

# Methoden der mikrochemischen Elementbestimmung und ihre Grenzen

Priv.-Doz. Dr. G. Tölg unter Mitarbeit von I. Lorenz

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Sondermetalle, Stuttgart

## Inhalt

Einleitung .....	508
1. Probennahme und Probenvorbereitung .....	511
2. Probeneinwaage .....	514
2.1. Direkte Einwaage .....	514
2.2. Indirekte Einwaage .....	521
2.2.1. Durch Volumen- und Dichtemessungen .....	521
2.2.2. Durch Lösungsteilung .....	522
2.3. Bemerkungen zum Abwägen kleinster Substanzmengen .....	523
3. Aufschluß der Probe .....	523
3.1. Aufschluß unter den Bedingungen der klassischen Mikroanalyse .....	523
3.2. Aufschluß unter den Bedingungen der Spurenanalyse .....	531
3.2.1. Fehler durch Aufschlußreagentien .....	531
3.2.2. Fehler durch Verunreinigungen aus der Luft .....	536
3.2.3. Fehler durch Desorption, Ionenaustausch und Adsorption an den Gefäßwandungen .....	540
3.2.4. Fehler durch Verspritzen sowie Verflüchtigung von Bestandteilen der Probe beim Aufschluß .....	541
3.3. Aufschluß, kombiniert mit Trennung .....	545
4. Trennverfahren .....	547
4.1. Trennungen durch Fällungen .....	547
4.2. Trennungen durch Verflüchtigung .....	549
4.3. Trennungen durch Flüssig-Flüssig-Verteilung .....	554
4.4. Trennungen durch Ionenaustauscher .....	556
4.5. Sonstige Trennverfahren .....	558
4.6. Kombinierte Trennverfahren .....	558
5. Bestimmungsmethoden .....	560
5.1. Gravimetrische und auf Fällungen beruhende Bestimmungsver- fahren .....	561
5.2. Maßanalytische Verfahren .....	565
5.2.1. Das direkte Abmessen sehr kleiner Flüssigkeits- und Maßlösungs- mengen .....	565
5.2.2. Coulometrische Titration .....	571
5.2.3. Bestimmung des Titrationsendpunktes .....	573
5.2.3.1. Titration mit Farbindikatoren .....	573
5.2.3.2. Elektrochemische Methoden zur Endpunktsbestimmung .....	577
5.3. Spektralphotometrische und fluorimetrische Bestimmungsverfahren .....	580
5.3.1. Absorptiometrische Verfahren .....	580
5.3.2. Fluoreszenzanalytische Verfahren .....	584
5.4. Sonstige Bestimmungsverfahren .....	585
Literatur .....	586

## Einleitung

Bei den Verfahren zur Bestimmung kleiner Elementmengen in anorganischen und organischen Substanzen unterscheidet man zwischen mikroanalytischen und spurenanalytischen<sup>1)</sup>. Im ersten Fall müssen die als Haupt- oder Nebenbestandteile vorliegenden Elemente in einer sehr kleinen Probe möglichst genau bestimmt werden. In der Spurenanalyse steht jedoch meistens genügend Substanz zur Verfügung, aber die interessierenden Elemente liegen in äußerst niedrigen Gehalten (unter 10<sup>-3</sup>%) neben den Haupt- und Nebenbestandteilen der Probe vor.

Der Übergang zu kleineren als in der „Makroanalyse“ üblichen Probenmengen<sup>2-29)</sup> hatte in der historischen Entwicklung der analytischen Chemie zunächst vorwiegend wirtschaftliche Gründe, da sich die Bestimmungen schneller und mit geringerem Reagentienverbrauch durchführen ließen.

Mit zunehmend kleinerem Substanzbedarf setzen aber die Methoden in steigendem Maße Erfahrung und größere manuelle Geschicklichkeit voraus, wenn die Fehler nicht diejenigen der Makroverfahren übersteigen sollen. Deshalb bleibt ihre Anwendung meistens auf Fälle beschränkt, bei denen nur wenig Probenmaterial zur Verfügung steht, wie z. B. bei der Untersuchung von seltenen, gefährlichen oder schwer zugänglichen Stoffen, von Inhomogenitäten, Einschlüssen, Verwitterungsprodukten usw.

Ein Beispiel, bei dem die Einführung mikrochemischer Methoden u. a. eindeutig wirtschaftliche Vorteile brachte, ist die auf *Pregls* Arbeiten basierende organische Mikroelementaranalyse<sup>2, 32-46)</sup>, bei der zur Bestimmung eines Elementes in einer organischen Verbindung nur einige Milligramm Substanz nötig sind. Um von besonders qualifizierten Fachkräften unabhängig zu werden, entwickelte man in den letzten Jahren für den Routinebetrieb Analysenautomaten<sup>47-62)</sup>.

Eine noch weitergehende Verringerung der Probenmenge bringt dann aber keine derartigen Vorteile mehr, da der Aufwand sprunghaft wächst und häufig auch keine ausreichende Probenhomogenität mehr gewährleistet ist. So arbeiten eine ganze Reihe moderner Analysenverfahren mit für das übliche Routinelaboratorium viel zu kleinen Einwaagen.

Grundsätzlich sollten Verfahren mit einem Substanzbedarf unter 1 mg nur dann angewandt werden, wenn Substanzmangel dazu zwingt. Fälle dieser Art kommen bevorzugt aus der Biochemie, Medizin<sup>63-88, 781)</sup> — als extremes Beispiel sei die Bestimmung von Elementen in einzelnen Zellen (Zellgewicht etwa 10<sup>-7</sup> g) genannt<sup>89)</sup> —, Radiochemie<sup>90-93)</sup> und der Kriminalistik<sup>94, 95, 778)</sup>. Aber auch z. B. in der Meteorologie<sup>96)</sup>, Kosmologie<sup>97)</sup> und vielen anderen naturwissenschaftlichen Zweigen und ferner in Industrie und Technik<sup>98, 99)</sup> interessiert man sich immer mehr für die Analyse kleinster Proben. Zur Begrenzung des Umfangs

dieser Arbeit sei die Einteilung der Verfahren in „chemische“ und „instrumentelle“ erlaubt; hier sollen nur die „chemischen“ und — am Rande — solche, bei denen chemische Reaktionen primären Anteil haben, in allgemeinverständlicher Weise behandelt werden.

Diese Analysemethoden sind überwiegend Absolutverfahren, die mit verhältnismäßig einfachen Geräten zu genauen Ergebnissen führen, jedoch großen manuellen Arbeitsaufwand erfordern. Demgegenüber setzen die „instrumentellen“ bzw. „physikalischen“ Relativverfahren, wie Emissions- und Atomabsorptionsspektroskopie, Röntgenfluoreszenz- und Elektronenstrahl-Mikroanalyse, polarographische Verfahren u. a., oft sehr kostspielige Geräte und teilweise intensive Eicharbeit voraus, wenn gute Genauigkeiten erzielt werden sollen. Die eigentliche Analyse erfordert dann nur wenig Zeit.

Der Mikroanalytiker wird deshalb, wenn die Zusammensetzung der zu analysierenden Proben immer wieder wechselt, sich in erster Linie chemischer Verfahren bedienen; in der Routineanalyse jedoch, wo meist viele Proben gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung anfallen, arbeitet er mit instrumentellen Methoden wesentlich rationeller.

Bei der Einteilung der quantitativen Verfahren nach der zu analysierenden Probenmenge sollte man von den eingebürgerten Ausdrücken wie „Makro-“, „Mikro-“, „Ultramikro-“, „Submikro-“ u. a. abkommen, da diese Begriffe relativ sind und zudem oft willkürlich angewandt werden; es empfiehlt sich, die Probenmengenbereiche mit absoluten Zahlenangaben zu kennzeichnen <sup>30, 31</sup>, vgl. Tabelle 1.

