuremethylester und von Acetamid in heißen wäßrigen Lösungen konnte NMR-spektrometrisch nachgewiesen werden.) Auch das Komplexierungsreagens EDTA scheidet unter hydrothermalen Bedingungen elementares Kupfer ab.

## 3.5. a-Hydroxycarbonsäuren

Bei der hydrothermalen Umsetzung einer Lösung von 1 mit  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren wird ebenfalls Cu abgeschieden. Interessant ist hierbei, daß 1 mol Säure weit mehr als 1 mol 1 reduziert. So schied 1 mol Glykolsäure 2,2 mol  $CO_2$  ab, und es entstand als Oxidationsprodukt 1,6 mol Cu. Hieraus ist zu schließen, daß auch die möglichen Abbauprodukte Glyoxylsäure, Formaldehyd und Ameisensäure reduzieren. Dies konnte durch besondere Versuche bestätigt werden.

1 mol Milchsäure schied etwa 1,6 mol Cu ab, und es entstand 1,6 mol  $CO_2$ . Als weiteres Oxidationsprodukt konnte NMR-spektrometrisch Essigsäure identifiziert werden. Bei Einsatz höherer  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren, wie von  $\alpha$ -Hydroxyisovaleriansäure und -isocapronsäure, wurde pro 1 mol eingesetzter Säure 2,4 mol bzw. 2,6 mol Cu ausgefällt. In den ausreagierten Lösungen konnten die um ein C-Atom verkürzten Carbonsäuren und Aceton nachgewiesen werden. 1 mol  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure reduziert nur 0,5 mol 1, wobei als Oxidationsprodukte Aceton und  $CO_2$  auftreten.

#### 3.6. a-Aminocarbonsäuren

Ebenso wie α-Hydroxy- erwiesen sich auch α-Aminocarbonsäuren als sehr wirkungsvolle Re-

duktionsmittel. So reduziert 1 mol Glycin in 5 ml Wasser 2,5 mol 1, 1 mol Alanin etwa 2 mol 1. Die Analysen der Reaktionslösungen sämtlicher eingesetzter Aminosäuren ergaben, daß der Aminstickstoff vollständig in Ammoniak überführt wird, während andererseits mehr als 1 mol CO2 pro 1 mol Aminosäure entsteht. Beispielsweise entsteht beim oxidativen Abbau von je 1 mol Glycin, Serin, Threonin und Alanin 1 mol NH3 und 1,8 bzw. 1,4 bzw. 2,1 und 1,05 mol CO<sub>2</sub>. In den ausreagierten Lösungen konnten auch Abbauprodukte der Aminosäuren NMR-spektrometrisch identifiziert werden. Das abgeschiedene Kupfer hat je nach den Reaktionsbedingungen und der eingesetzten Aminosäure ein verschiedenes Aussehen und eine unterschiedliche Korngröße. Dies zeigt sich besonders bei der Betrachtung der Kriställchen mit einem Lichtmikroskop oder noch besser einem Elektronenmikroskop. (Die Teilchengröße ist im Durchschnitt etwa 50 µ.) Nur die neutralen und die sauren Aminosäuren scheiden Kupfer aus, basische, wie Arginin und Lysin, fällen basische Kupfersalze aus, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht reduziert werden. Schwefelhaltige Aminosäuren, wie Cystein und Methionin, fällen schwarzes Kupfersulfid.

#### 4. Fällung von Kupfer durch Proteine

Nach den Erfolgen mit Aminosäuren erschien es möglich, daß sich auch Proteine zur Fällung von Kupfer aus Sulfatlösungen verwenden lassen, und es erschien interessant, zu prüfen, ob sich diese Reaktion für die technische Kupfergewinnung einsetzen läßt. Die Proteine wurden zunächst in schwefelsaurer Lösung in Oligopeptide und in einzelne Aminosäuren gespalten [5]. Nach der Neutralisation wurde das Hydrolysat unter den Bedingungen der Aminosäureumsetzung für die Kupferreduktion verwendet.

Eingesetzt wurden Gelatine, Milch- und Hühnereiweiß, Baumwoll-, Weizen- und Sojaprotein. Zunächst wurde je 1 g des hydrolysierten Proteins mit 5 g 1 in wäßriger Lösung unter hydrothermalen Bedingungen umgesetzt. Nach erfolgter Umsetzung hatten sich im Einschlußrohr neben etwa 1 g Kupfer (d. h. 80%) noch Kupfersulfid und ein weiterer schwarzer voluminöser Niederschlag abgeschieden. Es erschien deshalb vorteilhaft, das Proteinhydrolysat mittels Eisen(II)-sulfat zu entschwefeln, das die Kupferreduktion der Aminosäuren nicht stört. In

einem Modellversuch wurde eine Lösung von Glycin und Cystein zunächst mit  $FeSO_4 \cdot 7$  H<sub>2</sub>O versetzt und hydrothermal behandelt. Dabei bildete sich ein dunkelbrauner Niederschlag von FeS. Beim erneuten Erhitzen der abzentrifugierten Lösung im Einschlußrohr wurde reines Cu abgeschieden.

