

Spektroskopische Untersuchungen an Carbamidsäureaziden

W. BUDER und A. SCHMIDT*

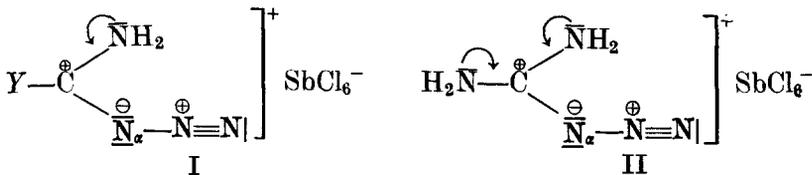
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,
D-7000 Stuttgart-1; Schellingstrasse 26, Germany

(Received 11 December 1972)

Abstract—The infrared- and Raman-spectra of carbamoylazide, N-methylcarbamoylazide, N,N-dimethylcarbamoylazide, and of the N-deuterated derivatives have been recorded for the solids and for solutions in dichloromethane and acetonitrile.

EINLEITUNG

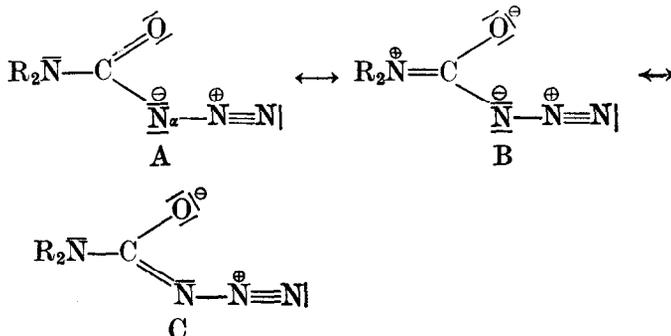
IM ZUSAMMENHANG mit spektroskopischen Untersuchungen an Aziden [2], insbesondere an Imidiumazid- (I) [3] und an Azidoformamidinium-Salzen (II) [4], waren auch die Carbamidsäureazide von Interesse. In den Kationen der Salze I und II wird die in den Grenzformen formulierte positive Formalladung am C-Atom nicht durch ein freies Elektronenpaar des α -N-Atoms der Azidgruppe, sondern durch das freie



Y = H, Cl, N₃, CH₂Cl, CHCl₂, CCl₃.

Elektronenpaar des Aminostickstoffatoms ausgeglichen.

Bei den Carbamidsäureaziden besteht im Rahmen eines Ladungsausgleiches, der durch folgende Grenzstrukturen beschrieben werden kann, die Möglichkeit, dass auch die Grenzform C mit am Grundzustand der Molekeln beteiligt ist. Da eine



* Ref. [1].

[1] W. BUDER, Teil einer der Universität Stuttgart vorzulegenden Dissertation.

[2] A. SCHMIDT, *Chem. Ber.* **99**, 2976 (1966); *ibid.* **101**, 3976, 4015 (1968); *ibid.* **103**, 3923 (1970).

[3] A. SCHMIDT, *Chem. Ber.* **100**, 3319 (1967).

[4] A. SCHMIDT, *Chem. Ber.* **100**, 3725 (1967).

solche Grenzform in den Kationen der stabilen Salze I und II praktisch keine Rolle spielt, war interessant, ob eine derartige Grenzstruktur mit zur Azidgruppe ausgerichteter C—N-Doppelbindung bei den beträchtlich stabilen Carbamidsäureaziden mit den elektronischen Grundzustand dieser Verbindungsklasse bestimmt.

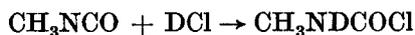
EXPERIMENTELLER TEIL

(1) *Carbamidsäureazid* wurde nach THIELE [5] aus Semicarbazid und Natriumnitrit dargestellt.

(2) *Dideutero-carbamidsäureazid* wurde durch Auflösen von Carbamidsäureazid in Deuteriumoxid, was zu einem quantitativen H—D-Austausch führt, und anschliessendem Abziehen des Deuteriumoxids bei Raumtemperatur i.Vak. erhalten.

(3) *N-Methylcarbamidsäureazid* und *N,N-Dimethylcarbamidsäureazid* wurden nach LIEBER [6] durch Rühren einer Suspension von überschüssigem Natriumazid mit den entsprechenden Carbamidsäurechloriden in Dichlormethan dargestellt.

(4) *N-d₁-Methylcarbamidsäureazid* wurde nach [3] aus N-deutერიertem N-Methylcarbamidsäurechlorid, das man aus Methylisocyanat und Deuteriumchlorid nach folgender Gleichung erhält [7], gewonnen.



Analytik:

ND₂CON₃ (88,0): C 13,9 (ber. 13,6),
N 62,9 (ber. 63,6).

