

UNIVERSALMETHODE ZUR BESTIMMUNG VON KOHLENSTOFF UND WASSERSTOFF IN ORGANISCHEN SUBSTANZEN MIT BERÜCKSICHTIGUNG VON FLUOR-, PHOSPHOR- UND SILICIUMHALTIGEN STOFFEN

L.SYNEK, M.VEČEŘA und V.KRATOCHVÍL

Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitví und Technische Hochschule für Chemie, Pardubice

Eingegangen am 3. April 1970

Die Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen fluor-, phosphor- und siliciumhaltigen Stoffen beruht auf der Verbrennung dieser Substanzen in reinem und trockenem Sauerstoffstrom im Quarzverbrennungsrohr mit Universalfüllung, an der sich die Störelemente sorbieren. Die resultierenden Verbrennungsprodukte, Wasser und Kohlendioxid, werden an geeigneten Absorptionsmitteln absorbiert und gravimetrisch bestimmt. Die entwickelte Methode ist universal, schnell, genügend exakt und zu Serienbestimmungen geeignet.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in Organo-Silicium-Verbindungen bereitet Schwierigkeiten, denn viele von ihnen sind durch hohe Wärmebeständigkeit gekennzeichnet, so daß sich deren Verbrennung mit Hilfe eines laufend durchgeführten Verfahrens gewöhnlich als unvollkommen erweist. Bei der Pyrolyse von ungesättigten Gruppen enthaltenden Organo-Silicium-Verbindungen bildet sich Siliciumcarbid¹, das nur sehr schwer verbrennt. Störend wirkt sich auch die Bildung von feindispersiertem Siliciumdioxid aus². Mit der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in Organo-Silicium-Stoffen beschäftigte sich eine Reihe von Autoren¹⁻⁸.

Bei der Verbrennung von organischen phosphorhaltigen Stoffen in Sauerstoffatmosphäre entstehen flüchtige Phosphoroxide, die die Füllung des Verbrennungsrohrs attackieren⁹ und erst im Wasserstoffapparat erfaßt werden können^{10,11}; sie sind als Ursache der Schwierigkeiten bei der Verbrennung der Kohlenstoffrückstände anzusehen. Zur Entfernung dieser Unzulänglichkeiten bedient man sich einiger Substanzen^{11,18}, die dem in das Platin- oder Quarzröhrchen eingewogenen Stoff zugegeben oder als Absorptionsschichten vor den Verbrennungskatalysator eingelegt werden.

Mit der Untersuchung der Aktivität des Kobalt(II, III)-oxids als Katalysatorfüllung für das Verbrennungsrohr beschäftigten sich Binkowski und Večera⁹, von denen eine entsprechende Modifikation der Rohrfüllung vorgeschlagen wurde. Ihre Methode versagt jedoch bei Substanzen, die noch organisch gebundenes Fluor enthielten. Hier wurden höhere Werte für Wasserstoff erhalten, wobei die Ursache in der Absorption des Fluorwasserstoffs im Wasserstoffapparat zu suchen ist.

Bei der Verbrennung organischer Stoffe mit Fluorgehalt entsteht Fluorwasserstoff, der das Quarzverbrennungsrohr anätzt und es erheblich beschädigt¹⁹. Der Störeinfluß des Fluors bei

der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wird durch Verwendung einiger Fluorwasserstoff sorbierenden Substanzen, wie beispielsweise MgO (siehe²⁰), Al_2O_3 (siehe²¹) und Pb_3O_4 (siehe²²), beseitigt.

