

Die wäßrige Lösung der Dafertschen Körper enthält nur arsenigsäures und halogenwasserstoffsäures Chinin, aus ihr ist die Base vollkommen arsenfrei mit Ammoniumcarbonat und anderen Alkalien auszufällen.

Beschreibung eines Versuchs: 3.2 g krystallwasser-freie Chininbase wurden in Essigester gelöst und mit einer Lösung von 0.46 g  $\text{AsJ}_3$  in Essigester versetzt. Der gelbe, krystallinische Niederschlag enthielt 6.63 % As. Für 2 Chinin auf 1  $\text{AsJ}_3$  berechnet sich ein Arsengehalt von 6.79 % As. Schmp. 63°.

Als Lösungsmittel können neben Chloroform auch Essigester, Benzol, Toluol verwendet werden. Diese Additionsverbindungen können auf 1 Arsenhalogenid mehrere Mole Chinin enthalten, analog den Cuprichinen (Erben<sup>3)</sup>), bei welchen auf 1 Mol.  $\text{CuH}_2\text{O}_2$  1, 2, 4, 6, ja 8 Mole Chinin angenommen werden mußten.

### 18. Josef Lindner: Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse, III.: Beobachtungen über Kautschuk, Kork und Hahnfette.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 20. November 1926.)

Die mit dem Luft- oder Sauerstoff-Strom in Berührung kommenden Materialien können bekanntlich sowohl durch Verflüchtigung kohlenstoff- und wasserstoff-haltiger Produkte als durch Aufnahme von Kohlensäure und Wasser, die von der verbrannten Substanz stammen, zu Störungen führen. In der vorliegenden dritten Mitteilung<sup>1)</sup> über Fehlerquellen sind einige Ergebnisse aus einer größeren Reihe von Versuchen zusammengefaßt, die das Verhalten solcher Materialien im Luftstrom und ihren Einfluß auf die Kohlenstoff-Werte zum Gegenstand hatten.

#### A. Verunreinigung des Luftstromes durch Kautschuk.

Eine Verunreinigung des Luft- oder Sauerstoff-Stromes kann nach den Beobachtungen Pregls<sup>2)</sup> durch Verflüchtigung organischer Stoffe aus neuen Kautschuk-Schläuchen erfolgen. Das unmittelbar Einleuchtende der wichtigen Feststellung hat aber in der Folgezeit scheinbar zu einer einseitigen Überschätzung dieses Einflusses geführt, und man ist geneigt, Verunreinigungen, die sich aus verschiedenen verborgenen Quellen sammeln, kurzerhand auf die Schläuche zurückzuführen.

So ließ auch bei der eigenen Analysen-Vorrichtung die Wahrnehmung, daß der Sauerstoff-Strom aus dem erhitzten Rohr stets Kohlensäure-Spuren fortführte, selbst dann, wenn er beim Austritt aus der Bombe über glühendes Kupferoxyd geleitet wurde, den Verdacht in erster Linie auf die Schlauch-Verbindungen lenken. Die Enden der Leitungsröhren und der Ansatzröhren an den Absorptions-Apparaten zwischen Bombe und Verbrennungsröhre, die an allen Stellen hart aneinanderstießen und keine Kautschukfläche frei ließen, konnten aber auseinandergezogen werden, soweit es die Längen der Verbindungs-Schläuche erlaubten, ohne daß eine vermehrte Kohlensäure-Entwicklung bemerkbar wurde. Der wesentliche Fehler wurde vielmehr im Kupferoxyd der Verbrennungsröhre gefunden (siehe II. Mitteilung).

Wegen der praktischen Bedeutung der Frage war es erwünscht, das Maß der Störung, das durch Schläuche verursacht werden kann, unabhängig

<sup>3)</sup> B. 58, 468 [1925].

<sup>1)</sup> siehe B. 59, 2561, 2806 [1926].

<sup>2)</sup> Die quantitative organ. Mikro-analyse, 2. Aufl., S. 19 und 21.

von anderen Einflüssen festzustellen. Hierzu wurde ein von Kohlenstoffverbindungen vollständig freier Luftstrom zuerst durch die Schläuche, dann mit oder ohne Zwischenschaltung eines kleinen Natronkalk-Behälters durch ein erhitztes Glasrohr mit einem eingerollten Platinblech und schließlich durch eine Vorlage mit Barytlaug geleitet. Die Kohlensäure-Bestimmung erfolgte wie bei den früheren Versuchen. — Die Stromstärke war rund 200 ccm.

