

Zeitschrift für angewandte Chemie

44. Jahrgang, S. 893—904

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 771

7. November 1931, Nr. 45

Oxydation und Reduktion als Elektronenvorgänge.

Von Prof. WILLIAM A. NOYES, University of Illinois Urbana U.S.A.

Nach einem Vortrag in den Chemischen Gesellschaften Heidelberg, Karlsruhe und Frankfurt a. M.

(Eingeg. 27. Juni 1931.)

Die Elektronentheorie der chemischen Verbindungen, die heute am meisten gebraucht wird, ist von G. N. Lewis 1916 veröffentlicht worden. Er hat aber schon 1902 einige der Grundzüge der Theorie ausgedacht¹⁾. Die Chemiker aber, besonders in Deutschland, haben selten diese Theorie angewandt, und die Physiker scheinen fast gar nichts davon zu wissen.

Mit Hilfe dieser Theorie wird es möglich sein, genaue Vorstellungen über die Verteilung der Elektronen im Molekül zu machen, die ähnlich den Vorstellungen über die Verteilung der Atome in den organischen Molekülen sind.

In der ersten Veröffentlichung seiner Theorie hat Lewis²⁾ die Hypothese aufgestellt, daß Atome durch zwei Elektronen, die zwischen ihnen stehen, zusammengehalten werden können.

Langmuir³⁾ hat sich bei seiner Erklärung der Lewis'schen Theorie ähnlicher elektrostatischer Vermutungen bedient.

Schon früher hat Bohr seine Theorie von Elektronen, die in Bahnen rings um die positiven Kerne kreisen, veröffentlicht.

Ich habe 1917 eine sehr fehlerhafte Hypothese aufgestellt, wonach Atome zusammengehalten werden durch Elektronen in Bahnen, die zwei positive Kerne einschließen. Campbell, Sidgwick und C. A. Knorr haben ähnliche, aber viel bessere Hypothesen formuliert⁴⁾.

In vorliegendem Aufsatz werde ich elektronische Formeln brauchen, nach welchen man annehmen könnte, daß die Paare von Elektronen zwischen den Atomen stehen. Die Bedeutung dieser Symbole ist nur, daß die Atome durch die Elektronen zusammengehalten werden. Für unsere Zwecke sind nur die Verhältnisse zwischen Elektronen und Atomen wichtig, die wirklichen Stellungen und Bewegungen aber sind nicht wesentlich.

¹⁾ Zur Erörterung dieser Theorie siehe: G. N. Lewis, Valence, Monographie der American Chemical Society; Robert Müller, Der Aufbau der chemischen Verbindung, Ferd. Enke; N. V. Sidgwick, The Electronic Theory of Valency, Oxford Press.

A. E. van Arkel und J. H. de Boer, „Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung“, deutsch von L. Klemm und Wilhelm Klemm, Hirzel 1931, haben eine ausführliche Erörterung der Theorie von Kossel gegeben. Die Kosselsche Theorie wurde ebenfalls 1916 veröffentlicht, und für polare Verbindungen hat sie fast dieselben fundamentalen Begriffe wie die Theorie von Lewis. Van Arkel und de Boer indessen sagen S. 272: „Diese Auffassung der Valenzkraft ist aber nicht für alle Fälle brauchbar; vor allem läßt sie uns völlig im Stich, wenn es sich um Bindungen zwischen gleichen Atomen handelt.“

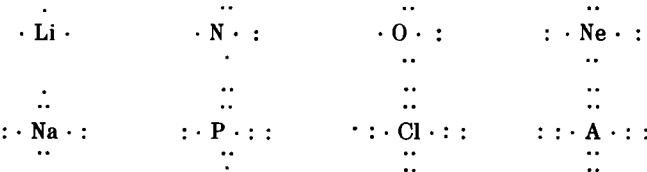
²⁾ G. N. Lewis, Journ. Amer. chem. Soc. 38, 772 [1916].

³⁾ I. Langmuir, ebenda 41, 868, 1543 [1919].

⁴⁾ W. A. Noyes, Journ. Amer. chem. Soc. 39, 879 [1917].

D. R. Campbell, Nature 111, 560 [1923]. N. V. Sidgwick, Trans. Faraday Soc. 19, 469 [1923]. C. A. Knorr, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 129, 109 [1923]. Siehe auch L. Pauling, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1132 [1926]. Glockler, ebenda 48, 2021 [1926]. Grimm u. Sommerfeld, Ztschr. Physik 36, 52 [1926].

