

1. Beim Kochen mit Salzsäure.
2. Beim Eindampfen von salzsauren, salpetersauren und Königswasserlösungen zur Trockne.
3. Beim Trocknen dieser drei Lösungsrückstände im Trockenschrank.

B. Die Schwierigkeiten, die bei der Abscheidung von Selen aus salpetersauren und Königswasserlösungen bestehen, haben wir durch Abrauchen mit Schwefelsäure umgangen; aus den so erhaltenen Lösungen geht die Selenfällung glatt vor sich.

C. Im Anschluß an diese Untersuchungen haben wir ein neues Verfahren zur raschen und sicheren Bestimmung von Selen in Kiesen ausgearbeitet, das die bisherigen Fehlerquellen vermeidet.

Ich möchte an dieser Stelle dem Direktor unserer Anstalt, Herrn Prof. Dr. Gronover, für die Förderung dieser Arbeit verbindlichst danken. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Eitner für die gegebenen Vorschläge und Anregungen.

---

## Über den Nachweis kleinster Arsenmengen nach Gutzeit<sup>1)</sup>.

Von

G. Lockemann und B. Fr. v. Bülow.

Aus der Chemischen Abteilung des Instituts Robert Koch, Berlin.

[Eingegangen am 21. Juli 1933.]

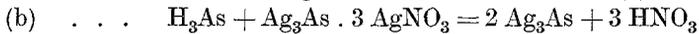
Das von James Marsh (1)<sup>2)</sup> 1836 angegebene Verfahren zum Nachweis kleiner Arsenmengen ist in der von Justus Liebig (2) vorgeschlagenen Form (Glühröhre) nicht nur das älteste, sondern nach Ausschaltung mehrerer Versuchsfehler (14) auch das empfindlichste und zuverlässigste.

An Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung wird es aber durch das über 40 Jahre später (1879) eingeführte Verfahren von H. W. Gutzeit (5) übertroffen, der die durch Einwirkung von Arsenwasserstoff auf überschüssiges Silbernitrat bewirkte Reaktion (a) benutzte: (a) . . .  $H_3As + 6 AgNO_3 = Ag_3As \cdot 3AgNO_3 + 3HNO_3$ . Hierbei bildet sich eine Doppelverbindung Arsensilber-Silbernitrat von citronengelber Farbe. Gutzeit verwendete ein Stückchen Fließpapier, das mit einer starken Silbernitratlösung (50% ig) getränkt, der Einwirkung der aus Schwefelsäure und Zink in der zu untersuchenden Lösung entwickelten Gase ausgesetzt wird; dabei tritt auf dem weißen

<sup>1)</sup> Vorgetragen von G. Lockemann auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Würzburg am 9. Juni 1933.

<sup>2)</sup> Die Zitate befinden sich am Schluß der Abhandlung, S. 329.

Untergrund des Papiers die gelbe Färbung deutlich hervor. Diese gelbe Doppelverbindung wird jedoch sowohl durch überschüssigen Arsenwasserstoff unter Bildung von schwarzem Arsensilber (b), wie auch durch Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber (c) wieder zerlegt:



Hieraus geht schon hervor, daß ein Zustandekommen der charakteristischen, gelben Doppelverbindung durch zwei Umstände bedingt ist: 1. durch Anwesenheit eines genügenden Überschusses von Silbernitrat, 2. durch Abwesenheit von überschüssigem Wasser. Beim Einwirken von Arsenwasserstoff auf verdünntere Silbernitratlösung verläuft die von R. Otto (6), von Th. Poleck und K. Thümmel (7), sowie von H. Reckleben, G. Lockemann und A. Eckardt (17) untersuchte Reaktion nicht einheitlich, sondern je nach Mengenverhältnis und Verdünnungsgrad verschieden.

Die Gutzeitsche Arsenprobe wird in der Praxis meistens in der von Eidenbenz (25) vorgeschlagenen Form ausgeführt, die darin besteht, daß man ein Stückchen festes Silbernitrat auf die mit Wasser angefeuchtete Fließpapierkappe legt.