In unserem Laboratorium bewährte sich Kobalt(II,III)-oxid sehr gut als Verbrennungskatalysator bei der Semimikro- und Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen, die üblichen Elemente (O, N, S, Cl, Br, J) enthaltenden Substanzen, sowie, in organischen Verbindungen, die weniger übliche Elemente, beispielsweise Zink, Blei, Natrium, Nickel und Eisen, enthalten. Wie wir desweiteren feststellten, können an auf Korund aufgetragenem Kobalt(II,III)-oxid nicht nur komplizierte Organo-Silicium-Verbindungen, sondern auch einfache fluorierte Verbindungen mit gutem Erfolg verbrannt werden. Bei eingehenderer Untersuchung zeigte sich, daß der Katalysatorträger gleichzeitig Fluor bindet. Daher wird von uns eine neue Rohrfüllung für die Kohlenstoff- und Wasserstoffmikrobestimmung in organischen Stoffen vorgeschlagen, mit deren Hilfe organische Substanzen verschiedenster Zusammensetzung, einschließlich phosphor-, silicium- und fluorhaltiger Stoffe, mit Erfolg analysiert werden können.

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagentien und Apparatur

Gekörntes Kobalt(II,III)-oxid (Korngröße 0,5–1,0 mm) wurde aus Kobalt(II)-oxalat mittels des in Arbeit²³ angeführten Verfahrens hergestellt. Zur Herstellung des Verbrennungskatalysators (Kobalt(II, III)-oxid auf Korund) wurden 35 g geschmolzenes Aluminiumoxid (Sinterkorund, Jiskra, Tábor) und 15 g Kobalt(II)-nitrat hexahydrat auf einer Porzellanschale bei 140–150°C



ABB. 1

Quarzverbrennungsrohr mit Universalfüllung für die Kohlenstoff- und Wasserstoffmikrobestimmung

Beschreibung siehe Text.

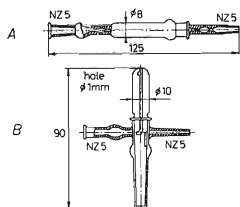


ABB. 2

Absorptionsapparate für die Absorption des Wassers (A), des Kohlendioxids und der Stickoxide (B)

erhitzt, worauf das rosagefärbte Produkt bei 500–600°C bis zum Entweichen von Stickoxiden geglüht und bei einer Temperatur von ungefähr 700°C während 30–60 Minuten nachgeglüht wurde. Das für die Absorption der Stickoxide verwendete aktive Mangan(IV)-oxid wurde mit Hilfe des in der Arbeit²⁴ angeführten Verfahrens hergestellt. Zur Absorption der Halogene diente Silberwolle. Das Wasser wurde an Magnesiumperchlorat, das Kohlendioxid an Natronasbest sorbiert. Desweiteren kamen versilberter Bimsstein, Glaswatte und einem Druckgefäß entnommener Medizinalsauerstoff zur Anwendung.

Zur Kohlenstoff- und Wasserstoffmikrobestimmung diente ein einfacher Universalapparat. Der Sauerstoff wird in ein elektrisch auf eine Temperatur von 650–700°C erhitztes, mit dem Verbrennungskatalysator (Co_3O_4 auf Korund) gefülltes Reinigungsrohr geführt und durchläuft ein Trocknungs- und Absorptionsrohr, die eine ungefähr 70 mm lange, grobkörnige Magnesiumperchlorat- und eine etwa 50 mm lange Natronasbestschicht enthalten. Der Sauerstoffstrom wird mit Hilfe eines Rotameters kontrolliert. Das 550 bis 600 mm lange Quarzverbrennungsrohr (Abb. 1) mit einem Innendurchmesser von 9 mm ist durch am Rohrende befindlichen Schliff (NZ 5/15 mm) an den Wasserstoffabsorptionsapparat geschaltet (Abb. 2). An diesen ist mittels Schliffs der Apparat zur Absorption der Stickoxide und der Apparat zur Kohlendioxidabsorption angeschlossen. Bei beiden Apparaten handelt es sich im wesentlichen um Abschlußapparate mit nur einem Schliff in Form einer eigenen bewährten Modifikation des Friedrichschen Apparates^{24,25}.

Verbrennungsrohr

Die Füllung des Verbrennungsquarzrohrs (Abb. 1) wird von einer 90 mm langen, mäßig zusammengedrückten Silberwollschicht 1 gebildet, ihr folgt eine 60 mm lange Schicht des Verbrennungskatalysators (Co_3O_4 auf Korund) 2, dann eine 30 mm lange Schicht von gekörntem Kobalt(II,III)-oxid 3, auf sie wird eine 30 mm lange Schicht von versilbertem Bimsstein geschüttet 4, die mittels eines feinen, zu einer ca. 10 mm langen Rolle gedrehten Platinnetzes befestigt wird 5.