CH₃NDCON₃ (101,1): C 23,2 (ber. 23,8),
N 54,9 (ber. 55,4).

Die IR-Spektren wurden mit einem linear in Wellenzahlen registrierenden IR-Spektrophotometer PE 457 als Verreibungen in Nujol bzw. Hostaffionöl und kapillar in reiner Form (Dimethylcarbamidazid) bzw. als ca. 50 prozentige Lösungen in Dichlormethan und Acetonitril aufgenommen. Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg Laser-Ramangerät RS 100 registriert.

DISKUSSION

Die Schwingungsspektren der Carbamidsäureazide sind nur lückenhaft bekannt. In der Literatur wurden bisher lediglich Angaben über die Bandenlagen der asymm. Azidvalenzschwingungen, der CO-Doppelbindungsvalenzschwingungen und der NH-Deformationsschwingungen gemacht (Carbamidsäureazid [8, 9], N-Methylcarbamidsäureazid [9], N,N-Dimethylcarbamidsäureazid [9]), die zum Teil von den von uns beobachteten Lagen erheblich abweichen.

Die IR- und Raman-Spektren der untersuchten Verbindungen sind in den Abb. 1–5 wiedergegeben. In den Tabellen 1 bis 5 wurde versucht, die beobachteten Banden den entsprechenden Eigenschwingungen der Moleküle zuzuordnen,

[5] J. THIELE und O. STANGE, *Liebigs Ann. Chem.* **283**, 37 (1894).

[6] E. LIEBER und C. N. R. RAO, *Chem. Rev.* **65**, 379 (1965).

[7] W. BUDER und A. SCHMIDT, *Spectrochim. Acta* **29A**, 1419 (1973).

[8] M. KUHN und R. MECKE, *Z. Anal. Chem.* **181**, 492 (1961).

[9] E. LIEBER und C. N. R. RAO, *Spectrochim. Acta* **19**, 1135 (1963).

wobei die Schwingungsspektren der Carbamidsäurehalogenide [7] zum Vergleich herangezogen wurden.

Die Schwingungsspektren der Carbamidsäureazide lassen sich ebenso wie die der N-Methylcarbamidsäurehalogenide [7] zwischen 4000 und 1400 cm^{-1} zwanglos zuordnen.

Die relativ langwellige Lage der NH- bzw. ND-Valenzabsorptionen der Carbamidsäureazide (Tabelle 5) veranlassten zu der Annahme, dass im Kristallgitter der Festkörper intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen, die

Tabelle 1. Zuordnung der Schwingungsspektren des Carbamidsäureazids und des N-d₂-Carbamidsäureazids im Festzustand und in Acetonitrillösung

Zuordnung	NH ₂ CON ₂			ND ₂ CON ₂	
	IR _{fest}	IR _{CH₃CN-Lsg.}	Raman _{fest}	IR _{fest}	Raman _{fest}
ν_{NH_2} , ND ₂	3390 st	3450 m	3385(6)	2555 st	2564(13)
	3255 mst	3350 mst	3217(25)	2380 st	2390(29)
ν_{N_3} asymm.	2170 st-sst	2155 sst	2177(100)	2160 sst	2165(100)
ν_{NCO} asymm.	1685 sst(b)	1724 sst(b)	1700(22)	1675 sst	1660(20)
δ_{NH_2} , ND ₂	1610 mst	1600 mst	1595(10)	1152 sm	1175(10)
ν_{NCO} symm.	1345 st	1322 st	1375(9)	1372 st	1378(54)
ν_{N_3} symm.	1218 mst	1225 st	1226(36)	1228 st	1235(42)
ρ_{NH_2} , ND ₂	1120 sm	1115 ss	1141(62)	938 s	855(7)
$\nu_{\text{C-N}}$ (s)	888 sm	864 sm	922(27)	979 m	985(49)
δ_{N_3}	755 sm	699 m	724(42)	742 mst	750(4)
	710 sm		700 Sch	683 mst	686(88)
γ_{N_3}	552 ss?	564 s?		558 s?	
Γ_{00} $\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix}$	552 ss	564 s	?	558 s	?
Δ_{N_3}	518 s	510 ss	533(55)	508 s	520(30)
Δ_{NCO}	474 m	455 ss	474(34)	435 m	435(37)
$\Delta_{\text{C-N-N}}$	474 m?	455 ss?	474(34)?	435 m?	435(37)?

