

Aus dem Mikroanalytischen Laboratorium der pharmazeutischen Abteilung
der Sandoz A. G., Basel, Schweiz

Fortschrittsbericht über die organische Mikroelementaranalyse*

Von

W. Schöniger

(Eingelangt am 18. Januar 1956)

In den letzten Jahren erschien eine sehr große Anzahl von Arbeiten mikrochemischen Inhalts, über die, soweit sie sich mit der organischen Mikroelementaranalyse befassen, im folgenden kurz zusammenfassend berichtet werden soll.

*Nieuwenburg*¹ berichtet über die Mikroanalyse, ihre Gegenwart und Zukunft und gibt in dieser Arbeit einen Überblick über die qualitative und quantitative Analyse. *Zacherl*² weist auf die Einflüsse hin, die die Mikrochemie auf die analytische Forschung ausübt und *Beal*³ spricht in einem Artikel, der für jeden Analytiker lesenswert ist, allgemein über die analytische Chemie der letzten Jahrzehnte und über die Aufgaben der Zukunft. *Gillis*⁴ referiert zusammenfassend über die Ultramikrochemie, *Lévy*⁵ über neuere Fortschritte und Möglichkeiten der organischen quantitativen Mikroanalyse unter Berücksichtigung der von ihm entwickelten Verfahren und *Schöniger*⁶ gibt einen Überblick über die Schnellmethoden im organischen Mikrolaboratorium. *Ingram*⁷ teilt weitere Ergänzungen zur Schnellverbrennung im leeren Rohr mit und gibt Arbeitsvorschriften für die C-, H-, N-, Halogen- und Schwefelbestimmung nach dieser Methodik. *Smith*⁸ berichtet zusammenfassend über die feuchte Veraschung von organischem Material unter Verwendung heißer konz. Perchlorsäure; *Nógrády*⁹ schlägt vor, an Stelle eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure, das beim Lagern nicht beständig ist, Schwefelsäure und Kaliumnitrat in Tablettenform zur nassen Veraschung zu verwenden. In zwei Arbeiten^{10,11} wird über die Erfahrungen mit mikrochemischen Methoden im Unterricht berichtet.

* Literatur von 1952 bis 1955 berücksichtigt.

Waagen und Laboratorium

Die Mettlerwaage, eine nach neuem Prinzip arbeitende Mikrowaage, wurde von zwei verschiedenen Seiten einer Überprüfung unterzogen. Dabei kommen sowohl *Lashof* und *Macurdy*¹² als auch *Matsumura* und *Oota*¹³ zu dem Ergebnis, daß diese Waage ohne weiteres in der täglichen Praxis verwendet werden kann. Die Einflüsse von Temperatur und Luftfeuchtigkeit auf die Reproduzierbarkeit von Wägungen wurden von *Waber* und *Sturdy*¹⁴ untersucht, die mit einer Ainsworthwaage arbeiteten. *Pfundt*¹⁵ berichtet über seine Erfahrungen mit der reiterlosen Mikrowaage von Sartorius. Bei dieser Waage umfaßt die Projektionsskala den Bereich von 1 mg, alle anderen Gewichte werden in der üblichen Weise von außen her automatisch aufgelegt. Eine besondere Vorrichtung gestattet das Herausführen der linken Waagschale zum Auflegen des Wägegutes bei geschlossenem Gehäuse. Über analytischen Waagenbau im allgemeinen wird von *Davies*¹⁶ zusammenfassend referiert, *Hodsmen*¹⁷ gibt eine Übersicht über den heutigen Stand der Konstruktion mikrochemischer Waagen unter besonderer Berücksichtigung der Entwicklung in den letzten 5 Jahren. *Kuck* und Mitarbeiter^{18,19} berichten über ihre Erfahrungen mit einer Quarzfadenmikrowaage, die bei einer maximalen Belastungsmöglichkeit von 5 g mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \mu\text{g}$ zu wägen gestattet. *Gorbach*²⁰ beschreibt ausführlich die von ihm entwickelte Mikrotorsionswaage mit einer Belastbarkeit von 2 g, wobei eine Genauigkeit von $\pm 10 \mu\text{g}$ erzielt werden kann, *Graham*²¹ gibt nähere Details über eine von ihm konstruierte Mikrotorsionswaage. *Asbury* und Mitarbeiter²² beschreiben eine robuste Ultramikrowaage. Eine Quarzfadentorsionswaage, die sicher in einem Aluminiumblock aufgehängt ist, gestattet es, Proben unter $700 \mu\text{g}$ mit einer Genauigkeit von $\pm 0,04 \mu\text{g}$ zu wägen.

Ein vibrationsfreier Wägetisch wird von *Gysel* und *Strebel*²³ beschrieben. Eine schwere Tischplatte ruht auf vier Spezialfedern, die in Stopfbuchsen, die mit einer bitumenartigen Dämpfungsmasse gefüllt sind, gehaltert werden. *Benedetti-Pichler*²⁴ schreibt ausführlich über die erforderlichen Maßnahmen, um höchste Präzision in der Bestimmung von Gewichtsänderungen mit einer gegebenen Waage zu erreichen. *Gysel*²⁵ berichtet über unbewußte und bewußte Schätzungsanomalien beim Wägen und deren Auswirkungen auf die Genauigkeit von Mikroanalysen an Hand einer langjährigen Untersuchung und kommt zu interessanten Ergebnissen. Von Arbeiten allgemeinen Inhalts seien noch die von *Schachat* und *Savell*²⁶, die über einen kreisförmigen Rechenschieber berichten, erwähnt, ebenso wie der Nomograph zum Berechnen der Resultate von *Ito* und *Takahashi*²⁷ und der Rechenschieber zum Aufsuchen des optimalen Gewichtes der einzuwiegenden Probe bei der Mikro-C-H-Bestimmung nach *Thompson*²⁸.

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung

Von den sehr zahlreichen Arbeiten über die C-H-Bestimmung seien die folgenden, die sich mit der klassischen Verbrennungsmethode, wie sie *Pregl* eingeführt hat, und deren Modifikationen beschäftigen, erwähnt. *Wurzschnitt*²⁹ berichtet in einem zusammenfassenden Artikel über die C-H-Bestimmung ohne Bleidioxyd, *Lévy*³⁰ beschreibt einen Universalautomaten und in einer zweiten Arbeit³¹ die Ausführung der automatischen C-H-Bestimmung, wobei er an Stelle des Bleidioxyds Mangandioxyd zur Absorption der Stickoxyde verwendet. Schnellmethoden für die C-H-Bestimmung werden von *Korshun* und Mitarbeitern³² studiert, *Sakamoto*³³ berichtet ebenfalls über eine automatische Verbrennungsapparatur. *Fedosjew* und *Pawlenko*³⁴ verbrennen C-, H-, O-, N- und S-haltige organische Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren. Die Einwaage wird mit geglühtem Cr_2O_3 überschichtet, Schwefel und Halogene werden an einer auf zirka 650 bis 750° C erhitzten, 100 mm langen Silberschicht quantitativ zurückgehalten. Hohe Halogengehalte geben allerdings schlechtere Resultate. *Hirooka*³⁵ verwendet an Stelle der *Pregl*'schen Rohrfüllung auf Bimsstein niedergeschlagenes Vanadiumpentoxyd, *de Vries* und *van Dalen*³⁶ berichten über ihre Erfahrungen mit der Verbrennung im leeren Rohr nach *Belcher* und *Spooner*³⁷. Eine Möglichkeit, C, H und F gleichzeitig zu bestimmen, wird von *Gelman* und *Korshun*³⁸ beschrieben. Man verbrennt im Quarzrohr im Sauerstoffstrom, wobei die Substanz mit 50 bis 200 mg Magnesiumoxyd, das ebenfalls gewogen wird, überschichtet wird. C und H werden wie üblich bestimmt, das Fluor wird im Moment der Zersetzung an Magnesiumoxyd gebunden und durch Rückwägung des Quarzschiffchens spezieller Konstruktion nach beendeter Verbrennung bestimmt. Eine gleichzeitige C- und F-Bestimmung wird von *Freier* und Mitarbeitern³⁹ beschrieben, bei der auch hochfluorierte Verbindungen einwandfreie Resultate liefern. *Belcher*⁴⁰ bestimmt den C- und H-Gehalt organischer Fluorverbindungen nach *Friedrich*; *Throckmorton* und *Hutton*⁴¹ füllen einen Teil des Verbrennungsrohres mit Magnesiumoxyd-Kügelchen, die sämtliche Fluorverbindungen, auch SiF_4 zurückhalten sollen. *Bodenheimer* und *Goldstein*⁴² weisen darauf hin, daß bei Verwendung von Bleidioxyd bei der Analyse fluorhaltiger Verbindungen darauf zu achten ist, daß dieses zwar den Fluorwasserstoff adsorbiert, wobei jedoch für 6 F 1 Mol Wasser in Freiheit gesetzt wird und deshalb für die Berechnung des Wasserstoffgehaltes eine Korrektur anzubringen ist. Nach *Sirotenko*⁴³ kann der Zusatz von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bzw. V_2O_5 bei der Analyse organischer Verbindungen, die Alkalimetalle enthalten, entfallen, wenn mindestens ein Äquivalent Schwefel vorhanden ist. Er empfiehlt daher den Zusatz von Kaliumperoxydisulfat. Eine gleichzeitige C-, H- und S-Bestimmung wird von

