

127. Beiträge zur Mikro-Zeisel-Methodik II.¹⁾
Die quantitative Bestimmung von Alkoxy- und Alkylimid-Gruppen.
Erfahrungen und Verbesserungen

von M. Furter.

(19. VIII. 38.)

Zur mikroanalytischen Bestimmung der niederen Alkylgruppen, die an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden sind, stehen drei geeignete Methoden zur Verfügung: die klassische gravimetrische Mikro-Zeisel-Bestimmung nach F. Pregl²⁾, die massanalytische Mikromethode von H. Lieb³⁾, entsprechend der Makromethode von Kirpal und Bühn⁴⁾ und die massanalytische Bestimmung von F. Vieböck und C. Brecher⁵⁾.

Sie unterscheiden sich prinzipiell nur durch die verschiedene Aufarbeitung und quantitative Erfassung des durch Jodwasserstoffsäure-Spaltung erhaltenen Alkyljodids.

Ein ausgedehntes Schrifttum beschäftigt sich mit den erwähnten Bestimmungen, insbesondere scheinen immer wieder Schwierigkeiten aufgetreten zu sein, zu deren Beseitigung geeignete Massnahmen beschrieben werden. So empfiehlt F. Weishut⁶⁾ als wesentlich, die der Bestimmung vorausgehende Auflösung der Untersuchungskörper in Essigsäure-anhydrid und Phenol. A. Friedrich⁷⁾ stellt fest, dass die Umsetzung des Alkyljodids mit Silbernitrat nicht absolut quantitativ verläuft und schlägt die Benützung eines Korrekturfaktors vor. Dieser Fehler scheint aber mit dem Alter der alkoholischen Silbernitratlösung in Zusammenhang zu stehen⁸⁾. Am meisten Schwierigkeiten zeigen sich bei der Bestimmung von Alkylimid-Gruppen. S. Edlbacher⁹⁾ hat sich eingehend mit der Modifikation der Pregl'schen Methodik befasst. Der Ersatz des Glas-Siedekölbchens durch ein solches aus Quarz ist eine der wesentlichen Änderungen. F. Haurowitz und H. Waelsch¹⁰⁾ benützen mit Vorteil an Stelle des ursprünglich verwendeten Vaselinebades eines mit Wood'schem Metall und erhöhen dadurch die Lebensdauer der Siedekölbchen so weitgehend, dass auch Jenaer Geräteglas verwendet werden kann.

Wir haben im Verlaufe von mehreren Jahren eine grosse Zahl von Mikro-Zeisel-Bestimmungen durchgeführt und eine Reihe von Erfahrungen sammeln können, die einem weitem Interessentenkreise von Nutzen sein können. Es handelt sich dabei mit Ausnahme der Abänderung der Gesamtapparatur um kleinere Modifikationen und erleichternde Handgriffe, die in ihrer Gesamtheit aber zum Gelingen der Analysen nicht unwesentlich beitragen.

F. Pregl empfiehlt zur Verhinderung des lästigen Stossens der kochenden Jodwasserstoffsäure die Einwaage der Substanz in Stanniolhütchen. Das sich bildende Stannoiodid fällt körnig aus und soll für ruhiges Sieden der Säure sorgen. Zum selben Zweck

¹⁾ I. Helv. 21, 872 (1938).

²⁾ Die quantitative organ. Mikroanalyse, 3. Aufl. 1930.

³⁾ Biol. A. M., Abt. 1, T. 3, p. 535.

⁴⁾ M. 36, 853 (1915).

⁵⁾ M. 33, 1165 (1912); 34, 1549 (1913).

⁶⁾ B. 63, 3207 (1930).

⁷⁾ Z. physiol. Ch. 163, 141 (1927).

⁸⁾ A. Friedrich, Praxis der quantitat. org. Mikroanalyse, 1. Aufl. 1933.

⁹⁾ Z. physiol. Ch. 101, 278 (1918).