Als Behelf diente die Vorrichtung, die zur Untersuchung der Glasröhren<sup>3)</sup> Verwendung gefunden hatte, zur Reinigung des Luftstromes also eine elektrisch erhitzte Röhre mit Kupferoxyd und ein U-Rohr mit Natronkalk, zur Verbrennung der aus dem Schlauch aufgenommenen Verunreinigungen eine zweite elektrisch erhitzte Röhre, die an sich bei 24-stdg. Versuchen keine meßbare Kohlensäure-Menge abgegeben hatte.

Ein starkwandiger, rötlicher Schlauch, seit 2 $\frac{1}{2}$  Monaten im Institut vorrätig, aber noch unbenutzt, aus den Österr.-amerikan. Gummiwerken A.-G. „Semperit“ (Wien) stammend, 1 m lang, mit 5 mm innerem und 9 mm äußerem Durchmesser, wurde ohne Erwärmen durch Ansetzen an die Wasserstrahl-Pumpe 5 Min. gelüftet und ohne weitere Vorbehandlung geprüft. Die vom Schlauch abgegebene Kohlensäure wurde mit Natronkalk zurückgehalten, die übrige Verunreinigung lieferte in 10 Stdn. 0.035 mg CO<sub>2</sub>.

Ein dunkler sog. Transparent-Schlauch der Firma Reithoffers Söhne (Wien), neu gekauft, 1 m lang, mit 4.2 mm innerem und 6.5 mm äußerem Durchmesser, gab bei gleicher Vorbehandlung und Untersuchung in 10 Stdn. 0.025 mg CO<sub>2</sub>.

Ein rötlicher Schlauch der letzteren Firma, ebenfalls neu gekauft und nach Angabe des Verkäufers ein ziemlich neues Fabrikat, der vorrätigen großen Rolle unter Entfernung des Endteiles entnommen, 2 m lang, mit 5 mm innerem und 8 mm äußerem Durchmesser, gab bei gleicher Vorbehandlung in Gesamtheit, d. h. ohne Zwischenschaltung von Natronkalk, in 10 Stdn. 0.115 mg CO<sub>2</sub> (0.06 mg auf 1 m Länge), bei Zwischenschaltung von Natronkalk aus den verbrennbaren Verunreinigungen allein in 10 Stdn. 0.06 mg CO<sub>2</sub> (0.03 mg auf 1 m Länge), nach 2-stdg. künstlicher Alterung<sup>4)</sup> durch Erwärmen auf 100—115<sup>0</sup> unter gleichzeitigem Durchsaugen von Luft, wieder in 10 Stdn. 0.025 mg CO<sub>2</sub> (0.013 mg auf 1 m Länge).

Dieser Schlauch wurde nun mit der Gasleitung verbunden und einige Stunden mit Leuchtgas gefüllt gehalten, worauf das Gas mit der Pumpe rasch fortgesaugt und der Schlauch 40 Stdn. in reiner Luft aufgehängt wurde. Nach neuerlicher Verdrängung der im Schlauch länger eingeschlossenen Luft ergab die Prüfung unter den früheren Versuchs-Bedingungen mit zwischengeschaltetem Natronkalk anfangs in 1 Stde. 0.12 mg CO<sub>2</sub> (0.06 mg auf 1 m), nach 24-stdg. Gang des Versuches entfielen auf 1 Stde. noch rund 0.05 mg CO<sub>2</sub> (0.025 mg auf 1 m), und nach neuerlicher Alterung durch 1-stdg. Erwärmen auf 110<sup>0</sup> unter Durchleiten eines raschen Luftstromes war die Kohlensäure-Menge wieder in 10 Stdn. 0.06 mg (0.03 mg auf 1 m) wie beim neuen, aber nicht gealterten Schlauch.

Die Kohlensäure-Ausbeute aus den brennbaren, durch Natronkalk nicht absorbierbaren Verunreinigungen betrug demnach bei 3 neuen, nicht gealterten Schläuchen verschiedener Sorten und bei 1 m Länge in 10 Stdn. 0.025—0.035 mg. Auf eine Analyse von 2 Stdn. Dauer würden im Mittel hoch gerechnet 0.006 mg CO<sub>2</sub> oder bei 17.5 mg Substanz ein Kohlenstoff-

<sup>3)</sup> B. 59, 2806 [1926].

