

Nicht im Handel

46

Sonderabdruck aus Heft 5, 1959, der

MIKROCHIMICA ACTA

Schriftleitung: *M. K. Zacherl*, Wien

Springer-Verlag in Wien

Alle Rechte vorbehalten

W. Schöniger:

Fortschrittsbericht

über die quantitative organische Mikroelementaranalyse. II

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

Fortschrittsbericht
über die quantitative organische Mikroelementaranalyse. II*

Von

W. Schöniger

(Eingegangen am 2. März 1959)

Seit dem letzten zusammenfassenden Bericht über neue Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Mikroelementaranalyse¹ sind wieder zahlreiche Mitteilungen erschienen, über die im folgenden zusammenfassend berichtet werden soll.

*Steyermark*² gibt einen Überblick über die historische Entwicklung der quantitativen organischen Mikroanalyse und bringt Empfehlungen für den Aufbau und die Einrichtung, bzw. die Analysenmethoden eines Mikrolaboratoriums. *Kuck*³ weist in einer ausgezeichneten Arbeit darauf hin, daß trotz Einführung modernster — meist physikalischer — Methoden, die Preglschen Verfahren ständig weiterentwickelt werden und ihre Bedeutung beibehalten. *Kirsten*⁴ berichtet in zwei Arbeiten über Ultramikromethoden, die zum größten Teil vom Verfasser ausgearbeitet wurden; *Wilson*⁵ gibt einen allgemeinen Überblick über das gleiche Gebiet. Moderne Verbrennungsapparate werden von *Zimmermann*⁶ beschrieben, *Ingram*⁷ referiert über Schnellverbrennungen, *Kóno*⁸ beschreibt eine Vorrichtung für die automatische Regulierung des Verbrennungsvorganges. Schließlich sollen hier noch Arbeiten von *Ogg*⁹ und von *Večeřa* und *Šnobl*¹⁰ erwähnt werden. Letztere bringen Beispiele für die statistische Auswertung einiger elementaranalytischer Methoden, ersterer berichtet über Neuerungen auf dem Gebiet der organischen Mikrochemie. *Canal*¹¹ gibt eine kurze geschichtliche Darstellung der organischen Elementaranalyse bis zur Entwicklung der Preglschen Verfahren.

Waagen und Laboratorium

*Hull*¹² studierte die Temperatureinflüsse auf die Genauigkeit einer Mikrowaage. Er kommt zur Feststellung, daß bei einer Raumtemperatur

* Literatur von 1956 bis 1958 berücksichtigt.

von 30° C die Genauigkeit 1 μg beträgt, während bei 25° C bereits ein Einfluß der Körperwärme des Wägenden festzustellen ist. In mehreren Arbeiten untersucht *Mitsui* mikroanalytische Waagen. Er referiert über die Gründe für das Abwandern des Nullpunktes¹³, über die Eignung verschiedener Materialien für Lager und Schneiden¹⁴ und über die Genauigkeit der Balkenlagerung bei verschiedenen Typen von Arretierungen¹⁵. *Hess* und *Thomas*¹⁶ beschreiben eine Mikrogramm-Waage mit Spitzenlagerung, die bei einer Maximalbelastung von 500 mg eine Genauigkeit von $\pm 0,5 \mu\text{g}$ aufweist. *Peterson*¹⁷ gibt Einzelheiten über die Konstruktion einer registrierenden Mikrowaage an. Eine Quarzbalken-Mikrowaage, die auf dem Prinzip der Gasdichtewaage beruht und mit der Massenänderungen mit einer Genauigkeit von $\pm 10^{-7}$ g feststellbar sind, wird von *Czanderna* und *Honig*¹⁸ beschrieben. Eine andere Quarzbalkenwaage mit elektrischer Ablesung wurde von *Mayer* und *Behrndt*¹⁹ konstruiert und für die Bestimmung monoatomarer Schichten im Höchstvakuum verwendet. *Bushuk* und *Winkler*²⁰ referieren über eine selbstkonstruierte Quarzspiralen-Torsionsmikrowaage, die weitgehend temperaturunabhängig ist, eine Empfindlichkeit von $0,163 \pm 0,002$ mg/mm aufweist und für Gasadsorptionsmessungen verwendet wurde.

Ein Tisch für die erschütterungsfreie Aufstellung von Waagen wird von *Steyermark* und Mitarbeitern²¹ angegeben. Ein Betonsockel wird auf starken Federn aufgestellt und mit Holz verkleidet. Eine ähnliche Konstruktion beschreiben *Gage* und *Sullivan*²², die an Stelle der Federn eine Spezialdämpfungsmasse verwenden. Weitere vibrationsfreie Tische werden von *Bowers* und *Long*²³ sowie von *Lutzeck* und *Busslajew*²⁴ angegeben.

Von allgemein verwendbaren Laboratoriumsgeräten sei hier noch das Kapillarphotometer von *Gorbach*²⁵ erwähnt, das die Verwendung von 100 mm langen Kapillarküvetten gestattet.

Schuele und *McNabb*²⁶ beschreiben eine Wägetechnik für kleine Mengen hygroskopischer und flüchtiger Flüssigkeiten. Eine 1-ml-Tuberkulin-Spritze wird als Wägebürette verwendet. *Pickhardt* und Mitarbeiter²⁷ berichten über eine Wäge- und Arbeitstechnik für pyrophore und hygroskopische Substanzen, die allgemein anwendbar ist. Als Vielzweck-Standardsubstanz für die organische Mikroanalyse wird von *Smith*²⁸ 5-Chloro-4-hydroxy-3-methoxy-benzyl-isothioharnstoffphosphat empfohlen und dessen Herstellung beschrieben.

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung

Die British Standards Institution hat ihre 1950 herausgegebenen Normvorschriften für die Apparatur zur mikroanalytischen C-H-Bestimmung revidiert²⁹. Wesentliche Änderungen beinhalten die Vorschriften, daß ausschließlich Verbrennungsrohre aus Quarz verwendet werden sollen und daß an Stelle von Gummiverbindungen auch solche aus

Kunststoff verwendet werden können. *Kainz*⁹⁸ und *Körbl*²⁶² berichten in Sammelreferaten über neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der C-H-Bestimmung. *Večeřa* und *Synek*³⁰ beschreiben eine automatische Verbrennungsapparatur und geben in der gleichen Arbeit eine Vorschrift zur Herstellung von Bleidioxid. *Canal*³¹ kommt auf Grund zahlreicher Vergleichsanalysen zur Feststellung, daß das Bleidioxid bei richtiger Handhabung keinen merkbaren Einfluß auf die Güte der Analysenergebnisse hat. Von *Bobrański*³² wird eine automatische Apparatur zur Zentigrammanalyse angegeben. Das Erhitzen des Platinschiffchens mit der Einwaage erfolgt mittels eines Hochfrequenzgenerators, der durch den Sauerstoffdruck im Verbrennungsrohr gesteuert wird. Für die Wasserabsorption wird entwässertes CoCl_2 empfohlen. In einer Reihe von Arbeiten untersuchen *Mizukami* und Mitarbeiter^{33,34} die Fehlerquellen bei der Analyse N-freier Substanzen in nur mit CuO gefüllten Verbrennungsrohren. Hauptursachen für auftretende Blindwerte sind die Gummiverbindungen der Absorptionsröhrchen und mangelhaftes Wischen der Röhrchen. Jahreszeitliche Schwankungen der Analysenwerte, bedingt durch die verschiedene Luftfeuchtigkeit, haben *Kôno* und Mitarbeiter³⁵ beobachtet. *Kurihara*³⁶ verkürzt die Analysendauer durch größere Gasstromgeschwindigkeit. Die von *Cross* und *Wright*³⁷, bzw. von *Hussey* und Mitarbeitern³⁸ für die Absorption der Stickoxyde empfohlenen Reagenzien Trishydroxylaminphosphat und Ammoniumsulfamat wurden von *Mizukami*^{39,40} auf ihre Wirksamkeit geprüft. Letzteres ist nach kurzer Zeit bereits erschöpft. *Pickhardt* und Mitarbeiter²⁷ beschreiben eine erprobte Verbrennungstechnik für pyrophore und hygroskopische Substanzen. *Kuck*, *Altieri* und *Arnold*⁴¹ beschreiben einen kleinen Kugelschliff, der an Stelle der Gummiverbindungen im Absorptionsteil der C-H-Apparatur mit Vorteil verwendet wird, wie eine statistische Untersuchung zeigt⁴².

Ingram und *Lonsdale*⁴³ zeigen, daß die Verbrennung im leeren Rohr auch für Halbmikro-C-H-Bestimmungen verwendet werden kann, nur muß die MnO_2 -Menge zur Absorption der Stickoxyde erhöht werden. *Charlton*⁴⁴ beschreibt ein modifiziertes „leeres Rohr“ für die Analyse P- und F-haltiger Substanzen. Auch *Hazenberg*⁴⁵ und *Robertson* und Mitarbeiter⁴⁶ geben Modifikationen der oben erwähnten Apparatur an; in beiden Arbeiten wird die Verwendung eines geraden Verbrennungsrohres vorgeschlagen.

*Körbl*⁴⁷ berichtet zusammenfassend über die von ihm eingeführte Methode unter Verwendung des thermischen Zersetzungsproduktes von Silberpermanganat als Verbrennungskatalysator. Eine weitere Arbeit desselben Autors befaßt sich mit der Anwendung dieser Methode für die Analyse von Organosiliciumverbindungen⁴⁸. Explosionsartige Verbrennung flüchtiger Verbindungen kann vermieden werden, wenn das Rohr vor dem Katalysator abwechselnd mit Schichten von Silberwolle

und Asbest gefüllt und eine spezielle Verbrennungstechnik angewendet wird. *Horáček* und *Körbl*⁴⁹ teilen ferner mit, daß sich nach Einfügen einer Schicht von Pb_3O_4 auf Bimsstein am Ende der Rohrfüllung auch organische Fluorverbindungen analysieren lassen. *Lysij* und *Zarembó*⁵⁰ stellen fest, daß die ausschließliche Verwendung des thermischen Zersetzungsproduktes von Silberpermanganat genügt, um P- und F-haltige Verbindungen analysieren zu können. Über ihre ausgezeichneten Erfahrungen mit der Körblschen Methode berichten *Okáč* und *Vrchlabský*⁵¹ sowie *Pella*⁵². Dieser studierte die Ursachen für auftretende Blindwerte und schlägt einige Vorsichtsmaßnahmen zu deren Beseitigung vor. Man muß vor allem positive, durch thermische Effekte — wie Erwärmung der Röhrechen und höhere Ausgangstemperatur der Verbrennungsgase — bedingte Gewichtsänderungen des Kohlendioxyd-Absorptionsröhrechens vermeiden. Das Schiffchen soll im geschlossenen Rohr magnetisch verschoben werden⁵³. Die thermische Zersetzung des Silberpermanganats wurde von *Šantava* und *Körbl*⁵⁴ untersucht. Bei 480 bis 500° C ist der Zerfall ohne faßbare Zwischenverbindungen beendet, die Zusammensetzung des Produktes entspricht der Formel $AgMnO_2$. Metallisches Silber ist am Mangandioxyd atomar-dispers verteilt. Weitere Katalysatoren hoher Wirksamkeit werden von *Horáček* und *Körbl*⁵⁵ beschrieben. Im Prinzip handelt es sich um Metalloxyde (Fe, Mn, Ce, Co), die fein verteiltes Silber enthalten. *Večeřa* und Mitarbeiter^{56,57} empfehlen die Verwendung von Co(II)-Co(III)-oxyd auf Asbest als Verbrennungskatalysator und geben genaue Vorschriften für dessen Herstellung sowie für die Ausführung der Analysen an. Auch diese Methodik bewährt sich ausgezeichnet.