¹⁰⁾ Z. physiol. Ch. 161, 315 (1926).

gibt *A. Friedrich* zu seiner in Pillenform eingewogenen Substanz ein Stück Stanniol im Gewicht von 10—20 mg. Diese Art den Siedeverzug zu verhindern ist insofern unsympathisch, als dadurch schon zu Beginn der Bestimmung eine empfindliche Konzentrationsverminderung der Jodwasserstoffsäure herbeigeführt wird. Abgesehen davon, hilft das Mittel meist auch nicht oder doch nur kurze Zeit, weil sich das Stannojodid sehr bald an den Wandungen des Siedekölbchens oberhalb der Säure ablagert und so dem Siedeprozess entzogen wird. Ebenso wenig führt die Zugabe von einigen Körnern roten Phosphors zum Ziel.

Dagegen haben sich die von *F. Pregl* für die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung empfohlenen Platintetraeder als siedeverzugverhinderndes Mittel ganz vorzüglich bewährt. Um ein absolut ruhiges Sieden der Säure zu gewährleisten, genügt das Einbringen von ein bis zwei Stück. Sie sind unbegrenzt haltbar und können durch Auskochen in verdünnter Salpetersäure und Ausglühen auf einfachste Weise gereinigt werden¹⁾.

Die Einwaage fester Substanzen im Stanniolhütchen fällt damit fort und an seine Stelle tritt das langstielige Einwaageröhrchen, das durch das Kohlendioxyd-Einleitungsrohr bis auf den Boden des Kölbchens geführt werden kann. Somit kommt die Substanz offen und ausgebreitet ins Kölbchen zu liegen und kann mit zwei Tropfen Essigsäure-anhydrid und wenig Phenol, eventuell durch schwaches Erwärmen, leicht in Lösung gebracht werden. Alle die etwas umständlichen Hantierungen bei der Einwaage im Stanniolhütchen, oder mit der Pillenpresse erübrigen sich.

Einwaage von Flüssigkeiten. Im Hinblick auf die Bemerkung von *A. Friedrich* in seinem 1933 erschienenen Werke „Die Praxis der organischen Mikroanalyse“²⁾: „Für die Einwaage von Flüssigkeiten ist eine brauchbare Methode bisher nicht vorhanden“, weise ich auf unsere in sehr vielen Versuchen erprobte Flüssigkeitseinwaage besonders hin³⁾. Die Einwaage erfolgt auch hier in einer an mehreren Stellen bauchig aufgeblasenen, dünnwandigen Phiole. Zur Analyse wird die Phiole im Kölbchen mit dem unten gerillten Glasstab zertrümmert und am Glasstab haftende Substanz mit der am Stab vorbei durch das Kohlendioxyd-Einleitungsrohr eingeführten Jodwasserstoffsäure ins Kölbchen gespült. — Es wurden bei uns auf diese Art eine grosse Zahl von Flüssigkeiten, auch sehr leicht flüchtige, wie Äthyläther, eingewogen, ohne dass je Schwierigkeiten oder Substanzverluste aufgetreten wären.

Als vorteilhaft hat sich weiter seit Jahren die Abänderung der Waschvorrichtung erwiesen, ähnlich wie sie schon von *Vieböck* und *Brecher* (l. c.) beschrieben wurde. Das

¹⁾ Mikroplatintetraeder werden von der Platinschmelze *Heraeus*, Hanau, geliefert.

²⁾ l. c. S. 138.

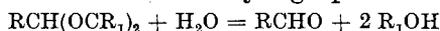
³⁾ *Helv.* 21, 605, 607 (1938).

in den meisten bisher erschienenen Publikationen immer noch mit nach unten gerichteter Öffnung versehene Gefäss ist zweifelsohne müheloser, eventuell auch erst nach erfolgter Einwaage, mit der Waschmischung zu beschicken, wenn der Einfüllstutzen seitlich unten angesetzt und nach oben abgebogen ist. (Vgl. Fig. 1, *W.*) Auf diese Art kommt es nicht mehr vor, dass Tröpfchen der Waschflüssigkeit in das Verbindungsrohr gelangen und eine Gesamtreinigung der Apparatur erzwingen¹).