Oda und Mitarbeitern⁴⁴ beschrieben. *Korshun* und Mitarbeiter⁴⁵ berichten über eine Schnellmethode zur gleichzeitigen C- und P-Bestimmung in organischen Substanzen, die C, H, O, N und P enthalten. Die Verbrennung erfolgt im raschen Sauerstoffstrom, das entstandene P_2O_5 wird auf gereinigten Bimssteinkörnern, mit denen die Einwaage im Quarzbecher überschiehtet wurde, aufgefangen und durch Differenzwägung bestimmt. *Klimova* und Mitarbeiter⁴⁶ berichten über Methoden zur gleichzeitigen Bestimmung von C, H und P bzw. Si. Die Methoden beruhen auf einem ähnlichen Prinzip, wie die eben beschriebene. *Kautsky* und Mitarbeiter⁴⁷ geben eine ausführliche Beschreibung einer gravimetrischen Halbmikromethode für die gleichzeitige C-, H-, Si- und Halogenbestimmung flüchtiger und gasförmiger, siliciumorganischer Verbindungen. Das bei der Verbrennung entstandene SiO_2 wird an einem Platinkontakt niedergeschlagen, Halogene werden auf feinverteiltem Silber zurückgehalten, C und H werden in der üblichen Weise bestimmt. Für die Analyse organischer Zinnverbindungen empfehlen *Colaitis* und *Lesbre*⁴⁸ eine Rohrfüllung, die aus Silberbimsstein und einer Mischung von Kupferoxyd und Silbervanadat besteht.

Mehrere Arbeiten befassen sich mit den für die Absorption der Stickoxyde zu verwendenden Mitteln. *Cropper*⁴⁹ gibt eine genaue Vorschrift für die Prüfung der Verwendbarkeit von Bleidioxyd und weist darauf hin, daß dessen Kapazität unter anderem auch von der Korngröße abhängig ist. *Ingram*⁵⁰ berichtet über das von ihm zur Absorption empfohlene Mangandioxyd. Er führt an, daß dieses zwar Chlor zurückhält, nicht aber Brom. Bei der Verbrennung entstehendes Schwefeldioxyd wird zurückgehalten. *Kainz* und *Schöller*⁵¹ empfehlen das schon von *Kurtenacker*⁵² für die Makro-C-H-Bestimmung verwendete Nickeloxyd als Reduktionsmittel an Stelle des vorher von *Kainz* und Mitarbeitern⁵³ verwendeten Kupfers. *Abramson* und *Brochet*⁵⁴ vermeiden die Verwendung von Bleidioxyd, indem sie zwischen das Wasser- und das Kohlendioxydabsorptionsröhrchen ein Rohr mit Aluminiumoxyd schalten, das mit Diphenylamin-Schwefelsäure imprägniert ist. *Mitsui*⁵⁵ weist darauf hin, daß nach seinen Untersuchungen die Verwendung eines mit Chromschwefelsäure gefüllten Absorbers nicht empfehlenswert ist. Zwei vollkommen neue Absorptionsmittel für Stickoxyde werden von *Hussey* und Mitarbeitern⁵⁶ und von *Cross* und *Wright*⁵⁷ vorgeschlagen. Erstere empfehlen die Verwendung von Ammoniumsulfamat auf Silicagel, letztere verwenden Trihydroxylaminphosphat, das im Verhältnis 1:10 mit Asbest gemischt ist. In beiden Fällen wird die Absorptionsvorrichtung zwischen das Wasser- und das Kohlendioxydröhrchen geschaltet. *Hozumi* und Mitarbeiter⁵⁸ schlagen in einer Serie von Arbeiten verschiedene apparative Verbesserungen vor, Absorptionsröhrchen aus Leichtmetall werden von *Mitsui*⁵⁹ empfohlen, *Kirsten*⁶⁰ verwendet für

die Verbindung der Absorptionsröhrchen Zwischenstücke aus Teflon. *Mitsui*⁶¹ stellt fest, daß trockene Absorptionsmittel weniger CO₂ absorbieren als feuchte und granuliertes KOH ein schlechterer Absorber ist als granuliertes NaOH.

Über die nasse C-Bestimmung liegen ebenfalls einige Arbeiten vor. *Van Slyke*⁶² berichtet zusammenfassend über seine Methode und einige besondere Anwendungen. *Archer*⁶³ und auch *Hanya*⁶⁴ referieren über ihre Erfahrungen und geben Verbesserungsvorschläge. Eine einfache Methode wird von *Katz* und Mitarbeitern⁶⁵ beschrieben. In einem mit einer Serumkappe verschlossenen Erlenmeyerkolben, der innen am Boden ein kleines Gefäß angeschmolzen hat, werden wasserlösliche organische Substanzen mit einer aus Kaliumpersulfat, Wasser und Silbernitrat bestehenden Oxydationslösung bei 70° C unter vermindertem Druck zersetzt und das entstandene Kohlendioxyd in Natronlauge aufgefangen, die vorher in das kleine Innengefäß gegeben wurde. Leider ist diese Methode nur für wasserlösliche Verbindungen anwendbar. Andere Methoden, die ebenfalls die Bestimmung organisch gebundenen Kohlenstoffs in Wasser gestatten, werden von *Kay*⁶⁶, *Forsblad*⁶⁷, *Gertner* und *Iveković*⁶⁸ beschrieben.

Wachsende Bedeutung haben Verfahren zur Bestimmung von ¹⁴C. *Gabourel* und Mitarbeiter⁶⁹ stellen fest, daß bei Verbrennung im normalen Preglschen Verbrennungsrohr ¹⁴C zurückgehalten wird, und empfehlen, das Verbrennungsrohr mit einem Platinnetz, Quarzgriß, Mangandioxyd auf Braunstein und Silberwolle zu füllen. Weitere Verfahren zur ¹⁴C-Bestimmung, die alle nach dem Prinzip der nassen Verbrennung arbeiten, werden von *Baker* und Mitarbeitern⁷⁰, *Burr*⁷¹, *Katz* und Mitarbeitern⁷², *Peters* und *Gutmann*⁷³ beschrieben. Eine Methode, um mit Tritium markierte organische Substanzen zu verbrennen und dieses zu bestimmen, wird von *Payne* und Mitarbeitern⁷⁴ mitgeteilt.

*Holt*⁷⁵ berichtet über eine Kapillarausfrierfalle für eine manometrische C-H-Bestimmung, bei der 1 µg C einer Manometerablesung von 4 mm entspricht. Eine gleichzeitige C-, H- und N-Bestimmung, die auf gasvolumetrischer Messung beruht und mit Einwaagen unter 1 mg arbeitet, wird in einer vorläufigen Mitteilung von *Kirsten*⁷⁶ angegeben. Schließlich sei noch die maßanalytische C-H-Bestimmung von *Johansson*⁷⁷ erwähnt. Die Verbrennung erfolgt in der üblichen Weise im Sauerstoffstrom, das entstandene Wasser wird nach der Karl-Fischer-Methode jodometrisch bestimmt, das Kohlendioxyd acidimetrisch.

Sauerstoffbestimmung

Einen zusammenfassenden Bericht über die verschiedenen Methoden zur direkten Sauerstoffbestimmung gibt *Tišler*⁷⁸. Mit den Ursachen, die zur Entstehung eines Blindwertes bei der Sauerstoffbestimmung nach

Unterzaucher führen, befassen sich Arbeiten von *Colson*⁷⁹, *Lacourt*⁸⁰, *Moelants* und *Wesenbeek*⁸¹. Letztere beschreiben wie auch *Schöniger*⁸² eine eigene Ofenkonstruktion für die Erhitzung des Kohlekontaktes. *Jones*⁸³ teilt die Ergebnisse einer vergleichenden Untersuchung verschiedener Verfahren zur Bestimmung kleiner Sauerstoffgehalte (0,01 bis 1%) mit. Dabei wurde der Sauerstoff wie üblich nach *Unterzaucher* in CO übergeführt, die endgültige Bestimmung erfolgte jedoch nach verschiedenen Verfahren (manometrisch, acidimetrisch, jodometrisch, gravimetrisch). *Zimmermann*⁸⁴ beschreibt eine einfache Vorrichtung, um das Schiffehen mit der Substanz magnetisch in das Rohr einzuschieben. Das Schiffehen wird vor das seitliche Ansatzrohr gestellt (dadurch entfällt die Umkehrspülung) und dann im geschlossenen Rohr nach vorne in Richtung zum Kohlekontakt geschoben. *Unterzaucher*⁸⁵ gibt eine genaue Vorschrift für die Herstellung der kristallisierten Anhydrojodsäure (HJ₃O₈) und ausführliche Angaben über eventuelle Störungsursachen. *Schöniger*⁸⁶ berichtet über die Graphitierung der Kontaktkohle und empfiehlt, nach 500 bis 600 Analysen die Rohrfüllung zu erneuern.