In der ursprünglichen Form ist diese Gutzeitsche Reaktion dann unter Anwendung einer 50%igen Silbernitratlösung von F. P. Treadwell und Comment (26) bereits zur colorimetrischen, quantitativen Bestimmung des Arsens vorgeschlagen worden.

Fußend auf der von H. Rose (3) gemachten Beobachtung der Gelbbraunfärbung von Quecksilberchlorid durch Arsenwasserstoff, die später von Mayençon und Bergeret (4) bestätigt wurde, machte F. A. Flückiger (9) 1889 den Vorschlag, in der Gutzeitschen Arsenprobe das Silbernitrat durch Quecksilberchlorid zu ersetzen. Dadurch wurde allerdings die Schärfe des Nachweises etwas beeinträchtigt (von  $\frac{1}{1000} \text{ mg}$  auf  $\frac{1}{500} \text{ mg}$  arsenige Säure, entsprechend von 0,00075 auf 0,0015 mg Arsen), jedoch der Vorteil erreicht, die Reaktion von unerwünschten Nebenwirkungen durch Licht und Wasser unabhängiger zu machen. P. Lohmann (12) hat dann dies Nachweisverfahren weiter geprüft und besonders seine Brauchbarkeit bei gleichzeitiger Gegenwart von Antimon hervorgehoben. F. Hefti (18) verwendete dieses Quecksilberchloridverfahren auch zur quantitativen Arsenbestimmung, indem er die Größe der auf weißem Papieruntergrund entstehenden Flecke zur Schätzung der Arsenmenge benutzte. Ungefähr gleichzeitig wurde von den Amerikanern C. R. Sanger und O. F. Black (19) ein ähnlicher Vorschlag gemacht; sie tränkten schmale Papierstreifen mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung, ließen hierauf die entwickelten Gase einwirken und benutzten die Ausdehnung und Tönung der gelbbraunen Farbe auf den Streifen zur quantitativen Bestimmung.

H. Smith (20) empfahl dann an Stelle des Quecksilberchlorids das Quecksilberbromid, da J. A. Goode und F. M. Perkin (16) gefunden hatten, daß dieses Salz das empfindlichere sei, und daß die mit Arsen entstehenden farbigen Verbindungen haltbarer seien. Das Verfahren wurde später in der von Smith vorgeschlagenen Form von K. Beck und E. Merres (23) im Kaiserl. Gesundheitsamt nachgeprüft und für colorimetrische Arsenbestimmungen innerhalb der Grenzen von 0,002—0,040 mg Arsen brauchbar gefunden. In den letzten Jahren sind von A. Splittgerber und E. Nolte (32), von W. Deckert (33), sowie von H. Schröder und W. Lühr (34) einige weitere Abänderungsvorschläge für das Verfahren gemacht worden.

Bei allen Arbeiten zur Verbesserung des Verfahrens werden zwei Ziele verfolgt: Einmal die Verbesserung der Apparatur zur Ausmerzungen von Fehlern und zur Erhöhung der Genauigkeit der Ergebnisanzeige, zum andern die Verwendung des höchstempfindlichen Salzes und seiner geeignetsten Konzentration zum Arsennachweis. In erster Beziehung macht besonders das mögliche Auftreten von Schwefelwasserstoff Schwierigkeiten, der mehr unter Anwendung von Quecksilber- als von Silbersalzen bei der Farbähnlichkeit der beiden Quecksilberverbindungen zu Verwechslungen führen kann. Bei dem Vorschlag, den Schwefelwasserstoff mit flüssigem oder auf Fließpapier feucht oder trocken niedergeschlagenen Bleiacetat abzufangen, wurde ebenso wie bei dem Gedanken der Trocknung des Wasserstoff-Arsenwasserstoffgemisches vor Auftreffen auf das Reagenspapier durch Watte, Glaswolle oder Fließpapier nicht genügend mit der schon von G. Lockemann (13, 15) gefundenen Tatsache der hierdurch bedingten vorzeitigen Zersetzung von Teilen des Arsenwasserstoffs gerechnet. Wenn E. Polenske (10) bei der Verwendung von Bleiacetat ebenso wie B. Kühn und O. Saeger (11) und später K. Beck und E. Merres (23) etwas derartiges nicht beobachteten, so liegt das wohl an der Versuchsanordnung.