Zur Absorption des Wassers diente ein modifizierter Pregelscher Apparat. Er besteht im wesentlichen aus einem Hartglasröhrchen mit einer Gesamtlänge, einschließlich des Schliffs, von 125 mm. Sein Außerdurchmesser beträgt 8–9 mm, der Innendurchmesser 6–7 mm und die Kapillarverengung des Zufuhröhrchens beläuft sich auf 0,3–0,4 mm. Die Füllung dieses Apparats wird durch eine 50 mm lange, mittels Glaswattebausche befestigte Magnesiumperchloratschicht gebildet.

Die Füllung des Apparates zur Absorption der Stickoxide besteht aus einer 50 mm langen, mittels Glaswatte gedichteten Schicht von aktivem Mangan(IV)-oxid; auf sie wird eine ungefähr 20 mm lange Magnesiumperchloratschicht geschüttet und mit Glaswatte gedichtet.

Die Füllung des Apparates für die Kohlendioxidabsorption besteht aus einer 45–50 mm langen Schicht von gekörntem Natronasbest und einer etwa 20 mm langen Magnesiumperchloratschicht. Beide Schichten sind mit Hilfe von Zellstoffwattebauschen befestigt.

Die einzelnen Apparate waren durch Schliff miteinander verbunden, der Wasserstoffapparat war an das Verbrennungsrohr durch Schliff angeschlossen, wobei die Verbindung mittels Stahlschleife gesichert wurde. Zum Verdampfen des entstandenen Wassers aus dem Hals des Verbrennungsrohrs diente ein einfacher Heizkörper, der aus einem 60 mm langen und einen Durchmesser von 15 mm aufweisenden Quarzrohr hergestellt war, auf dessen Oberfläche ein Widerstandsdraht aufgewickelt war. Es wurde auf 105–110°C erhitzt.

TABELLE I

Übersicht der Ergebnisse der Kohlenstoff- und Wasserstoffmikrobestimmung in organischen, phosphor- oder siliciumhaltigen Substanzen

Einwaage mg	Berechnet		Gefunden		Unterschied von der Theorie	
	% C	% H	% C	% H	% C	% H
Triphenylphosphat $C_{18}H_{15}O_4P$						
4,774	66,26	4,63	65,97	4,69	-0,29	+0,03
4,752			66,56	4,63	+0,30	0,0
5,408			66,10	4,42	-0,16	-0,21
5,967			66,50	4,66	+0,24	+0,03
5,913			66,13	4,66	-0,13	+0,03
4,915			66,40	4,82	+0,14	+0,19
4,953			66,56	4,68	+0,30	+0,03
5,960			66,53	4,65	+0,27	+0,05
5,649			66,33	4,80	+0,07	+0,17
5,416			66,46	4,74	+0,20	+0,11
6,285			66,04	4,75	-0,22	+0,12
5,161			66,15	4,91	-0,11	+0,28
5,555			66,22	4,77	-0,04	+0,14
5,554			66,40	4,67	+0,14	+0,04
Trikresylphosphat $C_{21}H_{21}O_4P$						
5,016	68,47	5,74	68,17	5,82	-0,30	+0,08
6,894			68,32	5,96	-0,15	+0,22
5,033			68,54	5,92	+0,07	+0,18
Triphenylphosphinoxid $C_{18}H_{15}OP$						
4,972	77,69	5,43	77,50	5,35	-0,19	-0,08
4,659			77,38	5,67	-0,31	+0,24
4,397			77,51	5,66	-0,18	+0,23
4,713			77,49	5,48	-0,22	+0,05
5,108			77,90	5,63	+0,21	+0,20
Phenylaminomethylsilatran $C_{13}H_{20}SiO_3N_2$						
6,420	55,68	7,19	55,90	7,39	+0,22	+0,20
5,631			55,34	7,30	-0,34	+0,21
4,960			55,51	7,25	-0,17	+0,06
5,091			55,86	7,37	+0,18	+0,18
Oktamethylcyclotetrasiloxan $C_8H_{24}Si_4O_4$						
6,480	32,39	8,15	32,51	8,35	+0,12	+0,20
5,304			32,66	7,93	+0,27	-0,22