Lee und *Meyer*⁸⁷ berichten über eine neue Methode für die Sauerstoffbestimmung in organischen Verbindungen, die allerdings nur bei C-, H- und O-haltigen Substanzen durchführbar ist. Dabei wird die Substanz in einer Nickelbombe oder einem verschmolzenen Quarzröhrchen in Gegenwart eines Überschusses von Graphit und Strontiumoxyd erhitzt. Das entstandene CO₂ wird maßanalytisch bestimmt.

Grosse und *Kirshenbaum*⁸⁸ sowie *Kirshenbaum* und Mitarbeiter⁸⁹ beschreiben ein Verfahren zur direkten Sauerstoffbestimmung, das auf der massenspektroskopischen Bestimmung des ¹⁸O/¹⁶O-Verhältnisses beruht.

Stickstoffbestimmung

a) Durch trockene Verbrennung

Von *Martin*⁹⁰ werden die verschiedenen Methoden, die zur Mikrobestimmung organisch gebundenen Stickstoffes verwendet werden können, besprochen. *Konovalov*⁹¹ vergleicht die Mikrostickstoffbestimmung nach *Dumas-Pregl* mit der Mikrokjeldahlbestimmung und kommt zu dem Ergebnis, daß bei brom- und jodhaltigen Verbindungen sowie bei polymeren Substanzen letztere Methode überlegen ist. Einige Autoren befassen sich mit apparativen Verbesserungen, so *Oda* und Mitarbeiter⁹², *Mitsui*⁹³, *Hirai*⁹⁴, *Sakamoto*⁹⁵ und *Večeřa*⁹⁶.

*Kirsten*⁹⁷ untersucht die Fehlerquellen bei der Mikro-Dumas-Methode, ebenso befaßt sich *Mitsui*⁹⁸ mit den Ursachen, die für die Dissoziation von CO₂ im Kontakt mit CuO und Cu verantwortlich sind, und schlägt vor, endständiges Kupfer, das in einem eigenen Ofen auf 500 bis 600° C

erhitzt wird, zu verwenden. *Okáč* und *Plecháč*⁹⁹ hingegen stellen fest, daß mittel- oder endständiges Kupfer keinen Einfluß auf die Stickstoffbestimmung hat, und weisen darauf hin, daß in der Substanz vorhandenes Natrium störend wirkt, da die Rohrfüllung verdorben wird. Die Verwendung von Silberspiralen hat nach den gleichen Autoren bei der Verbrennung von schwefelhaltigen Substanzen keinen Einfluß.

Für die Herstellung von Kohlendioxyd empfiehlt *Fukuda*¹⁰⁰ die thermische Zersetzung von NaHCO_3 und schlägt einen Druckregler vor, um während 9 Stunden aus 45 g Natriumhydrogencarbonat unter konstantem Druck CO_2 zu erhalten. *Parkin* und Mitarbeiter¹⁰¹ empfehlen einen modifizierten *Hershberg-Wellwood-Entwickler*¹⁰². Ein eingebauter elektrischer Erhitzer bewirkt, daß nach Frischfüllung der Dewarflasche die Luft in 20 Minuten verdrängt ist. *Schenck*¹⁰³ beschreibt eine einfache Vorrichtung für die Stickstoffbestimmung in flüchtigen Verbindungen. *Dvořák*¹⁰⁴ gibt eine modifizierte Form für die Stickstoffbestimmung nach *Zimmermann*¹⁰⁵ an, er kombiniert das Druckausgleichgefäß mit dem Druckregler.

Mit der erstmalig von *Unterzaucher*¹⁰⁶ vorgeschlagenen Zumischung von Sauerstoff befassen sich mehrere Arbeiten. *Ingram*¹⁰⁷ verbrennt mit einer großen Strömungsgeschwindigkeit im leeren Rohr, *Swift*¹⁰⁸ hat ebenfalls eine eigene Apparatur entworfen. Das Verbrennungsrohr ist abwechselnd mit CuO und Cu gefüllt, in der Mitte der Füllung befindet sich außerdem noch ein Platinnetz. Der Sauerstoff wird nicht kontinuierlich, sondern portionsweise zugegeben. *Parks* und Mitarbeiter¹⁰⁹ verwenden bei ihrem Halbmikroverfahren Nickeloxyd, das auf 1000°C erhitzt wird, und entfernen entstehendes CO über Hopkalit (bei 110°C). Bei der Pyrolyse entstehendes Methan wird über aktivem Kupfer bei 700°C oxydiert, Kohlenstoffrückstände werden mit Sauerstoff verbrannt. Die Bestimmung des Stickstoffes erfolgt gravimetrisch durch Auswägen von verdrängtem Quecksilber. *Manser* und *Egli*¹¹⁰ benützen zur CO_2 -Entwicklung den *Reihlen-Entwickler*¹¹¹, erzeugen den Sauerstoff elektrolitisch und verwenden zur Entfernung von entstandenem Kohlenstoffmonoxyd Anhydrojodsäure. Das dabei entstandene Jod wird anschließend an einer Silberspirale aufgefangen.

Eine Methode, die mit Einwaagen unter 1 mg arbeitet, wird von *Kuck* und *Altieri*¹¹² angegeben. *Fedoseev* und *Ivashova*¹¹³ beschreiben ein Halbmikroverfahren, *Schöniger*¹¹⁴ ein Mikroverfahren zur Stickstoffbestimmung mittels Magnesiumaufschlusses. Das entstandene Magnesiumnitrid wird alkalisch zersetzt und das gebildete Ammoniak maßanalytisch bestimmt.

b) Durch nasse Verbrennung

Zahlreiche Mitteilungen enthält die Literatur über die Mikrokjeldahlbestimmung. *Perrin*¹¹⁵ und *Vlaar*¹¹⁶ geben zusammenfassende Berichte.

Mehrere Arbeiten befassen sich mit Abänderungen des Destillationsgerätes, so *Sheers* und *Cole*¹¹⁷, *Scandrett*¹¹⁸, *Jenden* und *Taylor*¹¹⁹, *Skidmore*¹²⁰, *Klingmüller* und Mitarbeiter¹²¹. *Schwab* und *Schwab-Agallidis*¹²² untersuchen die Kjeldahlisierung des Harnstoffes und vermuten, daß intermediär entstehende Sulfonsäuren die Kjeldahlreaktion beschleunigen. Sulfaminsäure oder deren Derivate dürften stets der erste Angriffspunkt der Schwefelsäure auf die organische Substanz sein. Der Stickstoff würde so der Oxydation entzogen bleiben und durch Kettenabbruchsreaktionen in Ammoniumsulfat übergehen. *Ribas* und *Vázquez-Gesto*¹²³ studieren die günstigsten Bedingungen für den Aufschluß von Substanzen, die Ringstickstoff enthalten, *Beet*¹²⁴ empfiehlt den Zusatz von Kaliumpermanganat nach dem ersten Erhitzen der aufzuschließenden Substanz mit Schwefelsäure allein. *McMenzie* und *Wallace*¹²⁵ empfehlen ein Quecksilberreagens als Katalysator, *Bradstreet*¹²⁶ schlägt für die Reduktion von Nitroverbindungen den Zusatz eines Gemisches von gleichen Teilen Pyrogallol und α -Naphthol zur Schwefelsäure vor. *Baker*¹²⁷ sowie *Grunbaum* und Mitarbeiter¹²⁸ studieren die Faktoren, die bei dem Aufschluß der Substanz im verschlossenen Rohr zu Fehlresultaten führen, und kommen zu dem Ergebnis, daß diese auf Oxydation von Ammoniak zu Stickstoff zurückzuführen sind.

Für die maßanalytische Bestimmung des Ammoniaks nach der Destillation wird von *Sher*¹²⁹ ein Zwei-Stufen-Indikator empfohlen, der aus einem Gemisch von Bromkresolgrün und Neu-Coccin besteht. Die kolorimetrische Bestimmung des Ammoniaks mit der Nessler-Reaktion wird von *Zymny*¹³⁰ und *Polley*¹³¹ empfohlen, während *Lubochinsky* und *Zalta*¹³², *Scheurer* und *Smith*¹³³ sowie *Noble*¹³⁴ die Phenol-Hypochlorit-Methode vorziehen. *Boell* und *Shen*¹³⁵ sowie *Dixon*¹³⁶ befassen sich mit der Bestimmung von Mikrogrammengen organisch gebundenen Stickstoffs.