Die längere Haltbarkeit der mit Quecksilberbromid und mehr noch der mit Quecksilberchlorid hergestellten gelbbraunen Arsenquecksilberfärbungen konnte man nur auf Kosten der Empfindlichkeit des Nachweises erhalten, die hier nur bis 2 *mmg*<sup>1)</sup> Arsen — gegen 1 *mmg* bei Gutzeit — herunterging. Außerdem wurden immer wieder Klagen über die Schwankungen der Wertanzeige bei der Streifenmethode laut, die sogar zur Erfindung einer Hilfsapparatur zum Schneiden exakter Streifen durch E. L. Green (27) führten. Ähnliche Verbesserungen für das ursprüngliche Gutzeitsche Verfahren wurden unter anderen von J. R. Stubbs (28), J. White (29) und A. Scott-Dodd (30) gemacht.

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurde von E. Fleury (8) und von F. Martin und J. Pien (31) wieder die Benutzung der Silbersalze

<sup>1)</sup> 1 *mmg* =  $\frac{1}{1000}$  mg.

anstatt der Quecksilbersalze vorgeschlagen. Es wird aber auch wiederholt auf die fehlerhaften schwarzen Flecken im citronengelben Arsen-silberfleck bei Benutzung von verdünnter Silbersalzlösung aufmerksam gemacht, so z. B. von W. J. Dilling (21) bei einer Besprechung des in Amerika viel angewendeten „Fleitmann Test“. Es sei hier kurz noch auf einen Nachweis von L. Moreau und E. Vinet (22) hingewiesen, die in einer besonderen Apparatur durch Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf verdünnte Silbernitratlösung das Silber als Ring in einem Glasrohr abscheiden und mit Vergleichsringen die Arsenmenge bestimmen.

#### Eigene Versuche.

Wir haben zunächst Versuche mit den verschiedensten Konzentrationen der Silbernitratlösung gemacht — 1 Gewichtsteil Silbernitrat auf 3, 2,  $1\frac{1}{2}$ , 1,  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{3}$  Gewichtsteile destilliertes Wasser; es zeigte sich, daß bei dem letzten Verhältnis 3:1 das Silbernitrat nur in der Wärme dauernd löslich war, daß man mit dem Verhältnis 2:1 stets einen guten gelben Fleck erhielt, daß bei geringeren Konzentrationen mit steigendem Wasseranteil die Zahl der schwarzen Silber- und Arsen-silberflecken wuchs. Es kommt für eine einwandfreie Durchführung des Arsennachweises mit Silbernitrat daher nur das Verhältnis von zwei Gewichtsteilen Silbernitrat zu einem Gewichtsteil destilliertem Wasser in der Lösung in Frage.

Eine weitere Frage ist die Verhütung der Befeuchtung des mit Silbernitrat getränkten Fließpapiers mit Flüssigkeit, die durch das aufsteigende Wasserstoff-Arsenwasserstoffgemisch in Tröpfchen mit hochgerissen wird. Ein Auffangen mit Watte, Glaswolle oder Fließpapier hat, wie schon erwähnt, gleichzeitig bis zu einem gewissen Grad ein Zersetzen des zu bestimmenden Arsenwasserstoffs zur Folge. Das gleiche gilt auch für die Durchleitung des Gasgemisches durch Waschflüssigkeiten — etwa alkalische Javellesche Lauge wie bei Martin und Pien (31). Wie wir bei Versuchen mit zwischengeschalteter konz. Natriumchloridlösung feststellen konnten, wird eine solche an und für sich unschädliche Waschflüssigkeit jedoch selbst stark durch die Gase mitgerissen, was natürlich sehr störend wirkt.