Als Waschreagenzien verwenden wir eine Aufschwemmung von wenigen Körnern roten Phosphors in einem Gemisch von 1:1 10-proz. Natriumthiosulfat- und 10-proz. Cadmiumsulfatlösung. Es ist dringend darauf aufmerksam zu machen, dass die Filterwirkung dieser Waschflüssigkeit nur genügt, wenn die einzelnen Reagenzien einer laufenden Kontrolle unterzogen werden. Die Phosphorsuspension darf keine saure Reaktion aufweisen. Die Natriumthiosulfatlösung wird vorteilhaft in kleinern Portionen immer wieder frisch angesetzt. Alte Lösungen geben unbedingt Anlass zu Fehlern. — Wird beispielsweise nach kurzer Versuchsdauer eine milchige Trübung der Waschflüssigkeit beobachtet (Ausscheidung von Schwefel), so ist die Bestimmung abzubrechen und für Ersatz aller Waschreagenzien durch frisch dargestellte zu sorgen.

Die Jodwasserstoffsäure. Es ist zu empfehlen nur frische, hellfarbige Jodwasserstoffsäure ($d = 1,7$) zu verwenden. Die Präparate von *Merck* und *Kahlbaum* haben sich als die geeignetsten erwiesen. Vorteilhaft sind kleine Vorratsflaschen zu 50 cm³ Inhalt. Grössere Mengen zeigen durch die laufende Entnahme und Berührung mit Luft nach einiger Zeit eine beträchtliche Jodausscheidung, was im Versuch Anlass zu rascher Erschöpfung der Waschflüssigkeit gibt und damit zu erheblichen Fehlern führt.

Im Verlaufe einiger in unserem Laboratorium ausgeführten synthetischen Arbeiten erwies es sich als wünschenswert, Bildung und Gehalt flüssiger, niedrig siedender Äther und Ester und besonders verschiedener Acetale mit Hilfe der Alkoxybestimmung zu verfolgen. Da die Acetale durch verdünnte Mineralsäuren sehr leicht, in der Kälte schon in Alkohol und Aldehyd gespalten werden,



stellte sich die Frage, ob beim *Zeisel*-Prozess die Alkohol- oder die Alkyljodid-Bildung vorherrscht. Im ersten Fall wäre zu erwarten, dass niedrig siedende Alkohole, zum Teil ohne mit der Jodwasserstoffsäure in Reaktion zu treten, überdestillieren und so der Analyse entgehen.

Probepbestimmungen mit über 130° siedenden Diäthyl-acetalen (z. B. Oenantho-diäthyl-acetal) zeigten, dass tatsächlich die Acetal-spaltung der Bildung von Alkyljodid vorangeht. Die vorauszu-sehenden Verluste an Alkoxy traten denn auch in unliebsamem

¹) Ein ähnlicher Vorschlag ist in der Neuauflage des *Pregl'schen* Lehrbuches (*Pregl-Roth*), das inzwischen erschienen ist, enthalten.

Masse auf. Defizite von 5—8% OR bei einem Gesamtgehalt von 45% waren nicht selten und 2—3% zu tiefe Resultate das übliche.

Ganz ähnliche Beobachtungen wurden mit tiefsiedenden Äthern und Estern gemacht, die zum Teil auf Grund ihres Siedepunktes vor der Spaltung durch Jodwasserstoffsäure in die Waschvorlage destillierten.

Diese Fehlermöglichkeit kann auf zwei Wegen umgangen werden. Z. B. könnte man, wie dies in einem Makroverfahren schon geschehen ist¹⁾, die leicht flüchtigen alkoxyhaltigen Substanzen im Einschlussrohr zusammen mit Jodwasserstoffsäure längere Zeit auf 130° erhitzen und dann auf geeignete Weise das gebildete Alkyljodid in eine Vorlage mit alkoholischer Silbernitratlösung abdestillieren. Diese Lösung hätte bestimmt Aussicht auf Erfolg, scheidet aber für laufende Analysen wegen der experimentellen Schwierigkeiten vorerst aus²⁾.