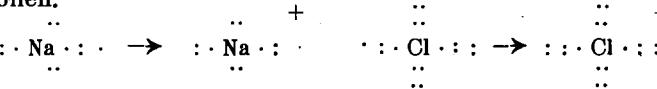
Nach Lewis hat jedes Atom eine Elektronengruppe, die dieselbe Struktur wie die eines Edelgases hat. Die elektrische Gesamtpositivladung des Kernes plus diese Elektronengruppe wächst daher von 1 bis 8 für Lithium bis Neon und auch für Natrium bis Argon. Außerhalb dieses Gebildes befinden sich dann Valenzelektronen. Ihre Zahl wächst ebenso wie die Zahl der Einzelpositivladungen. Diese Verhältnisse sind aus folgenden Diagrammen ersichtlich:



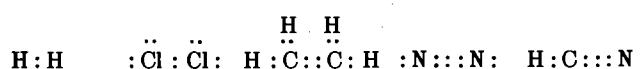
Folgende Entdeckungen und Theorien haben zur Erkenntnis der Elektronennatur der chemischen Reaktionen beigetragen: 1. Das Faraday'sche Gesetz. 2. Ionisation der Elektrolyten (Hittorf und Arrhenius). 3. Ionisation der homöopolaren Verbindungen (van't Hoff, Noyes, Stieglitz). 4. Oktettbildung: a) durch Überführung von Elektronen, b) durch Gemeinsamkeit („sharing“) von Elektronen (J. J. Thompson, G. N. Lewis, Kossel, Langmuir).

Der fundamentalste Begriff der Elektronentheorie der chemischen Verbindungen ist, daß in jedem selbständigen Atom oder Molekül die Zahl der Elektronen außerhalb der Kerne genau dieselbe wie die Anzahl der positiven Einzelladungen des Kerns sein müssen. G. N. Lewis hat nun die kühne Hypothese aufgestellt, daß die Elektronen der Atome in eine der der Edelgase ähnliche Struktur überzugehen streben. Dies kann auf zweierlei Weise geschehen:

1. Ein Atom mit ein oder zwei Valenzelektronen gibt diese ab und geht in ein einwertiges Ion über. Ebenso nehmen Atome mit sechs oder sieben Valenzelektronen ein oder zwei Elektronen an und werden so negative Ionen.



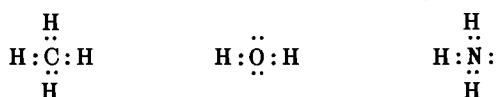
2. Zwei Atome können durch ein, zwei oder drei Elektronenpaare zusammengebunden werden. Solche Elektronenpaare sind „shared“-Elektronen.



Man sieht, daß jedes Elektronenpaar im Verhältnis zu den Kernladungen der zwei Atome dieselbe positiv-negative Bilanz hat wie Einzelelektronen, die „unshared“ sind. Ich habe daher folgende Regeln aufgestellt⁵⁾:

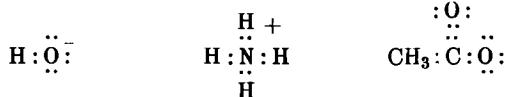
1. In jeder Verbindung, die nur Kovalenzen besitzt, muß für jedes Atom die Summe der Kovalenzen und der nicht für die Bindung benutzten Elektronen gleich der Anzahl seiner Valenzelektronen sein.

⁵⁾ Noyes, Ztschr. physikal. Chem. 130, 323 [1927].



2. In jedem positiven Ion gibt es ein Atom, für das diese Summe kleiner ist als die Zahl der Valenzelektronen, und ebenso in jedem negativen Ion ein Atom, wo diese Summe größer ist.

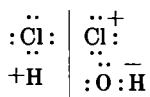
Beispiele für Ionen, die nur ein einziges Atom besitzen, sind schon angegeben. Folgende sind Komplexionen:



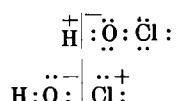
Die Grundlage der Theorie der Ionisation hat Arrhenius schon 1887 gegeben, und als J. J. Thompson 1904 die erste bestimmte Elektronentheorie der chemischen Verbindungen veröffentlicht hatte, war es sogleich ersichtlich, daß bei Ionisation ein Elektron aus einem Atom an das andere übergeht, und dies wurde überall anerkannt.