Tabelle 2. Zuordnung der Schwingungsspektren des N-Methylcarbamidsäureazids im Festzustand und in ca. 50 prozentiger Dichlormethanlösung

Zuordnung	CH ₃ NHCON ₂		
	IR _{fest}	IR _{CH₂Cl₂-Lsg.}	Raman _{fest}
ν_{NH}	3355 st	3445 sm	3357 (6)
ν_{CH_3}	2940 s	2940 ss	2955 (19)
			2895 (3)
ν_{N_3} asymm.	2175 mst	2160 st	2180 (11)
	2140 st	2130 m	2144 (53)
$\nu_{\text{NCO}}(\text{C=O})$ asymm.	1678 sst(br)	1715 st(br)	1706 (13)
δ_{NH}	1565 st	1523 m	?
δ_{CH_3}	1416 m	1420 s	1421 (11)
$\nu_{\text{NCO}}(\text{C-N})$ symm.	1280 Sch	?	?
ν_{N_3} symm.	1250 st	1232 mst	1247 (100)
ρ_{CH_3}	1160 m	1165 ss	1167 (11)
γ_{CH_3}	1055 ss	1038 s	1055 (3)
γ_{NH}	1120 Sch	?	1124 (1)
$\nu_{\text{C-N}}$ (s)	918 sm	910 s	921 (54)
$\nu_{\text{N-O}}(\text{H}_3)$	750 sm	?	758 (22)
			744 (1)
Γ_{00} $\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix}$	625 s(br)	650 ss	?
δ_{N_3}	625 s(br)	650 ss	?
γ_{N_3}	550 s	560 ss	?
Δ_{N_3}	511 ss	515 ss	520 (67)
Δ_{NCO}	450 sm	453 ss	458 (31)
$\Delta_{\text{C-N-C}}(\text{H}_3)$?	?	287 (5)

Tabelle 3. Zuordnung der Schwingungsspektren des *N*-*d*₁-Methylcarbamidsäureazids im Festzustand und in ca. 50 prozentiger Dichlormethanlösung

Zuordnung	CH ₃ NDCON ₃		
	IR _{fest}	IR _{CH₂Cl₂ Lsg.}	Raman _{fest}
ν_{ND}	2495 st 2475 st 2445 mst	2555 sm	2500 (11)
ν_{CH_3}	2960 ss 2935 ss	2945 ss	2952 (24) 2898 (3)
ν_{N_3} asymm.	2155 sst 2125 sst	2150 sst	2166 (19) 2138 (41)
$\nu_{\text{NCO}(\text{C}=\text{O})}$ asymm.	1665 ast(br)	1711 sst 1693 sst	1703 (16)
δ_{ND}	1067 m	1055 sm	1071 (18)
δ_{CH_3}	1480 ss 1440 sm 1411 sm 1378 s	1432 m	1480 (4) 1434 (4) 1421 (5)
$\nu_{\text{NCO}(\text{C}-\text{N})}$ symm.	1403 sm	1388 m	1397 (18)
ν_{N_3} symm.	1268 st 1251 st	1240 Sch 1233 st	1268 Sch 1254 (100)
ρ_{CH_3}	1170 m	1168 sm	1172 (5)
γ_{CH_3}	?	?	?
γ_{ND}	892 mst	891 sm	901 (13)
$\nu_{\text{C}-\text{N}(\text{s})}$	970 mst	?	972 (58)
$\nu_{\text{N}-\text{O}(\text{H}_3)}$	748 m 733 mst	?	752 (34) 740 (1)
$\Gamma_{\text{OC}} \begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix}$	645 m(br)	?	?
δ_{N_3}	645 m(br)	?	?
γ_{N_3}	558 m	?	?
Δ_{NCO}	525 sm	?	520 (75)
Δ_{NCO}	451 m	?	454 (34)
$\Delta_{\text{C}-\text{N}-\text{O}(\text{H}_3)}$?	?	283 (8)

Tabelle 4. Zuordnung der Schwingungsspektren des *N,N*-Dimethylcarbamidsäureazids in flüssigem Zustand

Zuordnung	(CH ₃) ₂ NCON ₃	
	IR _{flüssig}	Ra _{50%} -ige Lsg. in CCl ₄
ν_{CH_3}	2940 s	2945 (46, p)
ν_{N_3} asymm.	2195 s 2155 sst	2154 (60, tp)
$\nu_{\text{NCO}(\text{C}=\text{O})}$ asymm.	1695 st	1692 (10, p)
δ_{CH_3} asymm.	1495 sm	
symm.	1445 s	1444 (18, dp)
symm.	1412 Sch	1415 (3, dp)
symm.	1395 mst	1395 (30, tp)
$\nu_{\text{NCO}(\text{C}-\text{N})}$ symm.	1268 Sch	1273 (10, tp)
ν_{N_3} symm.	1236 st	1237 (44, tp)
ρ_{CH_3} geg.T. gl.T.	1143 mst 1125 Sch	1126 (4, p)
γ_{CH_3}	1062 s	?
$\nu_{\text{C}-\text{N}(\text{s})}$	964 sm	970 (12, tp)
ν_{NC_2} asymm.	848 ss	855 (26, tp)
symm.	649 m	654 (100, p)
δ_{N_3}	729 m	?
γ_{N_3}	560 s	?
$\Gamma_{\text{OC}} \begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix}$?	?
Δ_{NCO}	513 sm	517 (35, p)
Δ_{NCO}	495 s	?
Δ_{NC_2}	389 s	391 (23, tp)