Eine andere Art die alkoxyhaltigen, wegdestillierenden Substanzteile der Reaktion wieder zuzuführen ist die, die dampfförmigen Destillate mit siedender Jodwasserstoffsäure in innige Berührung zu bringen. Die Lösung dieser Aufgabe ist im besonderen eine apparative Frage. Fig. 1 veranschaulicht die von uns zu diesem

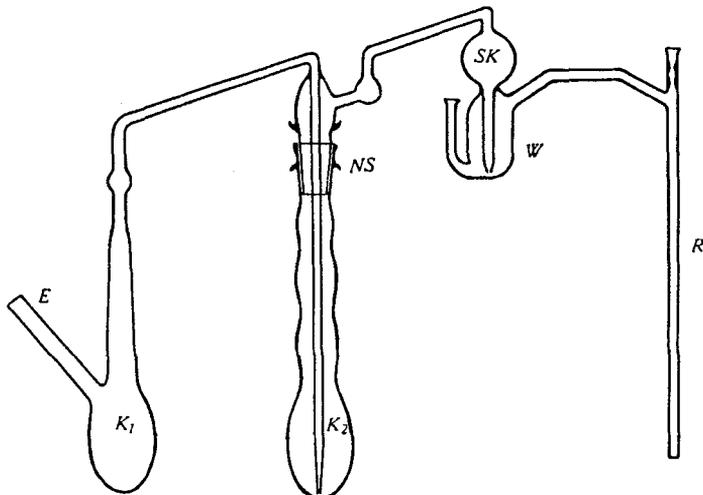


Fig. 1 (ca. 1/3 nat. Grösse).

- | | |
|-------------------------------|-------------------------|
| K_1 = Erstes Siedekölbchen | SK = Sicherheitskugel |
| K_2 = Zweites Siedekölbchen | W = Waschvorrichtung |
| E = CO_2 -Einleitungsrohr | R = Ableitungsrohr |
| NS = Normalschliff Nr. 2 | |

Zwecke entwickelte neue Mikro-Zeisel-Apparatur. — Zwischen Siedekölbchen und Waschvorrichtung, die beim ursprünglichen Pregl-

¹⁾ Zeisel, M. 7, 406 (1886).

²⁾ Vgl. dazu die folgende Abhandlung, S. 1151.

Apparat direkt miteinander verbunden sind, wird ein zweites, mittels Normalschliff angesetztes Kölbchen eingeschaltet. Das Ableitungsrohr des Siedekölbchens reicht durch den als Kühler ausgebildeten Hals des zweiten Kölbchens bis auf dessen Grund. Sein Ende ist zu einer Spitze mit kleiner Öffnung ausgezogen. Die Dimensionen des zweiten Kölbchens entsprechen denjenigen des Siedekölbchens. Als Besonderheit ist noch die grosse Sicherheitskugel über dem Waschgefäss und der seitliche, oben schon erwähnte Einfüllstutzen für die Waschmischung zu erwähnen. — Die Ausführung des Apparates in Jenaer-Gerätéglass hat sich vorzüglich bewährt¹⁾.

Die Aufgabe des zweiten Kölbchens ist ohne weiteres verständlich. Es wird zur Analyse mit gleichviel Jodwasserstoffsäure (1,5 bis 2 cm³) beschickt wie das Siedekölbchen, aber schon vor (!) diesem zu Beginn der Bestimmung mit einem kleinen Mikrobrenner erhitzt. Sobald die Jodwasserstoffsäure ruhig siedet, was an sich schon durch das in kleinen Blasen aufsteigende Kohlendioxyd gewährleistet ist, wird erst das Siedekölbchen beheizt²⁾. Durch diese Reihenfolge wird erreicht, dass alle aus dem Substanzkölbchen kommenden Destillate durch die kochende Jodwasserstoffsäure im 2. Kölbchen in feiner Verteilung hindurchtreten müssen, wobei zu erwarten ist, dass noch unverseifte Substanz den zur Spaltung notwendigen Kontakt mit der Jodwasserstoffsäure erfährt.