Nach *McCoy* und *Bastin*⁵⁸ können organische Fluorverbindungen einwandfrei verbrannt werden, wenn sich am Anfang der Rohrfüllung eine Schicht von gekörntem Magnesiumoxyd befindet. Stickoxyde werden zwischen dem H_2O - und CO_2 -Röhrechen an MnO_2 absorbiert. *Gelman* und Mitarbeiter⁵⁹ empfehlen für die Analyse fluorhaltiger Substanzen, die Einwaage in einem Quarzschiffchen vorzunehmen und dieses dann mit ausgeglühtem MgO zu füllen. Für die Verbrennung von Verbindungen, die Alkali- oder Erdalkalimetalle enthalten, empfiehlt *Kissa*⁶⁰, die Substanz mit der 6- bis 8fachen Menge WO_3 zu übersichten und die Temperatur des beweglichen Brenners auf zirka 900° C einzustellen. Die Vorteile gegenüber der Verwendung von V_2O_5 sind der höhere Schmelzpunkt, keine Sublimation, leichtes Entfernen aus dem Platinschiffchen und geringe Hygroskopizität. Organische Borverbindungen mit B-C-Bindungen geben nach *Arthur* und Mitarbeitern⁶¹ bei den üblichen Verfahren zu tiefe Resultate. Die Anwendung einer höheren Temperatur des beweglichen Brenners (1000 bis 1100° C) und einer speziellen Rohrfüllung behebt diesen Fehler.

Zahlreiche Arbeiten befassen sich mit Verfahren, bei denen neben C und H gleichzeitig noch andere Elemente quantitativ bestimmt werden können. *Korshun* und *Ševeleva*⁶² absorbieren vorhandenes Halogen quantitativ in einem mit Silber gefüllten Absorptionsapparat bei 550 bis 600° C und empfehlen in der gleichen Arbeit die Verwendung eines Pt-Katalysators, um C-Verluste durch CO-Bildung zu vermeiden. *Klimova* und *Bereznitzkaya*⁶³ teilen mit, daß vorhandenes Silicium mitbestimmt werden kann, wenn man die Einwaage in einer Quarzkapsel mit ausgeglühtem Asbest bedeckt und diese vor und nach der Analyse wägt, da das Si am Asbest zurückgehalten wird. Gleichzeitig vorhandenes Halogen wird, wie oben beschrieben, an Ag zurückgehalten und quantitativ bestimmt. Bei Tetraalkylsilanen und Substanzen, die bei der Verbrennung Siliciumcarbid statt SiO₂ geben (3 Halogene oder 1 Halogen + 1 H am Si) wird der Asbest mit Cr₂O₃ vermischt und 1 Tropfen Wasser zugesetzt, dessen Gewicht vom totalen Gewicht des nach der Verbrennung erhaltenen Wassers abzuziehen ist⁶⁴. Das eben beschriebene Verfahren kann auch für die gleichzeitige Mitbestimmung von Si und S verwendet werden⁶⁵. Das silbergefüllte Absorptionsröhrchen wird auf 700° C erhitzt und hält die Schwefeloxyde zurück, die vom Asbest-Cr₂O₃-Gemisch nicht absorbiert werden. Wird die Quarzkapsel statt mit dem Asbestgemisch mit angeätztem Quarzgries gefüllt, so kann gleichzeitig der S- und P-Gehalt mitbestimmt werden, sofern die Substanzen nur C, H, O, N, S und P enthalten⁶⁶. Alle diese Methoden arbeiten mit hoher Sauerstoffstromgeschwindigkeit und praktisch „leerem Rohr“. *Mizukami* und Mitarbeiter⁶⁷ modifizierten die Methode von *Stragand*⁶⁸ zur gleichzeitigen Schwefelbestimmung, indem sie an Stelle des Platinkatalysators eine oxydierte Kupferdrahtnetzrolle verwenden. *Sokolova*⁶⁹ empfiehlt für die gleichzeitige Schwefelbestimmung Silberbimsstein als Absorbens für Schwefeloxyde. Wird die Einwaage mit der 2- bis 3fachen Menge fein pulverisierten Quarzes vermischt, so kann gleichzeitig vorhandenes Alkalimetall aus der Gewichtszunahme quantitativ bestimmt werden; die Verbrennungstemperatur soll 850 bis 900° C betragen⁷⁰. Nach *Korshun* und Mitarbeitern⁷¹ kann Fluor bei der C-H-Bestimmung von Substanzen, die außerdem P, B, Si, Halogene, S und N enthalten, mit erfaßt werden, wenn man im Sauerstoffstrom über einer 150 bis 180 mm langen Schicht von granuliertem MgO bei 1000° C verbrennt. Dieses befindet sich in einer Quarzhülse mit Gitterboden. Die Hülse wird nach der Analyse mit überhitztem Wasserdampf bei 1000° C behandelt, wodurch letzten Endes Fluorwasserstoff entsteht, der maÑanalytisch bestimmt wird. *Mázor*⁷² verwendet als Oxydations- und Absorptionsmittel für Fluorwasserstoff Pb₃O₄. Dieses befindet sich als dünne Schicht auf der Innenwand eines Alundumröhrchens im leeren Verbrennungsrohr. Die Pyrolyseprodukte gelangen über ein kurzes Platinröhrchen in das Alundum-

röhrchen, wobei das Fluor als Bleifluorid gebunden wird. Nach der Analyse wird die Miniumschicht herausgelöst und das Fluor als Bleichlorfluorid gravimetrisch bestimmt.

Die jodometrische Mikro- und Ultramikrobestimmung wird von *Unterzaucher*⁷³ ausführlich beschrieben. Eine neue Methode zur maßanalytischen CO₂-Bestimmung geben *Blom* und *Edelhausen*⁷⁴ an, die das Kohlendioxyd in einem organischen Lösungsmittel absorbieren und direkt mit Natriummethylat gegen Thymolblau titrieren. In zwei Arbeiten berichten *Belcher* und Mitarbeiter^{75, 76} über die maßanalytische CO₂- und H₂O-Bestimmung. Kohlendioxyd wird in überschüssigem Bariumhydroxyd absorbiert und der Überschuß mit Salzsäure rücktitriert. Zur Wasserbestimmung wird Bernsteinsäurechlorid empfohlen, das mit Wasser besser reagiert als Zimtsäurechlorid⁷⁷.

Eine immer größere Bedeutung gewinnt die Analyse ¹⁴C-haltiger Substanzen, bei denen nicht nur der C-Gehalt in Prozenten, sondern auch die Radioaktivität interessiert. *Vasiljev*⁷⁸ fällt das Kohlendioxyd als Bariumcarbonat, ebenso *Rabinowitz*⁷⁹ sowie *Duff* und *Knight*⁸⁰. In den beiden letzten Arbeiten wird die nasse Verbrennung vorgeschlagen. *Horáček* und *Grünberger*⁸¹ empfehlen die trockene Verbrennung nach *Körbl* mit anschließender maßanalytischer Bestimmung des C-Gehaltes. Alle genannten Autoren verwenden für die Aktivitätsbestimmung das quantitativ gesammelte Bariumcarbonat. *Sinex* und Mitarbeiter⁸² schlagen wiederum die nasse Verbrennung mit anschließender Aktivitätsbestimmung in einem Proportionalzählrohr vor, ebenso *Collins* und *Ropp*⁸³. *Christman* und Mitarbeiter⁸⁴ geben Verbesserungen für ihre früher beschriebene Methodik an^{85, 86}. *Rutschmann* und *Schöniger*⁸⁷ modifizierten das eben erwähnte Verfahren durch Kombination mit der nassen Verbrennung, um es auch für die Analyse biologischen Materials und von Lösungen verwenden zu können. Der CO₂-Gehalt wird manometrisch erfaßt, die Aktivitätsbestimmung in einem Proportionalzählrohr durchgeführt.

Ausgehend von diesen manometrischen Methoden wurden einige Verfahren zur C-H-Bestimmung entwickelt. *Fedoseev* und *Ignatenko*⁸⁸ beschreiben eine Vakuummethode für die C-H-Bestimmung, *Schöniger*⁸⁹ gibt Vorschriften für die gleichzeitige Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes organischer Verbindungen. Mikromengen Wasserstoff in Uran werden von *Holt*⁹⁰ ebenfalls manometrisch bestimmt. Das Verfahren dürfte sich auch für die Analyse organischer Verbindungen eignen. Deuterium wird nach der Verbrennung im geschlossenen Rohr von *Trenner* und Mitarbeitern⁹¹ manometrisch bestimmt. Eine weitere Methode zur Deuteriumbestimmung beschreibt *Lee*⁹².

C-Mengen in der Größenordnung von 250 µg in biologischen Substraten bestimmt *Battle*⁹³ nach der nassen Verbrennung mit Kaliumpersulfat manometrisch im Warburg-Apparat.

Die in der Stahlanalyse gebräuchliche Methode zur C-Bestimmung mittels Leitfähigkeitsmessung verwendet *Malissa*⁹⁴ für die organische Analyse. Nach diesem Verfahren soll eine quantitative Kohlenstoffbestimmung in 2 bis 3 Minuten durchführbar sein.

Ein einfacher Druckregler wird von *Eder*⁹⁵ beschrieben, *Moelants*⁹⁶ schlägt verschiedene Verbindungen als Testsubstanzen vor, *Sax* und *Stross*⁹⁷ empfehlen zu diesem Zweck Squalan, das leicht in genügender Reinheit selbst herstellbar und schwer verbrennbar ist.