Halogenbestimmung

Ein Übersichtsreferat wird von *Lévy*¹³⁷ gegeben, *Steyrmark* und *Garner*¹³⁸ berichten zusammenfassend über die Brom- und Chlorbestimmung. *Večeřa*¹³⁹ verbrennt die zu analysierende Substanz nach *Pregl-Dennstedt* und titriert mit Quecksilberperchlorat unter Verwendung von Diphenylcarbazon als Indikator. *Wickbold*¹⁴⁰ verbrennt mit einer verbesserten *Voigtschen* Lampe und titriert nach *Mohr*. Für die Bestimmung von Fluor verwendet der gleiche Autor die Verbrennung im Sauerstoffstrom im Quarzrohr¹⁴¹. Der entstandene Fluorwasserstoff wird in 1-n NaOH absorbiert und maßanalytisch bestimmt. *Kuck* und Mitarbeiter¹⁴² bestimmen das Chlor potentiometrisch, nachdem die organische Substanz nach *Pregl* verbrannt wurde. Auch Einwaagen unter 1 mg lassen sich nach dieser Methode noch analysieren. Bei Einwaagen unter 0,3 mg tritt allerdings ein konstanter Fehler auf.

Nach Aufschluß mit Natrium in der *Parr*-Bombe bestimmen *Lohr* und Mitarbeiter¹⁴³ Chlor und Brom gravimetrisch oder volumetrisch nach *Volhard*. *Belcher* und Mitarbeiter¹⁴⁴ geben eine Methode an, um Fluor, Chlor, Brom und Jod nebeneinander mit nur einer Einwaage nach Aufschluß in der *Parr*-Bombe mit Natrium oder Kalium zu bestimmen. *Lévy*¹⁴⁵ gibt eine potentiometrische Bestimmung von zwei Halogenen nebeneinander nach Aufschluß der Substanz mit Natriumperoxyd an. *Tisler*¹⁴⁶ schließt die organische Substanz für die Chlorbestimmung im Bombenröhrchen mit Kalium auf und bestimmt das Halogen merkurimetrisch bzw. argentometrisch oder potentiometrisch. *Monte Bovi* und Mitarbeiter¹⁴⁷ empfehlen den Aufschluß mit Natrium im Reagensglas und anschließende argentometrische Titration. *Schöniger*¹⁴⁸ gibt ein Schnellverfahren an, bei dem die organische Substanz in einem mit Sauerstoff gefüllten Erlenmeyerkolben verbrannt und der Halogengehalt anschließend maßanalytisch bestimmt wird. Auch Schwefel kann nach dem gleichen Prinzip bestimmt werden.

Die wachsende Bedeutung organischer Fluorverbindungen kommt auch in einigen analytischen Arbeiten zum Ausdruck, die sich mit der Bestimmung des Fluors befassen. *Belcher* und *Macdonald*¹⁴⁹ schließen die organische Substanz durch Alkalischmelze auf und bestimmen das Fluorid mit einem Rücktitrationsverfahren, um Störungen durch eventuell vorhandenen Phosphor oder Arsen zu vermeiden. *Kainz* und *Schöller*¹⁵⁰, die ebenfalls durch Alkalischmelze aufschließen, kommen mit einer Direkttitration mit Thoriumnitrat unter Verwendung von Alizarinrot S als Indikator aus. *Rush* und Mitarbeiter¹⁵¹ berichten über ihre Erfahrungen bei der Analyse von Perfluorverbindungen. In diesen kann der Sauerstoffgehalt nicht nach *Unterzaucher* bestimmt werden, für die C-H-Bestimmung wird eine spezielle Rohrfüllung vorgeschlagen und der Fluorgehalt wird nach Aufschluß der Substanz mit Natrium in der *Parr*-Bombe ebenfalls mit Thoriumnitrat bestimmt.

Die Apparatur zur nassen Verbrennung nach *Zacherl-Krainick*¹⁵² wird von *Subba Rao* und *Shah*¹⁵³ durch Zwischenschalten zweier Waschflaschen zwischen das Reaktionsgefäß und den Absorber abgeändert. *Van Pinxteren*¹⁵⁴ und *Nutten*¹⁵⁵ befassen sich ebenfalls mit der nassen Veraschung. Letzterer verwendet einen modifizierten Apparat nach *Vieböck* und bestimmt Chlor oder Brom mit der Quecksilberoxycyanidmethode. *Pirt* und *Chain*¹⁵⁶ empfehlen die Zersetzung der Substanz im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat nach *Carius*. Anschließend wird der Niederschlag im Rohr abzentrifugiert, komplex gelöst, der Silberkomplex reduziert und schließlich entweder das Halogen mit der Diffusionsmethode nach *Conway* bestimmt oder das gefällte Silber nach Auflösen in Salpetersäure potentiometrisch titriert. *Liggett*¹⁵⁷ gibt eine Bestimmungsmethode von organisch gebundenem Halogen mit

Natriumdiphenylreagens an. Von den speziellen Methoden sollen noch die Verfahren von *Ssenderichina*¹⁵⁸ zur Bestimmung chlorierter Kohlenwasserstoffe in der Luft, die volumetrische Fluorbestimmung von Fluorion mit Cer(III)-chlorid nach *Brunisholz* und *Michod*¹⁵⁹, sowie eine potentiometrische Mikrotitration unter Verwendung einer Silber/Silberamalgam-Elektrode nach *Cogbill* und *Kirkland*¹⁶⁰, die auch bei Titrationen in sehr verd. Lösungen eine scharfe Endpunktsanzeige gibt, erwähnt werden. Über die Methodik der Blutjodbestimmung berichten *Spitzzy* und *Lieb*¹⁶¹.

Peters und Mitarbeiter¹⁶² und *White* und Mitarbeiter¹⁶³ beschreiben Apparate zur Bestimmung von Halogen oder Schwefel. *Brown* und *Musgrave*¹⁶⁴ schließen für ihre Halbmikrobestimmung von Fluor, Chlor und Stickstoff die organische Substanz mit Natrium in der Nickelbombe auf und bestimmen F⁻, Cl⁻ und CN⁻ maßanalytisch. Die Methode ist leider nur dann zur Stickstoffbestimmung verwendbar, wenn die Substanz keinen Sauerstoff enthält. Nach *Capitani* und *Milani*¹⁶⁵ werden Substanzen, die Halogen, Schwefel und Phosphor enthalten, im Wasserstoffstrom verdampft, mit Sauerstoff verbrannt und die Verbrennungsprodukte in alkalischem Wasserstoffperoxyd absorbiert. Halogen wird nach *Volhard*, Schwefel mit Bariumchlorid und Phosphor kolorimetrisch bestimmt.

Schwefelbestimmung

*Zimmermann*¹⁶⁶ teilt weitere Erfahrungen mit der mikroanalytischen Schwefelbestimmung mittels Kaliumaufschlusses¹⁶⁷ mit und setzt sich kritisch mit einer Arbeit von *Kirsten* und *Carstens*¹⁶⁸ auseinander. An Stelle des von *Pregl* bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom verwendeten Platinkatalysators wird von *Fedossejew* und *Lagoschnaja*¹⁶⁹ ein Chromoxydkatalysator, von *Wilson* und Mitarbeitern¹⁷⁰ ein Cer-Aluminiumkatalysator empfohlen. Letztere Autoren bevorzugen die komplexometrische Titration des erhaltenen Sulfats, ebenso auch *Schöniger*¹⁴⁸. *Sundberg* und *Royer*¹⁷¹ verwenden für die Analyse von Sulfanilamid eine modifizierte *Grote*-Apparatur. *Sirotenko*¹⁷² stellt fest, daß bei der Schwefelbestimmung in organischen Metallverbindungen etwas Schwefeltrioxyd in Form von Metallsulfat zurückgehalten werden kann, und schlägt eine zweite Verbrennung mit einem drei- bis vierfachen Überschuß von Bortrioxyd vor. *Večeřa*¹⁷³ empfiehlt ein modifiziertes Verfahren nach *Zinneke*¹⁷⁴ und bestimmt das schließlich erhaltene Silberion potentiometrisch mit Kaliumjodidlösung. *Iritani* und *Tanaka*¹⁷⁵ titrieren die nach dem *Carius*-Aufschluß erhaltene Schwefelsäure mit Bariumchlorid unter Verwendung von Natriumrhodizonat als Indikator, während *Warshowsky* und Mitarbeiter¹⁷⁶ nach einem modifizierten *Parr*-Bombenaufschluß amperometrisch mit Kaliumchromat titrieren. Für die Endbestimmung des nach einem beliebigen Aufschlußverfahren erhaltenen Sulfations wird von

Chambon und *Geryot*¹⁷⁷ eine modifizierte Benzidintitration, von *Belcher* und Mitarbeitern¹⁷⁸ eine maßanalytische Methode unter Verwendung von 4-Amino-4'-chlordiphenyl, von *Jones* und *Letham*¹⁷⁹ für die Spurenbestimmung unter Verwendung des gleichen Reagens eine spektroskopische Methode vorgeschlagen. *Graue* und *Zöhler*¹⁸⁰ empfehlen ein maßanalytisches Verfahren unter Verwendung elektrolytisch erzeugter Lauge mit potentiometrischer Endpunktsanzeige. *Radmacher* und *Mohrbauer*¹⁸¹ beschreiben eine Halbmikro- (und Makro-) Methode unter Verwendung von Lithium als Aufschlußmittel. *Kuck* und *Grim*¹⁸² geben eine Methode für die Bestimmung von Schwefel in halogen- und alkalifreien Verbindungen unter Verwendung von Milligramm- bzw. Dezimilligrammeinwaagen an. Das erhaltene SO_3 wird an einem Silberdrahtnetz absorbiert und dessen Gewichtszunahme bestimmt. Schließlich sei noch auf die Arbeiten von *Staudinger* und *Niessen*¹⁸³, die über die Ursachen von Unterwerten bei der Schwefelbestimmung in Thioharnstoffderivaten berichten, von *Kress*¹⁸⁴, der eine absorptiometrische Schwefelbestimmung in Gummiprodukten beschreibt und auf die Publikationen von *McChesney* und *Banks jr.*¹⁸⁵, sowie von *Broekhuysen* und *Béchet*¹⁸⁶, die die Schwefelbestimmung in biologischem Material behandeln, verwiesen.