Fragen wir nach der kleinsten, mit Hilfe chemischer Reaktionen noch bestimmbar Element- bzw. der zur Analyse erforderlichen Substanz-

Tabelle 1. *Probenmengenbereiche bei analytischen Methoden*

Probenmengenbereich	Verfahren	Trivialname des Verfahrens
$\geq 1$ g	Gramm-	Makro-
100 — 1000 mg 10 — 100 mg 1 — 10 mg	(1 mg = $10^{-3}$ g) Dezigramm- Centigramm- Milligramm-	Halbmikro- Mikro-
100 — 1000 $\mu$ g 10 — 100 $\mu$ g 1 — 10 $\mu$ g	(1 $\mu$ g = $10^{-6}$ g) Dezimilligramm- Centimilligramm- Mikrogramm-	Ultramikro- Submikro-
100 — 1000 ng 10 — 100 ng 1 — 10 ng	(1 ng = $10^{-9}$ g) Dezimikrogramm- Centimikrogramm- Nanogramm-	Submikro-

menge: sie läßt sich mit Hilfe der Statistik <sup>100-102)</sup> leicht abschätzen: man geht davon aus, daß eine chemische Reaktion noch abläuft, wenn die Einstellung eines chemischen Gleichgewichtes gewährleistet ist. Die dafür erforderliche Mindestzahl an Atomen ergibt sich nach der Formel:

$$\text{Fehler [\%]} = \sqrt{1/N} \cdot 100$$

wobei  $N$  = die Anzahl der Atome eines Elementes bedeutet. Da  $N$  sich aber auch nach der Beziehung

$$N = \frac{M_A \cdot L}{A}$$

ausdrücken läßt, worin  $M_A$  = die Menge eines Elementes mit dem Atomgewicht  $A$  und  $L$  = die Loschmidtsche Zahl bedeuten, müssen für die Bestimmung eines Elementes mit dem Atomgewicht 60 bei einem Fehler von 1% mindestens

$$M_A = \frac{60 \cdot 10^4}{1 \cdot 6 \cdot 10^{23}} = 10^{-18} \text{g}$$

des Elementes vorliegen.

Diesem theoretisch ermittelten Wert steht in der praktischen Anwendung bei gleichen Bedingungen eine um viele Größenordnungen höhere Minimaleinwaage gegenüber:  $10^{-6}$ — $10^{-9}$ g (je nach Element und Bestimmungsmethode) <sup>102, 104, 105)</sup>.

Im folgenden sollen die Gründe für diese Differenz dargelegt werden; es sollen die einzelnen Fehlerquellen und Möglichkeiten ihrer Ausschaltung und damit die methodisch bedingten Grenzen der Bestimmungsverfahren für kleinste Elementmengen aufgezeigt werden und an Hand dieser Untersuchungen ein Bild vom derzeitigen Stand dieses Spezialgebietes in knapper Form vermittelt werden.

Die Fehlerursachen eines Makroverfahrens lassen sich im allgemeinen gut überschauen, doch mit kleiner werdenden Probenmengen wird dies immer schwieriger. Eine große Hilfe bei der Suche nach den Fehlerquellen mikrochemischer Verfahren ist heute in vielen Fällen der Einsatz radioaktiver Isotope <sup>106-110)</sup>.

Der Fehler einer Analysenmethode setzt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den Fehlern der Teiloperationen des Verfahrens zusammen. Deshalb soll den Betrachtungen die folgende Gliederung eines chemischen Analysenverfahrens zugrunde gelegt werden:

1. Probennahme und Probenvorbereitung
2. Probeneinwaage
3. Aufschluß
4. Trennung der Elemente
5. Bestimmung der einzelnen Reaktionsprodukte

## 1. Probennahme und Probenvorbereitung

In der Praxis gelangt eine kaum übersehbare Vielfalt an Materialien zur mikrochemischen Analyse.

Die Kenntnis der genauen Vorgeschichte dieser Proben kann vielfach die analytische Arbeit wesentlich vereinfachen, Material einsparen und Fehler vermeiden helfen.

Die Vorbereitung der Probe wird weitgehend durch die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Materials bestimmt. So lassen sich beständige, nicht flüchtige, nicht hygroskopische, lösliche Stoffe selbst noch in minimalen Mengen am leichtesten handhaben und am genauesten analysieren. Doch ist zu beachten, daß sich die Eigenschaften mit dem Feinerwerden des Probenmaterials und seiner Verteilung ändern (Zunahme der Flüchtigkeit, Änderung der Wertigkeit u. a.) und dadurch oft zu Fehlerquellen werden können.

Da die Analysenprobe das gesamte vorliegende Material repräsentieren soll, muß sie vollständig homogen sein. So können bereits durch unsachgemäße Probennahme große Fehler entstehen, besonders wenn sich das Material aus mehreren Phasen zusammensetzt. Damit ist auch die Mindesteinwaage von diesen Faktoren abhängig. Ihre Größenordnung läßt sich — nach Festlegung des Fehlerbereiches der Bestimmung — an Hand statistischer Folgerungen abschätzen <sup>111-118</sup>).

Auch bei scheinbar homogenen Stoffen können beträchtliche Fehler auftreten, beispielsweise durch Seigerungserscheinungen in Schmelzen u. a.

Die relativ hohen Fehlerschwankungen bei mikroanalytischen Untersuchungen von biologischem Material sind in den meisten Fällen auf die große biologische Streubreite in der Zusammensetzung der Probe zurückzuführen.

Muß das Untersuchungsmaterial von großen Mengen anhaftenden oder einschließenden Materials getrennt werden, ist besonders darauf zu achten, beim Präparieren, Zerkleinern oder Mischen keine Fremdstoffe einzuschleppen.

Um Verunreinigungen aus der Luft auszuschließen, werden diese Arbeiten am besten in Staubschutzkästen ausgeführt: entweder in auf der Vorderseite offenen Kammern, den sog. „clean benches“, die von der Rückwand her mit einem laminaren, gefilterten Luftstrom gespült werden, so daß sie zu 99,9% von Staubteilchen über 1 µm Durchmesser frei sind, (Hersteller z. B. Fa. South London Electrical Equipment Co. Ltd., London; Deutsche Vertretung: Firma SLEE, Mainz-Gonsenheim), oder in geschlossenen Kästen, den „glove boxes“ (Abb. 1), die ebenfalls mit gefilterter Luft durchströmt werden können.

Isoliert wird die Probe mit Präpariernadeln, Pinzetten, Skalpellern, Bohrmaschinen mit Widiametall- oder Diamantbohrern, Magneten.

Stoffgemische unterschiedlicher Dichte können durch Flüssigkeiten verschiedener Dichte mechanisch getrennt werden <sup>119)</sup>. Zum Sammeln der Proben verwendet man fettfreie Haarpinsel, Miniaturstaubsauger, Saugpipetten, Vakuumpinzetten (z.B. Schuco VAC, Schuco International, Hamburg 36, Neuer Wall 54) und andere Vorrichtungen <sup>120, 126)</sup>.

Besonders kleine Substanzmengen, die mit dem Auge nur noch schwer wahrnehmbar sind (weniger als 1–5 µg Substanz je nach Dichte und Form), präpariert man unter Stereomikroskopen, zum Teil mit mechanischen oder pneumatischen Manipulatoren <sup>121–123, 126, 127)</sup>.

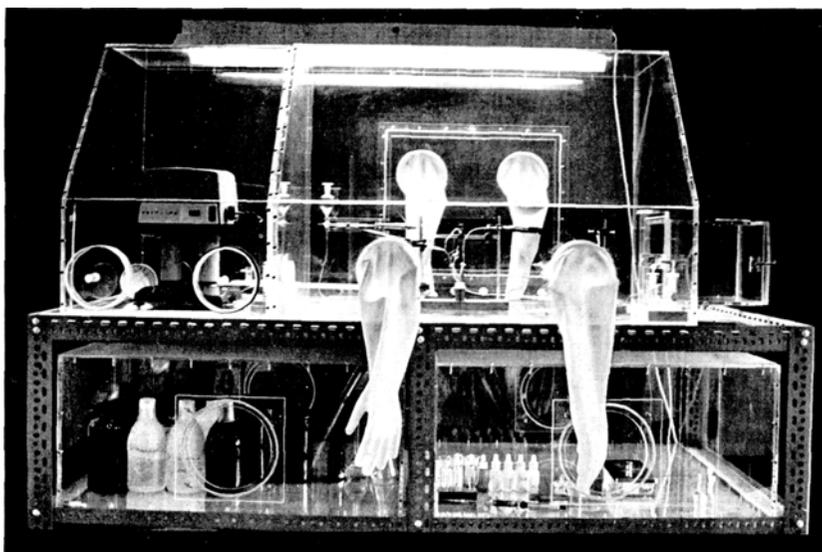


Abb. 1. Staubschutzkasten zum Einwägen und Handhaben kleiner Substanzmengen <sup>105)</sup>

Unter dem Mikroskop verwendbare Mikrobohrer <sup>124–129)</sup> und Ultraschallhämmer <sup>130)</sup> werden beschrieben. Für spezielle Verfahren zur Probennahme z.B. von Einschlüssen in metallischen Legierungen <sup>126, 131–140)</sup>, von Pigmentfarben von Gemälden <sup>141, 142)</sup>, Staub und radioaktivem Fallout <sup>143–147, 340)</sup> u. a. gibt es viele Hinweise.