Sauerstoffbestimmung

Zusammenfassende Referate über die direkte Sauerstoffbestimmung in organischen Verbindungen sind von *Kainz*⁹⁸, *Kôno*⁹⁹, *Brezina*¹⁰⁰, *Fort*¹⁰¹ und *Körbl*²⁶¹ erschienen. Das Schütze-Unterzaucher-Verfahren wurde von *Canales* und *Parks*¹⁰² modifiziert. Wasserstoff, der bei der Verkrackung der Substanz entsteht und störend wirkt, wird entfernt, indem an geeigneter Stelle eine Palladiummembran angebracht und auf 350° C erhitzt wird. Durch diese diffundiert Wasserstoff, nicht aber Kohlenmonoxyd (s. auch ¹⁰³), Schwefelverbindungen werden an 900° C heißem Kupfer zurückgehalten. Die Endbestimmung erfolgt amperometrisch. *Imaeda*¹⁰⁴ verwendet als Rohrfüllung platinierte Kohle und kommt zur Feststellung, daß die Reinigung der Krackgase mit festem Alkali vor der Oxydation von CO zu CO₂ (für die gravimetrische Endbestimmung) nötig ist. Zum Zurückhalten von Schwefel reicht eine auf 600° C erhitzte Kupferschicht. *Dixon*¹⁰⁵ beschreibt ebenfalls Abänderungen zum Ausschalten des störenden Wasserstoffs und Schwefels. Bei gravimetrischer Endbestimmung wird die Verwendung von Kupferoxyd an Stelle der Anhydrojodsäure empfohlen. Aktiviertes Kupfer wird zur Absorption von Schwefel gebraucht.

Nach *Bürger*¹⁰⁶ ist die Anwendung von Wasserstoff als Transportgas empfehlenswert. Der Sauerstoffgehalt von Schwefelverbindungen, Organo-Metallverbindungen, Metallsalzen und -oxyden soll auf diese Weise bestimmt werden können. Eine Bemerkung zu dieser Arbeit stammt von *Conway*¹⁰⁷. *Korshun* und *Bondarevskaja*¹⁰⁸ kommen zur Feststellung, daß es möglich ist, bei der O-Bestimmung auch gleichzeitig vorhandenes Halogen mitzubestimmen. Als Rohrfüllung wird auf 900° C erhitzte platinierte Kohle (30 mm lange Schicht) verwendet. Dem Reaktionsrohr ist ein mit Ascarit und Anhydron gefüllter Absorptionsapparat angeschlossen, der Halogenwasserstoffdämpfe zurückhält (diese werden nach Beendigung der Analyse titriert). Das Kohlenstoffmonoxyd wird anschließend über Kupferoxyd bei 100° C zu CO₂ oxydiert. Wenn die Substanz wenig oder keinen Wasserstoff enthält, muß zur Einwaage Paraffin zugegeben werden.

An Stelle der jodometrischen Endbestimmung empfehlen *Drehkopf* und *Braukmann*¹⁰⁹ die Messung der durch Absorption des Kohlendioxyds verursachten Leitfähigkeitsänderung einer Natriumhydroxydlösung. *Ehrenberger* und Mitarbeiter¹¹⁰ titrieren das schließlich entstandene CO₂ potentiometrisch mittels eines Automaten.

Kôno und Mitarbeiter studierten in mehreren Arbeiten die Methodik und geben einen Temperaturregler, sowie Vorkehrungen zur Vermeidung des Blindwertes und eine gravimetrische Endbestimmung mittels einer Silbernetzrolle an¹¹¹. In einer weiteren Arbeit¹¹² wird über die Erfahrungen mit den vorher beschriebenen Modifikationen im Routinebetrieb berichtet. *Mázor*¹¹³ schlägt vor, bei der Analyse fluorhaltiger Verbindungen im vorderen Teil der Rohrfüllung eine 10 mm lange Schicht von Magnesiumnitrid anzubringen. Der die Methode störende Fluorwasserstoff wird daran als Magnesiumfluorid zurückgehalten.

Die Ter Meulensche Hydriermethode wurde von *Smith* und Mitarbeitern¹¹⁴ wiederum eingeführt. Ein auf 350° C erhitzter Nickel-Thorium-Katalysator wird verwendet. Ein neues Verfahren wurde von *Sheft* und *Katz*¹¹⁵ angegeben. Die Substanz wird mit BrF₂SbF₆ in einem Nickelgefäß im Vakuum bei 500° C umgesetzt und der freiwerdende gasförmige Sauerstoff manometrisch bestimmt. Dieses Verfahren ist für die Analyse von Substanzen, die ¹⁸O enthalten, von Bedeutung.

Stickstoffbestimmung

Sammelreferate über die neuere Entwicklung auf diesem Gebiet wurden von *Kainz*¹¹⁶ und *Körbl*²⁶¹ veröffentlicht.

a) Durch trockene Verbrennung

Eine sehr interessante Arbeit von *Holt* und *Hugues*¹¹⁷ befaßt sich mit der massenspektroskopischen Untersuchung des bei der Dumas-Bestimmung im Azotometer gesammelten Stickstoffes. Die Autoren stellen fest, daß teils unvollständige Verbrennung, teils eingedrungene Luft die Ursachen für ungenaue Ergebnisse sind, und schlagen zu deren Vermeidung vor, bei 1050° C über Nickeloxyd zu verbrennen und vor dem Azotometer eine Schicht Hopkalit (150° C) anzubringen. *Childs* und Mitarbeiter¹¹⁸ beschreiben eine modifizierte Dumas-Methodik, bei der an Stelle des beweglichen Brenners ein zweiter Langbrenner verwendet wird. Eine Schnellmethode wird von *Shah* und Mitarbeitern¹¹⁹ angegeben; drei Bestimmungen können in 90 Minuten durchgeführt werden. Über eine weitere Schnellmethode berichtet *Gustin*¹²⁰. Nach Angaben des Autors soll eine Analyse in 12 Minuten beendet sein. Die Verwendung eines Quecksilber-Azotometers wird empfohlen. *Charlton*¹²¹ beschreibt eine automatische Apparatur, die während der gesamten Analysendauer

nicht überwacht zu werden braucht. Ferner soll noch die Methode von *Kirsten*¹²² erwähnt werden, bei der die Substanz im CO₂-Strom pyrolysiert und anschließend über Nickeloxyd verbrannt wird. Die Verwendung eines hahnlosen Azotometers wird empfohlen. In einer kurzen Mitteilung berichtet *Otter*¹²³ über eine originelle apparative Neukonstruktion. *Klimova* und *Dubinina*¹²⁴ modifizierten die Dumas-Methode, indem sie das Verbrennungsrohr nur mit einer 70 mm langen Hopkalitschicht (150° C) füllen. Die Einwaage wird in einem Quarzreagensglas, das sich leicht ins Verbrennungsrohr einschieben läßt, mit einem Gemisch von CuO und Ni₂O₃ vermenget und mit einer Kupferschicht abgedeckt. Das Reagensglas wird mit dem Boden zum Rohrende hin ins Verbrennungsrohr eingeschoben. Die Substanz wird bei 750 bis 800° C verbrannt.

Ausführliche Untersuchungen über die Dumas-Methode wurden von *Mitsui* und *Nishimura*¹²⁵ durchgeführt. Sie studierten den Reaktionsmechanismus des inerten Gases sowie die Einflüsse des Kupferoxyds, bzw. Kupfers auf diesen. In einer weiteren Arbeit¹²⁶ beschreiben die gleichen Autoren einen Strömungsmesser sowie ein neues Azotometer. Die Geschwindigkeit, mit der sich Sauerstoff beim Erhitzen von Metalloxyden, die zur Verbrennung der Probe zugemischt werden, entwickelt, wurde von *Hozumi* und *Kinoshita*¹²⁷ bestimmt. Von den untersuchten MnO₂, Co₂O₃, NiO und CuO eignet sich Co₂O₃ am besten, da es sich ab 750° C zu zersetzen beginnt, und zwischen 800 und 950° C aus 150 mg 6 cm³ Sauerstoff freigesetzt werden. Ein modifizierter Apparat¹²⁸ sowie eine abgeänderte Methodik¹²⁹ werden beschrieben. Über die Vorteile, die die Verwendung von Co₂O₃ bietet, berichten *Mizukami* und Mitarbeiter¹³⁰, sowie *Alemanni*¹³¹, der auch die Zugabe von KClO₃ als zusätzliches Oxydationsmittel empfiehlt. *Fukuda*¹³² schlägt wiederum eine Zugabe von NiO zur Einwaage vor.

Für die Stickstoffbestimmung in fluorhaltigen organischen Verbindungen empfehlen *Belcher* und *Macdonald*¹³³ eine modifizierte Kirstensche Apparatur.

Über eine nasse oxydative Verbrennung, die nicht für die Analyse aller stickstoffhaltigen Verbindungen angewendet werden kann, wird von *Ohashi*^{134,135} berichtet. In einer weiteren Arbeit wird eine Modifikation dieses Verfahrens mitgeteilt¹³⁶.

Mizukami und *Miyahara*¹³⁷ stellen fest, daß auf Grund des Kapillareffektes der Druck im Azotometer 0,6 mm zu hoch ist. *Vango*¹³⁸ beschreibt ein modifiziertes Nadelventil und *Corliss*¹³⁹ gibt eine Anordnung zur Verbrennung flüchtiger Substanzen an.

Die katalytische Hydrierung unter Verwendung eines Nickel-Magnesium-Katalysators mit anschließender kolorimetrischer Bestimmung des Ammoniaks wird von *King* und *Faulconer*¹⁴⁰ empfohlen. Die Methode soll Mengen von 1⁰/₀₀ Stickstoff noch sicher erfassen. *Gelman* und *Korshun*¹⁴¹

verwenden einen Eisenkatalysator (400° C) und bestimmen das Ammoniak jodometrisch.

b) Durch nasse Verbrennung

Zahlreiche Veröffentlichungen befassen sich wiederum mit der Kjehldahl-Methode. *Esafov*¹⁴² empfiehlt die Verwendung von Schwefelsäure/KHSO₄ als Aufschlußmittel unter fallweisem Zusatz von Zinkspänen. Für die Analyse von Substanzen, die Nitrogruppen enthalten, schlägt *Baker*¹⁴³ vor, mit Schwefelsäure/HgO bei 420 bis 440° C aufzuschließen und mit 50 mg Thiosalicylsäure oder Glukose zu reduzieren. Nitro- und Amid-Stickstoff wird nach *Takeda* und *Senda*¹⁴⁴ erfaßt, wenn man der Schwefelsäure ein Gemisch von K₂SO₄, Se und HgO zugibt. *Belcher* und *Bhatty*¹⁴⁵ reduzieren vorhandene Nitrogruppen vor dem eigentlichen Aufschluß mit einem Cr²⁺-haltigen Reagens. Für die Bestimmung von Stickstoff in Kohlen empfehlen *Dermelj* und *Strauch*¹⁴⁶ ein Gemisch von K₂SO₄/HgSO₄/Se als Katalysator. Nach *Ma* und Mitarbeitern¹⁴⁷ werden aromatische Nitroverbindungen vor dem Aufschluß mit Zink reduziert. *Fish* und *Collier*¹⁴⁸ schlagen für die Analyse von Pyridiniumsalzen vor, Zinn oder Zinn(II)-chlorid der Aufschlußlösung zuzugeben. Genaue Vorschriften für den Aufschluß von Azo- und Nitroverbindungen, von Oximen, Isoxazolen, Hydrazinen, Hydrazonen und Nitraten geben *Stejermark* und Mitarbeiter¹⁴⁹. Bei diesen Verbindungen muß zunächst mit Zink und Eisen reduziert werden.