<sup>4)</sup> Nach Pregl, l. c., S. 21.

Überschuß von 0.01%, beim gealterten Schlauch nur 0.004% entfallen. Bei einer Mikro-analyse mit 4 mg Substanz und  $\frac{1}{2}$  Stde. Dauer ergäbe sich eine annähernd gleiche Abweichung. Die Störungen sind also weitaus geringer als jene, die aus verunreinigten Rohrfüllungen entspringen.

Bei diesen Feststellungen ist zu beachten, daß die Schläuche bei den Versuchen wegen Verwendung elektrischer Heizvorrichtungen keiner merklichen Temperatur-Erhöhung ausgesetzt waren. Für das Ergebnis kann ferner nicht allgemeine Gültigkeit beansprucht werden, weil ein abweichendes Verhalten bestimmter Kautschuksorten möglich wäre. Infolge der geänderten Marktverhältnisse ist aber auch eine allgemein bessere Beschaffenheit des heutigen Schlauchmaterials vielleicht nicht ausgeschlossen.

Eine größere Bedeutung als der Verflüchtigung von ursprünglichen Eigenbestandteilen ist der Rolle von nachträglich aufgenommenen flüchtigen Verunreinigungen zuzuschreiben, die in die Kautschukmasse augenscheinlich in großer Menge eindringen und eine dauernde Fehlerquelle ergeben. Die leicht-flüchtigen Bestandteile des Leuchtgases rufen nach 3-tägigem Lüften noch die 10-fache Wirkung des neuen Schlauches hervor. Grundsätzlich ist jedenfalls bei längeren Leitungen schon wegen der Fähigkeit des Kautschuks, organische Stoffe aufzunehmen und durchtreten zu lassen, der Verwendung von Bleiröhren der Vorzug vor Kautschuk-Schläuchen zu geben.

#### B. Verhalten von Kautschuk und Kork gegen Kohlensäure.

Die Durchlässigkeit des Kautschuks für Kohlensäure ist eine bekannte, auch in der Elementaranalyse bereits beachtete Tatsache<sup>5)</sup>.

Ein einfacher Versuch, der ein Urteil über die Bedeutung der Diffusion vermitteln sollte, dürfte in diesem Zusammenhange Erwähnung verdienen: Ein roter Schlauch von 1 m Länge, 7 mm Dicke und 1.75 mm Wandstärke wurde in einen kohlenensäure-gefüllten Kolben geschoben, während durch den Schlauch ein langsamer, kohlenensäure-freier Luftstrom geleitet wurde. Die diffundierte Kohlensäure begann in der Vorlage mit Baryt-lauge nach  $1\frac{1}{2}$  Stdn. aufzutreten und betrug nach längerem Gang des Versuches 1.5 mg in der Stunde. In freie Luft gebracht, gab der Schlauch nach Ablauf von 6 Stdn. noch 0.2 mg, nach einem Tage nur noch 0.005 mg CO<sub>2</sub> in der Stunde an den Luftstrom ab.

Der Vorgang der Diffusion könnte daher in einer kohlenensäure-reichen Atmosphäre mehr ins Gewicht fallen als die Verflüchtigung brennbarer Kautschuk-Bestandteile, denn bei 0.5% Kohlensäure-Gehalt der Luft ergäben sich in 2 Stdn. rund 0.015 mg CO<sub>2</sub> oder 0.025% C bei 17.5 mg Substanz. In reiner Zimmerluft gab der frühere Versuch mit dem neuen Schlauch von 2 m Länge in 10 Stdn. 0.115 mg CO<sub>2</sub> im ganzen, davon 0.06 mg CO<sub>2</sub> aus verbrannten flüchtigen Substanzen, daher ungefähr gleiche Wirkungen durch beide Fehlerquellen. Bei Vermeidung freier Kautschukflächen zwischen Reinigungsapparaten und Verbrennungsrohr ist dieser Einfluß vollständig ausgeschaltet. Auffällig ist die rasche Verflüchtigung der Kohlensäure aus dem Kautschuk im Vergleich zur nachhaltigen Wirkung der Leuchtgas-Bestandteile.