Andere Elemente

Mit der Bestimmung organisch gebundenen Phosphors befassen sich *Ma* und *McKinley*¹⁸⁷, die die nach dem Aufschluß mit einem Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch erhaltene Phosphorsäure kolorimetrisch als Ammoniumphosphorvanado-molybdat bestimmen. *Lévy*¹⁸⁸ empfiehlt, die nach dem Aufschluß erhaltene Phosphorsäure mit überschüssiger Normal-Silbernitratlösung zu fällen und den Überschuß mit Kaliumchloridlösung unter potentiometrischer Endpunktsanzeige zurückzutitrieren. *Schaffer* und Mitarbeiter¹⁸⁹ bestimmen Mikro- und Submikrogrammengen Phosphat kolorimetrisch mit der Molybdänblaureaktion. *Schmeiser* und *Jerchel*¹⁹⁰ bestimmen den Phosphorgehalt auf Papierelektropherogrammen so, daß sie die durch Neutronenaktivierung induzierte ^{32}P -Aktivität zählen oder radiographieren.

Eine jodometrische Methode zur Bestimmung des Arsengehaltes in organischen Verbindungen, die auch Halogen enthalten, wird von *Bähr* und Mitarbeitern¹⁹¹ angegeben. Das gleiche Verfahren kann auch zur Antimonbestimmung in organischen Verbindungen verwendet werden. Eine mikrokolorimetrische Methode zur Arsenbestimmung wird von *Večeřa*¹⁹² beschrieben, *Roy* und *Iyer*¹⁹³ geben ein Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung des Arsen- und Schwefelgehaltes organischer Verbindungen an. Nach *Kainz* und *Resch*¹⁹⁴ kann der Selengehalt organischer Substanzen nach deren Aufschluß in der *Wurzschmitt*-Bombe jodometrisch bestimmt werden.

Nachtrag

C-H-Bestimmung: *Belcher* und Mitarbeiter¹⁹⁵ berichten über die C-H-Bestimmung in organischen Phosphorverbindungen unter Verwendung von W_2O_5 als Absorbens aller bei der Verbrennung entstandener, flüchtiger Phosphorverbindungen. *Pickhardt* und Mitarbeiter¹⁹⁶ bestimmen den C-Gehalt kleiner Mengen organischer Substanz in Wasser mittels einer kombinierten nassen und trockenen Verbrennung. *Christman* und Mitarbeiter¹⁹⁷ geben Verbesserungen einer früher beschriebenen Methode zur Bestimmung des ^{14}C -Gehaltes in organischen Verbindungen an. *Fujiwara* und *Kan*¹⁹⁸ studierten die Ursachen für die Schwankungen in der C-H-Bestimmung. *Körbl*²¹⁹ erzielt mit Hilfe des thermischen Zersetzungsproduktes von Silberpermanganat als Oxydationskatalysator und als Absorptionsmittel für Fremdelemente wesentliche Vorteile.

O-Bestimmung: *Oliver*¹⁹⁹ beschreibt ebenso wie *Oita* und *Conway*²⁰⁰ eine modifizierte *Unterzaucher*-Methode unter Verwendung von platinierter Kohle als Kontakt (Temperatur $900^\circ C$ anstatt $1120^\circ C!$), *Hintermaier* und *Grützner*²⁰¹ verwenden zwei hintereinander geschaltete Porzellanrohre und verbrennen das entstandene CO zu CO_2 , das gewogen wird. *Kono* und Mitarbeiter²⁰² geben eine Vorrichtung an, die es gestattet, die Pyrolyse automatisch unter Kontrolle zu halten.

N-Bestimmung: *Clark* und *Dando*²⁰³ beschreiben einen vereinfachten Kirsten-Apparat, *Kirsten* und *Grunbaum*²⁰⁴ geben eine Methode für die Analyse von Zehntel-Milligramm-Mengen organischer Substanz an. *Kono* und Mitarbeiter²⁰⁵ steuern die Verbrennungsgeschwindigkeit eines Mikro-Dumas-Apparates automatisch in Abhängigkeit vom Innendruck des Verbrennungsrohres. *Baker*²⁰⁶ empfiehlt für die Mikro-Kjeldahl-Bestimmung den Aufschluß im geschlossenen Rohr unter Zusatz von Mercaptobenzoessäure oder Glucose. *Fischer* und *Bohn*²⁰⁷ geben eine Mikrobestimmung von Ammoniak insbesondere in Eiweißhydrolysaten mittels photometrischer Bestimmung des mit Ninhydrin gebildeten Farbstoffes an. *Louw*²⁰⁸ berichtet über vergleichende Untersuchungen einiger Katalysatoren, *Fontana-Junior*²⁰⁹ beschreibt eine Apparatur, die den Aufschluß und die Destillation im gleichen Gefäß gestattet.

Halogen-Bestimmung: *Inglis*²¹⁰ bestimmt Cl, Br und J nach dem *Parr*-Aufschluß potentiometrisch unter Verwendung einer speziellen Hg/Hg_2SO_4 -Elektrode, *Banks* und Mitarbeiter²¹¹ verwenden zur F- und Cl-Bestimmung ebenfalls den *Parr*-Aufschluß, schicken die Lösung durch einen Kationenaustauscher, um zunächst die Gesamtacidität zu bestimmen, und ermitteln dann in derselben oder einer gesonderten Probe den Cl-Gehalt mit $Hg(OH)CN$ oder $AgNO_3$.

S-Bestimmung: *Korshun* und *Chumachenko*²¹² schließen die organische Substanz in einer Mikrobombe mit Kalium auf und bestimmen den Schwefelgehalt jodometrisch, *Fritz* und *Freeland*²¹³ und *Fritz* und *Yama-*

*mura*²¹⁴ geben eine direkte Mikrotitration von Sulfat mit $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Maßlösung in 80%iger alkoholischer Lösung unter Verwendung von Thorin als Indikator an. *Iritani* und *Tanaka*²¹⁵ bestimmen den Schwefelgehalt nach *Carius*-Aufschluß mit BaCl_2 -Maßlösung (Natriumrhodizonat-Papier als Indikator). *Trifonow* und Mitarbeiter²¹⁶ reduzieren die gelöste organische Substanz mit *Raney*-Nickel, destillieren den entstandenen Schwefelwasserstoff ab und bestimmen diesen direkt polarographisch.

*Fildens*²¹⁷ gibt in einem Sammelreferat einen Überblick über Mikromethoden zur S-, Halogen-, As-, P-, Si-, Se- und Ti-Bestimmung. *Lévy*²¹⁸ beschreibt eine Mikromethode zur Bestimmung des Arsengehaltes organischer Verbindungen, die nach dem gleichen Prinzip arbeitet wie die früher beschriebene Phosphorbestimmung¹⁸⁹.