Durchführung des Analyse

Nach Zusammenstellen der Apparatur wird ihr korrekter Gang durch Analyse von Testsubstanzen unter Verwendung von 4–6 mg Einwaage überprüft. Bei der eigentlichen Bestimmung sind sämtliche Öfen auf Optimaltemperatur eingestellt. Die Silberwollenschicht im Verbrennungsrohr wird auf 450–500°C, der Verbrennungskatalysator auf 750°C, der Verbrennungsrohrhals und ein Teil des Wasserstoffapparats werden auf 105–110°C erhitzt. Es werden 4–6 mg Probe in ein Platinschiffchen eingewogen, dieses wird in die Mitte eines Quarz-Schutzröhrchens (Länge ca. 100 mm) eingelegt. Die mit Sauerstoff durchgespülten und gewogenen Apparate werden an die Apparatur angeschlossen, das Verbrennungsrohr wird geöffnet und das Schiffchen mit der gewogenen Substanz im Quarz-Schutzröhrchen wird in das Verbrennungsrohr bis zu einer Entfernung von 10–20 mm vom stabilen Verbrennungsofen eingeschoben. Das Verbrennungsrohr wird geschlossen und die Absorptionsapparate werden geöffnet, worauf die Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms auf 12 ml in der Minute eingestellt wird. Die Verschiebungsgeschwindigkeit des auf eine Temperatur von 850–950°C erhitzten Verbrennungsvorschubofens wird so gewählt, daß er die vorgezeichnete Bahn in 3–5 Minuten zurücklegt. Die Substanz wird gewöhnlich 3–7 Minuten verbrannt und während weiterer 8–15 Minuten wird die Apparatur noch mit Sauerstoff durchgespült. Substanzen mit hoher Tension werden langsamer verbrannt. Nach beendeter Verbrennung werden die Apparate von der Apparatur abgenommen, geschlossen und zuerst mit einem nassen und dann mit einem trockenen Leinwandlappen abgerieben. Der Kohlenstoffapparat wird in der 26. Minute, der Wasserstoffapparat in der 28. Minute gewogen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das auf Korund aufgetragene Kobalt(II,III)-oxid bewährte sich als wirksamer Verbrennungskatalysator bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffmikrobestimmung in organischen, die üblichen Elemente (O, N, S, Cl, Br, J) enthaltenden Stoffe, aber auch in organischen Verbindungen mit einem Gehalt an Fluor, Phosphor und Silicium. Sein Hauptvorteil beruht auf der hohen Wirksamkeit, der langen Lebensdauer und der einfachen Herstellung.

In Tabelle I sind die Ergebnisse der Kohlenstoff- und Wasserstoffmikrobestimmung in organischen phosphor- und siliciumhaltigen Substanzen, in Tabelle II die Ergebnisse der Kohlenstoff- und Wasserstoffmikrobestimmungen in fluorierten Verbindungen zusammengefaßt. Die gewonnenen Ergebnisse wurden statistisch ausgewertet²⁷. Die Standardabweichung einer Bestimmung wurde aus der Formel $s = \pm \sqrt{(\sum d^2/n)}$ berechnet, wo $\sum d^2$ die Summe der Quadrate der Abweichungen von der Theorie und n die Gesamtzahl der Bestimmungen bedeuten. Für Kohlenstoff wurde der Wert $s = \pm 0,19$ und für Wasserstoff $s = \pm 0,15$ gefunden.