Eine wesentlich größere Bedeutung gewinnt die Durchlässigkeit für Kohlensäure und zugleich die für Wasser, wenn die Verbrennungsprodukte beim Übertritt in die Absorptionsapparate Zwischenstücke von Kautschuk passieren müssen. Die praktisch eingeführten Vorrichtungen haben bisher den handsamen Verbindungsstücken aus Kautschuk den Vorzug vor anderen

<sup>5)</sup> siehe Pregl., I. c., S. 55.

vorgeschlagenen Einrichtungen<sup>6)</sup> gegeben und auf Einschränkung der tatsächlichen Fehlerquellen hingearbeitet<sup>7)</sup>. Für die wichtige Frage konnte im Falle der maßanalytischen Bestimmung, wo schließlich eine besondere Lösung gefunden<sup>8)</sup> wurde, auch ein Ausweg in der Verwendung von Kork<sup>9)</sup> gesucht werden. Die Prüfung auf sein Verhalten gegen Kohlendioxyd hatte wegen der bekannten Nachteile des Kautschuks eine allgemeinere Bedeutung und wurde in Form eines Vergleiches vorgenommen.

Ein ausgesuchter, tadelloser Korkstopfen von 3,5 cm Durchmesser und 3 cm Höhe und ein gleich großer Kautschukstopfen wurden in zwei weite „Tulpen“ (für Filtertiegel) lose hineingeschoben und die Öffnungen mit Stopfen aus gleichem Material und mit eingesetzten Glasröhren verschlossen. Im Innern der beiden Behälter waren somit rund 60 qcm freie Kautschuk- bzw. Korkfläche vorhanden. Beide Behälter wurden 18 Stdn. mit Kohlensäure gefüllt gehalten, worauf je 1 l Luft rasch hindurchgesaugt und nunmehr in einem Luftstrom von 120 ccm die mitgeführte Kohlensäure nach der bisherigen Methode festgestellt wurde. Es ergaben sich in aufeinanderfolgenden Zeiten:

Zeit .....	15'	45'	1 <sup>b</sup> 25'	6 <sup>h</sup>	16 <sup>h</sup>	4' im ganzen	28 <sup>h</sup> 25'
mg CO <sub>2</sub> aus Kork	1.68	3.07	2.98	4.81	2.88	0.53	15.95
aus Kautschuk ..	0.35	1.24	1.34	2.28	1.92	0.38	7.51

Mag auch selbst bei einem poren-armen Korkstopfen die Aufnahme der Kohlensäure von der Stirnseite merklich träger vor sich gehen als von der Mantelfläche aus (Eindringen längs der Faser), so erweist sich der Kork in seiner natürlichen Beschaffenheit für Zwecke der Elementaranalyse doch als wenig geeignet, und sein Verhalten dürfte sogar bei der üblichen Verwendung zum Verschließen von Chlorcalcium-Röhrchen in manchen Fällen nicht ganz ohne Belang sein. Obgleich ein Eindringen von Kohlensäure in die Korkmasse vorauszusetzen war, wird der Ausfall des Vergleiches mit dem in dieser Hinsicht viel besprochenen Kautschuk doch überraschen.

### C. Hahnfette.

Das Fehlerhafte, das einer Berührung der Verbrennungsprodukte mit Kautschuk auch bei weitgehender Beschränkung der Berührungsfläche im Grunde doch anhaftet, würde man bei Schliffen als vollkommen behoben betrachten. Die Auffassung ist aber, obgleich sich störende Einflüsse bei guten Schliffen sicher am besten und vollkommensten vermeiden lassen, dennoch nicht ganz zutreffend. Eine erste Beobachtung im Gang dieser Untersuchungen lehrte, daß ein stark verschmierter Schliff geringe Kohlensäure-Mengen festhielt und langsam an den Luftstrom abgab. Die Ursache hätte auf die Zusammensetzung des Hahnfettes, Vaseline und Kautschuk, zurückgeführt werden können, aber auch geschmolzenes Paraffin, das zur Imprägnierung von Kork in Betracht gezogen worden war, äußerte eine ähnliche Wirkung, und weitere Versuche zeigten, daß die Aufnahme von Kohlensäure durchaus keine spezifische Eigenschaft des Kautschuks

<sup>6)</sup> Marek, Journ. prakt. Chem. [2] **76**, 180 [1907], **79**, 510 [1909]; Müller und Willenberg, Journ. prakt. Chem. [2] **99**, 34 [1919].