Literatur

- ¹ C. J. van Nieuwenburg, Bull. soc. chim. France (5) 20, C 63 (1953).
- ² M. K. Zacherl, Mikrochim. Acta [Wien] 1954, 719.
- ³ G. D. Beal, Analyt. Chemistry 26, 792 (1954).
- ⁴ J. Gillis, Bull. soc. chim. France (5) 20, C 91 (1953).
- ⁵ R. Lévy, Bull. soc. chim. France (5) 19, 672 (1952).
- ⁶ W. Schöniger, Angew. Chem. 67, 261 (1955).
- ⁷ G. Ingram, Mikrochim. Acta [Wien] 1956, 877.
- ⁸ G. F. Smith, Analyt. Chim. Acta 8, 397 (1953).
- ⁹ G. Nógrády, Magyar Kemikusok Lapja 8, 186 (1953); Chem. Zbl. 1954, 3765.
- ¹⁰ T. S. Ma und R. F. Sweeney, Mikrochim. Acta [Wien] 1956, 191.
- ¹¹ N. D. Cheronis, Mikrochim. Acta [Wien] 1956, 202.
- ¹² T. W. Lashof und L. B. Macurdy, Analyt. Chemistry 26, 707 (1954).
- ¹³ G. Matsumura und R. Oota, J. Pharm. Soc. Japan 73, 777 (1953).
- ¹⁴ J. T. Waber und G. E. Sturdy, Analyt. Chemistry 26, 1177 (1954).
- ¹⁵ O. Pfundt, Mikrochim. Acta [Wien] 1954, 539.
- ¹⁶ K. S. Davies, Chem. Products Chem. News 16, 264 (1953); Chem. Zbl. 1954, 2674.
- ¹⁷ G. F. Hodzman, Mikrochim. Acta [Wien] 1956, 591.
- ¹⁸ J. A. Kuck, P. L. Altieri und A. K. Towne, Mikrochim. Acta [Wien] 1953, 254.
- ¹⁹ J. A. Kuck, P. L. Altieri und A. K. Towne, Mikrochim. Acta [Wien] 1954, 1.
- ²⁰ G. Gorbach, Mikrochim. Acta [Wien] 1954, 352.
- ²¹ I. Graham, Mikrochim. Acta [Wien] 1954, 746.
- ²² H. Asbury, R. Belcher und T. S. West, Mikrochim. Acta [Wien] 1956, 598.
- ²³ H. Gysel und W. Strelbel, Mikrochim. Acta [Wien] 1954, 782.
- ²⁴ A. A. Benedetti-Pichler, Mikrochim. Acta [Wien] 1956, 565.
- ²⁵ H. Gysel, Mikrochim. Acta [Wien] 1953, 266; 1956, 577.
- ²⁶ R. E. Schachat und W. L. Savell, Analyt. Chemistry 25, 1779 (1953).
- ²⁷ Y. Ito und N. Takahashi, J. Pharm. Soc. Japan 74, 325 (1954).
- ²⁸ R. C. Thompson, Analyt. Chemistry 25, 535 (1953).
- ²⁹ B. Wurzschnitt, Mitteilung a. d. Gebiete d. Lebensmittelunters. u. Hygiene 43, 126 (1952); Chem. Zbl. 1954, 10785.
- ³⁰ R. Lévy und P. Mathieu, Bull. soc. chim. France (5) 19, 737 (1952).
- ³¹ R. Lévy, Bull. soc. chim. France (5) 19, 728 (1952).

- ³² *M. O. Korshun*, *Ž. anal. Chim.* **7**, 111 (1952) (russ.); *Chem. Abstr.* **48**, 4364 i (1954).
- ³³ *S. Sakamoto*, *J. Pharm. Soc. Japan* **72**, 509 (1952).
- ³⁴ *P. N. Fedossejew* und *M. M. Pawlenko*, *Ž. anal. Chim.* **8**, 158 (1953); *Z. analyt. Chem.* **142**, 69 (1954).
- ³⁵ *S. Hirooka*, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* **75**, 236 (1954); *Chem. Abstr.* **49**, 2254 b (1955).
- ³⁶ *J. de Vries* und *E. van Dalen*, *Analyt. Chim. Acta* **7**, 274 (1952).
- ³⁷ *R. Belcher* und *C. Spooner*, *J. Chem. Soc. London* **1943**, 313.
- ³⁸ *N. E. Gelman* und *M. O. Korshun*, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **89**, 685 (1953); *Chem. Zbl.* **1954**, 2018.
- ³⁹ *H. E. Freier*, *B. W. Nippoldt*, *P. B. Olson* und *D. G. Weiblen*, *Analyt. Chemistry* **27**, 146 (1955).
- ⁴⁰ *R. Belcher*, *Chem. Age* **69**, 273 (1953); *Chem. Zbl.* **1954**, 5586.
- ⁴¹ *W. H. Throckmorton* und *G. H. Hutton*, *Analyt. Chemistry* **24**, 70 (1954).
- ⁴² *W. Bodenheimer* und *M. Goldstein*, *Bull. Research Council Israel* **3**, 53 (1953); *Chem. Abstr.* **48**, 5727 b (1954).
- ⁴³ *A. Sirotenko*, *Mikrochem.* **40**, 30 (1952).
- ⁴⁴ *N. Oda*, *M. Kubo* und *K. Norishima*, *J. Pharm. Soc. Japan* **72**, 1079 (1952).
- ⁴⁵ *M. O. Korshun*, *E. A. Terentjeva* und *V. A. Klimova*, *Ž. anal. Chim.* **9**, 275 (1954); *Chem. Zbl.* **1955**, 6353.
- ⁴⁶ *V. A. Klimova*, *M. O. Korshun* und *J. G. Beresnitskaja*, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **96**, 81, 287 (1954); *Chem. Zbl.* **1955**, 2265; *Z. analyt. Chem.* **147**, 153 (1955).
- ⁴⁷ *H. Kautsky*, *G. Fritz*, *H. P. Siebel* und *D. Siebel*, *Z. analyt. Chem.* **147**, 327 (1955).
- ⁴⁸ *D. Colaitis* und *M. Lesbre*, *Bull. soc. chim. France* (5) **19**, 1069 (1952).
- ⁴⁹ *F. H. Cropper*, *Mikrochim. Acta [Wien]* **1954**, 25.
- ⁵⁰ *G. Ingram*, *Mikrochim. Acta [Wien]* **1953**, 71.
- ⁵¹ *G. Kainz* und *F. Schöller*, *Z. analyt. Chem.* **148**, 6 (1955).
- ⁵² *A. Kurtenacker*, *Z. analyt. Chem.* **50**, 548 (1911).
- ⁵³ *G. Kainz*, *A. Resch* und *F. Schöller*, *Mikrochim. Acta [Wien]* **1956**, 850.
- ⁵⁴ *E. Abramson* und *A. Brochet*, *Bull. soc. chim. France* (5) **21**, 367 (1954).
- ⁵⁵ *T. Mitsui*, *Japan. Analyst* **2**, 3 (1953).
- ⁵⁶ *A. S. Hussey*, *J. H. Sorensen* und *D. D. de Ford*, *Analyt. Chemistry* **27**, 280 (1955).
- ⁵⁷ *C. K. Cross* und *G. F. Wright*, *Analyt. Chemistry* **26**, 886 (1954).
- ⁵⁸ *K. Hozumi*, *K. Imaeda* und *M. Tanaka*, *J. Pharm. Soc. Japan* **72**, 658, 661, 1410, 1416, 1421 (1952). *K. Hozumi* und *K. Imaeda*, *J. Pharm. Soc. Japan* **73**, 907 (1953); **74**, 565, 570, 574 (1954); *Z. analyt. Chem.* **146**, 37 (1955); **147**, 147 (1955).
- ⁵⁹ *T. Mitsui*, *Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Uni.* **11**, 39 (1953); *Chem. Abstr.* **47**, 12120 b (1953).
- ⁶⁰ *W. Kirsten*, *Mikrochim. Acta [Wien]* **1953**, 41.
- ⁶¹ *T. Mitsui*, *Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Uni.* **12**, 1 (1953); *Chem. Abstr.* **48**, 12532 i (1954).
- ⁶² *D. D. van Slyke*, *Analyt. Chemistry* **26**, 1706 (1954).
- ⁶³ *E. E. Archer*, *Analyst* **79**, 30 (1954).
- ⁶⁴ *T. Hanya*, *J. Japan. Chem.* **6**, 427 (1952); *Chem. Abstr.* **48**, 13532 h (1954).
- ⁶⁵ *J. Katz*, *S. Abraham* und *N. Baker*, *Analyst. Chemistry* **26**, 1503 (1954).
- ⁶⁶ *H. Kay*, *Chem.-Ing. Techn.* **26**, 159 (1954).
- ⁶⁷ *J. Forsblad*, *Mikrochim. Acta [Wien]* **1955**, 176.