*Malouan*¹⁵⁰ setzt zur Feststellung der alkalischen Reaktion bei der Destillation der Aufschlußlösung Alizarin zu, das in konz. Schwefelsäure blaßgelb, bei p_H-Werten über 10 blauviolett gefärbt ist. Nach *Schwab* und *Caramanos*¹⁵¹ entstehen bei der Kjeldahlisierung von Anilin Zwischenprodukte, die dem Anilinschwarz ähnlich sind. *Carreró* und Mitarbeiter¹⁵² fanden, daß bei der kolorimetrischen Endbestimmung mittels der Nessler-Reaktion nur Ammoniak-Stickstoff erfaßt wird. Organische Amine, die sich dem Aufschluß entzogen haben, werden im Gegensatz zu den Destillationsmethoden nicht erfaßt. *Belcher* und *Bhatty*¹⁵³ umgehen die Destillation, indem sie die Aufschlußlösung mit Hypochlorit titrieren. Diese Methode ist nur dann anwendbar, wenn eine vorherige Reduktion nicht nötig war. Nach dem gleichen Verfahren können auch Submikrobestimmungen (zirka 50 µg Einwaage) durchgeführt werden, wie *Belcher* und Mitarbeiter¹⁵⁴ zeigen. *Vigide*¹⁵⁵ kommt zur Feststellung, daß zu niedrige Resultate bei der Ammoniaktitration nach *Ronchése* auf das Vorhandensein nicht aufgeschlossener sekundärer und tertiärer Amine zurückzuführen sind, und gibt eine spezielle Aufschlußvorschrift zu deren Vermeidung an.

Ein bewährtes Destillationsgerät wird von *Schöniger* und *Haack*¹⁵⁶ beschrieben, ein weiterer Apparat wird von *Tourlière*¹⁵⁷ angegeben.

*Eder*¹⁵⁸ saugt die Aufschlußlösung nach dem Verdünnen mittels einer einfachen Vorrichtung in den Trichter des Destillationsgefäßes. Eine Apparatur für die Bestimmung von 0,2 bis 0,6 mg N, in der sowohl der Aufschluß als auch die Destillation durchgeführt werden können, beschreibt *Budziszewski*¹⁵⁹. Bis zu 60 Serienanalysen sollen pro Stunde durchgeführt werden können.

Für die Stickstoffbestimmung in biologischem Material beschreibt *Lang*¹⁶⁰ eine einfache Methode, bei der nach saurem Aufschluß das Ammoniak mittels Nessler-Reaktion kolorimetrisch bestimmt wird. Eine andere kolorimetrische Methode wird von *Esley*¹⁶¹ angegeben. 1 bis 16 μg N können nach *Schaffer* und *Sprecher*¹⁶² mittels der Nessler-Reaktion noch erfaßt werden.

Stickstoffspuren zwischen 1 und 10 p. p. m. in Petroleumdestillaten werden von *Bond* und *Harriz*¹⁶³ nach vorheriger Adsorption der stickstoffhaltigen Verbindungen an einer Silicagelsäule mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ bestimmt. *Breyhan*¹⁶⁴ gibt eine Methode zur Amino-Stickstoffbestimmung in Proteinen und Aminosäuregemischen an. Die Einwaage wird in eine Schmelze von NaOH/CH₃COONa eingerührt und das entstehende Ammoniak mit Stickstoff in eine Vorlage übergetrieben.

Nach *Morris*¹⁶⁵ kann das Schäumen beim Aufschließen vermieden werden, wenn der Lösung Polyäthylen oder Vinylidenchlorid zugesetzt wird.

Halogenbestimmung

Übersichtsreferate, die die neuere Entwicklung berücksichtigen, werden von *Kainz*¹⁶⁶ und *Körbl*¹⁶¹ gegeben. *Mitsui* und *Sato*¹⁶⁷ empfehlen, für die Absorption des Halogens nach *Safford* und *Stragand*⁶⁸ an Stelle eines Silbernetzes Silberwolle zu verwenden. *Granatelli*¹⁶⁸ verbrennt Petroleumfraktionen, die organisch gebundenes Chlor enthalten, in einem Sauerstoff-Wasserstoff-Brenner und titriert potentiometrisch Chlormengen unter 100 p. p. m. Nach *Bather*¹⁶⁹ werden kleine Chlormengen in polymerisiertem Vinylchlorid nach dessen Oxydation mit Cer(III)-ammoniumsulfat und Schwefelsäure nach *Volhard* bestimmt. *Fedoseev* und *Sobko*¹⁷⁰ verbrennen halogenhaltige Substanzen im leeren Rohr im Sauerstoffstrom, leiten die Oxydationsprodukte über festes Kaliumjodid in eine Kaliumjodidlösung und titrieren das Halogen jodometrisch. Nach Verbrennung der Substanz in einem Quarzrohr mit Sinterplatten bestimmen *Večeřa* und *Bulušek*¹⁷¹ Chlor mittels der Quecksilberhydroxycyanidtitration und Brom argentometrisch gegen Brillantgelb als Indikator. *Estevan* und *Serra*¹⁷² empfehlen bei hohen Chlorgehalten für die Verbrennung im Sauerstoffstrom eine Temperatur von 980 bis 1000° C (bewegl. Brenner 750° C); anschließend wird mit Silbernitrat gegen Dichlorfluoreszeïn titriert.

Nach *Kirsten*¹⁷³ kann Halogen auch an feuchtem granuliertem Zink bei zirka 50° C absorbiert und anschließend potentiometrisch titriert werden.

Eine neue Parrbombe, die aus vernickeltem, rostfreiem Stahl hergestellt ist, beschreiben *Maurice* und *Heynis*¹⁷⁴. Nach dem Aufschluß mit Natriumperoxyd bestimmen *Belcher* und Mitarbeiter¹⁷⁵ das Halogen nach *Volhard*. *Lévy*^{176,177} gibt in zwei Arbeiten Vorschriften für die potentiometrische Argentometrie mit festgelegtem Potential. Nach *Inglis*¹⁷⁸ stört bei kleinen Chlorgehalten die Löslichkeit des Silberchlorids bei der Titration. Nach Behandlung der Substanz mit Natrium und Isoamylalkohol titrieren *Ionescu* und *Goia*¹⁷⁹ argentometrisch.

Erdey und Mitarbeiter¹⁸⁰ empfehlen, Halogen im Anschluß an die Kolbenverbrennung nach *Schöniger*¹⁸¹ mit Silbernitrat gegen Variaminblauacetat zu titrieren. *Otter*¹⁸² modifizierte die erwähnte Kolbenmethode, um auch flüchtige Verbindungen analysieren zu können.

Večeřa und *Bulušek*¹⁸³ vergleichen drei verschiedene Verfahren zur Chlor- bzw. Brombestimmung (Verbrennung im Quarzrohr¹⁷¹, Kolbenverbrennung¹⁸¹, Kaliumaufschluß) und stellen fest, daß alle Methoden genügend genau sind.

Austauschreaktionen für die Halogenbestimmung mit anschließender spektrophotometrischer Endbestimmung beschreibt *Kirsten*¹⁸⁴. Durch Messung der UV-Absorption mit Palladiumsulfat gebildeter Komplexe können nach *Chapman* und *Sherwood*¹⁸⁵ Cl⁻, Br⁻ und J⁻ bestimmt werden. *Pilz*¹⁸⁶ gibt eine maßanalytische Methode zur Bestimmung von Silberchlorid an, das nach einem beliebigen Verfahren erhalten wird.

Ultramikromengen Jod können durch Bestimmung der katalytischen Aktivität auf Papier nach *Lissitzky*¹⁸⁷ mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ erfaßt werden. *Kirsten*¹⁸⁸ erfaßt kleinste Mengen von Halogen- bzw. Sulfidionen durch kolorimetrische Bestimmung der mit Silber-diphenyl-dithiocarbazon entstehenden Komplexe. Chlorspuren in Erdöl werden von *Bergmann* und *Sanik jr.*¹⁸⁹ ebenfalls mit einer Farbreaktion erfaßt.

Bromide in physiologischen Flüssigkeiten können nach *Kaplan* und *Schnerb*¹⁹⁰ mit einer modifizierten Ter Meulen-Methode bestimmt werden.

Für die Jodbestimmung in organischen Verbindungen, die noch andere Halogene enthalten, wird eine Vorschrift von *Kondo*¹⁹¹ gegeben. *Konovalov*¹⁹² untersuchte drei verschiedene Methoden zur Jodbestimmung (Grote-Krekeler, Peroxydaufschluß, Kolbenverbrennung¹⁸¹) und stellt fest, daß das erste und dritte Verfahren geeignet ist. Für die Bestimmung des gesamt- und eiweißgebundenen Jods unter Anwendung der Isotherm-diffusion wird von *Spitzky* und Mitarbeitern¹⁹³ ein sehr einfaches und elegantes Verfahren beschrieben. *Holler*¹⁹⁴ gibt eine Vorschrift für die Herstellung einer haltbaren Stärkelösung für die Jodometrie.

Mehrere Methoden wurden für die gleichzeitige Bestimmung von Halogen und Schwefel angegeben. *Boëtius* und Mitarbeiter¹⁹⁵ berichten über ein solches Verfahren im Anschluß an die Kolbenverbrennung¹⁸¹. *Fedoseev* und *Ivašova*¹⁹⁶ geben eine Vorschrift für die Bestimmung von Halogen und Schwefel im Anschluß an einen reduktiven Aufschluß der organischen Substanz mit Magnesium. Nach *Wickbold*¹⁹⁷ können sehr kleine Mengen Schwefel oder Chlor in der gleichen Apparatur bestimmt werden, ebenso in der automatischen Verbrennungsapparatur von *Agazzi* und Mitarbeitern¹⁹⁸.