Die mit der geschilderten Methodik durchgeführten Versuche ergaben die Richtigkeit dieser Annahme. Eine Zusammenstellung einiger Resultate am Schlusse dieser Arbeit zeigt deutlich die Unterschiede der Ergebnisse bei Verwendung der bekannten *Pregl*-Methode und dem von uns empfohlenen Verfahren. Es geht daraus hervor, dass solche in bezug auf die Mikro-*Zeisel*-Bestimmung sehr schwierig zu behandelnde Substanzen auf die beschriebene Art mit annehmbarer Genauigkeit analysiert werden können.

Es liegt auf der Hand, dass der beschriebene Apparat sich ebenso sehr für die Alkylimid-Gruppenbestimmung eignet. Nach der ursprünglichen *Pregl*'schen Methodik wird dabei die Jodwasserstoffsäure bis zur Trockene abdestilliert. Das Destillat sammelt sich in zwei kugelförmigen Erweiterungen des Verbindungsrohres zwischen dem Siedekölbchen und der Waschvorrichtung. Diese Anordnung hat den Nachteil, dass das durchströmende Kohlendioxyd in grossen Blasen durch die gesamte Menge des Destillates durchtritt und dabei solche Druckschwankungen im ganzen System hervorruft, dass Waschflüssigkeit in die Vorlage oder Jodwasserstoffsäure in das Waschgefäss geschleudert werden kann und so die Bestimmung ge-

¹⁾ Der Apparat wird in der angegebenen Ausführung von der Firma *Carl Kirchner*, Glasbläserei, Bern, Freiestrasse, hergestellt.

²⁾ Die Versuchsdurchführung unterscheidet sich mit Ausnahme der eingangs schon erwähnten Verbesserungen sonst nicht von der bekannten Methodik.

fährdet wird. — Diese Unzulänglichkeit der *Pregl'schen* Anordnung wurde schon lange erkannt. *A. Friedrich*¹⁾ versuchte sie durch Zwischenschaltung eines Zweiwegstückes mit Hahn zu vermeiden. Der mit heissen Jodwasserstoffsäure-Dämpfen durchströmte Hahn kann aber kaum als zweckmässige Lösung des Problems angesprochen werden. — Bei Verwendung der oben beschriebenen Apparatur für die Alkylimidgruppen-Bestimmung wird das zweite Kölbchen als Destillationsvorlage benützt. Es ergeben sich dabei verschiedene Vorteile: 1. Das Kohlendioxyd kann nur in kleinen Blasen durch das angesammelte Destillat durchtreten, wodurch grössere Druckschwankungen ausgeschlossen sind. 2. Das zweite Kölbchen kann für sich auch noch leicht erhitzt werden und so eventuell kondensierte, höher siedende Alkyljodide der Bestimmung wieder zugeführt werden. 3. Das Kölbchen kann nach jeder Bestimmung vom Apparat entfernt und leicht gründlich gereinigt werden.

Tabelle

Nr.	Substanz	Einwaage mg	AgJ mg	<i>Pregl</i> - Apparat Gef.	Neuer Apparat Gef.	—O—R bzw. —N—R Ber.
Testsubstanzen.						
1.	Hemimellithsäure-tri- methylester	4,003	11,20		36,97	36,90
2.	Tridecandicarbonsäure- dimethylester	5,565	8,746		20,76	20,70
3.	Vanillin	6,866	10,42		20,05	20,38
Acetale.						
4.	Önantho-diäthyl-acetal .	2,705	6,235	44,21		47,80
5.	do.	10,497	24,35	44,50		47,80
6.	do.	3,360	8,419		48,01	47,80
7.	do.	3,872	9,660		47,86	47,80
8.	(C ₆ H ₅) ₂ C(OCH ₃) ₂	2,881	5,558	25,49		27,19
9.	do.	3,205	6,012	24,78		27,19
10.	do.	2,560	5,320		27,46	27,19
11.	do.	3,128	6,313		26,67	27,19
12.	Synthet. Acetal C ₁₂ H ₂₂ O ₃	3,608	7,403	39,35		42,06
13.	do.	3,695	7,023	36,46		42,06
14.	do.	3,242	6,135	36,30		42,06
15.	do.	3,716	7,995		41,27	42,06
16.	do.	4,673	9,985		40,98	42,06
Methylimid-Bestimmungen.						
17.	Cocain-HCl	5,070	7,055		8,90 ²⁾	8,83 ²⁾
18.	do.	4,301	5,875		8,74 ²⁾	8,83 ²⁾

¹⁾ Mikrochemie 7, 195 (1929).