Harte Materialien werden in Mikromörsern aus gehärtetem Stahl (Wolframstahl) pulverisiert oder auf einer Stahlplatte mit möglichst wenigen Hammerschlägen zerkleinert, wobei es sich empfiehlt, die Probe in Polyäthylenfolie einzuwickeln.

Während Reibschalen aus Porzellan, Achat oder Sinterkorund immer Abrieb ergeben <sup>293)</sup>, sind Reibschalen aus Korundmonokristall (Hersteller: Fa. A. Fritsch, OHG, Idar-Oberstein) oder aus Borcarbid (Norton Company, Worcester 6, Mass., USA) praktisch abriebfrei.

Mikromühlen und -homogenisatoren werden von verschiedenen Firmen angeboten (z. B. die Mikroschwingmühle der Fa. F. K. Retsch, Haan/Rheinland oder die Pulverisette O der Fa. A. Fritsch, OHG, Idar-Oberstein), doch erhöhen sie immer die Gefahr des Einschleppens von Verunreinigungen. Deshalb verarbeitet man weiche Materialien (biolog. Gewebe, Nahrungsmittel usw.) wenn möglich unzerkleinert; oder man pulverisiert sie, indem man sie in flüssigen Stickstoff taucht und dann sofort in einer Reibschale zerstößt <sup>148)</sup>.

Jede Substanz muß vor dem Einwägen auf Gewichtskonstanz gebracht werden. Im Vergleich zur Makroanalyse müssen auch hier eine Reihe von Faktoren besonders beachtet werden:

Bei anorganischen Stoffen wird das adsorptiv gebundene Wasser entfernt, indem die Probe unter Staubschutz bei 110° C — gegebenenfalls auch bei höheren Temperaturen — in kleinen, gut gereinigten und vorher ausgeglühten Schälchen aus Quarz oder Platin getrocknet wird.

Bei organischen Substanzen ist es meist schwieriger. Man verwendet den kleinen Mengen angepaßte Vakuum- oder Hochvakuumtrockenpistolen <sup>149–156)</sup> (Abb. 2), die mit gefilterter, staubfreier, getrockneter Luft durchströmt werden. Die Belüftung muß zur Vermeidung von Luftwirbeln durch eine feine Kapillare oder Glasfritte erfolgen, die vor den Einlaßbahn geschaltet wird. Die Probe darf nur in einem Staubschutzkasten entnommen werden.

In allen Fällen ist daran zu denken, daß Substanzen, die unter makroanalytischen Bedingungen praktisch gewichtskonstant sind, in Mikromengen und sehr feiner Verteilung erheblich flüchtig sein können. Deshalb wird organisches, besonders biologisches Material vor der Analyse am besten gefriergetrocknet <sup>157–160)</sup>: Die Substanz wird eingefroren und das Wasser bzw. Lösungsmittel im Vakuum in festem Zustand in eine Kühlfalle (Trockeneis-Methanol bzw. flüssiger Stickstoff) übersublimiert. Je größer die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Kühlfalle ist, desto größer ist die Differenz der Lösungsmittelpartialdrucke an beiden Orten und damit der Trocknungsgrad und die Trocknungsgeschwindigkeit.

Es kann zusammengefaßt werden, daß bereits bei der Probenvorbereitung auf zahlreiche Fehlerquellen zu achten ist. Die wichtigsten sind Probeninhomogenität, Eigenschaften der Substanz (Flüchtigkeit, Löslichkeit, Hygroskopizität u. a.) und eingeschleppte Verunreinigungen aus der Luft und den Präparier- und Zerkleinerungswerkzeugen.

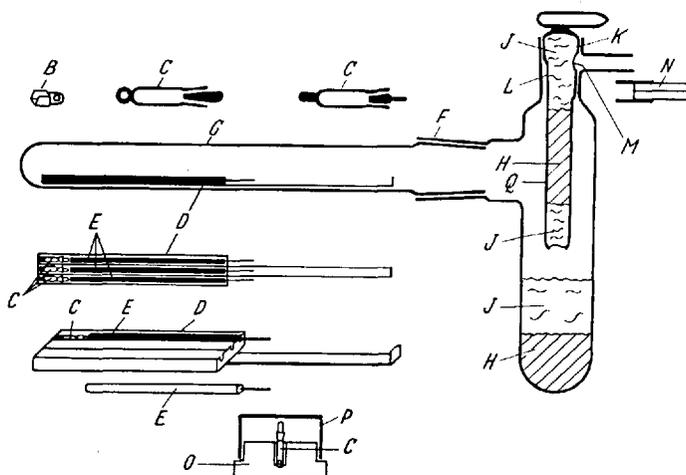


Abb. 2. Trockenvorrichtung für hygroskopische Substanzen <sup>150</sup>.

<i>B</i> Platinwägeschiffchen	<i>J</i> Quarzwolle
<i>C</i> Quarzwägeröhrchen	<i>K</i> Hochvakuumhahn
<i>D</i> Metallhalter für Wägeröhrchen	<i>L</i> Rinne im Hahn zum Direkt-evakuieren
<i>E</i> Messingstäbe	<i>M</i> Öffnung im Hahnküken
<i>F</i> Schliff der Trockenpistole	<i>N</i> Feine Kapillare
<i>G</i> Schliffrohr, das in einen Heizblock mit horizontaler Bohrung eingeschoben werden kann	<i>O</i> Metallblock als Gestell für <i>C</i>
<i>H</i> Magnesiumperchlorat	<i>P</i> Glasglocke
	<i>Q</i> Trockenrohr

## 2. Probeneinwaage

### 2.1. Direkte Einwaage

Die Entwicklung der mikrochemischen Analyse läuft mit der Entwicklung der Waage parallel, da stets die Menge der zu untersuchenden Substanz exakt eingewogen werden muß. Zudem werden in der klassischen Mikroanalyse bevorzugt gravimetrische Bestimmungsmethoden angewandt.

Eine Waage ist charakterisiert durch:

1. ihre absolute Genauigkeit (das kleinste Übergewicht, das noch mit Sicherheit registriert werden kann),
2. ihre Belastbarkeit (die höchstzulässige Belastung eines Balkenarmes),
3. ihre relative Genauigkeit, (das Verhältnis von Belastbarkeit und absoluter Genauigkeit),

4. ihre Empfindlichkeit — die nicht mit ihrer Genauigkeit verwechselt werden darf — (d. i. der Quotient aus der Anzahl der Skalenteilstriche, die die Abweichung des Waagebalkens von seiner Ruhelage bei einseitiger geringer Belastung anzeigt, und der Anzahl Gewichtseinheiten der Belastung).

Während es verhältnismäßig leicht ist, Waagen mit sehr hoher absoluter Genauigkeit zu bauen, ist es schwierig, die relative Genauigkeit — die für die Praxis wichtige Größe — zu erhöhen.

In der Tabelle 2 sind die wichtigsten Konstruktionsprinzipien von Mikro- und Ultramikrowaagen und ihre charakteristischen Daten zusammengestellt (161–167).