Die stetig wachsende Bedeutung organischer Fluorverbindungen ist auch an einer großen Zahl von Arbeiten über die Bestimmung des Fluorgehaltes erkennbar. *Balczo* und *Schiffner*¹⁹⁹ beschreiben eine gravimetrische Bestimmung mit Triphenylzinnchlorid und *Belcher* und *Macdonald*²⁰⁰ eine solche über Bleichlorfluorid im Anschluß an einen Aufschluß mit Alkali in der Parrbombe, während *Erdey* und Mitarbeiter²⁰¹ diesen Niederschlag lösen und den Chloridgehalt maßanalytisch bestimmen¹⁸⁰. Die Titration mit Thoriumnitrat gegen Natriumalizarinsulfonat wird von *Korshun* und Mitarbeitern²⁰² nach vorherigem Aufschluß mit Kalium, von *Eger* und *Yarden*²⁰³ und von *Ma* und *Gwirtsman*²⁰⁴ nach einem Natriumperoxydaufschluß beschrieben. *Kojima* und Mitarbeiter²⁰⁵ empfehlen die Verbrennung in einer Sauerstoff/Ammoniakatmosphäre und anschließende Titration mit Aluminiumchlorid gegen Eriochromcyanin R und *Savčenko*²⁰⁶ den Aufschluß mit Kalium bei 900 bis 950° C und Titration mit Zirkoniumchlorid gegen Natriumalizarinsulfonat.

Von *Peregud* und *Boikina*²⁰⁷ wird ein kolorimetrisches Verfahren beschrieben. Die Substanz wird in einem Quarzrohr in der Gasphase thermisch zersetzt, das gebildete Siliciumtetrafluorid in Wasser aufgefangen und Silicium als blauer Silicium-Molybdän-Komplex bestimmt. *Balczo* und Mitarbeiter²⁰⁸ empfehlen Destillation mit Wasserdampf. Absorption an Aluminiumtrichlorid und Bestimmung mit Chromazuroil S.

*Moelants*²⁰⁹ gibt eine polarographische Endbestimmungsmethode an, *Monand*²¹⁰ bestimmt das bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom entstehende Siliciumtetrafluorid mit Lanthan- bzw. Strontiumacetat durch Hochfrequenztitration.

Zwei Übersichtsreferate über die Bestimmung von Fluor in organischen Verbindungen wurden von *Ma*^{211,212} veröffentlicht. Eine speziell für Fluorbestimmungen geeignete Stahlbombe wird von *Steyermark* und *Biava*²¹³ angegeben.

Schwefelbestimmung

In den bereits erwähnten Arbeiten von *Kainz*¹⁶⁶ und *Körbl*²⁶¹ wird auch die Schwefelbestimmung referiert, ebenso berichtet *Alicino*²¹⁴

zusammenfassend über die verschiedenen Methoden unter besonderer Berücksichtigung der Kolbenverbrennung¹⁸¹.

In mehreren Arbeiten befassen sich *Večeřa* und Mitarbeiter^{215–217} mit der Bestimmung des Schwefels durch Verbrennung in einem modifizierten Grote-Krekeler-Rohr und Absorption der Schwefeloxyde an Silberwolle. *Bladh* und Mitarbeiter²¹⁸ verbrennen die Substanz ebenfalls in einem Sauerstoffstrom, absorbieren an Silberdrahtnetz und titrieren, nachdem das Silbersulfat extrahiert wurde, potentiometrisch. Für die Bestimmung von Schwefelspuren nach katalytischer Verbrennung wurde ein Verfahren von *Hurdy* und *Mair*²¹⁹ entwickelt, die mittels Leitfähigkeitstitation noch 1 bis 100 p. p. m. Schwefel erfassen. Eine weitere Methode, bei der Schwefelspuren kolorimetrisch als Methylenblau bestimmt werden, geben *Martin* und *Floret*²²⁰ an. *Kuck* und *Grim*²²¹ untersuchen, ob die Verwendung eines Bunsenbrenners bzw. eines beweglichen elektrischen Ofens einen Einfluß auf die Resultate hat, und stellen fest, daß dies nicht der Fall ist.

*Tanaka*²²² und *Smith* und *Syme*²²³ schließen die Substanz mit Salpetersäure im Bombenrohr auf und bestimmen den Schwefelgehalt durch Chromtitration, bzw. nach Behandlung der Aufschlußlösung mit einem Ionenaustauscher durch direkte alkalimetrische Titration. Nach *Bethge*²²⁴ ist die nasse Verbrennung mit Perchlorsäure-Salpetersäure-Gemisch, anschließende Reduktion zu Schwefelwasserstoff und jodometrische Endbestimmung für Halbmikromengen empfehlenswert.

Ottosson und *Snellman*²²⁵ verbrennen im Kolben¹⁸¹ und titrieren das Sulfat konduktometrisch mit Bariumchlorid, *Lysij* und *Zaremba*²²⁶ geben für die gleiche Verbrennungsmethode eine maßanalytische und eine gravimetrische Endbestimmung an.

Wie *Körbl* und *Pribil*²²⁷ zeigten, kann die Substanz auch über dem thermischen Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat⁴⁷ verbrannt und das entstandene Mangansulfat nach dem Herauslösen komplexometrisch bestimmt werden.

*Inglis*²²⁸ titriert, nachdem die Substanz mit Natriumperoxyd aufgeschlossen wurde, mit Bariumperchlorat. *Kondo*²²⁹ empfiehlt ebenfalls den Peroxydaufschluß mit Zusatz von Kaliumchlorat und anschließende Titration mit Bariumchlorid gegen Tetrahydroxybenzochinon. Eine konduktometrische Endbestimmung, die für alle Methoden, bei denen schließlich Sulfat erhalten wird, anwendbar ist, beschreibt *Massie*²³⁰. *Wagner*²³¹ beschreibt die Titration mit Bariumperchlorat gegen Thorin nach oxydativen Aufschlüssen, *Fritz* und Mitarbeiter^{232, 233} zeigen, daß diese Titration auch nach einem Parrbombenaufschluß zu gebrauchen ist, wenn die Lösung vorher mit einem Kationenaustauscher behandelt wird.

Für die Schwefelbestimmung in fluorhaltigen Verbindungen geben *Belcher* und *Macdonald*²³⁴ eine genaue Vorschrift. *Večeřa* und *Synek*²³⁵

teilen mit, daß bei der Schwefelbestimmung in Verbindungen, die auch noch Ba, Pb, Ag oder Mg enthalten, der Einwaage Vanadiumpentoxid zugegeben werden muß.

*Dirscherl*²³⁶ gibt einige Verbesserungsvorschläge für die Schwefelbestimmung im Anschluß an den Aufschluß der Substanz mit Kalium, *Večeřa* und *Spěvák*²³⁷ modifizierten dieses Zimmermannsche Verfahren zu einer kolorimetrischen Methode.

Phosphorbestimmung

Burton und *Riley*²³⁸ empfehlen, die Substanz in der Parrbombe mit Natriumperoxyd aufzuschließen und den Phosphorgehalt kolorimetrisch als Molybdänblau zu bestimmen, wie auch *Tanaka* und *Kanamori*²³⁹, die allerdings die Substanz mit Schwefelsäure-Perchlorsäuregemisch veraschen. *Telep* und *Ehrlich*²⁴⁰ können auf ähnliche Weise noch 5 bis 0,1 µg Phosphor in 50 ml Lösung bestimmen. *Lévy*²⁴¹ gibt eine Vorschrift für die potentiometrische Endbestimmung nach vorheriger nasser Veraschung an. *Ogg*²⁴² berichtet über eine breitangelegte Untersuchung der Phosphorbestimmungsmethoden und kommt zum Schluß, daß sich der nasse Aufschluß mit Schwefelsäure/Salpetersäure und anschließende gravimetrische oder spektrophotometrische Endbestimmung gleich gut bewähren.

Nach *Fleischer* und Mitarbeitern²⁴³ bzw. *Belcher* und *Macdonald*²⁴⁴ kann die Kolbenverbrennung¹⁸¹ auch für die Phosphorbestimmung mit anschließender kolorimetrischer bzw. acidimetrischer Bestimmung verwendet werden.

In fluorhaltigen Verbindungen ist nach *Fenell* und Mitarbeitern²⁴⁵ nicht der nasse, wohl aber der trockene Aufschluß mit Natriumperoxyd und anschließende Bestimmung als Chinolin-Molybdänphosphat universell anwendbar. *Ging*²⁴⁶ beschreibt eine Extraktionsmethode für die Bestimmung als Molybdänphosphorsäure. Ein flammenphotometrisches Verfahren wird von *Brite*²⁴⁷ angegeben.

Einen reduktiven Aufschluß mit Magnesium und anschließende kolorimetrische Bestimmung beschreiben *Jureček* und *Jeník*²⁴⁸. *Eggertsen* und *Weiss*²⁴⁹ reduzieren mit Lithiumaluminiumhydrid und bestimmen das entstehende Phosphin nach Umsetzung mit Silbernitratpapier kolorimetrisch. *Körbl*²⁶¹ berichtet zusammenfassend über neuere Arbeiten.

Für die Untersuchung biologischen Materials empfiehlt *Rhodes*²⁵⁰ nach vorhergehender Veraschung mit Perchlorsäure eine kolorimetrische Bestimmung als Molybdänblau, ebenso *Charles*²⁵¹ sowie *Chen* und Mitarbeiter²⁵².

Andere Elemente

Arsen: Wie *Lévy*²⁴¹ zeigt, kann Arsen im Anschluß an eine nasse Veraschung potentiometrisch bestimmt werden. *Jureček* und *Jeník*²⁵³

schließen reduktiv mit Magnesium auf und schlagen eine jodometrische Endbestimmung vor. Nach *Meyers* und *Koch*²⁵⁴ sind 10 µg Arsen noch erfassbar, wenn man dieses als Chinolinsäuremolybdat fällt, in überschüssiger Lauge löst und rücktitiert.

Antimon: *Jeník*²⁵⁵ verwendet zu dessen Bestimmung den reduktiven Aufschluß mit Magnesium und eine photometrische Endbestimmung als Hexachlorantimonsäure.

Bor: Eine maßanalytische Bestimmungsvorschrift nach vorheriger Verbrennung der Substanz wird von *Arthur* und *Donahoo*²⁵⁶ angegeben, während Borgehalte bis zu 0,1% nach *Buell*²⁵⁷ flammenphotometrisch mit einer Genauigkeit von 1 bis 2% bestimmt werden können.