Auch nach der Entschwefelung hat das durch Proteine abgeschiedene Kupfer nicht das hellglänzende, kristalline Aussehen des mittels Aminosäuren gefällten Metalls. Vermutlich ist es durch Produkte der "Maillard"-Reaktion [6, 7] verunreinigt.

#### 5. Diskussion

Die Ausfällung metallischen Kupfers erklärt sich aus der Potentialinversion der beiden Redoxsysteme Cu/Cu<sup>+</sup> und Cu/Cu<sup>2+</sup> in sauren Lösungen. Darauf, daß die Kupfer(II)-Reduktion durch Carbonsäuren mit einer Einelektronenübertragung beginnt, weist überzeugend die Fällung des schwerlöslichen Kupfer(I)-chlorids in Gegenwart von Chlorid-Ionen. Insgesamt dürfte der Mechanismus der Cu(II)-Oxidation weitgehend mit dem der anodischen Oxidation der Carbonsäuren übereinstimmen [8].

Insgesamt ergibt sich für den oxidativen Abbau von Carbonsäuren und ihren Derivaten durch 1 unter hydrothermalen Bedingungen das in Abb. 1 aufgezeichnete Reaktionsschema.

Daß Ameisensäure als Aldehyd der Kohlensäure 1 reduziert, ist verständlich. Überraschend ist jedoch, daß dies auch Fettsäuren in wäßrigen Lösungen können. Bisher war lediglich bekannt, daß sich wasserfreies Kupfer(II)-acetat unter Argon bei 280 °C vollständig zu Kupfer zersetzt, wobei das im Vakuum flüchtige Kupfer(I)-acetat als Zwischenprodukt auftritt [9]. Im Hinblick darauf, daß die Fettsäuresalze des zweiwertigen Kupfers zweikernige Komplexe sind [10, 11], erscheint es wahrscheinlich, daß die Umsetzung mit einer Elektronenübertragung beginnt, die zum Carbonsäureacyloxyl-Radikal RCO2 führt. Unerwartet ist, daß dieses nicht CO2 abspaltet. Gegen die Decarboxylierung des Primärradikals spricht, daß keine Alkane oder andere Umsetzungsprodukte von Alkylradikalen, wie insbesondere Alkohol, gebildet werden (Alkohole reagieren im allgemeinen unter hydrothermalen Bedingungen nicht mit 1.) Trimethylessigsäure reduziert 1 nicht. Tatsächlich ist erstaunlich, daß Pivalinsäure nicht as-Dimethylethylen ergibt und Bernsteinsäure nur spurenweise Ethylen. Man muß also annehmen, daß nach der Entladung des RCO<sub>2</sub>-Anions eine α-Oxidation

Abb. 1. Reaktionsschema zum oxidativen Abbau von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten durch Kupfersulfat unter hydrothermalen Bedingungen.

einsetzt. Man kann diese auf eine Umlagerung des Primärradikals zurückführen, die das Sauerstoffradikal in ein Kohlenstoffradikal überführt:

$$\begin{array}{c|c}
H \\
| \\
R-C-C-O \rightarrow R-C-C-O-H \\
| & | & | \\
H & O & H & O
\end{array}$$

Die in allen Fällen zu machende Beobachtung, daß die Umsetzungen auch bei einem großen Überschuß des einen Reaktionspartners nicht zur vollständigen Umsetzung des anderen führen, erklärt sich dadurch, daß die Acidität der Lösungen durch Abbau der Säureanionen zunimmt, und dadurch die Bildung des Komplexes mit anionischen Brückenliganden verhindert wird.

Die Umsetzung der  $\alpha$ -Hydroxicarbonsäuren verläuft sicher über Ketocarbonsäuren und deren Carboxylierungsprodukte. Hieraus erklären sich deren hohe Reduktionsleistungen. Bei Literaturrecherchen über die Oxidation von  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren fand sich ein Bericht von Herbst und Clarke [12] über die Bildung elementaren Silbers bei der Reaktion von Silberoxid mit Aminosäure-Lösungen in der Siede-

hitze. Nach der Umsetzung konnten neben NH3 und CO2, dessen Menge immer größer war als die von NH<sub>3</sub> - je nach der Art der eingesetzten α-Aminocarbonsäuren -, unterschiedliche Abbauprodukte nachgewiesen werden. Es ist bemerkenswert, daß auch bei der Cu(II)-Oxidation die Stoffmenge des gebildeten Kohlendioxids immer größer ist als die des Ammoniaks, und daß die abgeschiedene Kupfermenge stets größer ist als die Stoffmenge der eingesetzten Aminosäure. Diese Befunde weisen darauf hin, daß auch die Abbauprodukte der Aminosäuren als Reduktionsmittel wirken. Der von Herbst und Clarke [12] vorgeschlagene, mit einer Dehydrierung der a-Aminocarbonsäure beginnende Mechanismus ihres Abbaus hat sicherlich auch im Falle der Cu(II)-Reduktion Geltung. (Dies ließ sich insbesondere durch NMR-spektrometrische Identifizierung der Abbauprodukte belegen.)