Tabelle 5. Gegenüberstellung der IR-Festkörperspektren des Carbamidsäureazids, des N-Methylcarbamidsäureazids sowie der entsprechenden N-deutერიerten Derivate und des IR-Flüssigkeitsspektrums des N,N-Dimethylcarbamidsäureazids

Zuordnung	NH_2CON_3	ND_2CON_3	$\text{CH}_3\text{NHCON}_3$	$\text{CH}_3\text{NDCON}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{NCON}_3$
νNH , ND	3390 st 3255 mst	2555 st 2380 st	3355 st	2495 st 2475 st 2445 mst	—
νCH_3	—	—	2940 s	2960 ss 2935 ss	2940 s
νN_3 asymm.	2170 st-ast	2160 ast	2175 mst 2140 st	2155 sst 2125 sst	2195 s 2155 sst
νNCO asymm.	1685 ast(b)	1675 ast(b)	1678 ast(b)	1665 ast(b)	1695 st(b)
δNH , ND	1610 mst	1152 sm	1565 st	1067 m	—
δCH_3	—	—	1416 m	1480 ss 1440 sm 1411 sm 1378 s	1495 sm 1445 s 1412 Sch 1395 mst
νNCO symm.	1345 st	1372 st	1280 Sch	1403 sm	1268 Sch
νN_3 symm.	1218 mst	1228 st	1250 st	1268 st 1251 st	1236 st
ρNH , ND	1120 sm	838 s	1120 Sch	892 mst	—
ρCH_3	—	—	1160 m	1170 m	1143 mst geg. T. 1125 Sch gl. T.
γCH_3	—	—	1055 ss	?	1062 s
$\nu\text{C-N}$	888 sm	979 m	918 sm	970 mst	964 sm
$\nu\text{N-C}$ asymm.	—	—	750 sm	748 m	848 ss
$\nu\text{N-C}$ symm.	—	—	—	733 mst	649 m
δN_3	755 sm 710 sm	742 mst 683 mst	625 s	645 m	729 m
γN_3	?	?	550 s	558 m	560 s
ΓOC $\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix}$	552 ss	558 s	625 s(b)	645 m	?
ΔNCO	518 s	508 s	511 ss	525 sm	513 sm
ΔNCO	474 m	435 m	450 s	451 m	495 s
$\Delta\text{C-N-N}$	474 m?	435 m?	450 s?	451 m?	495 s?
ΔNC_2	—	—	—	—	389 s