Tabelle 2. Die wichtigsten Typen von Mikro- und Ultramikrowaagen

Prinzip	erste Anwendung durch	Belastbarkeit [g]	abs. Genauigkeit [g]	Literatur
Gewichtswaagen	<i>Kuhlmann</i> , 1906	20 $5 \cdot 10^{-1}$ 170)	$2 \cdot 10^{-6}$ $5 \cdot 10^{-7}$	168, 169) 170)
Neigungswaagen mit Torsionslager	<i>Nernst</i> , 1903	$1,7 \cdot 10^{-2}$ 171) 2 173)	$3 \cdot 10^{-8}$ $1 \cdot 10^{-6}$	171, 172) 173, 174)
mit Schneidenlager	(Mettler)	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-7}$	
Elektromagnet. Waagen	<i>Angström</i> , 1895	$5 \cdot 10^{-3}$ 178)	$1 \cdot 10^{-8}$	175–185)
Auftriebswaagen				
a) Änderung des Gasdrucks	<i>Stelle und Grant</i> , 1909	$2 \cdot 10^{-1}$ 188)	$2,5 \cdot 10^{-10}$	186–190)
b) Prinzip des Cartesianischen Tauchers	<i>Zeuthen</i> , 1947	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$	191–193)
Quarzfadentorsionswaagen	<i>Neher</i> , 1942	$1 \cdot 10^{-4}$ 195) $2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-9}$ $4 \cdot 10^{-8}$	194–202)
Quarzfadenfederwaagen	<i>Salvioni</i> , 1901	unter $10^{-6}$	ca. $10^{-10}$ 210)	203–210)
Schwebewaagen	<i>Ehrenhaft</i> , 1909		ca. $10^{15}$	211)

Die *Gewichtswaage*, das älteste Prinzip der Waage, bei der nach Belastung die Nullstellung durch Auflegen oder Verschieben von Massen wieder erreicht wird (Nullmethode), findet in Form der üblichen zweiarmigen Mikrohebelwaage Verwendung, die bei einer Belastbarkeit von ca. 20 g eine absolute Genauigkeit von ca.  $\pm 2 \mu\text{g}$  besitzt. Bei dem von der Fa. Mettler, Zürich, eingeführten Substitutionsprinzip (Abb. 3)

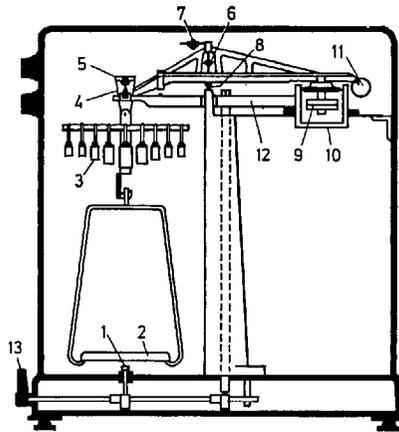


Abb. 3. Substitutionsprinzip bei der Mikrowaage der Fa. Mettler (aus 44).

- |                             |  |
|-----------------------------|--|
| 1 Halterung für Waagschale  | 7 Justiergewicht für die Nullpunktseinstellung |
| 2 Waagschale                | 8 Hauptschneidenlager aus Saphir               |
| 3 Gewichtssatz              | 9 Gegengewicht                                 |
| 4 Schneidenlager aus Saphir | 10 Luftdämpfung                                |
| 5 Gehängbügel               | 11 optische Skala                              |
| 6 Justiergewicht            | 12 u. 13 Arretierungsvorrichtung               |

arbeiten die Waagen immer mit konstanter, höchster Belastung; sie besitzen dadurch keine Hebelfehler. Aber der luftdruck-, feuchtigkeits- und temperaturabhängige, unterschiedliche Auftrieb von Wägegut und Gewichten wird auch bei ihnen nicht kompensiert. Temperatur und Luftfeuchtigkeit kann man zwar leicht konstant halten, jedoch nicht den Luftdruck. Bei einem Volumenunterschied von Gewicht und Wägegut von 1 ml verursacht eine Änderung des Luftdrucks um 0,6 Torr eine Gewichtsänderung von etwa 1  $\mu\text{g}$ ; die Auftriebsänderungen, die größere Wägegefäße bei plötzlichen Luftdruckschwankungen erfahren, können u. U. zu merklichen Wägefehlern führen. Sind große Wägegefäße nicht zu umgehen, sollte man zweischalige Mikrowaagen vorziehen, die durch Verwendung eines zweiten gleichen Gefäßes als Gegengewicht eine Luftdruckkompensation ermöglichen.

Die Empfindlichkeit der Hebelwaagen wird wesentlich gesteigert durch Konstruktion möglichst leichter Waagebalken, die sich bei optimaler Länge nicht durchbiegen. Zur Verringerung der Reibung ersetzt man die Schneidenlager durch zwei Auflagespitzen aus Saphir <sup>170)</sup>. Waagen dieser Art sind aber wiederum sehr empfindlich gegen Temperaturschwankungen und Erschütterungen.

*Neigungswaagen*, bei denen das Gewicht der Probe durch die Auslenkung eines Zeigers bestimmt wird (keine Nullmethode), gehen auf *Nernst*<sup>171)</sup> zurück. Ältere Waagenmodelle besitzen Torsionsfadenlagerung (Abb. 4); in neuer Zeit haben sich Konstruktionen mit sehr empfindlichen Schneidenlagern gut bewährt (Fa. Mettler, Zürich), die bei Belastbarkeiten von 2 mg zu absoluten Genauigkeiten von  $\pm 0,1 \mu\text{g}$  führen.

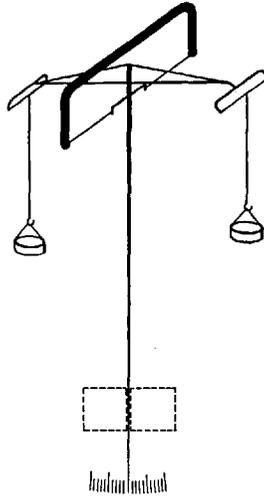


Abb. 4. Neigungswaage mit Torsionslager nach *Donau*<sup>173)</sup> (aus 164).

Bei den modernen *elektromagnetischen Hebelwaagen* ist der Waagebalken an einem Torsionsband befestigt und starr mit einer Magnetspule verbunden. Die Spule bewegt sich in einem Magnetfeld, (Abb. 5). Das durch eine Last hervorgerufene mechanische Drehmoment des Waagebalkens wird durch ein elektromagnetisches Drehmoment kompensiert. Der Kompensationsstrom ist ein Maß für die am Balken angreifende Last. Bringt man an dem Nullinstrument eine Photozelle an, die über einen Servoverstärker die Kompensation steuert, kann man den Kompensationsstrom mit einem Digitalmeßgerät bestimmen (Analog-Digitalumsetzer), auf einen Drucker oder in eine Datenverarbeitungsanlage geben und hier die Werte der Einwaage für automatische Analysenverfahren speichern und zur Berechnung des Endergebnisses zur Verfügung halten. Die absoluten Genauigkeiten der zur Zeit im Handel befindlichen Waagen liegen bei Belastbarkeiten bis zu 1 mg bei etwa  $10^{-7}$  g; versuchsweise

wurden auch schon Waagen mit Genauigkeiten von  $10^{-8}$  g gebaut <sup>178)</sup>. Die Genauigkeit kann durch elektronische Integration der Schwankungen über einen längeren Zeitabschnitt weiter verbessert werden.

Bei den *Auftriebswaagen* wird die Rückdrehung des belasteten Balkens durch Druckänderung hervorgerufen (Nullmethode). Sie zählen zu den genauesten Waagen, sind aber gegenüber Erschütterungen und Temperaturschwankungen äußerst empfindlich.