Selen: *Kondo*²⁵⁸ empfiehlt den Aufschluß der Substanz mit Natriumperoxyd und anschließende gravimetrische Endbestimmung als schwarzes Selen.

Quecksilber: Nach *Southworth* und Mitarbeitern²⁵⁹ kann Quecksilber nach vorheriger Kolbenverbrennung¹⁸¹ amperometrisch mit Äthylen-dinitrilo-tetraessigsäure bestimmt werden.

*Sykes*²⁶⁰ und *Körbl*²⁶¹ berichten in Übersichtsreferaten über die Bestimmung von Metallen in organischen Verbindungen.

Literatur

- ¹ *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1456.
- ² *Al Steyermark*, Microchem. J. **2**, 21 (1958).
- ³ *J. A. Kuck*, Analyt. Chemistry **30**, 1552 (1958).
- ⁴ *W. J. Kirsten*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 836; Microchem. J. **2**, 179 (1958).
- ⁵ *C. L. Wilson*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 91.
- ⁶ *W. Zimmermann*, Chem. Techn. **7**, 595 (1955); Z. analyt. Chem. **151**, 296 (1956).
- ⁷ *G. Ingram*, Chem. and Ind. **1956**, 103.
- ⁸ *T. Kóno*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 461.
- ⁹ *C. L. Ogg*, Analyt. Chemistry **28**, 766 (1956).
- ¹⁰ *M. Večeřa* und *D. Šnobl*, Chem. Listy **51**, 1482 (1957).
- ¹¹ *F. Canal*, Il laboratorio scientifico **6**, 171 (1958).
- ¹² *D. E. Hull*, Analyt. Chemistry **29**, 1202 (1957).
- ¹³ *T. Mitsui*, Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Univ. **18**, 1 (1956); Chem. Abstr. **50**, 13521 c (1956).
- ¹⁴ *T. Mitsui*, Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Univ. **18**, 8 (1956); Chem. Abstr. **50**, 13521 d (1956).
- ¹⁵ *T. Mitsui*, Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Univ. **18**, 18 (1956); Chem. Abstr. **50**, 13521 f (1956).
- ¹⁶ *E. Hess* und *W. Thomas*, Z. angew. Physik **7**, 559 (1955); Analyt. Abstr. **3**, Nr. 2909 (1956).
- ¹⁷ *A. H. Peterson*, Instrum. and Automation **28**, 1104 (1955); Analyt. Abstr. **3**, Nr. 869 (1956).
- ¹⁸ *A. W. Czanderna* und *J. M. Honig*, Analyt. Chemistry **29**, 1206 (1957).

- ¹⁹ *H. Mayer* und *K. Behrndt*, *Z. Physik* **147**, 499 (1957); *Chem. Zbl.* **1957**, 13754.
- ²⁰ *W. Bushuk* und *C. A. Winkler*, *Canad. J. Chem.* **33**, 1729 (1955); *Chem. Zbl.* **1957**, 6228.
- ²¹ *Al Steyermark*, *E. D. Ingalls* und *J. W. Wilkenfeldt*, *Analyt. Chemistry* **28**, 517 (1956).
- ²² *D. G. Gage* und *P. Sullivan*, *Analyt. Chemistry* **28**, 922 (1956).
- ²³ *R. Bowers* und *E. A. Long*, *Rev. Sci. Instruments* **26**, 337 (1955); *Chem. Abstr.* **49**, 12047 c (1955).
- ²⁴ *W. P. Lutzek* und *R. W. Busslajew*, *Zavod. Lab.* **22**, 1371 (1956); *Chem. Zbl.* **1958**, 6343.
- ²⁵ *G. Gorbach*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1955**, 879.
- ²⁶ *W. J. Schuele* und *W. M. McNabb*, *Chemist Analyst* **46**, 101 (1957); *Analyt. Abstr.* **5**, Nr. 3193 (1958).
- ²⁷ *W. P. Pickhardt*, *L. W. Safranski* und *J. Mitchell jr.*, *Analyt. Chemistry* **30**, 1298 (1958).
- ²⁸ *W. H. Smith*, *Analyt. Chemistry* **30**, 149 (1958).
- ²⁹ British Standards Institution, *B. S. 1428: Part A 1: 1958*, 20 pp.; *Analyt. Abstr.* **5**, Nr. 3222 (1958).
- ³⁰ *M. Večeřa* und *L. Synek*, *Chem. Listy* **49**, 1891 (1955); *Z. analyt. Chem.* **153**, 284 (1956).
- ³¹ *F. Canal*, *Il laboratorio scientifico* **6**, 36 (1958).
- ³² *B. Bobrański*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1956**, 1735.
- ³³ *S. Mizukami*, *T. Ieki* und *N. Morita*, *J. Pharm. Soc. Japan* **76**, 601 (1956); *Analyt. Abstr.* **4**, Nr. 528 (1957).
- ³⁴ *S. Mizukami*, *K. Miyahara* und *N. Morita*, *J. Pharm. Soc. Japan* **76**, 553 (1956); *Analyt. Abstr.* **4**, Nr. 528 (1957); *J. Pharm. Soc. Japan* **76**, 559 (1956); *Analyt. Abstr.* **4**, Nr. 528 (1957).
- ³⁵ *T. Kôno*, *S. Miyao*, *M. Ishii*, *K. Satô*, *M. Suzuki* und *J. Isobe*, *J. Agric. Chem. Soc. Japan* **29**, 631 (1955); *Z. analyt. Chem.* **153**, 285 (1956).
- ³⁶ *B. Kurihara*, *J. Pharm. Soc. Japan* **77**, 546 (1957); *Chem. Abstr.* **51**, 11925 e (1957).
- ³⁷ *C. K. Cross* und *G. F. Wright*, *Analyt. Chemistry* **26**, 886 (1954); *Z. analyt. Chem.* **147**, 150 (1955).
- ³⁸ *A. S. Hussey*, *J. H. Sorensen* und *D. D. DeFord*, *Analyt. Chemistry* **27**, 280 (1955).
- ³⁹ *S. Mizukami*, *T. Ieki* und *H. Kondo*, *J. Pharm. Soc. Japan* **77**, 517 (1957); *Analyt. Abstr.* **5**, Nr. 3009 (1958).
- ⁴⁰ *S. Mizukami*, *T. Ieki* und *N. Morita*, *J. Pharm. Soc. Japan* **77**, 552 (1957); *Analyt. Abstr.* **5**, Nr. 3009 (1958).
- ⁴¹ *J. A. Kuck*, *P. L. Altieri* und *M. Arnold*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1956**, 1544.
- ⁴² *J. A. Kuck* und *P. L. Altieri*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1956**, 1550.
- ⁴³ *G. Ingram* und *M. Lonsdale*, *Chem. and Ind.* **1956**, 276.
- ⁴⁴ *F. E. Charlton*, *Analyst* **81**, 582 (1956).
- ⁴⁵ *W. M. Hazenberg*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1958**, 709.
- ⁴⁶ *G. I. Robertson*, *L. M. Jett* und *L. Dorfman*, *Analyt. Chemistry* **30**, 132 (1958).
- ⁴⁷ *J. Körbl*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1956**, 1705.
- ⁴⁸ *J. Körbl* und *R. Komers*, *Chem. Listy* **50**, 1120 (1956); *Z. analyt. Chem.* **155**, 430 (1957).

- ⁸¹ *J. Horáček* und *D. Grünberger*, Chem. Listy **51**, 1944 (1957); Z. analyt. Chem. **161**, 375 (1958); Coll. Czech. Chem. Commun. **23**, 1947 (1958).
- ⁸² *F. M. Sinex*, *J. Plazin*, *D. Clareus*, *W. Bernstein*, *D. D. Van Slyke* und *R. Chase*, J. Biol. Chem. **213**, 673 (1955); Z. analyt. Chem. **151**, 292 (1956).
- ⁸³ *C. J. Collins* und *G. A. Ropp*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4160 (1955).
- ⁸⁴ *D. R. Christman*, *J. E. Stuber* und *A. A. Bothner-By*, Analyt. Chemistry **28**, 1345 (1956).
- ⁸⁵ *R. C. Anderson*, *Y. Delabarre* und *A. A. Bothner-By*, Analyt. Chemistry **24**, 1298 (1952).
- ⁸⁶ *D. R. Christman*, *N. E. Day*, *P. R. Hansell* und *R. C. Anderson*, Analyt. Chemistry **27**, 1935 (1955).
- ⁸⁷ *J. Rutschmann* und *W. Schöniger*, Helv. Chim. Acta **40**, 428 (1957).
- ⁸⁸ *P. N. Fedoseev* und *L. S. Ignatenko*, Izv. Akad. Nauk, Turkm. SSR **1957**, 24; Analyt. Abstr. **5**, Nr. 3764 (1958).
- ⁸⁹ *W. Schöniger*, Helv. Chim. Acta **39**, 650 (1956); Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 545.
- ⁹⁰ *B. D. Holt*, Analyt. Chemistry **28**, 1153 (1956).
- ⁹¹ *N. R. Trenner*, *B. H. Arison* und *R. W. Walker*, Analyt. Chemistry **28**, 530 (1956).
- ⁹² *D. A. Lee*, Analyt. Chemistry **30**, 1296 (1958).
- ⁹³ *E. H. Battley*, J. Biol. Chem. **226**, 237 (1957).
- ⁹⁴ *H. Malissa*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 553.
- ⁹⁵ *K. Eder*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 224.
- ⁹⁶ *L. J. Moelants*, Ind. chim. Belge **21**, 207 (1956); Analyt. Abstr. **4**, Nr. 527 (1957).
- ⁹⁷ *K. J. Sax* und *F. H. Stross*, Analyt. Chemistry **29**, 1700 (1957).
- ⁹⁸ *G. Kainz*, Österr. Chem.-Ztg. **57**, 216 (1956).
- ⁹⁹ *T. Kôno*, Japan Analyst **4**, 455 (1955); Chem. Abstr. **50**, 16555 e (1956).
- ¹⁰⁰ *M. Brezina*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **9**, 407 (1956); Chem. Abstr. **51**, 13646 (1957).
- ¹⁰¹ *R. Fort*, Chim. analytique **39**, 319 (1957); Z. analyt. Chem. **161**, 377 (1958); Chim. analytique **39**, 366 (1957); Analyt. Abstr. **5**, Nr. 2662 (1958).
- ¹⁰² *A. M. Canales* und *Th. D. Parks*, Analyt. Chim. Acta **15**, 25 (1956).
- ¹⁰³ *V. A. Campanile*, *J. H. Badley*, *E. D. Peters*, *E. J. Agazzi* und *F. R. Brooks*, Analyt. Chemistry **23**, 1421 (1951).
- ¹⁰⁴ *K. Imaeda*, J. Pharm. Soc. Japan **78**, 30 (1958); Chem. Abstr. **52**, 6065 i (1958).
- ¹⁰⁵ *J. P. Dixon*, Analyt. Chim. Acta **19**, 141 (1958).
- ¹⁰⁶ *K. Bürger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 313.
- ¹⁰⁷ *H. S. Conway*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 849.
- ¹⁰⁸ *M. O. Korshun* und *J. A. Bondarevskaja*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **110**, 220 (1956); Chem. Zbl. **1958**, 7221.
- ¹⁰⁹ *K. Drekopf* und *B. Braukmann*, Brennstoff-Chem. **36**, 203 (1955); Chem. Zbl. **1957**, 505.
- ¹¹⁰ *F. Ehrenberger*, *S. Gorbach* und *W. Mann*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 778.
- ¹¹¹ *T. Kôno*, *K. Sato*, *M. Suzuki* und *I. Isobe*, J. Agr. Chem. Soc. Japan **29**, 963 (1955).
- ¹¹² *T. Kôno*, *K. Sato*, *M. Suzuki* und *I. Isobe*, J. Agr. Chem. Soc. Japan **31**, 587 (1957); Analyt. Abstr. **5**, Nr. 3011 (1958).
- ¹¹³ *L. Mázor*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1757.