Bei der Gesamtbewertung der Methode muß vor allem die Verlässlichkeit und Allgemeinverwendbarkeit des Verfahrens angeführt werden. Wie aus den gewonnenen Ergebnissen von 91 Analysen (Tab. I und II) ersichtlich ist, befinden sich sämtliche Werte für Kohlenstoff in den ermittelten Verlässlichkeitsgrenzen von $\pm 0,38\%$ für eine 95%ige statistische Verlässlichkeit. Ebenso befinden sich sämtliche Werte für Wasserstoff in den ermittelten Verlässlichkeitsgrenzen von $\pm 0,30\%$ für eine 95%ige statistische Verlässlichkeit. Wie die gewonnenen Ergebnisse eindeutig aufzeigen,

TABELLE II

Übersicht der Ergebnisse der Kohlenstoff- und Wasserstoffmikrobestimmung in organischen fluorhaltigen Substanzen

Einwaage mg	Berechnet		Gefunden		Unterschied von der Theorie	
	% C	% H	% C	% H	% C	% H
4-Fluorsalicylsäure $C_7H_5FO_3$						
5,775	53,86	3,23	53,78	3,30	-0,08	+0,07
4,768			54,13	3,15	+0,27	-0,08
6,447			53,71	3,26	-0,15	+0,03
5,198			53,76	3,38	-0,10	+0,15
5,806			53,91	3,31	+0,05	+0,08
4,395			53,93	3,35	+0,07	+0,12
5,915			53,93	3,16	+0,07	-0,07
5,280			53,90	3,23	+0,04	-
4,454			53,63	3,23	-0,23	-
6,202			54,16	3,45	+0,30	+0,22
5,062			53,81	3,12	-0,05	-0,11
4,770			53,84	3,61	-0,02	+0,38
5,417			53,90	3,34	+0,04	+0,11
5,465			53,59	3,37	-0,27	+0,14
5,154			53,80	3,44	-0,06	+0,21
5,690			54,05	3,34	+0,19	+0,11
4,775			53,84	3,22	-0,02	-0,01
6,467			53,97	3,36	+0,11	+0,13
5,010			54,08	3,28	+0,22	+0,05
6,255			53,64	3,38	-0,22	+0,15
4-Fluoracetanilid C_8FH_8NO						
5,353	62,74	5,26	62,50	5,43	-0,24	+0,17
5,540			62,36	5,38	-0,38	+0,12
5,096			62,71	5,42	-0,03	+0,16
4,568			62,91	5,46	+0,17	+0,20
4,273			62,42	5,30	-0,32	+0,04
4,546			63,09	5,52	+0,35	+0,26
6,756			62,61	5,42	-0,13	+0,16
<i>p</i> -Fluorbenzoesäure $C_7H_5FO_2$						
6,015	60,01	3,60	59,93	3,53	-0,08	-0,06
6,343			59,97	3,31	-0,04	-0,28
6,561			60,06	3,76	+0,05	+0,17
4,921			60,07	3,48	+0,06	-0,11
5,452			59,97	3,46	-0,04	-0,13

TABELLE II
 (Fortsetzung)