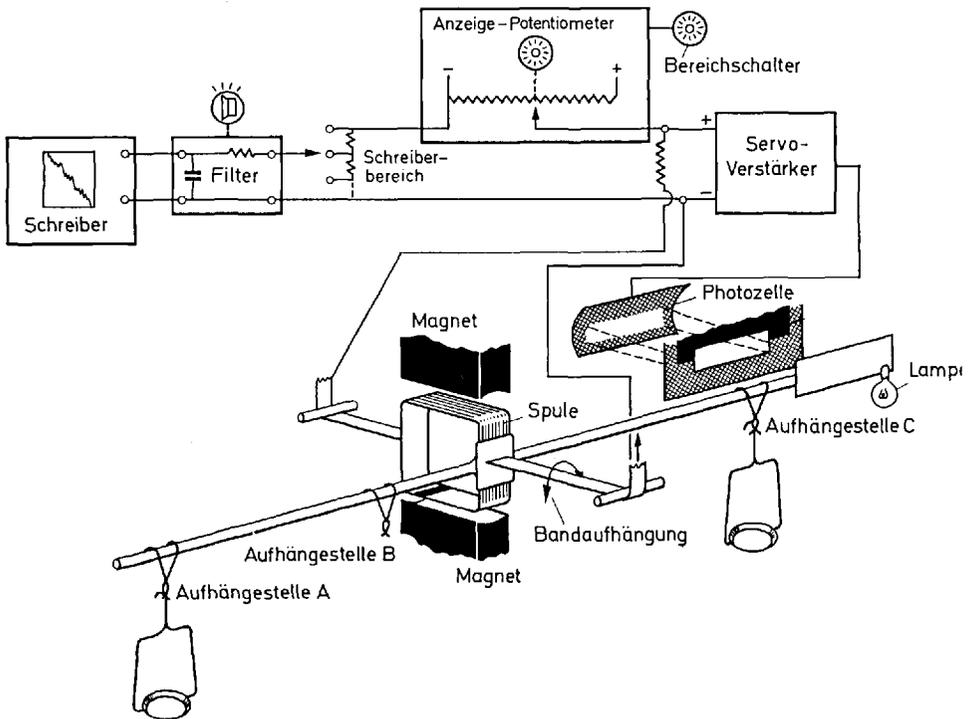


Abb. 5. Prinzip einer automatisch registrierenden elektromagnetischen Waage nach *Cahn*

Eine spezielle Form der Auftriebswaage ist die Schwimmwaage <sup>191-193)</sup>, die nach dem Prinzip des Cartesianischen Tauchers arbeitet, (Abb. 6). Das Wägeschälchen befindet sich oben an einer flüssigkeitsgefüllten Tauchkapillare, die eine kleine Luftblase enthält. Der Taucher schwimmt in einer Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefäß, das mit einem empfindlichen Manometer verbunden ist. Bei Belastung sinkt der Taucher ab.

Erniedrigt man den Druck im System, bis der Taucher wieder schwebt, so ist die Differenz zwischen Anfangs- und Enddruck das Maß für die Größe der Belastung. Selbstverständlich darf sich die zu wägende Substanz nicht in der Flüssigkeit lösen. Das System muß vorher geeicht werden. Die auf dem Prinzip des Cartesianischen Tauchers beruhende Auftriebswaage wird vor allem zur Gewichtsbestimmung von biologischen Zellen benutzt.

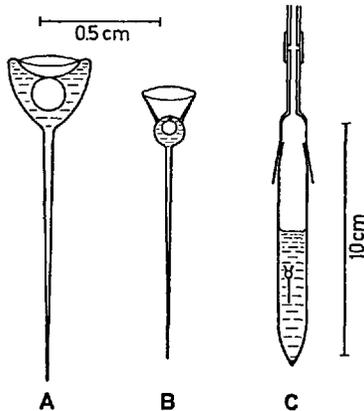


Abb. 6 A–C. Schwimmwaage nach dem Prinzip des Cartesianischen Tauchers <sup>191)</sup>. A Schwimmer aus Glas, Luftvolumen: 0,5–1,0  $\mu$ l; B Schwimmer aus Polystyrol, Luftvolumen: 0,04–0,15  $\mu$ l; C GefäÙe mit Schwimmer ohne Manometer

Das Prinzip der *Quarzfadentorsionswaagen* geht auf *Neher* zurück. Ein Waagebalken aus Quarz von etwa 200–300  $\mu$ m Durchmesser mit Gehängen aus feinen Quarzfäden wird auf einen sehr dünnen Quarzfaden (10–50  $\mu$ m) aufgeschmolzen. Dieser ist an einem Ende am Waagegehäuse fest verankert; an seinem anderen Ende ist er an der Achse eines zum Faden vertikal stehenden Torsionsrades mit Meßkreis befestigt (Abb. 7). Der durch einseitige Belastung aus der Gleichgewichtslage gebrachte Waagebalken läßt sich durch Drehen des Torsionsrades in umgekehrter Richtung wieder in die Ausgangslage bringen. Der Vorgang wird mit Meßfernrohren oder durch Lichtmarken verfolgt.

Quarzfadentorsionswaagen, die von verschiedenen Firmen (z. B. Fa. Microchemical Specialities Co., Berkeley 3, Californien, USA; Fa. Microtechn. Services Co., Los Altos, Californien, USA; Fa. L. Oertling Ltd., Orpington, England) in den Handel gebracht werden, besitzen bei Belastbarkeiten von 100–300 mg absolute Genauigkeiten zwischen 10 und

50 ng. Sie sind gegen Temperaturschwankungen und Erschütterungen verhältnismäßig unempfindlich und stellen die z.Z. leistungsfähigsten Mikrogrammwaagen dar.

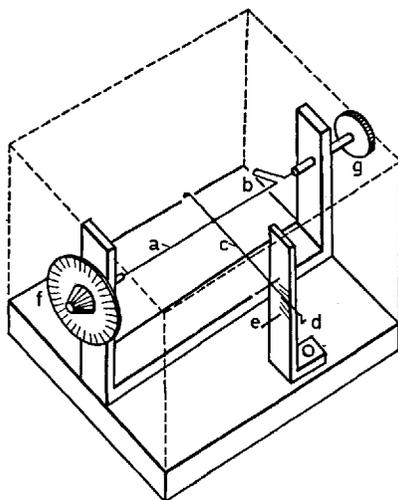
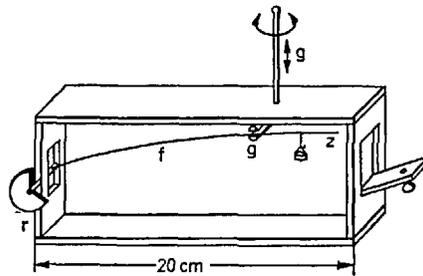


Abb. 7. Prinzip einer Quarzfadentorsionswaage <sup>164)</sup>.

- |   |  |
|---|--|
| <i>a</i> Torsionsfaden                        | <i>e</i> Skala und Anschläge für den Balken              |
| <i>b</i> Quarzglasbogen                       | <i>f</i> Torsionsrad                                     |
| <i>c</i> Balken                               | <i>g</i> Justierschraube für die Einstellung der Nullage |
| <i>d</i> Haken für das Gehänge mit Waagschale |  |

Die Funktion der *Quarzfadenfederwaage* beruht auf der Elastizität eines dünnen Quarzstäbchens, das mit einem Ende fest eingespannt ist und am anderen Ende belastet wird. Man mißt die Auslenkung mit einem Meßfernrohr oder mit dem Okularmikrometer eines Mikroskopes (Abb. 8). In erster Näherung gilt das Hooksche Gesetz. Federwaagen werden heute in erster Linie in der Histochemie zum Wägen von Zellen und Gewebestückchen angewandt. Die Tara darf nur sehr klein sein.

Die Gewichtsbestimmung mit der *Schwebewaage*, bei der das zu wiegende Teilchen in einem elektrischen oder magnetischen Feld, ähnlich einer Millikan-Anordnung, frei schwebend gehalten und die dazu erforderliche Kraft gemessen wird, ist die empfindlichste Methode; doch findet dieses Prinzip in der Mikroanalyse wegen zu geringer Belastbarkeit der Waage keine Anwendung.

Abb. 8. Prinzip einer Quarzfadenfederwaage <sup>164)</sup>.

*f* Quarzfaden

*g* Arretierungsvorrichtung

*r* Justierschraube für die Einstellung  
der Nullage

*z* Meßmarke, deren Wanderung mit  
einem Meßmikroskop beobachtet  
wird

Ähnliches gilt auch für *Verzerrungswaagen*, bei denen die Frequenz eines schwingenden Systems (z.B. Schwingquarz) durch die Belastung geändert oder in den Oberschwingungen verzerrt wird.

Von allen diesen Wägearten kommen für die Einwaage kleinster Proben in der Mikroanalyse in erster Linie die Quarzfadentorsionswaagen in Frage. Zum Abmessen noch kleinerer Substanzmengen kommen u.U. indirekte Verfahren in Betracht.