- ⁶⁸ A. Gertner und H. Iveković, Z. analyt. Chem. **142**, 36 (1954).
⁶⁹ J. D. Gabourel, M. J. Baker und Ch. W. Koch, Analyt. Chemistry **27**, 795 (1955).
⁷⁰ N. Baker, H. Feinberg und R. Hill, Analyt. Chemistry **26**, 1504 (1954).
⁷¹ J. G. Burr jr., Analyt. Chemistry **26**, 1395 (1954).
⁷² J. Katz, S. Abraham und I. L. Chaikoff, Analyt. Chemistry **27**, 155 (1955).
⁷³ J. H. Peters und H. R. Gutmann, Analyt. Chemistry **25**, 987 (1953).
⁷⁴ P. R. Payne, I. G. Campbell und D. F. White, Biochem. Journ. **50**, 500 (1952).
⁷⁵ B. D. Holt, Analyt. Chemistry **27**, 1500 (1955).
⁷⁶ W. Kirsten, Analyt. Chemistry **26**, 1097 (1954).
⁷⁷ A. Johansson, Analyt. Chemistry **26**, 1183 (1954).
⁷⁸ M. Tišler, Arh. kem. **26**, 219 (1954) (kroat.); Chem. Abstr. **49**, 12193 g (1955).
⁷⁹ A. F. Colson, Analyst **79**, 784 (1955).
⁸⁰ A. Lacourt, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 735.
⁸¹ L. J. Moelants und W. Wesenbreek, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 738.
⁸² W. Schöniger, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 320.
⁸³ W. H. Jones, Analyt. Chemistry **25**, 1449 (1953).
⁸⁴ W. Zimmermann, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 888.
⁸⁵ J. Unterzaucher, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 822.
⁸⁶ W. Schöniger, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 863.
⁸⁷ T. S. Lee und R. Meyer, Analyt. Chim. Acta **13**, 340 (1955).
⁸⁸ A. V. Grosse und A. D. Kirshenbaum, Analyt. Chemistry **24**, 584 (1952).
⁸⁹ A. D. Kirshenbaum, A. G. Streng und A. V. Grosse, Analyt. Chemistry **24**, 1361 (1952).
⁹⁰ M. F. Martin, Bull. soc. chim. France (5) **20**, C 65 (1953).
⁹¹ A. Konovalov, Ind. chim. belge **18**, 329 (1953); Chem. Abstr. **47**, 8582 c (1953).
⁹² N. Oda, A. Kaji und M. Kubo, J. Pharm. Soc. Japan **72**, 1076 (1952); Z. analyt. Chem. **142**, 71 (1954).
⁹³ T. Mitsui, Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Uni. **11**, 24 (1953); Chem. Abstr. **47**, 12120 b (1953).
⁹⁴ M. Hirai, J. Pharm. Soc. Japan **72**, 511, 515 (1952).
⁹⁵ S. Sakomoto und M. Hirai, J. Pharm. Soc. Japan **72**, 1363 (1952).
⁹⁶ M. Večeřa, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 88.
⁹⁷ W. Kirsten, Mikrochem. **39**, 389 (1952); **40**, 121 (1952).
⁹⁸ T. Mitsui, Japan. Analyst **2**, 117 (1953); Chem. Abstr. **47**, 7949 b (1953).
⁹⁹ A. Okáč und C. Plechatý, Chem. Listy **47**, 1086 (1953); Chem. Abstr. **48**, 3847 i (1954).
¹⁰⁰ M. Fukuda, J. Pharm. Soc. Japan **75**, 151 (1955).
¹⁰¹ B. A. Parkin, J. B. Fernandez, J. C. Braun und E. G. Rietz, Analyt. Chemistry **25**, 841 (1953).
¹⁰² E. B. Hershberg und G. W. Wellwood, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 303 (1937).
¹⁰³ W. J. Schenck, Analyt. Chemistry **26**, 788 (1954).
¹⁰⁴ K. Dvořák, Chem. Listy **47**, 1093 (1953); Chem. Abstr. **48**, 3847 h (1954).
¹⁰⁵ W. Zimmermann, Mikrochem. **31**, 42 (1943).
¹⁰⁶ J. Unterzaucher, Chem.-Ing. Techn. **22**, 128 (1950).
¹⁰⁷ G. Ingram, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 131.

- ¹⁰⁸ *H. Swift*, *Analyst* **79**, 718 (1954). *H. Swift* und *E. S. Morton*, *Analyst* **77**, 392 (1952).
- ¹⁰⁹ *Th. D. Parks*, *E. L. Bastin*, *E. J. Agazzi* und *F. F. Brooks*, *Analyt. Chemistry* **26**, 229 (1954).
- ¹¹⁰ *W. Manser* und *A. Egli*, *Helv. Chim. Acta* **37**, 1048 (1954).
- ¹¹¹ *H. Reihlen*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **72**, 112 (1939).
- ¹¹² *J. A. Kuck* und *P. L. Altieri*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1954**, 17.
- ¹¹³ *P. N. Fedoseev* und *N. P. Ivashova*, *Ž. anal. Chim.* **7**, 133 (1952); *Chem. Abstr.* **48**, 4365 g (1954).
- ¹¹⁴ *W. Schöniger*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1955**, 44.
- ¹¹⁵ *C. H. Perrin*, *Analyt. Chemistry* **25**, 968 (1953).
- ¹¹⁶ *H. T. Vlaar*, *Chem. Weekbl.* **49**, 348 (1953); *Z. analyt. Chem.* **142**, 73 (1954).
- ¹¹⁷ *E. H. Sheers* und *M. S. Cole*, *Analyt. Chemistry* **25**, 535 (1953).
- ¹¹⁸ *F. J. Scandrett*, *Analyst* **78**, 734 (1953).
- ¹¹⁹ *D. J. Jenden* und *D. B. Taylor*, *Analyt. Chemistry* **25**, 685 (1953).
- ¹²⁰ *D. W. Skidmore*, *Ind. Chemist* **30**, 386 (1954); *Chem. Zbl.* **1955**, 5142.
- ¹²¹ *V. Klingmüller*, *G. J. Erdmann-Müller*, *J. G. Rausch-Stroomann* und *G. Brune*, *Arzneimittelforsch.* **5**, 105 (1955).
- ¹²² *G. M. Schwab* und *E. Schwab-Agallidis*, *Angew. Chem.* **65**, 418 (1953); *G. M. Schwab* und *St. Caramanos*, *Mh. Chem.* **86**, 341 (1955).
- ¹²³ *I. Ribas* und *D. Vázquez-Gesto*, *Inform. Quím. analit.* **7**, 29 (1953); *Z. analyt. Chem.* **142**, 72 (1954).
- ¹²⁴ *A. E. Beet*, *Nature* **175**, 513 (1955); *J. appl. chem.* **4**, 473 (1954).
- ¹²⁵ *H. A. McKenzie* und *H. S. Wallace*, *Austr. J. Chem.* **7**, 55 (1954); *Chem. Zbl.* **1954**, 10548.
- ¹²⁶ *R. B. Bradstreet*, *Analyt. Chemistry* **26**, 235 (1954).
- ¹²⁷ *P. R. W. Baker*, *Analyst* **78**, 500 (1953).
- ¹²⁸ *B. W. Grunbaum*, *P. L. Kirk*, *L. G. Green* und *C. W. Koch*, *Analyt. Chemistry* **27**, 384 (1955).
- ¹²⁹ *I. H. Sher*, *Analyt. Chemistry* **27**, 831 (1955).
- ¹³⁰ *E. Zymny*, *Mikrokosmos* **43**, 44 (1953); *Chem. Zbl.* **1954**, 5819.
- ¹³¹ *J. R. Polley*, *Analyt. Chemistry* **26**, 1523 (1954).
- ¹³² *B. Lubochinsky* und *J. P. Zalta*, *Bull. soc. chim. biol.* **36**, 1363 (1954).
- ¹³³ *P. G. Scheurer* und *F. Smith*, *Analyt. Chemistry* **27**, 1616 (1955).
- ¹³⁴ *E. D. Noble*, *Analyt. Chemistry* **27**, 1413 (1955).
- ¹³⁵ *E. J. Boell* und *S. C. Shen*, *Exp. Cell Res.* **7**, 147 (1954); *Chem. Zbl.* **1955**, 3930.
- ¹³⁶ *J. P. Dixon*, *Analyt. Chim. Acta* **13**, 12 (1955).
- ¹³⁷ *R. Lévy*, *Bull. soc. chim. France* (5) **20**, C 77 (1953).
- ¹³⁸ *Al Steyermark* und *M. W. Garner*, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* **36**, 319 (1953); *Chem. Abstr.* **47**, 12119 a (1953).
- ¹³⁹ *M. Večeřa*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1955**, 88.
- ¹⁴⁰ *R. Wickbold*, *Angew. Chem.* **64**, 133 (1952).
- ¹⁴¹ *R. Wickbold*, *Angew. Chem.* **66**, 173 (1954).
- ¹⁴² *J. A. Kuck*, *M. Daugherty* und *D. K. Batdorf*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1954**, 297.
- ¹⁴³ *L. J. Lohr*, *T. E. Bonstein* und *L. J. Frauenfelder*, *Analyt. Chemistry* **25**, 1115 (1953).
- ¹⁴⁴ *R. Belcher*, *A. M. G. Macdonald* und *A. J. Nutten*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1954**, 104.
- ¹⁴⁵ *R. Lévy*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1956**, 906.