<sup>7)</sup> siehe hierzu Pregl, l. c., S. 51—54. <sup>8)</sup> Ztschr. analyt. Chem. **66**, 332 [1925].

<sup>9)</sup> Über Verwendung von Korken und ihr Verhalten gegen Wasser siehe Dennstedt, Entwicklung d. organ. Elementaranalyse, S. 22 (Stuttgart 1899), und Kenzo Suto, Ztschr. analyt. Chem. **48**, 1 [1909].

ist, sondern eine sehr allgemeine Fähigkeit von öligen oder salben-artigen organischen Stoffen zu sein scheint.

Die Versuche wurden in primitiver Weise vorgenommen, indem Glasröhren unter Erwärmen auf der Innenseite mit den organischen Substanzen überzogen wurden, so daß diese eine Fläche von rund 40 qcm bedeckten. Die Röhren wurden nach dem Abkühlen mit Kohlensäure gefüllt, nach längerer Zeit mit Luft ausgeblasen und darauf die Kohlensäure-Mengen bestimmt, die an einen Luftstrom allmählich abgegeben wurden. Hierbei gab z. B. die Mischung von Vaseline und Kautschuk nach 1-stdg. (a) und 12-stdg. (b) Berührung mit Kohlensäure folgende Werte:

Zeit . . . . .	45'	3 1/2 <sup>h</sup>	5 <sup>h</sup>
mg CO <sub>2</sub> . . . . .	a) 0.41	0.09	0.06
	b) 1.25	0.95	0.15.

Ein ähnliches Verhalten zeigten reines Vaseline, Schweinefett, Talg und eine Mischung von Lanolin mit Wachs (Hahn-Schmiermittel nach Ostwald-Luther, 3. Aufl., S. 190). Die absorbierten Kohlensäure-Mengen stiegen bei Talg und Schweinefett am höchsten, bei längerer Berührung bis 3 mg an. Ein deutlicher Unterschied bestand bei festem Paraffin, das nach 12-stdg. Berührung in der ersten Stunde nur 0.12 mg, in 4 weiteren Stunden noch 0.18 mg Kohlensäure abgab. Es geht daraus hervor, das mit Schmiermittel stark verunreinigte Glasflächen merkbare Mengen von Kohlensäure der Bestimmung entziehen können.

Ein entgegengesetzter Fehler, der bereits auch von anderer Seite berücksichtigt wurde<sup>10)</sup>, kann eintreten, wenn für Schliffe zwischen dem Gasometer (bzw. der Bombe) und der Verbrennungsröhre Schmiermittel mit flüchtigen Bestandteilen verwendet werden. Einige Versuche in dieser Richtung wurden unternommen, indem für den angegebenen Zweck in Betracht kommende Substanzen in Tonscherben mit einer Gesamtoberfläche von rund 6 qcm aufgesogen und damit in den Luftstrom zwischen Reinigungsapparate (heißes Kupferoxyd und Natronkalk) und das erhitzte Rohr mit dem Platinblech gebracht wurden. Die bei Zimmer-Temperatur eintretende Verflüchtigung ergab in 10-stdg. Versuchen bei gutem amerikanischem gelbem Vaseline und bei reinem Glycerin nur 0.01—0.02 mg, bei einem flüssigen Paraffin 0.04 mg CO<sub>2</sub>. Die an sich geringe Störung macht sich bemerkenswerter Weise beim Mineralöl trotz des viel höheren Siedepunktes von mehr als 360° mehr geltend als beim Glycerin. In Übereinstimmung damit konnten auch bei Elementaranalysen infolge Verwendung eines Paraffinöls als Schmiermittel für das Regulierventil an der Sauerstoff-Flasche merkliche Kohlenstoff-Überschüsse beobachtet werden.

#### Zusammenfassung.

Bei 3 neuen Schläuchen wurde die Höhe der Fehler ermittelt, die durch Verflüchtigung organischer Substanzen aus der Kautschukmasse in den Kohlenstoff-Werten entstehen können. Sie erwiesen sich in den untersuchten Fällen als geringfügig. Ernster sind die Störungen, die durch die bekannte Aufnahmefähigkeit des Kautschuks für fremde organische Substanzen hervorgerufen werden können, die selbst bei leicht flüchtigen Stoffen äußerst nachhaltig sind.