²⁾ Die Werte sind berechnet für —CH₃, da eine Methylgruppe vom Sauerstoff und die andere vom Stickstoff stammt. Die Bestimmung benötigte 2 Destillationen, bei der dritten wurde keine weitere Abscheidung in der alkoholischen Silbernitratlösung mehr beobachtet.

Das Zurücksaugen der überdestillierten Jodwasserstoffsäure zu einer weitem Destillation geschieht auf die übliche Weise und erfolgt ohne Schwierigkeiten. Die Schliffstelle gibt keinen Anlass zu Schwierigkeiten, wenn sie vor jeder Bestimmung mit einem Tropfen Jodwasserstoffsäure befeuchtet wird.

Die beschriebene Ausführung der Alkoxy- und Alkylimidgruppen-Bestimmung hat sich in allen Teilen so gut bewährt, dass wir dazu übergegangen sind, alle vorkommenden *Zeisel*-Analysen mit wenigen Ausnahmen (vgl. die folgende Abhandlung), auf diese Art durchzuführen. Bei der Analyse von Flüssigkeiten, auch höher siedenden, verfahren wir vorsichtshalber immer nach der bei den Acetalen angegebenen Methodik.

Die Weiterverarbeitung des Alkyljodids erfolgt beliebig nach einer der drei eingangs erwähnten Methoden, wobei die massanalytische von *Vieböck* und *Brecher* (l. c.) den andern vorzuziehen ist.

Ein neues Vorlagegefäss für die Absorption der Alkyljodide.

Die von *Pregl* eingeführte sogenannte bauchige Eprouvette wird sowohl im Falle der Aufarbeitung der Spaltprodukte der *Zeisel*-Bestimmung als Silberjodid, wie auch nach der Methode von *Kirpal* und *Bühn* (l. c.) bzw. *H. Lieb* verwendet. Sie hat in ihrer ursprünglichen Form den Nachteil, dass sie schon bei geringen Bewegungen der Gesamtapparatur vom Einleitungsrohr abgleitet und umkippt und anderseits muss sie bei jeder Bestimmung durch geeignete Massnahmen in der richtigen Höhe befestigt werden, so dass die Mündung des Einleitungsrohres bis auf den Boden der Eprouvette reicht.

Wir verwenden seit einiger Zeit eine neue Ausführung der Epruvetten an allen unsern Apparaten. Figur 2 veranschaulicht die wesentlichen Vorteile. Die Gefässe

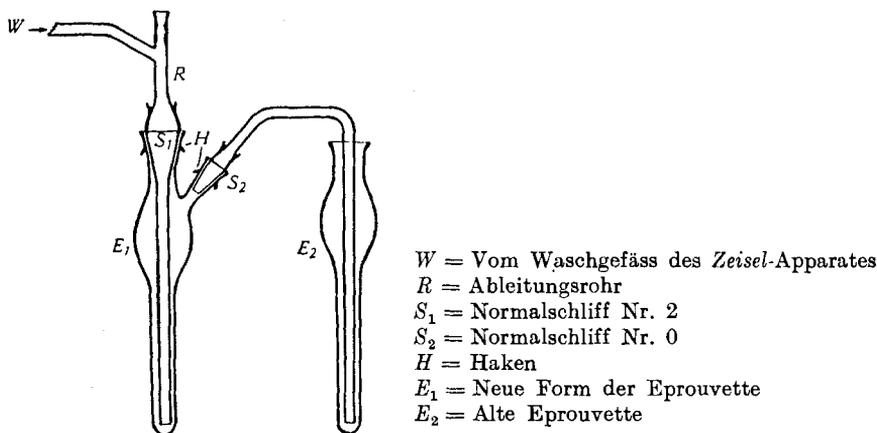


Fig. 2 (ca. $\frac{1}{3}$ nat. Grösse).