- ¹¹⁴ R. N. Smith, J. Duffield, R. A. Pierotti und J. Mooi, *Analyt. Chemistry* **28**, 1161 (1956).
- ¹¹⁵ I. Sheft und J. J. Katz, *Analyt. Chemistry* **29**, 1322 (1957).
- ¹¹⁶ G. Kainz, *Österr. Chem.-Ztg.* **57**, 242 (1956).
- ¹¹⁷ P. F. Holt und B. P. Hughes, *J. Chem. Soc. London* **1955**, 95.
- ¹¹⁸ C. E. Childs, E. E. Meyers, C. K. Johnston und J. D. Mitulski, *Analyt. Chemistry* **28**, 1193 (1956).
- ¹¹⁹ G. D. Shah, V. S. Pansare und V. N. Mulay, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1956**, 1140.
- ¹²⁰ G. M. Gustin, *Microchem. J.* **1**, 75 (1957).
- ¹²¹ F. E. Charlton, *Analyst* **82**, 643 (1957).
- ¹²² W. J. Kirsten, *Analyt. Chemistry* **29**, 1084 (1957).
- ¹²³ I. K. H. Otter, *Nature* **182**, 656 (1958).
- ¹²⁴ V. A. Klimova und I. F. Dubinina, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1958**, 129; *Z. analyt. Chem.* **164**, 446 (1958).
- ¹²⁵ T. Mitsui und A. Nishimura, *Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Univ.* **17**, **13**, 20 (1955); *Chem. Abstr.* **50**, 728 a (1956).
- ¹²⁶ T. Mitsui und A. Nishimura, *Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Univ.* **17**, 25 (1955); *Chem. Abstr.* **50**, 728 a (1956).
- ¹²⁷ K. Hozumi und Sh. Kinoshita, *J. Pharm. Soc. Japan* **76**, 1157 (1956); *Analyt. Abstr.* **4**, Nr. 2993 (1957).
- ¹²⁸ K. Hozumi, K. Imaeda und Sh. Kinoshita, *J. Pharm. Soc. Japan* **76**, 1161 (1956); *Analyt. Abstr.* **4**, Nr. 2993 (1957).
- ¹²⁹ K. Hozumi und Sh. Kinoshita, *J. Pharm. Soc. Japan* **76**, 1167 (1956); *Analyt. Abstr.* **4**, Nr. 2993 (1957).
- ¹³⁰ S. Mizukami, K. Miyahara und H. Nakai, *J. Pharm. Soc. Japan* **77**, 312 (1957); *Analyt. Abstr.* **5**, Nr. 1539 (1958).
- ¹³¹ A. Alemanni, *Il laboratorio scientifico* **6**, 146 (1958).
- ¹³² M. Fukuda, *J. Pharm. Soc. Japan* **76**, 1041 (1956); *Analyt. Abstr.* **4**, Nr. 2222 (1957).
- ¹³³ R. Belcher und A. M. G. Macdonald, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1956**, 1111.
- ¹³⁴ S. Ohashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **28**, 177 (1955); *Z. analyt. Chem.* **152**, 289 (1956).
- ¹³⁵ S. Ohashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **28**, 537 (1955); *Analyt. Abstr.* **3**, Nr. 2755 (1956).
- ¹³⁶ T. Takagi und N. Hayashi, *J. Chem. Soc. Japan* **78**, 445 (1957); *Analyt. Abstr.* **5**, Nr. 542 (1958).
- ¹³⁷ S. Mizukami und K. Miyahara, *J. Pharm. Soc. Japan* **77**, 316 (1957); *Analyt. Abstr.* **5**, Nr. 1539 (1958).
- ¹³⁸ S. P. Vango, *Chemist Analyst* **46**, 72 (1957); *Analyt. Abstr.* **5**, Nr. 2665 (1958).
- ¹³⁹ J. M. Corliss, *Analyt. Chemistry* **29**, 1902 (1957).
- ¹⁴⁰ R. W. King und W. B. M. Faulconer, *Analyt. Chemistry* **28**, 255 (1956).
- ¹⁴¹ N. E. Gelman und M. O. Korshun, *Ž. anal. Chim.* **12**, 128 (1957); *Z. analyt. Chem.* **158**, 438 (1957).
- ¹⁴² V. I. Esajov, *Zavod. Lab.* **21**, 1160 (1955); *Analyt. Abstr.* **3**, Nr. 1389 (1956).
- ¹⁴³ P. R. W. Baker, *Analyst* **80**, 481 (1955).
- ¹⁴⁴ A. Takeda und J. Senda, *Ber. Ohara Inst.* **10**, 241 (1956); *Analyt. Abstr.* **4**, Nr. 1856 (1957).
- ¹⁴⁵ R. Belcher und M. K. Bhatti, *Analyst* **81**, 124 (1956).

- ¹⁴⁶ M. Dermelj und L. Strauch, Mikrochim. Acta [Wien] 1957, 96.
- ¹⁴⁷ T. S. Ma, E. R. Lang und J. D. McKinley jr., Mikrochim. Acta [Wien] 1957, 368.
- ¹⁴⁸ V. B. Fish und P. R. Collier, Analyt. Chemistry 30, 151 (1958).
- ¹⁴⁹ Al Steyermark, B. E. McGee, E. A. Bass und R. R. Kaup, Analyt. Chemistry 30, 1561 (1958).
- ¹⁵⁰ L. S. Malowan, Chemist Analyst 44, 75 (1955).
- ¹⁵¹ G. M. Schwab und St. Caramanos, Mh. Chem. 86, 341 (1955).
- ¹⁵² J. G. Carreró, O. C. Ramallo und F. G. Vigide, Inf. Quím. Anal. 10, 199 (1956); Analyt. Abstr. 4, Nr. 1855 (1957).
- ¹⁵³ R. Belcher und M. K. Bhatti, Mikrochim. Acta [Wien] 1956, 1183.
- ¹⁵⁴ R. Belcher, T. S. West und M. Williams, J. Chem. Soc. London 1957, 4323.
- ¹⁵⁵ R. F. G. Vigide, Inf. Quím. Anal. 12, 9 (1958); Analyt. Abstr. 5, Nr. 3767 (1958).
- ¹⁵⁶ W. Schöniger und A. Haack, Mikrochim. Acta [Wien] 1956, 1369.
- ¹⁵⁷ S. Tourlière, Ind. Agric. Aliment. 72, 259 (1955); Analyt. Abstr. 2, Nr. 3243 (1955).
- ¹⁵⁸ K. Eder, Mikrochim. Acta [Wien] 1957, 227.
- ¹⁵⁹ A. Budziszewski, Roczniki Chem. 28, 145 (1954); Chem. Zbl. 1956, 6765.
- ¹⁶⁰ C. A. Lang, Analyt. Chemistry 30, 1692 (1958).
- ¹⁶¹ D. Exley, Biochem. J. 63, 496 (1956).
- ¹⁶² F. L. Schaffer und J. C. Sprecher, Analyt. Chemistry 29, 437 (1957).
- ¹⁶³ G. R. Bond jr. und C. G. Harritz, Analyt. Chemistry 29, 177 (1957).
- ¹⁶⁴ Th. Breyhan, Z. analyt. Chem. 152, 412 (1956).
- ¹⁶⁵ G. M. Morris, US-Patent, Nr. 2820699, vom 21. Januar 1958; Chem. Abstr. 52, i 6068 (1958).
- ¹⁶⁶ G. Kainz, Österr. Chem.-Ztg. 58, 8 (1957).
- ¹⁶⁷ T. Mitsui und H. Sato, Mikrochim. Acta [Wien] 1956, 1603.
- ¹⁶⁸ L. Granatelli, Analyt. Chemistry 29, 238 (1957).
- ¹⁶⁹ J. M. Bather, Analyst 81, 536 (1956).
- ¹⁷⁰ P. N. Fedoseev und M. Y. Sobko, Ž. anal. Chim. 10, 323 (1955); Analyt. Abstr. 3, Nr. 1352 (1956).
- ¹⁷¹ M. Večeřa und J. Bulušek, Chem. Listy 51, 1475 (1957); Z. analyt. Chem. 161, 284 (1958).
- ¹⁷² J. Estevan und J. Serra, An. real soc. españ. Física Quím., Ser. B 53, 233 (1957); Z. analyt. Chem. 161, 283 (1958).
- ¹⁷³ W. J. Kirsten, Mikrochim. Acta [Wien] 1957, 289.
- ¹⁷⁴ M. J. Maurice und J. W. Y. Heynis, Mikrochim. Acta [Wien] 1957, 658.
- ¹⁷⁵ R. Belcher, J. E. Fildes und A. M. G. Macdonald, Chem. and Ind. 1955, 1402.
- ¹⁷⁶ R. Lévy, Bull. soc. chim. France, Mém. 1956, 497; Erratum: 739.
- ¹⁷⁷ R. Lévy, Bull. soc. chim. France, Mém. 1956, 507.
- ¹⁷⁸ A. S. Inglis, Mikrochim. Acta [Wien] 1956, 1488.
- ¹⁷⁹ M. Ionescu und I. Goia, Stud. Cercet. Chim., Cluj 8, 173 (1957); Analyt. Abstr. 5, Nr. 1541 (1958).
- ¹⁸⁰ L. Erdey, L. Mázor und T. Meisel, Mikrochim. Acta [Wien] 1958, 140.
- ¹⁸¹ W. Schöniger, Mikrochim. Acta [Wien] 1955, 123; Mikrochim. Acta [Wien] 1956, 869.
- ¹⁸² I. K. H. Otter, Nature 182, 393 (1958).
- ¹⁸³ M. Večeřa und J. Bulušek, Mikrochim. Acta [Wien] 1958, 41.