Einwaage mg	Berechnet		Gefunden		Unterschied von der Theorie	
	% C	% H	% C	% H	% C	% H
Fluoracetamid C_2FH_4NO						
5,044	31,17	5,23	31,34	5,47	+0,17	+0,24
5,350			31,34	5,16	+0,17	-0,07
5,312			31,19	5,31	+0,02	+0,08
5,330			30,93	5,22	-0,24	-0,01
5,636			31,12	5,20	-0,05	-0,03
5,481			31,08	5,41	-0,09	+0,18
3,3'-Fluorbenzidin $C_{12}H_{10}F_2N_2$						
4,082	65,45	4,57	65,26	4,73	-0,19	+0,16
5,474			65,54	4,77	+0,09	+0,20
3-Fluor-4-hydroxyphenylelessigsäure $C_8H_7FO_3$						
4,628	56,48	4,14	56,81	4,38	+0,33	+0,24
5,100			56,77	4,36	+0,29	+0,22
5,907			56,64	4,18	+0,16	+0,04
4,470			56,53	4,18	+0,05	+0,04
5,535			56,70	4,28	+0,22	+0,14
4,848			56,68	4,25	+0,20	+0,11
6,158			56,41	4,34	-0,07	+0,20
5,249			56,62	4,12	+0,14	-0,02
4,532			56,16	4,17	-0,34	+0,03
6,280			56,71	4,31	+0,23	+0,17
5,028			56,72	4,26	+0,24	+0,12
<i>p</i> -Fluorphenylalanin $C_9H_{10}FNO_2$						
5,091	59,01	5,50	59,28	5,53	+0,27	+0,03
5,469			58,88	5,79	-0,13	+0,29
5,144			58,99	5,64	-0,02	+0,14
5,757			59,07	5,51	+0,06	+0,01
Teflon C_2F_4						
5,167	24,02	—	24,31	—	+0,29	
5,025		—	23,82	—	-0,20	
5,273		—	23,84	—	-0,18	
4,628		—	24,16	—	+0,14	
5,437		—	23,88	—	-0,14	
5,229		—	24,09	—	+0,07	
6,180		—	23,78	—	-0,24	
5,773		—	23,78	—	-0,24	

erweist sich die Kohlenstoffbestimmung gleichexakt wie in organischen, nur die üblichen Elemente enthaltenden Substanzen²⁴ und ist mit keinem konstanten Fehler behaftet. Der Unterschied der Standardabweichungen von den theoretischen Werten ist bedeutungslos. Wie die in Tabelle II angeführten Werte zeigen, wurden von uns bei den organisch gebundenes Fluor enthaltenden Substanzen keine konstant höheren Ergebnisse für Wasserstoff erhalten. Wir erklären uns dies damit, daß sich die übergangsweise entstehenden Kobalt (II,III)-fluoride bei Temperaturen über 500°C zersetzen, das entstehende Fluor sich jedoch als Aluminiumfluorid bindet, weshalb die gewonnenen Ergebnisse für Wasserstoff mit den theoretischen in guter Übereinstimmung stehen.

Zur Absorption der Halogene (Cl, Br, J) und Oxide des Schwefels diente eine ungefähr 90 mm lange, mäßig zusammengedrückte, auf eine Temperatur von 450 bis 500°C erhitzte Silberwollschicht. Bei dieser Temperatur erfolgt schnelle Diffusion der Ag^+ -Ionen durch die Halogen- oder Silbersulfatschicht und unter den Bestimmungsbedingungen genügt zu ihrer Absorption die angeführte Länge der Silberwollschicht^{24,26}. Durch die Schicht des versilberten Bimssteins und durch das Platinnetz wird die Desaktivierung des Verbrennungskatalysators verhindert. Durch die Schicht des gekörnten Kobalt(II,III)-oxids wird die Verbrennung von Organophosphor(V)-Substanzen günstig beeinflusst und die Verbrennung des Kohlenstoffrückstands ermöglicht. Die Aktivität der vorgeschlagenen Füllung des Verbrennungsrohrs bleibt bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffmikrobestimmung in organischen, die üblichen Elemente (O, N, S, Cl, Br, J) enthaltenden Substanzen 3–4 Monate erhalten. Ihre Lebensdauer und Absorptionskapazität wird am meisten durch Organosiliciumverbindungen vermindert. Bei der Pyrolyse der Organosiliciumverbindungen und beim Verbrennen der Pyrolyseprodukte wirkt sich die Bildung von feindispersiertem Siliciumdioxid störend aus, das ebenso wie die flüchtigen Oxide des Phosphors in der Schicht des versilberten Bimssteins sorbiert wird. Nach 70 bis 80 Kohlenstoff- und Wasserstoffmikrobestimmungen in organischen, silicium- oder phosphorhaltigen Substanzen muß die Schicht des versilberten Bimssteins ausgewechselt werden. Durch die Fluorabsorption wird die Wirksamkeit des Verbrennungskatalysators nur geringfügig vermindert, da beide Co_3O_4 -Schichten eine erhebliche Kapazität aufweisen und die Verbrennung des Kohlenstoffrückstandes durch die Schicht des gekörnten Kobalt(II,III)-oxids in diesen Verbindungen günstig beeinflusst wird.