## 2.2. Indirekte Einwaage

### 2.2.1. Durch Volumen- und Dichtemessungen

Das Gewicht sphärischer Partikel im Nanogrammbereich (Durchmesser: 10–50  $\mu\text{m}$ ) läßt sich über Volumen- und Dichtemessungen <sup>212)</sup> bestimmen. Nach dem Stocke'schen Gesetz:

$$K = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot \frac{a}{t} = (m - \rho V) \cdot g$$

(dabei bedeuten  $m$  = Masse des Teilchens,  $a$  = Fallstrecke,  $t$  = Fallzeit,  $\rho$  = Dichte der Flüssigkeit), ist die Fallgeschwindigkeit eines runden Teilchens direkt proportional dem Radius ( $r$ ) und der Dichte des Teilchens, wenn das Teilchen in einer Flüssigkeit bestimmter Viscosität ( $\eta$ ) laminar absinkt. Macht man die Teilchen mit Hilfe des Tyndall-Effekts sichtbar, so können noch Teilchen mit einem Durchmesser von ca. 5  $\mu\text{m}$  gut verfolgt werden. Bei Teilchen über 50  $\mu\text{m}$  und Dichten über 8 sind Korrekturen erforderlich. Da Teilchendurchmesser in der Regel mit einem Mikroskop bei 1000-facher Vergrößerung etwa auf  $\pm 0,4 \mu\text{m}$

genau bestimmt werden können, lassen sich z.B. Dichten von 20  $\mu\text{m}$ -Teilchen aus Stahl etwa auf  $\pm 3\%$ , von 50  $\mu\text{m}$ -Teilchen auf etwa  $\pm 1,3\%$  genau bestimmen.

### 2.2.2. Durch Lösungsteilung

Liegt eine lösliche, nicht flüchtige Substanz vor, so kann man eine mit einer Mikrogrammwaage noch genau einwägbare Substanzmenge in einer bestimmten Menge eines geeigneten Lösungsmittels lösen und aliquote Teile dieser Lösung für die Bestimmung mehrerer Komponenten oder für Parallelbestimmungen aus einer Einwaage verwenden. Abb. 9 gibt eine Anordnung wieder, mit der in der organischen Elementaranalyse von  $\mu\text{g}$ -Proben noch 1  $\mu\text{g}$  Substanz mit einer relativen Standardabweichung von  $\pm 0,2\%$  abgemessen werden kann <sup>213)</sup>.

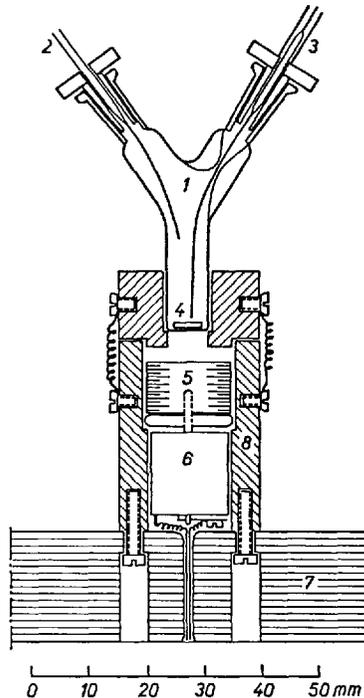


Abb. 9. Vorrichtung zur Lösungsteilung <sup>105)</sup>. Die Einwaage wird in ein etwa 1 ml fassendes Zweihalschliffkölbchen 1 gebracht. Über den Polyäthylenschlauch 2 fügt man aus einer 500  $\mu\text{l}$ -Mikrokolbenbürette eine bestimmte Menge Lösungsmittel (Wasser, Äthanol, Aceton u.a.) zu. Nachdem die Probe mit Hilfe des Magnetrührers 4, 5, 6 gelöst wurde, entnimmt man mit einer Polyäthylenpipette 3 (vgl. auch Abb. 40) einen aliquoten Lösungsmittelanteil zur Bestimmung

### 2.3. Bemerkungen zum Abwägen kleinster Substanzmengen

Während auf die Aufstellung von Mikro- und Ultramikrowaagen, auf ihre Eichung, ihre Störung durch Temperatur-, Feuchtigkeits- und Luftdruckschwankungen, elektrostatische Aufladungen und ihre Handhabung von vielen Autoren <sup>90, 102, 104, 163, 164, 209, 214–222</sup>) hingewiesen wird, werden die Störungen durch Staub im allgemeinen viel zu wenig berücksichtigt. Staubteilchen können bis zu  $1\ \mu\text{g}$  wiegen. Man kann den Staubgehalt des Wägeraums niedrig halten durch Belüftung über Luftfilteranlagen und durch Anwendung von Staubschleusen. Dies erfordert aber sehr wirksame und kostspielige Anlagen (vgl. Abschnitt 3.2.2.). In vielen Fällen ist es ausreichend, wenn man Probenpräparation und Wägung — wie bereits erwähnt — in Staubschutzkästen vornimmt (Abb. 1), die mit gefilterter Luft gespült werden können <sup>105</sup>).

Alle bisher ausgearbeiteten Bestimmungsverfahren für Einwaagen unter  $100\ \mu\text{g}$  setzen feste, bei Zimmertemperatur nichtflüchtige, nichthygroskopische und stabile Substanzen voraus. Auch an dieser Stelle muß nochmals darauf hingewiesen werden, daß hauptsächlich organische Substanzen, die im Milligrammbereich praktisch gewichtskonstant sind, im Mikrogrammbereich eine merkliche Flüchtigkeit aufweisen können, so daß zur Vermeidung von Substanzverlusten zwischen Einwaage und Weiterverarbeitung der Probe nicht unnötig lange gewartet werden darf, selbst wenn bei der Einwaage keine Gewichtsabnahme beobachtet wurde <sup>223</sup>). Im Dezimilligrammbereich lassen sich auch hygroskopische und nicht zu stark flüchtige Verbindungen noch einwägen <sup>224–226</sup>).

Aus all dem ist zu ersehen, daß auch bei dem zweiten Arbeitsschritt eines Mikrobestimmungsverfahrens, dem Einwägen der Substanz, sich zwangsläufig Grenzen ergeben. Sie werden durch die absolute Genauigkeit und die Belastbarkeit der Waagen bestimmt. Abgesehen von wenigen speziellen Fällen sind genaue Einwaagen unter  $1\ \mu\text{g}$  Substanz noch nicht möglich.

## 3. Aufschluß der Probe

### 3.1. Aufschluß unter den Bedingungen der klassischen Mikroanalyse

Bei allen mikrochemischen Bestimmungsverfahren muß die Probe in Lösung gebracht werden. Dabei bleiben in der klassischen Mikroanalyse die in der Makroanalyse üblichen Konzentrationsverhältnisse ( $0,1$ – $0,01\ \text{m}$ ) erhalten; die Lösungsvolumina werden den kleineren Einwaagen angepaßt. Der wesentlichste Unterschied zu den Makroverfahren ist dabei die Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche relativ zu ihrem Volumen.

Bei der Kugel, dem Körper mit dem günstigsten Oberflächen-Volumenverhältnis, erhalten wir z. B. bei einem Inhalt von 1 ml ein Verhältnis von etwa  $0,5 \text{ mm}^{-1}$ , das sich bei  $10 \text{ }\mu\text{l}$  auf  $2,25 \text{ mm}^{-1}$  erhöht. Noch wesentlich ungünstiger liegen die Verhältnisse beim Vergleich von Kapillaren entsprechender Inhalte; hier beträgt der Faktor mehr als  $10^{70}$ . Selbst polierte Oberflächen (Glasflächen) besitzen außerdem immer noch Vertiefungen von etwa  $0,1\text{--}0,2 \text{ }\mu$ , so daß die aktive Oberfläche viel größer ist als die geometrische, was sich natürlich sehr stark auf die Adsorptions- und Desorptionserscheinungen auswirkt, und das um so mehr, je niedriger die Lösungskonzentrationen sind.

Auch die Flüchtigkeit einer Flüssigkeit nimmt direkt proportional mit ihrer freien Flüssigkeitsoberfläche zu. Obwohl der Dampfdruck in einer engen Kapillare viel niedriger ist als in einem weiteren Gefäß, ist die Verdampfungsgeschwindigkeit in der Kapillare größer <sup>102)</sup>. Außerdem unterliegen Flüssigkeiten in Kapillaren wesentlich besseren Wärmeaustauschbedingungen.