Van't Hoff hat die Ionisation der homöopolaren Verbindungen schon 1895 bei der Bildung des Ozons durch feuchten Phosphor vermutet⁶). Die Bildung von Stickstofftrichlorid als Chlor und Ammoniak habe ich 1901 durch ähnliche Ionisation von Chlor und Ammoniak erklärt⁷), und Stieglitz⁸) hat sich sogleich dieser Theorie angeschlossen.

Der Beweis der Ionisation des Chlors und des Wassers bei Bildung der unterchlorigen Säure ist ein genauer. Er wird folgendermaßen formuliert:



Nach dieser Auffassung sollte unterchlorige Säure amphoteric sein und als Säure Wasserstoff- und unterchlorige Säure-Ionen geben. Es sollte aber auch Hydroxyl- und positive Chlor-Ionen geben. Wilson⁹) hat dies in meinem Laboratorium bewiesen. Zuerst hat er eine genaue Bestimmung der Leitfähigkeit einer fließenden Lösung der unterchlorigen Säure gemacht. Diese war sehr klein. $k = 6.70 \times 10^{-10}$. Dann hat er aus der Leitfähigkeit nach Zugeben von Natriumhydroxyd bewiesen, daß es eine Wasserstoffion-Leitfähigkeit war. Die Hydroxylierung aber konnte nicht durch die Leitfähigkeit nach Zusatz von Salpetersäure bewiesen werden. Wir haben aber gezeigt, daß bei gewöhnlicher Temperatur die Gasphase über einer Lösung der unterchlorigen Säure Chlormonoxyd enthält. Die einzige einfache Erklärung dieser Tatsache ist aus folgendem Diagramm ersichtlich:



Die unterchlorige Säure spaltet sich in Wasserstoff- und unterchlorige Säure-Ionen und auch in Hydroxyl- und positive Chlor-Ionen.

Ein Fall von besonderer Wichtigkeit in der organischen Chemie ist die Trennung der Wasserstoffionen vom Kohlenstoff, wenn die Ketoform des Acetessigsäureesters in Enol übergeht:



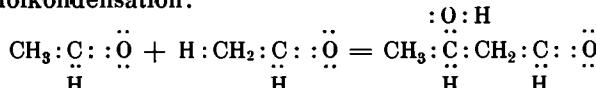
⁶) Van't Hoff, Ztschr. physikal. Chem. 16, 411 [1895].

⁷) W. A. Noyes and A. C. Lyon, Journ. Amer. chem. Soc. 23, 460 [1901]. ⁸) J. Stieglitz, ebenda 23, 797 [1901].

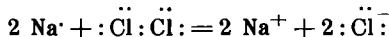
⁹) W. A. Noyes and T. A. Wilson, ebenda 44, 1630 [1922].

Es ist ersichtlich, daß Wasserstoff als positives Ion zum Sauerstoff übergeht.

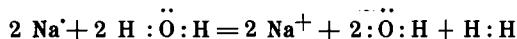
Ebenso geht der Wasserstoff weg vom Methyl in der Aldolkondensation:



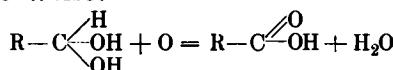
Im einfachsten Fall der Oxydation und Reduktion ist ein Elektron von einem Atom an ein anderes übergeführt worden. Natrium wird von freiem Chlor oxydiert, wenn zwei Atome des Natriummetalls zwei Elektronen verlieren und ein Chlormolekül diese aufnimmt:



Wenn Natrium durch Wasser oxydiert wird, so nehmen zwei Wasserstoffionen zwei Elektronen des Natriums an und bilden freien Wasserstoff.

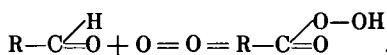


Die oxydierende Substanz ist hier das Wasserstoffion. Das Wasser gibt Wasserstoffionen ab und Hydroxylionen bleiben zurück. Wieland hat recht, wenn er von „Aktivierung des Wasserstoffs bei Oxydationsvorgängen“ spricht. Er hat aber nicht erkannt, daß Wasserstoffionen sich direkt von Kohlenstoff sowohl wie von Sauerstoff trennen. Z. B. formuliert er die Oxydation von Aldehyd auf folgende Weise:

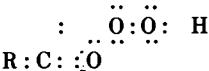


Dies gibt aber keine Erklärung dafür, wie das Sauerstoffmolekül in Sauerstoffatome übergegangen ist.