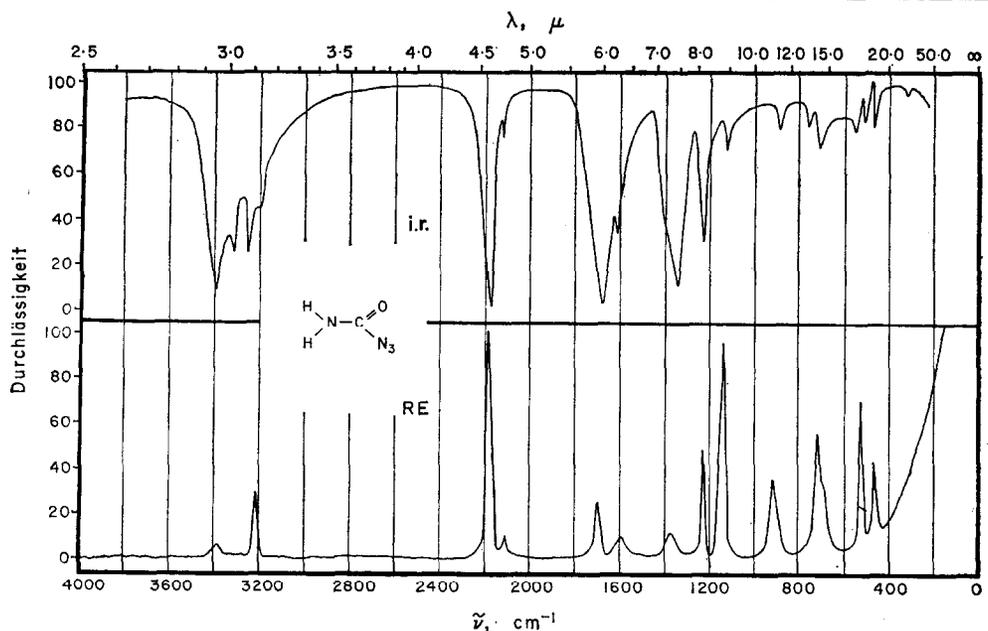
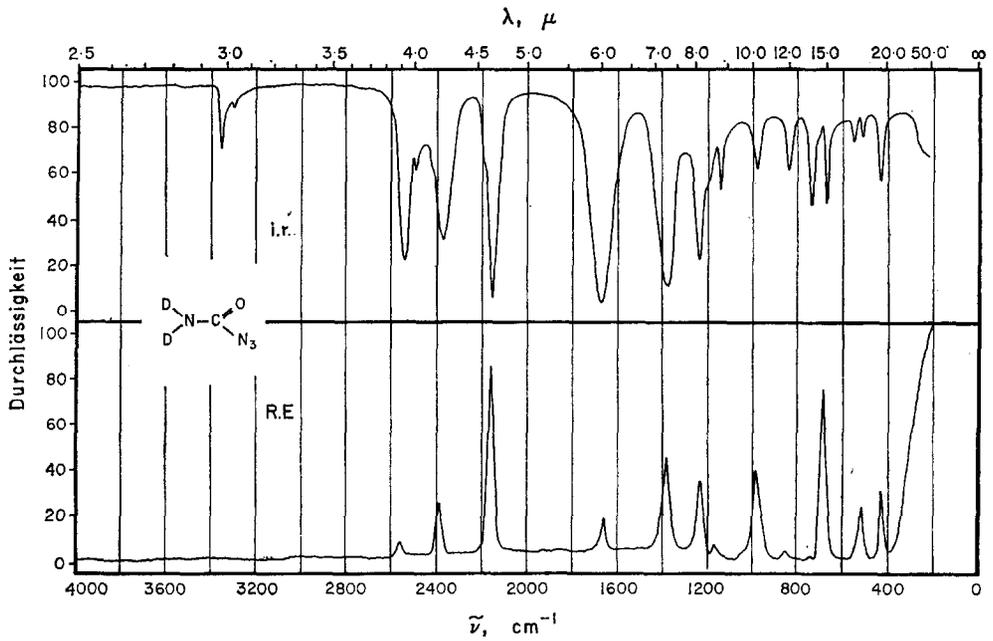
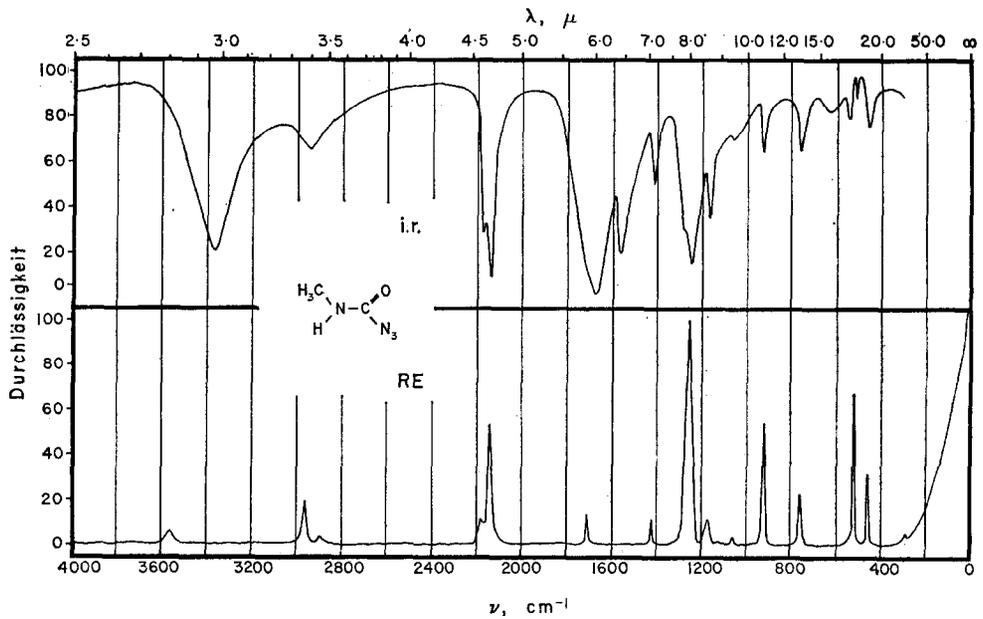


Abb. 1. IR- und Raman-Spektrum des Carbamidsäureazids (Festkörper).

Abb. 2. IR- und Raman-Spektrum des $N\text{-}d_2\text{-Carbamidsäureazids}$ (Festkörper).Abb. 3. IR- und Raman-Spektrum des $N\text{-Methylcarbamidsäureazids}$ (Festkörper).