Eindringen von Kohlensäure aus der Zimmer-Atmosphäre infolge der bekannten Durchlässigkeit des Kautschuks könnte nur bei längeren

<sup>10)</sup> Wrede, B. 55, 557 [1922].

freien Schlauchleitungen zwischen den Reinigungsapparaten und dem Verbrennungsrohr nachweisbare Fehler verursachen. (Solche Leitungen müssen schon wegen der Durchlässigkeit für Feuchtigkeit<sup>11)</sup> vermieden werden.)

Kork vermag nicht nur, wie schon bekannt, Feuchtigkeit, sondern auch beträchtliche Mengen von Kohlensäure aufzunehmen, und ist zur Verbindung der Verbrennungsröhre mit den Absorptionsapparaten nicht besser geeignet als Kautschuk.

Auch die gebräuchlichen Hahnfette absorbieren Kohlensäure. Sind durch Austreten allzu reichlicher Schmiermittel aus den Schlifften größere Berührungsflächen geboten, so können dadurch geringe Kohlensäure-Mengen der Bestimmung entgehen.

Auch schwer flüchtige Mineralöle pflegen an den Luftstrom merkliche Mengen von Kohlenwasserstoffen abzugeben.

Ohne Angabe experimenteller Einzelheiten kann hier noch hinzugefügt werden: Aus großen, sorgfältig gereinigten U-Röhren mit körnigem Calciumchlorid (100 g) oder mit Natronkalk (150 g) führte der Luftstrom bei Verwendung der elektrischen Heizvorrichtungen (Vermeidung von Wärmestrahlung) in 20 Stdn. keine merkliche Menge verbrennbarer Produkte fort. Bei Einschaltung von reiner konz. Schwefelsäure in einer sorgfältig gereinigten, mit Spiralgang versehenen und in einem Stück geblasenen Waschflasche ließen sich dagegen in 10 Stdn. bis zu 0.05 mg CO<sub>2</sub> (zum Teil vielleicht SO<sub>2</sub>) auffangen. Diese Wirkung dürfte bei Verwendung von Flaschen mit eingefetteten Schlifften oder mit Kork- bzw. Kautschuk-Verschlässen unter Umständen Beachtung verdienen.

Fehlerquellen, die in ursprünglichen Verunreinigungen der Luft oder des Sauerstoffes<sup>12)</sup> liegen, wurde im Rahmen dieser Untersuchungen nicht neuerlich nachgegangen.

Die Gesamtheit der älteren und neu gewonnenen Kenntnisse über Fehlerquellen dürfte zur Feststellung berechtigen, daß der grundsätzlichen Einfachheit der Elementaranalyse, die in der Durchführung der eigentlichen Verbrennung und gleichzeitigen Fortleitung der Verbrennungsprodukte in die Absorptionsapparate mit ein und demselben Gasstrom, in der Durchführung der ganzen Operation im geschlossenen Apparat und ohne jede Zwischenmanipulation zu liegen scheint, einem Vorgang, der eine weitgehende Exaktheit der Analysenwerte erwarten ließe, in Wahrheit mannigfaltige kleine, aber nicht belanglose Mängel gegenüberstehen. Die ideale und gleichsam selbstverständliche Vorbedingung für die Analyse, daß den Absorptionsapparaten Wasser und Kohlendioxyd ausschließlich nur aus der verbrannten Substanz zugeführt wird, dieses aber quantitativ restlos, ist weder im einen noch im anderen Sinne streng erfüllt. Einer Verschärfung der Analysenwerte würde aber ohne Zweifel in vielen Fällen eine große Bedeutung zukommen.

Hrn. Prof. Zehenter möchte ich für die im Laufe der Untersuchungen mir erwiesenen Gefälligkeiten an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Innsbruck, Oktober 1926.

<sup>11)</sup> siehe A. Lieben, A. 187, 143 [1877].

<sup>12)</sup> siehe hierzu unter anderem Pregl, l. c., S. 20ff.; Simonis in Houben-Weyl, Methoden d. organ. Chemie, 2. Aufl., 1. Bd., S. 27.