- ¹⁸⁴ W. J. Kirsten, Mikrochim. Acta [Wien] 1956, 1617.
- ¹⁸⁵ F. W. Chapman jr. und R. M. Sherwood, Analyt. Chemistry 29, 172 (1957).
- ¹⁸⁶ W. Pilz, Z. analyt. Chem. 155, 423 (1957).
- ¹⁸⁷ S. Lissitzky, Bull. soc. chim. biol. 37, 89 (1955).
- ¹⁸⁸ W. J. Kirsten, Mikrochim. Acta [Wien] 1955, 1086.
- ¹⁸⁹ J. G. Bergmann und J. Sanik jr., Analyt. Chemistry 29, 241 (1957).
- ¹⁹⁰ D. Kaplan und I. Schnerb, Analyt. Chemistry 30, 1703 (1958).
- ¹⁹¹ A. Kondo, Japan Analyst 6, 238 (1957); Analyt. Abstr. 5, Nr. 548 (1958).
- ¹⁹² A. Kononov, Ind. chim. Belge 23, 19 (1958).
- ¹⁹³ H. Spitzky, M. Reese und H. Skrube, Mikrochim. Acta [Wien] 1958, 488.
- ¹⁹⁴ A. C. Holler, Analyt. Chemistry 27, 866 (1955).
- ¹⁹⁵ M. Boëtius, G. Gutbier und H. Reith, Mikrochim. Acta [Wien] 1958, 321.
- ¹⁹⁶ P. N. Fedoseev und N. P. Ivašova, Ž. anal. Chim. 11, 233 (1956); Z. analyt. Chem. 155, 289 (1957).
- ¹⁹⁷ R. Wickbold, Angew. Chem. 69, 530 (1957).
- ¹⁹⁸ E. J. Agazzi, E. M. Fredericks und F. R. Brooks, Analyt. Chemistry 30, 1566 (1958).
- ¹⁹⁹ H. Balczó und H. Schiffner, Mikrochim. Acta [Wien] 1956, 1829.
- ²⁰⁰ R. Belcher und A. M. G. Macdonald, Mikrochim. Acta [Wien] 1957, 510.
- ²⁰¹ L. Erdey, L. Mázor und M. Pápay, Mikrochim. Acta [Wien] 1958, 482.
- ²⁰² M. O. Korshun, V. A. Klimova und M. N. Tschumatschenko, Ž. anal. Chim. 10, 358 (1955); Z. analyt. Chem. 153, 42 (1956).
- ²⁰³ Ch. Eger und A. Yarden, Analyt. Chemistry 28, 512 (1956).
- ²⁰⁴ T. S. Ma und J. Gwirtsman, Analyt. Chemistry 29, 140 (1957).
- ²⁰⁵ R. Kojima, S. Nagase und H. Muramatsu, Japan Analyst 4, 518 (1955); Z. analyt. Chem. 153, 42 (1956).
- ²⁰⁶ A. Ja. Savčenko, Ž. anal. Chim. 10, 355 (1955); Z. analyt. Chem. 153, 43 (1956).
- ²⁰⁷ E. A. Peregud und B. S. Boikina, Zavod. Lab. 22, 287 (1956); Chem. Abstr. 50, 10604 b (1956).
- ²⁰⁸ H. Balczó, G. Doppler und A. Lanik, Mikrochim. Acta [Wien] 1957, 809.
- ²⁰⁹ L. Moelants, Ind. chim. Belge 20, Spec. No. 199 (1955).
- ²¹⁰ P. Monand, Bull. soc. chim. France 1956, 704.
- ²¹¹ T. S. Ma, Microchem. J. 2, 91 (1958).
- ²¹² T. S. Ma, Analyt. Chemistry 30, 1557 (1958).
- ²¹³ Al Steyermark und F. P. Biava, Analyt. Chemistry 30, 1579 (1958).
- ²¹⁴ J. F. Alicino, Microchem. J. 2, 83 (1958).
- ²¹⁵ M. Večeřa, Chem. Listy 50, 308 (1956); Z. analyt. Chem. 155, 288 (1957).
- ²¹⁶ M. Večeřa und D. Šnobl, Chem. Listy 50, 1941 (1956); Analyt. Abstr. 4, Nr. 1857 (1957).
- ²¹⁷ M. Večeřa und D. Šnobl, Mikrochim. Acta [Wien] 1958, 28.
- ²¹⁸ E. Bladh, K. J. Karrman und O. Andersson, Mikrochim. Acta [Wien] 1958, 60.
- ²¹⁹ J. A. Hudy und R. D. Mair, Analyt. Chemistry 27, 802 (1955).
- ²²⁰ F. Martin und A. Floret, Chim. analytique 40, 120 (1958).
- ²²¹ J. A. Kuck und E. C. Grim, Mikrochim. Acta [Wien] 1957, 361.
- ²²² Y. Tanaka, J. Phamac. Soc. Japan 75, 653 (1955); Z. analyt. Chem. 150, 306 (1956).
- ²²³ J. Smith und A. C. Syme, Analyst 81, 302 (1956).
- ²²⁴ P. O. Bethge, Analyt. Chemistry 28, 119 (1956).
- ²²⁵ R. Ottosson und O. Snellman, Acta Chem. Scand. 11, 185 (1957).

- ²²⁶ *I. Lysyj* und *J. Zaremba*, *Analyt. Chemistry* **30**, 428 (1958).
²²⁷ *J. Körbl* und *R. Přibil*, *Chem. Listy* **50**, 232 (1956); *Chem. Abstr.* **50**, 8373 e (1956).
²²⁸ *A. S. Inglis*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1956**, 1834.
²²⁹ *A. Kondo*, *Japan Analyst* **6**, 174 (1957); *Analyt. Abstr.* **5**, Nr. 544 (1958).
²³⁰ *W. H. S. Massie*, *Analyst* **82**, 352 (1957).
²³¹ *H. Wagner*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1957**, 19.
²³² *J. S. Fritz* und *S. S. Yamamura*, *Analyt. Chemistry* **27**, 1461 (1955).
²³³ *J. S. Fritz*, *S. S. Yamamura* und *M. J. Richard*, *Analyt. Chemistry* **29**, 158 (1957).
²³⁴ *R. Belcher* und *A. M. G. Macdonald*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1956**, 1187.
²³⁵ *M. Večeřa* und *L. Synek*, *Chem. Listy* **51**, 171 (1957); *Analyt. Abstr.* **4**, Nr. 2226 (1957).
²³⁶ *A. Dirscherl*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1957**, 421.
²³⁷ *M. Večeřa* und *A. Spěvák*, *Chem. Listy* **50**, 765 (1956); *Analyt. Abstr.* **4**, Nr. 1243 (1957).
²³⁸ *J. D. Burton* und *J. P. Riley*, *Analyst* **80**, 391 (1955).
²³⁹ *M. Tanaka* und *S. Kanamori*, *Analyt. Chim. Acta* **14**, 263 (1956).
²⁴⁰ *G. Telep* und *R. Ehrlich*, *Analyt. Chemistry* **30**, 1146 (1958).
²⁴¹ *R. Lévy*, *Bull. soc. chim. France* **1956**, 517.
²⁴² *C. L. Ogg*, *J. Assoc. Off. Agric. Chemists* **39**, 408 (1956); *Chem. Zbl.* **1958**, 520.
²⁴³ *K. D. Fleischer*, *B. C. Southworth*, *J. H. Hodecker* und *M. M. Tuckerman*, *Analyt. Chemistry* **30**, 152 (1958).
²⁴⁴ *R. Belcher* und *A. M. G. Macdonald*, *Talanta* **1**, 185 (1958).
²⁴⁵ *T. R. F. W. Fennell*, *M. W. Roberts* und *J. R. Webb*, *Analyst* **82**, 639 (1957).
²⁴⁶ *N. S. Ging*, *Analyt. Chemistry* **28**, 1330 (1956).
²⁴⁷ *D. W. Brite*, *Analyt. Chemistry* **27**, 1815 (1955).
²⁴⁸ *M. Jureček* und *J. Jeník*, *Chem. Listy* **51**, 1312 (1957); *Z. analyt. Chem.* **161**, 282 (1958).
²⁴⁹ *F. T. Eggertsen* und *F. T. Weiss*, *Analyt. Chemistry* **29**, 453 (1957).
²⁵⁰ *D. N. Rhodes*, *Nature* **176**, 215 (1955).
²⁵¹ *J. Charles*, *Bull. soc. chim. biol.* **38**, 255 (1956).
²⁵² *P. S. Chen jr.*, *T. Y. Toribara* und *H. Warner*, *Analyt. Chemistry* **28**, 1756 (1956).
²⁵³ *M. Jureček* und *J. Jeník*, *Chem. Listy* **50**, 84 (1956); *Z. analyt. Chem.* **155**, 290 (1957).
²⁵⁴ *S. Meyer* und *O. G. Koch*, *Z. analyt. Chem.* **158**, 434 (1957).
²⁵⁵ *J. Jeník*, *Chem. Listy* **51**, 1316 (1957); *Z. analyt. Chem.* **161**, 282 (1958).
²⁵⁶ *P. Arthur* und *W. P. Donahoo*, U. S. Atomic Energy Comm., Rep. CCC-1024-TR-221, **1957**, 22 pp.; *Analyt. Abstr.* **5**, Nr. 1555 (1958).
²⁵⁷ *B. E. Buell*, *Analyt. Chemistry* **30**, 1514 (1958).
²⁵⁸ *A. Kondo*, *Japan Analyst* **6**, 583 (1957); *Z. analyt. Chem.* **162**, 378 (1958).
²⁵⁹ *B. C. Southworth*, *J. H. Hodecker* und *K. D. Fleischer*, *Analyt. Chemistry* **30**, 1152 (1958).
²⁶⁰ *A. Sykes*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1956**, 1155.
²⁶¹ *J. Körbl*, *Ind. Chemist* **34**, 563 (1958).
²⁶² *J. Körbl*, *Ind. Chemist* **34**, 507 (1958).