Wir versuchten nun einen anderen Weg, durch Verlängerung und besondere Formung des leeren, durchstrichenen Raumes diese unerwünschten Flüssigkeitströpfchen unschädlich zu machen. Nach mehreren Versuchen mit gekrümmten und anders geformten Apparaturen wurde hierfür das alte Allihnsche Rohr ohne jegliche Füllung als am geeignetsten erkannt, das durch die Erweiterung in Kugel und Rohr nach dem engen Eingangsrohr und durch seine Höhe die Flüssigkeits-tröpfchen vor Auftreffen auf das aufgespannte Reagenspapier absinken und in das Entwicklungsgefäß zurückfließen läßt. Für unsere Reihenversuche — bis zu 20 Apparate gleichzeitig — haben wir solche Röhren

verwendet mit 18 mm lichter oberer Weite, 60 mm oberer Rohrlänge, etwa 26 mm Kugeldurchmesser und unterem, nicht zu engen (5 mm lichte Weite) Endrohr, das am unteren Ende schräg abgeschliffen war, damit die zurückfließende Flüssigkeit das Rohr nicht verschließt, sondern tropfenweise abfallen kann (s. Abbildung).

Zur Bestimmung kleinster Arsenmengen (2 bis 0,1 mg Arsen) verwendet man entsprechend kleinere Reaktionsflächen, indem man in die obere Öffnung des Allihnschen Rohres einen durchbohrten Stopfen mit einer 40 mm langen Glasröhre von 5 mm lichter Weite einsetzt, die dann, in gleicher Weise wie das Allihnsche Rohr, selbst mit einem entsprechend kleineren Stück Fließpapier verschlossen wird. Die Benutzung einer längeren, engen Röhre an Stelle des Allihnschen Rohres würde aus dem Grund unzumutbar sein, weil dadurch das Absetzen der mitgerissenen Wassertröpfchen behindert würde; denn in dem Allihnschen Rohr setzen sich die Wassertröpfchen bei dem etwa 12mal größeren Querschnitt und bei der dadurch auf etwa  $\frac{1}{12}$  verminderten Strömungsgeschwindigkeit natürlich viel besser ab (s. Abb. 32).

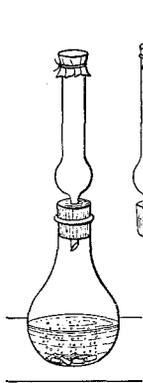


Abb. 32.

#### Erforderliche Chemikalien:

1. Zink, in Stangen, 4 mm, chem. rein, z. A., für forensische Zwecke (in Stückchen von 5–10 mm Länge mit vernickelten Flachzangen zerbrochen, nicht mit der Hand anfassen!).
2. Kupfersulfat, z. A. ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ), 0,5%ige Lösung.
3. Schwefelsäure (D 1,84) Kahlbaum, z. A., 8 n-Lösung (223 cm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit destilliertem Wasser auf 1 Liter auffüllen).
4. Arsenlösung, 1 mg As in 1 cm.
5. Silbernitrat, kryst., D. A. B. VI, wäßrige Lösung von 66 Gewichtsprozent (braune Flasche).
6. Filtrierpapierscheiben,  $\varnothing$  5,5 cm, weiß, nicht gemustert.

#### Erforderliche Gerätschaften.

7. 2 vernickelte Flachzangen zum Zerbrechen der Zinkstangen.
8. 1 Pinzette zum Einlegen der Zinkstückchen.
9. 1 Porzellanschale,  $\varnothing$  7–9 cm, zum Verkupfern des Zinks.
10. Kolben (100 cm).
11. Allihnsche Rohre, unten schräg abgeschliffen, mit passenden Korkstopfen für die 100 cm-Kolben.
12. Glasrohr, 40 mm lang (5 mm lichte Weite), mit passendem Stopfen für die Allihnschen Rohre.