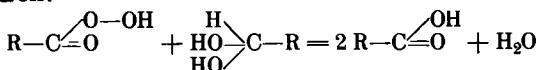
Wenn kein Wasser da ist, nimmt er an, daß Aldehyd sich zu einem Sauerstoffmolekül addiert.



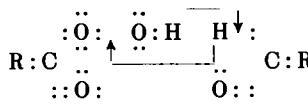
Hier scheint er die Trennung des Wasserstoffs von Kohlenstoff anzunehmen. Dies ist wahrscheinlich richtig und kann gleichwohl elektronisch formuliert werden. Man muß aber annehmen, daß eines der Sauerstoffatome sich an Kohlenstoff ohne Elektronen addiert, um zwei Elektronen an dem anderen Sauerstoffatom zu haben, wo das Wasserstoffion hinzukommt.



Wieland formuliert die zweite Reaktion folgendermaßen:



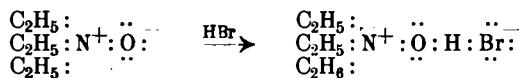
Man könnte es vielleicht besser elektronisch, ohne die Hydrierungsstufe, formulieren:



Ein positives Hydroxyl trennt sich von dem Peroxyd ab, und der Sauerstoff nimmt das Wasserstoffion an. Der Kohlenstoff des zweiten Moleküls kombiniert sich dann mit dem positiven Hydroxyl. Zwei Moleküle Essigsäure werden so gebildet.

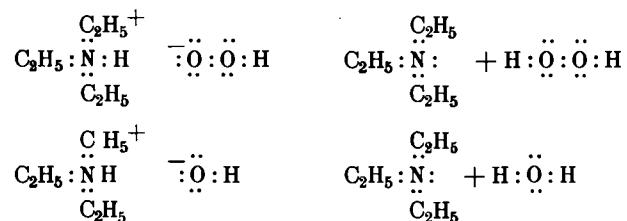
Bei Bildung des Aminoxyds aus tertiärem Amin und Wasserstoffperoxyd sind die Vorgänge wahrscheinlich etwas anders. Wieland gibt die Verbindung $\text{R}_3\text{N} \begin{cases} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{OH} \end{cases}$ als Zwischenprodukt an. Meisenheimer hat aber bewiesen, daß die vierte und fünfte Valenz des

Stickstoffs verschiedenartig sind. Nach der Elektronentheorie sollte dies der Fall sein. Die vierte ist eine Kovalenz, und die fünfte jedesmal eine Polarvalenz. Dies wird besonders klar bewiesen durch die sehr kleine Leitfähigkeit des Triäthylaminoxyds und die große Leitfähigkeit des Triäthylhydroxyammoniumbromids¹⁰⁾. Diese Tatsachen sind leicht zu erklären durch die Formeln:



Das Triäthylaminoxyd hat ein semipolares Sauerstoffatom und ist daher kein Ion. Der Stickstoff des Triäthylhydroxyammonium „shares“ vier Elektronenpaare und ist daher ein stark positives Ion.

Wenn man diese Tatsachen berücksichtigt, scheint es gewiß, daß, wenn Wasserstoffperoxyd sich zu Triäthylamin addieren sollte, wie es Wieland formuliert, es sich dann wieder als Wasserstoffperoxyd abspaltet, ganz wie Wasser das tut:



Statt einer solchen Addition glaube ich, daß das Wasserstoffperoxyd sich in positive und negative Hydroxylionen spaltet, wie das Chlormolekül sich in positive und negative Chlorionen trennt. Das positive Hydroxylion würde sich dann zu den zwei „unshared“ Elektronen des Stickstoffs des Aminoxyds addieren. Die Verbindung $\text{R}_3\text{N}^+:\ddot{\text{O}}^-:\text{H}$ aber könnte nur bestehen bei Abwesenheit eines Ions, das mit einem Wasserstoffion eine Verbindung eingeht, die wenig ionisiert ist. Ein negatives Hydroxylion aber ist ein solches Ion, und es würde das Wasserstoffion des Triäthylhydroxyammoniums annehmen, wie es Wasserstoff aus dem Ammoniumion in alkalischer Lösung tut. Der Sauerstoff hängt noch am Stickstoff in semipolarer Form.