Alle diese durch die relative Oberflächenvergrößerung hervorgerufenen Nachteile lassen sich stark vermindern, wenn man die Benetzbarkeit der Oberfläche herabsetzt. Neben einer wesentlichen Senkung der durch Adsorption hervorgerufenen Substanzverluste vermindert man die Bildung festhaftender dünner Oberflächenfilme, die sich bei benetzbaren Oberflächen auch unter stärkstem Rühren nicht lösen. Bei nicht benetzbaren Oberflächen ist die Verdampfungsgeschwindigkeit gegenüber benetzbaren wesentlich niedriger. Z. B. beträgt bei  $25^\circ\text{C}$  die Verdampfungsgeschwindigkeit von  $20 \text{ }\mu\text{l}$  Wasser in einem Röhrchen von  $2,5 \text{ mm}$  Durchmesser: bei Glas  $0,012 \text{ }\mu\text{l}/\text{min.}$ , bei Polyäthylen nur  $0,004 \text{ }\mu\text{l}/\text{min.}$  <sup>70)</sup>. Weitere Vorteile wenig benetzbarer Gefäße sind: Die zum Spülen erforderliche Flüssigkeitsmenge ist sehr viel geringer; Salze kriechen weniger leicht an den Wandungen hoch; die Abmeßgenauigkeit von Flüssigkeiten in Kapillaren wird wesentlich verbessert; Eiweißdenaturierung und Aktivitätsabnahmen von Fermenten werden deutlich geringer <sup>70)</sup>.

Zur Herabsetzung der Benetzbarkeit hat man zwei Möglichkeiten: Entweder verwendet man Gefäße aus wenig polaren Kunststoffen wie Polyäthylen, Polypropylen, Trifluormonochlorpolyäthylen (Hostafion®), Tetrafluorpolyäthylen (Teflon®) u. a., die allerdings nur begrenzt temperatur- und lösungsmittelbeständig sind und große thermische Ausdehnungskoeffizienten besitzen, oder man benutzt siliconisierte Glasgefäße <sup>227-234)</sup>. Die Siliconschicht ist stabil gegen verdünnte Säuren, wird aber von verdünnten Laugen bereits angegriffen. Während sie bei nahezu neutralen Lösungen Adsorptionseffekte um den Faktor  $3\text{--}7$  vermindern soll <sup>18)</sup>, ist der Faktor bei sauren Lösungen kleiner. Andererseits aber weisen saure Lösungen in der Regel geringere Adsorptionserscheinungen auf.

Die Tatsache, daß in vielen Fällen Lösungen ihre Konzentrationen um so stärker verändern, je geringer ihre Konzentrationen sind, führte zur Faustregel, daß man in der Mikroanalyse möglichst nur mit Lösungskonzentrationen von 0,01 m oder höher arbeiten soll <sup>18, 102, 104, 214</sup>. Über vergleichende Adsorptionsmessungen von Ionen in wäßrigen Lösungen an verschiedenen Werkstoffen liegen kaum Erfahrungen vor, da eine Reihe von Parametern wie Ionenart, Konzentration, pH-Wert, Kontaktzeit und nicht zuletzt die Beschaffenheit der Oberfläche und ihre Vorbehandlung die Messungen komplizieren.

Bei vielen Ionenarten nimmt die Adsorption in der Reihe: borhaltiges Glas, Natronkalkglas, Platin, Quarz, Polyäthylen, Polypropylen, Teflon ab <sup>241-245</sup>. Jedoch gibt es einige Ausnahmen. Zum Beispiel sollen  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{La}^{3+}$  aus wäßrigen Lösungen an Glas schlechter adsorbiert werden als an Polypropylen <sup>238</sup>. Gleiches gilt für Phosphat <sup>246</sup>.

Auch die pH-Abhängigkeit der Adsorption bei verschiedenen Materialien kann unterschiedlich verlaufen, wie das Beispiel der Thorium-Adsorption einer  $2,4 \cdot 10^{-8}$  n  $\text{Th}(\text{ClO}_4)_4$ -Lösung an Glas und an Polyäthylen zeigt <sup>239</sup> (Abb. 10). Den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit auf die Adsorption von Thalliumionen zeigt Abb. 11. Das unterschiedliche Verhalten eines Elementes in verschiedenen Wertigkeitsstufen läßt sich bei Gegenüberstellung von Abb. 11 und Abb. 12 erkennen.

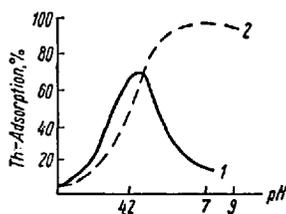


Abb. 10. Th-Adsorption einer  $2,4 \cdot 10^{-8}$  n  $\text{Th}(\text{ClO}_4)_4$ -Lösung (nach <sup>239</sup>). 1 an Glas; 2 an Polyäthylen

Eine Reproduzierbarkeit der Adsorptionsverhältnisse setzt völlig gleichwertige Oberflächen voraus. Somit wird die Sauberkeit der Geräte zu einem wichtigen Kriterium.

Im allgemeinen empfiehlt es sich, die Geräte nach Entfettung mit oberflächenaktiven Stoffen über längere Zeit mit Salzsäure oder Salpetersäure bzw. Königswasser zu behandeln. Nach gründlichem Spülen mit Wasser soll ein mindestens 30 min langes Ausdämpfen folgen. Von einer Reinigung mit Chromschwefelsäure ist abzuraten, da Chrom vor allem von Glas irreversibel adsorbiert wird <sup>243, 247, 248</sup>.

Aufschluß der Probe

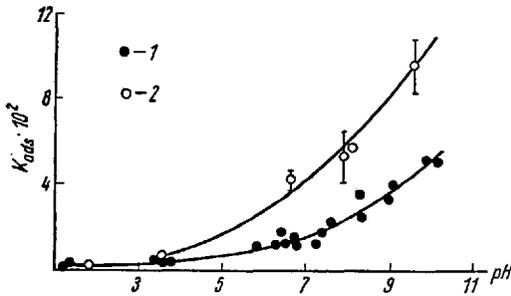


Abb. 11. Abhängigkeit der Adsorption von der Oberflächenbehandlung bei einer  $5 \cdot 10^{-6} \text{m Tl(I)}$ -Lösung (nach <sup>239</sup>). 1 an Glas nach der Einwirkung wäßriger Lösungen, 2 an frisch poliertem Glas

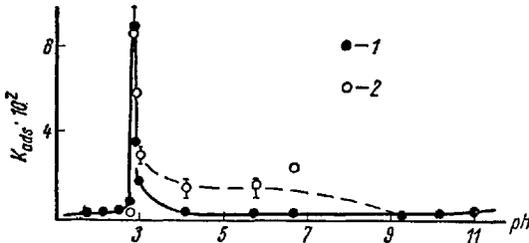


Abb. 12. Adsorption von Tl(III) an Glas bei einer  $10^{-4} \text{m}$ -Lösung (nach <sup>239</sup>). 1 8 und 24 Stunden nach Bereitung der Lösung; 2 aus frischen Lösungen

Auch die Adsorption von Wasser an Oberflächen hängt nicht nur von Luftfeuchtigkeit und Temperatur ab, sondern ebenfalls stark vom Werkstoff und seiner Oberflächenbehandlung. Die an Glas adsorbierte Wassermenge kann bei Zimmertemperatur je nach Glasart zwischen  $0,3$  und  $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  schwanken.

Einfache Natronkalkgläser <sup>249</sup>, Quarz und Platin zeigen eine nur geringe Adsorption, dagegen adsorbiert Achat bis zu  $160 \mu\text{g}$  Wasser pro  $\text{cm}^2$  <sup>100</sup>. Bei den Natronkalkgläsern adsorbieren silicatreiche Gläser weniger als stark alkalihaltige <sup>100</sup>. Künstliche Alterung durch Dampfbehandlung verringert die Wasseradsorption <sup>100</sup>.