13. Gummibänder.
14. 1 Meßcylinder (25 *ccm*).
15. Pipetten (1, 2, 5, 10, 20 *ccm*).

#### Ausführung der Gutzeitschen Arsenprobe.

Es wird vorausgesetzt, daß eine geeignete Lösung für die Prüfung auf Arsen vorhanden ist, die ohne weiteres für die Gutzeitsche Probe benutzt werden kann. Nähere Angaben über die Herstellung solcher Lösungen finden sich in G. Lockemanns Aschenanalyse (24). Bei dem Arsennachweis an Ort und Stelle mit unbehandelten Flüssigkeiten ist zu beachten, daß die Gegenwart von Carbonaten, Nitraten, Nitriten, Sulfiden und von bestimmten organischen Verbindungen (u. a. höheren Alkoholen und besonders Diphenylgruppen) die Entwicklung von Arsenwasserstoff erschweren oder ganz verhindern kann.

#### Vorprüfung und Vorbehandlung der Untersuchungslösung.

Da die zu untersuchende Lösung oder das zu untersuchende Wasser manchmal gewisse Bestandteile enthalten kann, die für den Arsennachweis schädlich sind, muß man zunächst eine Probe im Reagensglas einer Vorprüfung unterziehen. Hierbei wird festgestellt, ob bei Säurezusatz sich Gase entwickeln, von denen besonders Kohlendioxyd, Stickoxyde und Schwefelwasserstoff in Betracht kommen. Sollte dies der Fall sein, so ist zunächst die gesamte Untersuchungsflüssigkeit in einem größeren Kolben nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure so lange über der Flamme gelinde zu erhitzen, bis der letzte Rest der entwickelten Gase vertrieben ist. Bei einer Untersuchung im Freien, wo ein Erhitzen über der Flamme nicht möglich ist, kann man sich in der Weise helfen, daß man die Untersuchungsprobe zunächst mit konz. Schwefelsäure versetzt (20–25 *ccm* auf 100 *ccm* Wasser); durch die dabei entwickelte Wärme wird annähernd derselbe Zweck erreicht. Bevor man dabei die eigentliche Prüfung ausführt, muß man die Untersuchungslösung freilich erst ungefähr auf Zimmertemperatur abkühlen lassen.

#### Prüfung auf den Arsengehalt.

Die für die Untersuchung bestimmte Lösung füllt man zweckmäßig auf eine runde Zahl (etwa 50–100, am besten 60) *ccm* auf. Bei Wasseruntersuchungen im Freien nimmt man zuerst 100 *ccm*.

Von der Lösung bringt man, wenn keine weiteren Anhaltspunkte über den Arsengehalt vorliegen, zunächst nur einen Teil — etwa  $\frac{1}{4}$  — jedoch nicht über 50 *ccm* in das Entwicklungsgefäß (Kolben). Handelt es sich um eine nur schwach saure Lösung, so werden zunächst 10–20 *ccm* der 8 n-Schwefelsäure hinzugefügt; bei stärker sauren Lösungen nimmt man so viel Schwefelsäure, daß das Gemisch etwa 4–5 n (17,5–21,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ist.

Die obere Öffnung des Allihn'schen Rohres wird mit einem Papierfilter bedeckt, dessen überstehender Rand unter gleichmäßiger Faltung nach unten gebogen und mit einem mehrfach herumgeschlungenen Gummiband zusammengehalten wird. Nachdem die runde, obere Papierfläche mit 6–8 Tropfen Silbernitratlösung (66%ig) getränkt ist, bringt man mit Hilfe einer Pinzette 8 Stückchen verkupferten Zinks<sup>1)</sup> in den Kolben und setzt sogleich das fertig hergerichtete Rohr auf (s. Abb. 32, S. 326). Es ist darauf zu achten, daß das mit Silbernitrat befeuchtete Papier nicht mit der Hand berührt wird, weil dadurch schwarze Flecken entstehen. Auf Zusatz der Zinkstückchen tritt sogleich eine Gasentwicklung ein, die sich allmählich verstärkt oder, falls sie zu schwach bleibt, durch nachträglichen Zusatz von etwas 8 n-Schwefelsäure weiter verstärkt werden kann. Bei Gegenwart von Arsen wird die mit Silbernitrat getränkte Stelle des Papiers auf der Unterseite beginnend mehr oder weniger citronengelb gefärbt. Nachdem die Gasentwicklung 45 Minuten in Gang gewesen ist, nimmt man das Filterpapier herunter, um die entstandene Färbung auf der Unterseite mit gleichartigen stets frisch hergestellten Normalfärbungen von verschiedener Stärke (0,2, 0,5, 1,0, 3, 5, 10 und 15 *mmg* Arsen) zu vergleichen und danach den Arsengehalt zu schätzen. Bei sehr großen Arsenmengen, etwa von 40–50 *mmg* ab, wird der gelbe Fleck zuerst an der Unterseite des Papiers allmählich dunkel gefärbt, weil sich aus dem gelben Doppelsalz das schwarze Arsensilber bildet.