werden aus Jenaer Normalglas angefertigt und zwar so, dass der Hals über der bauchigen Erweiterung als äusseres Teilstück eines Jenaer-Normalschliffes (Nr. 2) ausgebildet ist. Das dazupassende innere Schliffstück bildet einen Teil des Ableitungsrohres der Gesamtapparatur. Seitlich oben ist ein Einfüllstutzen angeblasen, der

für die Bestimmung nach *Lieb* als äusseres Schliffstück des Normalschliffes Nr. 0 ausgeführt ist. Der dazugehörnde innere Teil trägt ein weiteres Ableitungsrohr, das in eine zweite Eprouvette eintaucht. — Die Schliffstücke sind mit kleinen Glashaken versehen, damit sie vermittels kleiner Gummibänder leicht zusammengehalten werden können.

Durch diese Anordnung ist die Eprouvette fest mit dem Apparat verbunden und kann nicht abfallen. Zugleich ist ein für allemal dafür gesorgt, dass die Mündung des Einleitungsrohres bis auf den Grund der Eprouvette reicht. Durch den seitlichen Einfüllstutzen lässt sich das Absorptionsmittel leicht nach der Aufstellung des Apparates einfüllen. Das Schliffstück am Einleitungsrohr dient zugleich als Sicherheitserweiterung bei Druckschwankungen im Apparat, durch welche bei der alten Ausführung oft das Absorptionsmittel in die Waschvorrichtung gesaugt wurde. Die Verwendung von Normalschliffen ermöglicht die Benützung mehrerer Eprouvetten an ein und demselben Apparat.

Organisch-chemisches Laboratorium, Mikroanalytische Abteilung, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

128. Beiträge zur Mikro-*Zeisel*-Reaktion III¹⁾.

Die quantitative Bestimmung von Alkoxy- und Alkylimidgruppen in leichtflüchtigen Substanzen und sehr schwer spaltbaren Verbindungen

von M. Furter.

(19. VIII. 38.)

In der vorangehenden Abhandlung¹⁾ wurde über eine Reihe von Erfahrungen bei der quantitativen Mikro-*Zeisel*-Bestimmung berichtet und gezeigt, dass ein weiteres Substanzmaterial, das sich gegenüber der *Zeisel*-Reaktion abnormal verhält und dadurch der quantitativen Bestimmung entgeht, mit Hilfe einer neuen einfachen Methodik miterfasst werden kann. Im Verlaufe unserer Arbeiten zeigte es sich aber, dass zwei, allerdings seltener zur Untersuchung gelangende Gruppen von Verbindungen auch bei Anwendung des neuen Verfahrens keine quantitativen bzw. der Theorie entsprechenden Resultate ergeben. Es sind dies alle sehr leichtflüchtigen Substanzen (Sdp. _{760 mm} unterhalb 70° C) und die sehr schwer verseifbaren Körper vom Typus einiger Polycarbonsäure-ester, wie sie beim Abbau von Triterpenen erhalten worden sind. Als Beispiel der ersten Gruppe sei Äthyläther genannt. Dieser verflüchtigt sich so leicht, dass auch unter Beobachtung der grössten Vorsichtsmassregeln immer Teile unverseift den *Zeisel*-Apparat passieren. Diese Tatsache wird am besten durch die Tabelle 1 illustriert. Je tiefer der Siedepunkt der untersuchten Substanz liegt, desto grösser sind die Alkoxy-Verluste. Anderseits entnehmen wir der Tabelle aber eine weitere wichtige Tatsache, nämlich die, dass die oben erwähnte neue Methodik (Kolonne: Neuer Apparat) erheblich bessere Resultate ergibt

¹⁾ II. Helv. 21, 1144 (1938).