Die Konstruktion des Kohlenstoffapparates (Abb. 2) bewährte sich sehr gut und das Gewicht des verschlossenen Apparates ist konstant. Die Kohlendioxidabsorption mit Hilfe von Natronasbest verläuft quantitativ. Die eigene Modifikation des Preglschen Wasserstoffapparates (Abb. 2) bewährte sich gleichfalls gut und das Wasser wird quantitativ an Magnesiumperchlorat gebunden.

Bei der Gesamtbewertung der Methode müssen die vorzüglichen Eigenschaften des Verbrennungskatalysators, der sich als tadellos erwies, hervorgehoben werden. Die Verbrennungsdauer der Mehrzahl der Substanzen betrug bei Einwaagen von

4–6 mg 3 bis 7 Minuten. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffmikrobestimmung dauert 30 ± 5 Minuten, sie ist mit einem Relativfehler von $\pm 0,3\%$ behaftet. Die Methode ist zur Kohlenstoff- und Wasserstoffmikrobestimmung in allen möglichen Typen organischer Substanzen geeignet.

LITERATUR

1. Klimova V. A., Koršun M. O., Bereznickaja E. G.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 84, 1175 (1952).
2. Lämmer H.: Chem. Tech. (Berlin) 4, 491 (1952).
3. Koršun M. O., Klimova V. A.: Ž. Anal. Chim. 2, 274 (1947); 3, 176 (1948); 4, 292 (1949).
4. Klimova V. A., Koršun M. O.: Ž. Anal. Chim. 6, 231 (1951).
5. Klimova V. A., Koršun M. O., Bereznickaja E. G. Dokl. Akad. Nauk SSSR 96, 81 (1954).
6. Rochow E. G., Gilliam W. F.: J. Am. Chem. Soc. 63, 798 (1941).
7. Kautsky H., Fritz G., Siebel H. P., Siebel D.: Z. Anal. Chem. 147, 327 (1955).
8. Körbl J. Komers R.: Chem. listy 50, 1120 (1956).
9. Binkowski J., Večeřa M.: Mikrochim. Acta 1965, 842.
10. Marzadro M.: Ann. Chim. (Rome) 49, 911 (1959).
11. Jureček M., Wanková B., Táborská I., Palátová M.: *Scientific Papers of the University of Chemical Technology, Pardubice*, 99, 1961/II.
12. Silbert F. C., Kirner W. R.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8, 353 (1936).
13. Belcher R., Fildes J. E., Nutten A. J.: Anal. Chim. Acta 13, 431 (1955).
14. Ingram G.: Analyst 86, 411 (1961).
15. Gawargious J. A., Macdonald A. M. G.: Anal. Chim. Acta 27, 119 (1962).
16. Rittner R. C., Culmo R.: Mikrochim. Acta 1964, 631.
17. Ching-Siang Yeh: Microchem. J. 7, 303 (1963).
18. Kirsten W. J.: Mikrochim. Acta 1964, 487.
19. Schiemann G., Pilarski R.: Ber. 62, 3043 (1929).
20. Koršun M. O., Gelman N.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 89, 685 (1959).
21. Teston O. D., Mc Kenna F. E.: Anal. Chem. 19, 193 (1947).
22. Mazor L.: Mikrochim. Acta 1957, 113.
23. Večeřa M.: *Organická elementární analýza*, S. 166. Herausgegeben von SNTL, Prag 1967.
24. Večeřa M., Synek L.: Chem. listy 51, 2266 (1957).
25. Večeřa M.: *Organická elementární analýza*, S. 30. Herausgegeben von SNTL, Prag 1967.
26. Večeřa M., Šnobl D.: Chem. listy 50, 1941 (1956).
27. Eckschlager K.: *Chyby chemických rozborů*, S. 109. Herausgegeben von SNTL, Prag 1961.

Übersetzt von K. Grundfest.