Von jeder Untersuchungslösung sind wenigstens zwei, und zwar verschieden große Probenmengen zu prüfen. Es wird auf Grund der ersten Prüfung die Menge der Untersuchungslösung so gewählt, daß die gefundenen Arsenmengen dann möglichst zwischen 3 und 15 *mmg* liegen, da sich größere sowohl wie kleinere Mengen weniger gut schätzen lassen.

Bei Mengen unter 2 *mmg* Arsen ist es zweckmäßig, auf das Allihn'sche Rohr mit Hilfe eines durchbohrten Stopfens ein Glasrohr von etwa 40 *mm* Länge und 5 *mm* lichter Weite aufzusetzen und dessen obere Öffnung in derselben Weise mit einem entsprechend kleineren Stückchen Filterpapier zu verschließen, das mit 1 Tropfen Silbernitratlösung befeuchtet wird. Bei dieser Versuchsanordnung wird durch die Verkleinerung der Reaktionsfläche auf etwa  $\frac{1}{12}$  die gelbe Farbe des Reaktionsproduktes verstärkt.

Unser Verfahren erlaubt mit der normalen Apparatur Schätzungen zwischen 1 und 20 *mmg*, mit dem Aufsatzrohr zwischen 0,1 und 2 *mmg*

---

<sup>1)</sup> Das Stangen-zink wird mit den vernickelten Flachzangen in Stückchen von 5–10 *mm* in die Porzellanschale gebrochen, dort mit 0,5%iger Kupfersulfatlösung übergossen, hin- und hergeschüttelt und dann mit destilliertem Wasser mehrfach abgspült.

Arsen. Es wird hierdurch die Empfindlichkeit des Marsh-Liebig-Nachweises erreicht.

Die durch Schätzung bei den einzelnen Prüfungen gefundenen Mengen Arsen sind jeweilig auf die Menge der Gesamtuntersuchungslösung umzurechnen, der aus den so gefundenen Zahlen berechnete Mittelwert ergibt den Arsengehalt.

Sollte man bei einer beendeten Prüfung nicht völlig sicher sein, ob der entstandene gelbe Fleck Arsensilber ist, so befeuchte man ihn mit nur 1 Tropfen Wasser; bei Arsensilber entsteht ein brauner Fleck in Größe des Wassertropfens, der sich sehr langsam ausbreitet, bei Schwefelsilber färbt sich die ganze Fläche sogleich grünlich.

Nach einer uns zugegangenen und von uns als richtig befundenen Mitteilung ist der citronengelbe Arsensilberfleck, der sich beim Liegen an der Luft ohne Berührung etwa 2 Tage hält, beim Aufbewahren in einer Kohlensäureatmosphäre (in braunem Glasgefäß) längere Zeit (beobachtet bis 3 Wochen) haltbar.

#### Zusammenfassung.

Das Gutzeitsche Verfahren zum Nachweis kleiner Arsenmengen wird in seiner ursprünglichen Form durch gewisse Änderungen in der Versuchsanordnung unter Anwendung einer wäßrigen Silbernitratlösung von 66 Gewichtsprozent wieder brauchbar gemacht. Dabei wird die Empfindlichkeit bis zum Nachweis von ein zehnmillionstel Gramm Arsen gesteigert.

Das Verfahren ist besonders geeignet zur Anwendung unter einfachsten Verhältnissen, sowie für größere Reihenversuche.

#### Schrifttum

(zeitlich geordnet).