Es wurde oben gezeigt, wie homöopolare Verbindungen sich manchmal in chemischen Reaktionen in Ionen spalten. Wegen der Tatsache, daß diese Spaltung gewöhnlich auf eine bestimmte Weise geschieht, sprechen viele Chemiker von solchen Verbindungen als „polar“. Zum Beispiel spaltet sich Jodmethyl sehr leicht in positive Methyl- und negative Jodionen. Als Lösung aber und als Gas ist die Verbindung homöopolar. Vor einiger Zeit habe ich den Vorschlag gemacht¹¹⁾, daß eine solche Verbindung „potential polar“ genannt werden sollte, und daß das Wort „polar“ nur für die wirklichen Ionen, entweder in Lösungen der Elektrolyten oder für die, welche in Reaktionen gebildet werden, gebraucht werden sollte. Solch eine Benennung würde zur Klarheit in unserer Denkweise beitragen, ist aber eine Frage der Definition und nicht eine Verschiedenheit in fundamentalen Tatsachen.

Es ist von großem Interesse, die Gründe zu wissen, warum ein Paar Elektronen mit jedem der Atome während der Reaktion zusammengehen sollte, statt bei den anderen zu bleiben. Es gibt drei Gründe dafür:

1. Die Einzelpositivladungen innerhalb der Schale der Valenzelektronen.

Kohlenstoff hat vier solche Einzelladungen, Chlor hat sieben. Bei Trennung dieser zwei Atome bleibt das Paar

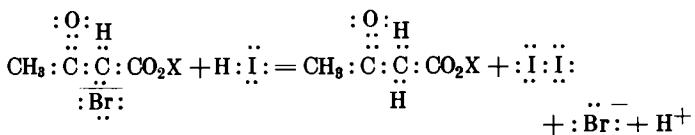
¹⁰⁾ W. A. Noyes, Journ. Amer. chem. Soc., 47, 3025 [1925].
¹¹⁾ W. A. Noyes, Ztschr. physikal. Chem., 130, 329 [1927].

der Elektronen bei dem Chloratom, und dies bildet ein Chlorion. Das Methyl wird positiv und nimmt ein negatives Hydroxylion an.

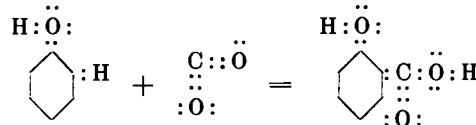
2. Durch den Einfluß der benachbarten Atome.

Dies ist besonders wichtig bei organischen Verbindungen. Es ist wohl bekannt, daß durch ein Chloratom in α -Stellung die Ionisation einer organischen Säure vielfach vergrößert wird. In β -Stellung ist der Einfluß nur ein Drittel und in γ -Stellung nur ein Neuntel so groß¹²⁾.

Besonders merkwürdig ist die Beweglichkeit der Wasserstoffatome der Methyengruppe von Acetessigester und Malonsäureester, bedingt durch die Nachbarschaft der Sauerstoffatome der Carbonylgruppe. Kurt Meyer hat gezeigt, daß die Enolform des Acetessigesters und ähnlicher Verbindungen Brom addiert und Bromwasserstoff abspaltet. Die Ketoform tut dies nicht. Die Kohlenstoffatome der Bromacetessigsäureester halten ihre Elektronen so fest, daß das Bromatom sich als positives Ion trennt und mit Jodwasserstoff ein molekulare Jod gibt. Auf dieser Reaktion hat Kurt Meyer eine Bestimmung der Menge des Enols begründet¹³⁾.

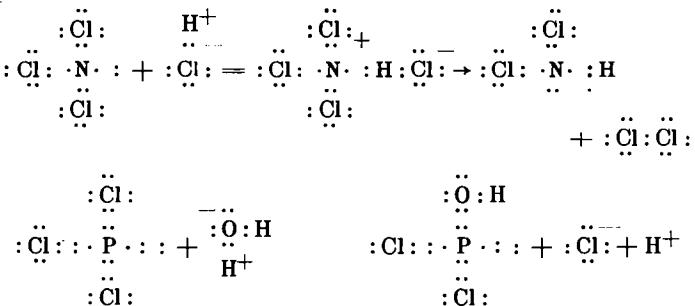


Die von Perkin, Kolbe gefundenen Kondensationen und viele andere sind durch die Trennung eines Wasserstoffions von Kohlenstoff in α -Stellung zu einem anderen Kohlenstoffatom, das Sauerstoff trägt, bedingt. Die erste Stufe der Kolbe'schen Synthese ist:



3. Durch die Zahl der Elektronen innerhalb der Schale von Valenzelektronen.

Stickstoff hat nur zwei solche Elektronen, Phosphor aber hat zehn. Daher sind die Chloratome des Stickstofftrichlorids potentialpositiv, die des Phosphortrichlorids potential-negativ. Mit Chlorwasserstoff bilden sich quantitativ freies Chlor und Ammoniumchlorid aus Stickstofftrichlorid. Mit Wasser bilden sich aber phosphorige Säure und Chlorwasserstoff aus Phosphortrichlorid.



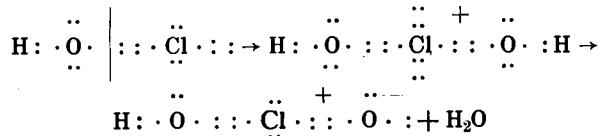
Eine wässrige Lösung der unterchlorigen Säure geht leicht in Chlorsäure und Chlorwasserstoff über. Die Überlegungen, die vorangingen, sollten eine Erklärung für diese Vorgänge geben.

Oben habe ich gezeigt, daß, obwohl Phosphor und Stickstoff innerhalb der Valenzelektronenschale je fünf

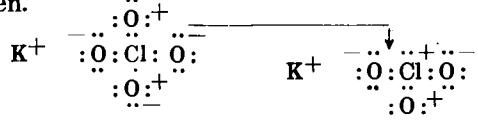
¹²⁾ C. G. Derrick, Journ. Amer. chem. Soc., 33, 1167, 1181 [1911].

¹³⁾ Kurt Meyer, LIEBIGS Ann. 380, 212 [1911]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 2843 [1912].

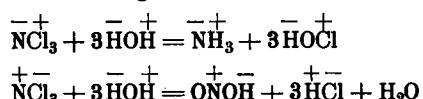
positive Ladungen haben, die Valenzelektronen des Stickstoffs viel mehr Affinität für den Kern haben als die Valenzelektronen des Phosphors. Sauerstoff hat dieselbe Gruppe innerhalb der Valenzelektronenschale wie Stickstoff, und Chlor dieselbe Gruppe wie Phosphor. Also sollte es möglich sein, daß das Valenzelektronenpaar zwischen Chlor und Sauerstoff in unterchloriger Säure bei Chlor sowohl wie bei Sauerstoff in einer chemischen Reaktion bleibt. Dies würde ein positives Hydroxyl geben, das mit einem Paar von „unshared“-Elektronen der unterchlorigen Säure sich verbinden könnte. Das Chlor der unterchlorigen Säure würde so positiv sein und der Sauerstoff semipolar durch Abspaltung von einem Wasserstoffion. Die Wiederholung dieses Prozesses würde ein Chlorsäureion geben:



Wenn Kaliumchlorat in Kaliumperchlorat übergeht, scheint es, daß die drei semipolaren Sauerstoffatome eines Moleküls des Chlorates an drei andere Moleküle übergehen. $\ddot{\circ} +$

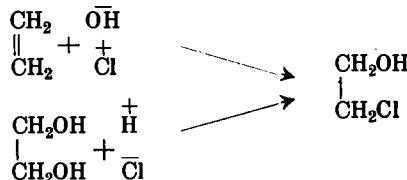


Die ersten Vermutungen von J. J. Thompson über die Rolle der Elektronen in den chemischen Verbindungen war, daß ein Elektron aus einem Atom in ein anderes übergeführt wird, und dann die Atome durch elektrische Anziehung zusammengebunden werden. Auf Grund dieser Ideen ist eine elektronische Theorie von Falk und Nelson, Stieglitz, Fry, L. W. Jones und mir aufgestellt worden. Nach dieser Theorie sollte es zwei Stickstofftrichloride geben. Der Stickstoff des einen würde negativ, der des anderen positiv sein. Hydrolyse des einen sollte Ammoniak und unterchlorige Säure geben; das andere sollte in Chlorwasserstoff und salpetrige Säure übergeführt werden:

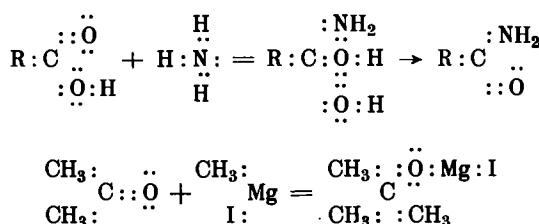


Zehn Jahre lang habe ich mit Hilfe talentvoller Assistenten vergebens die zweite Verbindung gesucht.