#### 6. Experimenteller Teil

#### 6.1. Arbeitstechnik

Sämtliche Umsetzungen wurden mit einem Lösungsvolumen von 5 ml in dickwandigen Glasampullen mit einer Länge von 200 mm, einem Innendurchmesser von 17 mm und einer Wandstärke von 2 mm durchgeführt, die in Stahlrohren als Splitterschutz in einem Wärmeschrank erhitzt wurden. Nach dem Abkühlen wurde der Ampulleninhalt vorsichtig mit fl. Stickstoff ausgefroren und der ausgezogene Ampullenhals abgesprengt. Bei Versuchen unter Luftausschluß und zur Bestimmung des entstandenen Kohlendioxids wurden die Ampullen mit dünnen Abbrechspitzen versehen, die mittels eines Vakuumrohröffners nach Stock geöffnet werden konnten.

#### 6.2. Analytische Geräte

Elektrolyseapparatur EN 40, Janke & Kunkel KG, 7813 Staufen – Bruker Fouriertransformations-NMR-Spektrometer WP 80 D5 – IR 20 Doppel-strahlspektrometer, Beckman Instruments – LaborpH-Meter, Knick, 1000 Berlin, mit Einstabmeßkette N 42 A 731, Schott, 6238 Hofheim – Töpler-Pumpe nach Seel [13] – Apparatur für die Destillation mittels überhitzten Wasserdampfes (Fluorbestimmungsapparatur nach F. Seel), Otto Fritz GmbH, 6238 Hofheim.

#### 6.3. Analytische Bestimmungen

Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>·2 Cu(OH)<sub>2</sub>: Elektrogravimetrische Cu-Bestimmung nach Überführung in Nitrat.

 $NH_3$ : Wasserdampfdestillation und Titration nach Ulsch.

Carbonsäuren: Qualitativ: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren; quantitativ: Destillation mit überhitztem Wasserdampf.

CO<sub>2</sub>: Qualitativ: IR-Spektrum; quantitativ: gas-volumetrisch.

pH: NBS-Standards,  $KH_2PO_4 + Na_2HPO_4$ , m = 0.05 mol/kg,  $Na_2B_4O_7$ , m = 0.01 mol/k [14].

Die Ergebnisse NMR-spektrometrischer Untersuchungen sind in der Tab. II zusammengestellt. Die für wäßrige Lösungen gefundenen Signallagen stimmten mit den für organische Lösungsmittel geltenden Literaturwerten [15] nahezu überein.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.

Abbau- bzw. Restprodukte: Signale: Carbonsäure	Essigsäure 2,19 (S)	Aceton 2,30 (S)	Isobuttersäure 1,32 (D), 2,70 (Se)
Propionsäure	+		
Isobuttersäure		+	+
Milchsäure	+		
$\alpha$ -Hydroxy-isobuttersre.	+		
α-Hydroxy-isovaleriansre.	+		
α-Hydroxy-isocapronsre.	+	+	
Alanin	+		
Asparaginsäure	+		
Glutaminsäure	+		
Valin		+	+
Leucin		+	
Serin	+		
Threonin	+		

Tab. II.  $^1$ H-NMR-spektrometrisch charakterisierte Abbauprodukte der zur Kupferfällung eingesetzten Carbonsäuren und Carbonsäurederivate. Signallagen (Mittelwerte) in ppm, Standard TMS.  $S = Singulett, D = Dublett, Se = Septett, <math>\delta(H_2O) = 4,80$  ppm.

- [1] A. Shenstone, J. Chem. Soc. 47, 375 (1954).
- [2] F. Seel und M. von Blon, unveröffentlicht.
- [3] W. Ipatiew und W. Ipatiew (jun.), Chem. Ber. 60, 1982 (1927).
- [4] W. Ipatiew, Chem. Ber. 59, 1412 (1926).
- [5] R. L. Hill, Adv. Prot. Chem. 20, 37 (1965).
- [6] L. C. Maillard, Ann. Chim. 9, 5, 258 (1912).
- [7] G. P. Ellis, Adv. Carbohydr. Chem. 14, 63 (1959).
- [8] R. Schreiner, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. **36**, 953 (1930).
- [9] H. Schäfer, C. Brendel, H. Rabeneck und E. Schibilla, Z. Anorg. Allg. Chem. 516, 125 (1934).

- [10] R. J. Doedenz, Prog. Inorg. Chem. 21, 209 (1976).
- [11] J. N. van Niekerk und F. R. J. Schoening, Acta Crystallogr. 6, 227 (1953).
- [12] R. M. Herbst und H. Z. Clarke, J. Biol. Chem. 104, 760 (1934).
- [13] F. Seel, Chem. Ing.-Techn. 27, 542 (1955).
- [14] Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Pure Appl. Chem. **51**, 31 (1979).
- [15] H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1965.