- 146 *M. Tišler*, Arh. kem. **25**, 21 (1953) (kroat.); Chem. Zbl. **1954**, 4909.
- 147 *A. J. Monte Bovi*, *A. Halpern*, *H. Koretsky* und *T. Dunne*, Amer. J. Pharmacy **124**, 12 (1952); Z. analyt. Chem. **142**, 134 (1954).
- 148 *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123; **1956**, 869.
- 149 *R. Belcher* und *A. M. G. Macdonald*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 899.
- 150 *G. Kainz* und *F. Schöller*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 843.
- 151 *C. A. Rush*, *St. S. Cruikshank* und *E. J. H. Rhodes*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 858.
- 152 *M. K. Zacherl* und *G. Krainick*, Mikrochem. **11**, 61 (1932).
- 153 *R. D. Subda* und *G. D. Shah*, Mikrochem. **40**, 254 (1952).
- 154 *Y. A. C. van Pinsteren*, Pharm. Weekbl. **88**, 489 (1953); Chem. Abstr. **47**, 12119 b (1953).
- 155 *A. J. Nutten*, Mikrochem. **39**, 355 (1952).
- 156 *S. J. Pirt* und *E. B. Chain*, Ric. Ist. sup. Sanità **16**, 363 (1953); Z. analyt. Chem. **143**, 366 (1954).
- 157 *L. M. Ligett*, Analyt. Chemistry **26**, 748 (1954).
- 158 *D. P. Ssanderichina*, Hyg. und Sanitätswesen (russ.) **1954**, 43; Chem. Zbl. **1955**, 6092.
- 159 *G. Brunisholz* und *J. Michod*, Helv. Chim. Acta **37**, 598 (1954).
- 160 *E. C. Cogbill* und *J. J. Kirkland*, Analyt. Chemistry **27**, 1611 (1955).
- 161 *H. Spitzky* und *H. Lieb*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 273.
- 162 *E. D. Peters*, *G. C. Rounds* und *E. J. Agazzi*, Analyt. Chemistry **24**, 710 (1952).
- 163 *T. T. White*, *C. J. Penther*, *P. C. Tait* und *F. R. Brooks*, Analyt. Chemistry **25**, 1664 (1953).
- 164 *F. Brown* und *W. K. R. Musgrave*, Analyt. Chim. Acta **12**, 29 (1955).
- 165 *C. Capitani* und *E. Milani*, Chim. e Ind. **34**, 633 (1952); Chem. Zbl. **1953**, 8947.
- 166 *W. Zimmermann*, Mikrochem. **40**, 162 (1953).
- 167 *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1946); **35**, 80 (1950).
- 168 *W. Kirsten* und *C. Carstens*, Analyt. Chim. Acta **5**, 272 (1951).
- 169 *P. N. Fedossejew* und *R. M. Lagoschnaja*, Ž. anal. Chim. **9**, 37 (1954); Chem. Zbl. **1955**, 4898.
- 170 *H. N. Wilson*, *R. M. Peterson* und *D. M. Fitzgerald*, J. Appl. Chem. **4**, 488 (1954); Chem. Abstr. **49**, 2252 e (1955).
- 171 *O. E. Sundberg* und *G. L. Royer*, Analyt. Chemistry **24**, 907 (1952).
- 172 *A. A. Sivotenko*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 153.
- 173 *M. Večeřa*, Chem. Listy **48**, 613 (1954); Z. analyt. Chem. **145**, 357 (1955).
- 174 *F. Zinneke*, Z. analyt. Chem. **132**, 175 (1951).
- 175 *N. Iritani* und *Y. Tanaka*, J. Pharm. Soc. Japan **74**, 219 (1954); Z. analyt. Chem. **147**, 154 (1955).
- 176 *B. Warshowsky*, *T. E. Shook* und *E. J. Schantz*, Analyt. Chemistry **26**, 1051 (1954).
- 177 *M. Chambon* und *H. Geryot*, Ann. pharm. franç. **10**, 685 (1952); Z. analyt. Chem. **142**, 74 (1954).
- 178 *R. Belcher*, *A. J. Nutten* und *W. I. Stephen*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 51.
- 179 *A. S. Jones* und *D. L. Letham*, Chem. and Industry **1954**, 662; Chem. Zbl. **1954**, 11242.
- 180 *G. Graue* und *A. Zöhler*, Angew. Chem. **66**, 437 (1954).
- 181 *W. Radmacher* und *P. Mohrbauer*, Z. analyt. Chem. **141**, 419 (1954).
- 182 *J. A. Kuck* und *E. C. Grim*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 201.

- ¹⁸³ H. Staudinger und G. Niessen, Chem. Ber. 86, 1223 (1953).
¹⁸⁴ K. E. Kress, Analyt. Chemistry 27, 1618 (1955).
¹⁸⁵ E. W. McChesney und W. F. Banks, jr., Analyt. Chemistry 27, 987 (1955).
¹⁸⁶ J. Broekhuysen und J. Béchet, Analyt. Chim. Acta 13, 277 (1955).
¹⁸⁷ T. S. Ma und J. D. McKinley, Jr., Mikrochim. Acta [Wien] 1953, 4.
¹⁸⁸ R. Lévy, C. r. acad. sci., Paris 236, 1781 (1953).
¹⁸⁹ F. L. Schaffer, J. Fong und P. L. Kirk, Analyt. Chemistry 25, 343 (1953).
¹⁹⁰ K. Schmeiser und K. Jerchel, Angew. Chem. 65, 490 (1953).
¹⁹¹ G. Bahr, H. Baeling und K. H. Thiele, Z. analyt. Chem. 145, 105 (1955).
¹⁹² M. Jureček und J. Jenik, Coll. Czechoslov. Commun. 20, 550 (1955).
¹⁹³ A. C. Roy und B. H. Iyer, J. Indian Inst. Sci. 34, 93 (1952); Chem. Zbl. 1954, 8867.
¹⁹⁴ G. Kainz und A. Resch, Mikrochem. 40, 332 (1953).
¹⁹⁵ R. Belcher, J. E. Fildes und A. J. Nutten, Analyt. Chim. Acta 13, 431 (1955).
¹⁹⁶ W. P. Pickhardt, A. N. Oemler und J. Mitchell jr., Analyt. Chemistry 27, 1784 (1955).
¹⁹⁷ D. R. Christman, N. E. Day, P. R. Hansell und R. C. Anderson, Analyt. Chemistry 27, 1935 (1955); R. C. Anderson, Y. Delabarre und A. A. Bothner-By, Analyt. Chemistry 24, 1298 (1952).
¹⁹⁸ H. Fujiwara und M. Kan, J. Pharm. Soc. Japan 75, 1213 (1955).
¹⁹⁹ F. H. Oliver, Analyst 80, 593 (1955).
²⁰⁰ I. J. Oita und H. S. Conway, Analyt. Chemistry 26, 600 (1954).
²⁰¹ A. Hintermaier und R. Grützner, Mikrochim. Acta [Wien] 1955, 944.
²⁰² T. Kono, K. Sato, M. Suzuki und I. Isobe, J. Agric. Chem. Soc. Japan 28, 804 (1954); Z. analyt. Chem. 148, 285 (1955).
²⁰³ S. J. Clark und B. Dando, Mikrochim. Acta [Wien] 1955, 1012.
²⁰⁴ W. J. Kirsten und B. W. Grunbaum, Analyt. Chemistry 27, 1806 (1955).
²⁰⁵ T. Kono, M. Nakayama, T. Mitsui und K. Sato, Jap. Analyst 3, 304 (1954); Chem. Abstr. 49, 15296 g (1955).
²⁰⁶ P. R. W. Baker, Analyst 80, 481 (1955).
²⁰⁷ F. G. Fischer und H. Bohn, Z. physiol. Chem. 302, 278 (1955).
²⁰⁸ D. F. Louw, J. S. African Chem. Ind. 8, 39 (1955); Chem. Abstr. 49, 15621 d (1955).
²⁰⁹ P. Fontana-Junior, Rev. brasil. Biol. 14, 371 (1954); Z. analyt. Chem. 148, 286 (1955).
²¹⁰ A. S. Inglis, Mikrochim. Acta [Wien] 1955, 934.
²¹¹ R. E. Banks, F. Cuthbertson und W. K. R. Musgrave, Analyt. Chim. Acta 13, 442 (1955).
²¹² M. O. Korshun und M. N. Chumachenko, Dokl. Akad. Nauk SSSR 99, 769 (1954); Analyst. Abstr. 2, Nr. 3074 (1955).
²¹³ J. S. Fritz und M. Q. Freeland, Analyt. Chemistry 26, 1593 (1954).
²¹⁴ J. S. Fritz und S. S. Yamamura, Analyt. Chemistry 27, 1461 (1955).
²¹⁵ N. Iritani und Y. Tanaka, Kumamoto Pharm. Bull. 1955, 30; Analyst. Abstr. 3, Nr. 431 (1956).
²¹⁶ A. Trifonow, Tsch. Iwanow und D. Pawlow, Coll. Czechoslov. Commun. 19, 1133 (1954); Z. analyt. Chem. 148, 287 (1955).
²¹⁷ J. E. Fildes, Ind. Chem. Manufacturer 31, 412 (1955); Analyst. Abstr. 3, Nr. 1 (1956).
²¹⁸ R. Lévy, C. r. acad. sci., Paris 238, 2320 (1954).
²¹⁹ J. Körbl, Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. 20, 948, 953, 1026 (1955); J. Körbl und K. Blabolil, Chem. Listy 49, 1664 (1955).