Auch das Chlorhydrin ist identisch, wenn es entweder aus Äthylen und positivem Chlor der unterchlorigen Säure oder aus Glykol und dem negativen Ion des Chlorwasserstoffs gebildet wird:



Nach diesen Tatsachen scheint es, als seien „Elektromere“ wegen Verschiedenheiten der Kovalenzen unmöglich. Nicht destoweniger wird die Potentialität der Kovalenzen sehr wichtig. Wenn eine Wasserstoff- oder Metallverbindung sich an ein Aldehyd oder Keton addiert, so gehen der Wasserstoff oder das Metall je an den Sauerstoff, der bei der Reaktion negativ wird und den anderen Teil der Verbindung mit dem Kohlenstoff verbindet.



Auf der Basis der ersten Theorie von Thompson haben einige Chemiker Oxydation als den Verlust eines Elektrons definiert. Dies ist nur dann ganz richtig, wenn ein Metallion gebildet wird. Es ist auch teilweise richtig, wenn ein Atom potential-positiv wird. Der Kohlenstoff des Methans ist potential-negativ, der des Kohlendioxys potential-positiv. Aber in jedem Fall hat der Kohlenstoff vier Kovalenzen. Er hat nicht mehr Elektronen in der einen Verbindung als in der anderen.

Wir haben dann wenigstens drei verschiedene Arten der Oxydation: 1. Überführung der Elektronen. 2. Addieren des positiven Hydroxyls. 3. Überführung von semipolarem Sauerstoff. [A. 106.]

[A. 106.]

Ätherexplosionen und „Ätherperoxyd“. Die Autoxydation der Äther.

Von Privatdozent Dr. ALFRED RIECHE, Erlangen.
Chemisches Laboratorium der Universität Erlangen.

(Eingeg. 1. Juli 1931.)

Von den verschiedensten Seiten ist über die Explosion von Abdampfrückständen des Äthyläthers berichtet worden¹⁾. Übereinstimmend wurde festgestellt, daß es sich dabei stets um den Verdampfungsrückstand peroxydhaltigen Äthers handelte. Die Explosionen ereigneten sich meistens beim Erhitzen des Rückstandes über die Temperatur des siedenden Wassers hinaus, in einzelnen Fällen aber wurde auch durch Erschütterungen, ja sogar durch Berührung der explosive Zerfall ausgelöst. Aber nicht nur Äthyläther selbst, sondern auch seine Homologen, sowie andere Stoffe mit ätherartig gebundene-

nem Sauerstoff, ganz besonders z. B. Dioxan, unterliegen der Oxydation an der Luft unter Bildung explosiver Peroxyde. Geringe Mengen des Verdampfungsrückstandes peroxydhaltiger Äther detonieren häufig aus geringem Anlaß mit ungeheurer Gewalt, und man sollte sich daran gewöhnen, wenn man Äther zu verdampfen gedenkt, stets erst eine Probe auf Peroxyde zu machen. Die Verwendung peroxydhaltigen Äthers als Lösungsmittel, selbst wenn er nicht vollständig verdampft wird, ist auch deswegen zu verwerfen, weil die Peroxyde auf die gelösten Stoffe stark oxydierend wirken. Das ist z. B. bei der heute häufig geübten Extraktion ungesättigter Verbindungen aus Naturstoffen besonders zu beachten^{2).} Von größter Wichtigkeit ist

¹⁾ Z. B. Berthelot, Bull. Soc. chim. France 36, 72 [1881]. Brühl, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 2858 [1895]. v. Neander, Chem.-Ztg. 26, 407 [1902]. Brandt, ebenda 51, 981 [1927]. Demus, Ztschr. angew. Chem. 41, 426 [1928]. Herbig, Chem.-Ztg. 52, 243 [1928]. Nolte, Ztschr. angew. Chem. 43, 979 [1930]. Hetzel, ebenda 44, 388 [1931].

²⁾ Siehe auch z. B. O. Schumann, Ztschr. physiol. Chem. 172, 43 [1927], über Fehlresultate beim Blutnachweis durch peroxydhaltigen Äther.