1. J. Marsh, Edinbrough New Phil. Journ. **21**, 229 (1836).
2. J. Liebig, Ann. der Pharm. **23**, 207 (1837).
3. H. Rose, Pogg. Ann. **51**, 423 (1840).
4. Mayençon und Bergeret, Compt. rend. **79**, 118 (1874); vergl. diese Ztschrft. **14**, 95 (1875).
5. H. W. Gutzeit, Pharm. Ztg. **24**, 236 (1879); vergl. diese Ztschrft. **46**, 680 (1907).
6. R. Otto, Arch. der Pharm. **221**, 583 (1883); vergl. diese Ztschrft. **23**, 104 (1884).
7. Th. Poleck und K. Thümmel, Arch. der Pharm. **222**, 1 (1884); vergl. diese Ztschrft. **30**, 114 (1891).
8. E. Fleury, Journ. de Pharm. et de Chim. **13**, 385 (1886).
9. F. A. Flückiger, Arch. der Pharm. **227**, 1 (1889); vergl. diese Ztschrft. **30**, 113 (1891).
10. E. Polenske, Arb. Kais. Gesundh.-Amt **5**, 365 (1889).

11. B. Kühn und O. Saeger, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **23**, 1798 (1890); vergl. diese Ztschrft. **39**, 667 (1900).
  12. P. Lohmann, Pharm. Ztg. **36**, 748 u. 756 (1891); vergl. diese Ztschrft. **31**, 361 (1892).
  13. G. Lockemann, Habilitationsschrift, Leipzig 1904.
  14. G. Lockemann, Ztschrft. f. angew. Chem. **18**, 416 (1905); vergl. diese Ztschrft. **45**, 767 (1906); **46**, 209 (1907).
  15. G. Lockemann, Ztschrft. f. angew. Chem. **18**, 491 (1905); vergl. diese Ztschrft. **78**, 17 (1928).
  16. J. A. Goode und F. M. Perkin, Journ. Soc. Chem. Ind. London, Sect. **25**, 607 (1906).
  17. H. Reckleben, G. Lockemann und A. Eckardt, diese Ztschrft. **46**, 671 (1907).
  18. F. Hefti, Dissertation, Zürich 1907; vergl. diese Ztschrft. **67**, 159 (1925/26).
  19. C. R. Sanger und O. F. Black, Proc. Am. Acad. Nr. 8 (1907); vergl. diese Ztschrft. **51**, 792 (1912).
  20. H. Smith, United States Department of Agriculture Bureau of Chemistry, Circular **102**, 5 (1907); vergl. diese Ztschrft. **63**, 478 (1923).
  21. W. J. Dilling, Pharmaceutical Journ. **33**, 811 (1911); vergl. diese Ztschrft. **53**, 728 (1914).
  22. L. Moreau und E. Vinet, Compt. rend. **158**, 869 (1913); vergl. diese Ztschrft. **60**, 138 (1921).
  23. K. Beck und E. Merres, Arb. Kais. Gesundh.-Amt **50**, 38 (1917); vergl. diese Ztschrft. **63**, 479 (1923).
  24. G. Lockemann, Aschenanalyse; in Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 3, S. 673 ff. (1921).
  25. Eidenbenz, angegeben in F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie I, 13. Aufl., S. 231 (1923).
  26. F. P. Treadwell und Comment, siehe F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 11. Aufl., S. 170 (1923).
  27. E. L. Green, Ind. Eng. Chem. **19**, 424 (1927).
  28. J. R. Stubbs, Analyst **52**, 699 (1927); vergl. diese Ztschrft. **80**, 298 (1930).
  29. J. Withe, Analyst **52**, 700 (1927); vergl. diese Ztschrft. **80**, 298 (1930).
  30. A. Scott Dodd, Analyst **53**, 152 (1928).
  31. F. Martin und J. Pien, Bull. soc. chim. de France [4] **47**, 646 (1930); vergl. diese Ztschrft. **88**, 286 (1932).
  32. A. Splittgerber und E. Nolte, in Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 15, S. 495 (1931).
  33. W. Deckert, diese Ztschrft. **88**, 7 (1931).
  34. H. Schröder und W. Lühr, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 168 (1933).
-