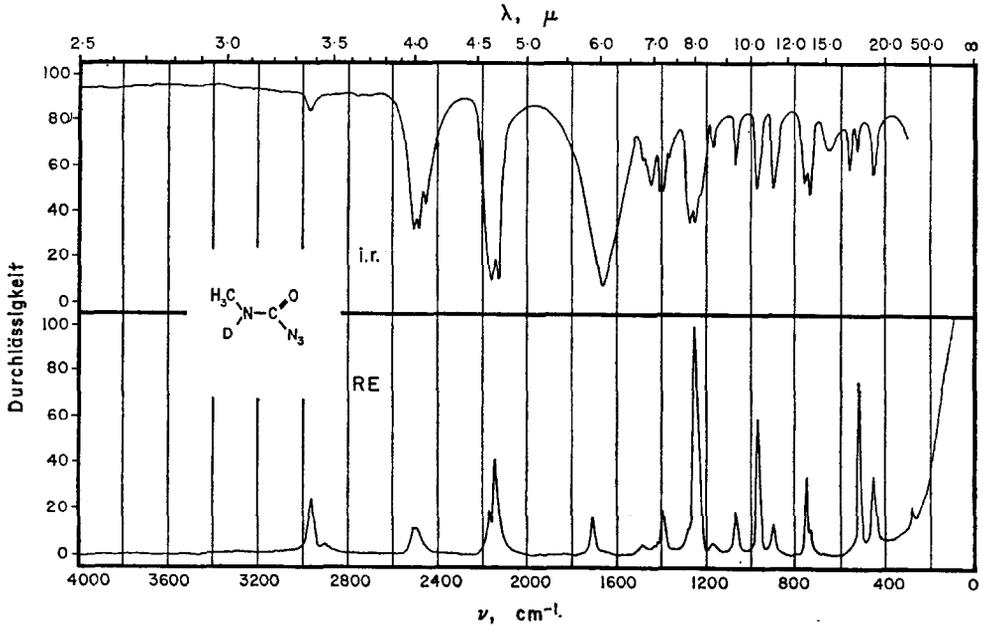


Abb. 4. IR- und Raman-Spektrum des *N*-*d*₁-Methylcarbamidsäureazids (Festkörper).

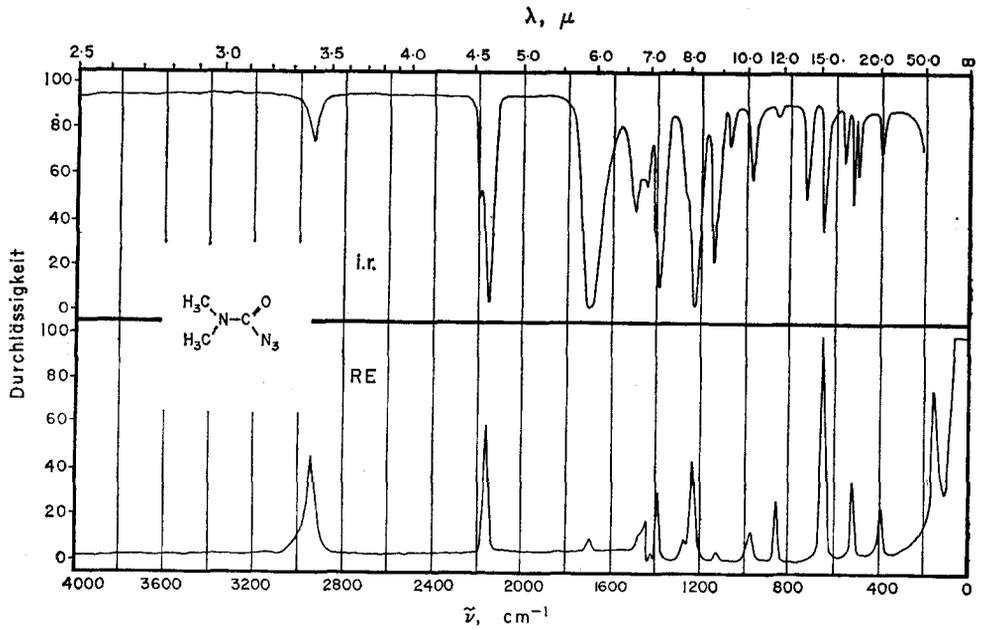


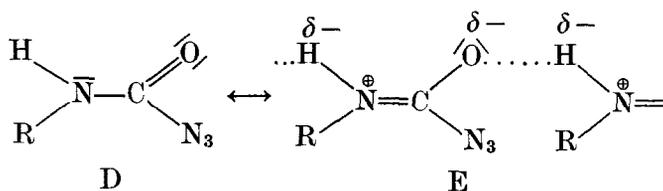
Abb. 5. IR- und Ramanspektrum des *N,N*-Dimethylcarbamidsäureazids (Flüssigkeit).

zwischen den H- bzw. D-Atomen der Amidgruppen und den Carbonylsauerstoffatomen ausgebildet sind. Durch Aufnahme von Lösungsspektren lässt sich die Existenz derartiger intermolekularer Brückenbindungen, die in Lösung getrennt werden, bestätigen, da dann sowohl die NH- als auch die CO-Valenzabsorption gegenüber denen im Festkörper eine kurzweilige Verschiebung erfahren.

Beim Dimethylcarbamidazid, in dem keine H-Brückenbindungen ausgebildet sein können, beobachtet man bei der spektroskopischen Untersuchung in Lösung erwartungsgemäss auch keine Veränderung der Lage der CO-Valenzabsorption.

Die NH-Valenzabsorptionen des Carbamidsäureazids und des N-Methylcarbamidsäureazids sind in Lösung gegenüber dem Festkörper um *ca.* 90 cm^{-1} , die CO-Valenzabsorptionen um *ca.* 40 cm^{-1} kurzweilig verschoben.

Dass auch die $\nu_{\text{C-O}}$ eine kurzweilige Verschiebung erfährt, lässt sich damit erklären, dass beim Aufbrechen der H-Brückenbindungen in Lösung die Grenzform D mit CO-Doppelbindung an Gewicht gewinnt, während eine im Festkörper mit



den Grundzustand bestimmende Grenzform E mit aufgerichteter CO-Doppelbindung an Gewicht verliert.

Dies wird auch dadurch bestätigt, dass die symm. NCO-Valenzabsorption, parallel zur kurzweiligen Verschiebung der asymm. NCO-Valenzabsorption ($\nu_{\text{C=O}}$), wegen der Erniedrigung des N-C-Bindungsgrades in um *ca.* 25 cm^{-1} langwelligerer Lage auftritt.

Die symm. NCO-Valenzschwingung wird im Carbamidazid einer im IR intensiven Bande bei 1345 cm^{-1} zugeschrieben, die bei N-Deuterierung nach 1372 cm^{-1} kurzweilig verschoben wird. Diese Verschiebung dürfte dadurch bedingt sein, dass im H-Produkt die symm. NCO-Valenzschwingung mit der bei 1610 cm^{-1} absorbierenden NH_2 -Deformationsschwingung koppelt und deshalb langwelliger als im ungekoppelten Zustand beobachtet wird.

Die ND_2 -Deformationsschwingung absorbiert im N- d_2 -Carbamidsäureazid langwelliger als die symm. NCO-Valenzschwingung. Diese wird deshalb als Folge der Kopplung mit der δ_{ND_2} gegenüber ihrer Normallage nach kürzeren Wellen verschoben.

Das gleiche Verhalten der symm. NCO-Valenzschwingung bei N-Deuterierung haben ALLENSTEIN und SCHMIDT [10] bei Formimidiumester-hexachloroantimonaten (V) beobachtet, in denen diese Schwingung ebenfalls um 1350 cm^{-1} absorbiert.

Ähnliche Verhältnisse, jedoch in extremer Form, findet man beim N-Methylcarbamidazid. Hier tritt die symm. NCO-Valenzabsorption, die im H-Produkt

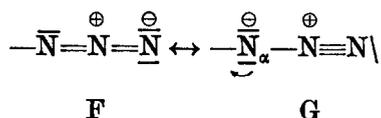
[10] E. ALLENSTEIN und A. SCHMIDT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **344**, 113 (1966).

bei 1280 cm^{-1} gefunden wird nach Deuterierung offensichtlich bei 1403 cm^{-1} auf, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von MIYAZAWA [11] *et al* beim N-Methylacetamid steht.

Bei der spektroskopischen Untersuchung der N-Methylcarbamidsäurehalogenide zeigte sich, dass die symm. NCO-Valenzschwingung im Ramanspektrum nur zu einer schwachen Linie Anlass gibt. Da wir annehmen, dass sich die Intensität dieser Schwingung in den Carbamidsäureaziden nicht wesentlich verändern dürfte, lässt sich in den Methylcarbamidsäureaziden zwischen der symm. NCO-Valenzschwingung und der im gleichen Bereich absorbierenden symm. N_3 -Valenzschwingung auf Grund der Intensitätsunterschiede der beobachteten Linien im Raman-Spektrum sicher unterscheiden.

Die im Vergleich zum N-Methyl- und N,N-Dimethylcarbamidsäureazid deutlich kurzwelligere Lage der symm. NCO-Valenzabsorption im Carbamidazid dürfte auf die erheblich geringere Masse der Substituenten am Amidstickstoff zurückzuführen sein. Das bedeutet aber andererseits, dass die symm. NCO-Valenzschwingung vornehmlich einer Bewegung des Carbonyl-C-Atoms und des Amid-N-Atoms entspricht d.h. dass der Bindungsausgleich innerhalb der Molekel durch das freie Elektronenpaar des Amidstickstoffs bedingt ist, wie das durch die Grenzform B zum Ausdruck kommt, während die Grenzform C nur eine geringe Rolle spielen sollte.

Die asymm. Azidvalenzschwingungen findet man in allen drei Carbamidsäureaziden bei ca. 2160 cm^{-1} in relativ langwelliger Lage. Auf Grund bisheriger Erfahrungen [2-4] bedeutet dies, dass die Grenzform F in starkem Masse die Elektronenverteilung



innerhalb der Azidgruppe wiedergibt. Wird die Grenzform G, als Folge eines starken Elektronenabzuges am α -N-Atom der Azidgruppierung, zunehmend am Grundzustand der Azidgruppe beteiligt, dann absorbiert die asymm. Azidvalenzschwingung immer kurzwelliger.

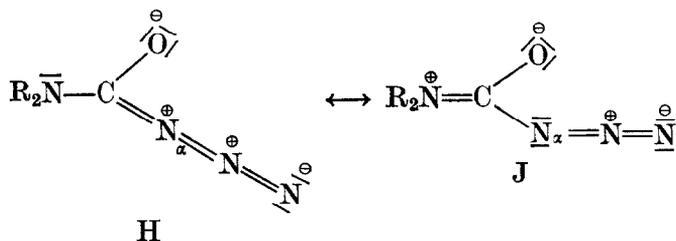
Wenn die Elektronenverteilung innerhalb der Azidgruppe jedoch stark durch eine Grenzstruktur F mit kumulierten Doppelbindungen bestimmt wird heisst das, dass in der zur Azidgruppe ausgerichteten CN-Bindung kein Mehrfachbindungsanteil vorliegen kann.

Die in allen drei untersuchten Carbamidsäureaziden um 900 cm^{-1} auftretenden Banden werden deshalb den Schwingungen der zur Azidgruppe ausgerichteten CN-Bindungen zugeordnet, denen damit weitgehend CN-Einfachbindungscharakter zukommt.

Der Grundzustand der Carbamidazide kann schon deshalb nicht wesentlich durch die Grenzform H mit CN_{α} -Mehrfachbindungsanteil bestimmt sein, da eine dadurch bedingte extreme Ladungstrennung innerhalb der Azidgruppe

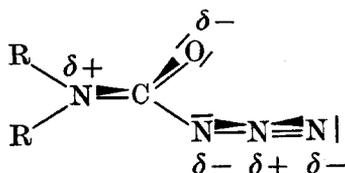
[11] T. MIYAZAWA, T. SHIMANOUCI und S. I. MIZUSHIMA, *J. Chem. Phys.* **29**, 611 (1958).

energetisch sehr unwahrscheinlich ist.



Die aus der Lage der asymm. Azidvalenz- und der CN-Valenzabsorption gezogenen Schlüsse stehen damit in völliger Übereinstimmung mit der bei der Diskussion der symm. NCO-Valenzabsorption gemachten Annahme.

Die Elektronenverteilung innerhalb der Carbamidsäureazide lässt sich deshalb am Besten durch folgende Schreibweise wiedergeben.



Im Ramanspektrum des Dimethylcarbamidsäureazids beobachtet man bei 654 cm^{-1} die intensivste Linie des Spektrums. Da im Carbamidsäureazid und im N-Methylcarbamidazid in ähnlicher Lage keine Linie vergleichbarer Intensität auftritt, ordnen wir diese nicht einer Aziddeformationsschwingung, die ebenfalls in diesem Bereich absorbiert, sondern der symm. NC_2 -Valenzschwingung der Dimethylaminogruppierung zu. Die zugehörige asymm. NC_2 -Valenzschwingung beobachtet man bei 855 cm^{-1} in ebenfalls extrem langwelliger Lage.

Auch die N—C-Valenzschwingung der Methylaminogruppe im N-Methylcarbamidazid absorbiert bei *ca.* 750 cm^{-1} sehr langwellig und in ähnlicher Lage wie in den N-Methylcarbamidsäurehalogeniden.

Anerkennungen—Herrn Professor Dr. E. ALLENSTEIN und dem Institut für Anorganische Chemie danken wir für die Überlassung von Geräten und Chemikalien. Dem "Fonds der Chemischen Industrie" und der "Deutschen Forschungsgemeinschaft" danken wir für finanzielle Unterstützung.