Außer diesen durch die Vergrößerung der relativen Oberfläche besonders stark ins Gewicht fallenden Effekten steht einer Anpassung der Arbeitsvolumina an die kleineren Substanzmengen nichts im Wege, wenn die Lösungskonzentrationen der Makroanalyse beibehalten werden. Die untere Volumengrenze wird ausschließlich durch die Arbeitstechnik fest-

gelegt, die im Extremfall ein Arbeiten in feinen Kapillaren (klassische Ultramikroanalyse) 102, 104, 214, 250–255) erforderlich macht.

Geignete kleine Gefäße, Lösungs- und Heizvorrichtungen werden in vielen Varianten beschrieben<sup>2–20</sup>. In letzter Zeit hat sich vor allem auch die Verwendung billiger Kunststoffgefäße für einmaligen Gebrauch durchgesetzt, die viel Zeit- und Arbeitersparnis bringt<sup>70</sup>.

Für Schmelzaufschlüsse oder Veraschungen kann man sich kleine Platintiegel und -schalen leicht selbst formen. Tiegel- und Muffelöfen findet man entsprechend verkleinert in den verschiedensten Ausführungen.

Kleinste Substanzmengen lassen sich an Pt-Drahtösen in Soda-, Kaliumpyrosulfat- oder Boraxperlen aufschließen<sup>8, 14–17, 20, 27, 104, 126</sup>.

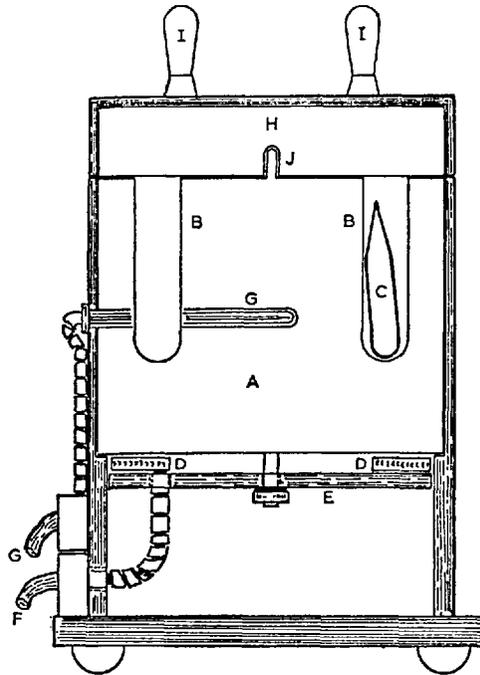


Abb. 13. Elektrisch heizbarer Metallblock mit Aufschlußgefäß zur Stickstoffbestimmung im Centimilligrammbereich<sup>222</sup>.

- |                        |                           |
|------------------------|---------------------------|
| <i>A</i> Metallblock   | <i>F</i> Stromzuführungen |
| <i>B</i> Bohrungen     | <i>G</i> Temperaturfühler |
| <i>C</i> Aufschlußrohr | <i>H</i> Abschlußdeckel   |
| <i>D</i> Heizelement   | <i>I</i> Asbesthandgriffe |
| <i>E</i> Bodenplatte   | <i>J</i> Deckelführung    |

Auch beim Aufschluß organischer Verbindungen hat man die Makro-aufschlußmethoden den kleineren Substanzmengen angepaßt: Abb. 13 gibt eine Anordnung zum Aufschluß organischer Verbindungen im Bombenrohr wieder, wie sie zur Stickstoffbestimmung mit Probenmengen im Centimilligrammbereich empfohlen wird <sup>222)</sup>.

Für den Aufschluß von organischen Substanzen in der Sauerstoffflasche <sup>256-258)</sup> zur Bestimmung der Halogene, von S, Se, P, As u. a. werden zahlreiche Möglichkeiten für den Milligramm- <sup>259-272)</sup>, den Dezi-, Centimilligramm- und den Mikrogramm-Bereich <sup>105, 222)</sup> angegeben. Im Centimilligrammbereich sind die Proben in Polyäthylenfolie <sup>273-275)</sup>, statt in Papier (Blindwerte) einzuwickeln oder in gelöster Form auf kleine Papierträger definierter Größe aufzubringen <sup>276, 277)</sup>, bevor sie in dem mit Adsorptionslösung und reinem Sauerstoff gefüllten Kölbchen mit Hilfe eines Zündfadens aus Leinen (Abb. 14), durch elektrischen Funken (Abb. 15b) oder einen Glühwendel aus Platindraht (Abb. 15c) gezündet werden.

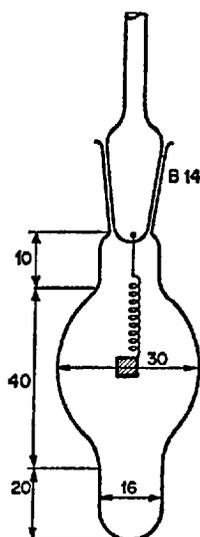


Abb. 14. Verbrennungskölbchen nach *Belcher* und Mitarbeiter <sup>222)</sup> zum Aufschluß von org. Verbindungen im Centimilligrammbereich. Die Substanz befindet sich in Polyäthylenfolie eingewickelt in der Mitte des Kölbchens. Die Zündung erfolgt mit Hilfe eines Leinenfadens

Probenhalterungen aus Platin führen bei einigen Elementen zu Verlusten infolge Legierungsbildung (As, Sb, Pb, Bi, Zn, Se u. a.) <sup>261, 265, 270, 278-282)</sup>, weshalb vielfach Quarzhalterungen empfohlen werden. Die

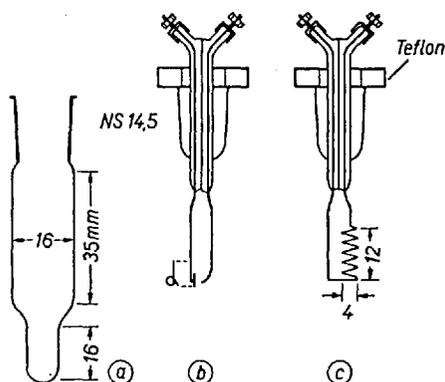


Abb. 15 a—c. Verbrennungskölbchen. a mit elektrischer Zündung; b durch Funkenüberschlag; c mit Hilfe einer Heizspirale aus Platin-Rhodium (aus 105)

Substanzen können auch ohne brennbaren Träger in auf etwa 800–900° C erhitzten Gefäßen verbrannt werden 283, 284) (Abb. 16). Diese Methode hat sich besonders bei schweraufschließbaren Substanzen bewährt 285, 286). Zur Verbrennung von 1 mg organischer Substanz müssen etwa 10 ml Verbrennungsraum zur Verfügung stehen 262).

Im Milligrammbereich kann bei schweraufschließbaren Substanzen die Parr-Bombe mit metallischem Natrium oder die Wurzschmitt-Bombe mit Natriumperoxid 287) verwendet werden. Die letzte Methode wurde auch im Dezimilligrammbereich erprobt 288).

Eine „maßstabsgetreue“ Verkleinerung der Makroverfahren ist jedoch nur bis zu einer bestimmten Grenze realisierbar, wie das folgende Beispiel veranschaulichen soll: Bei einer klassischen Silicatanalyse schließt man etwa 1 g Probe mit 4 g Soda in einem 20 ml-Platintiegel auf. Zur Analyse von 1 mg eines Silicates wäre demnach der Aufschluß in einem Tiegel von etwa 20  $\mu$ l Inhalt (etwa 1 mm Durchmesser und 3 mm Höhe) durchzuführen.

Schon hier gelangt man zu Geräten, die sich wegen ihrer Kleinheit kaum noch handhaben lassen bzw. bei deren Verwendung der Analysenfehler zu einer Frage der Geschicklichkeit wird. Mit anderen Worten: der Anteil des „persönlichen“ Fehlers überwiegt bei weitem die Anteile der statistischen und systematischen Fehler. Es ist deshalb zu empfehlen — und das gilt in gesteigertem Maße für die extreme Mikroanalyse —, bei Probenmengen im  $\mu$ g-Bereich nicht mit den in der klassischen Ultramikroanalyse üblichen Volumina von wenigen  $\mu$ l zu arbeiten (Analysen in Kapillaren), sondern man sollte günstige Arbeitsvolumina (0,1–1 ml) beibehalten und dafür die zwangsläufig niedrigeren Lösungskonzentra-

Aufschluß der Probe

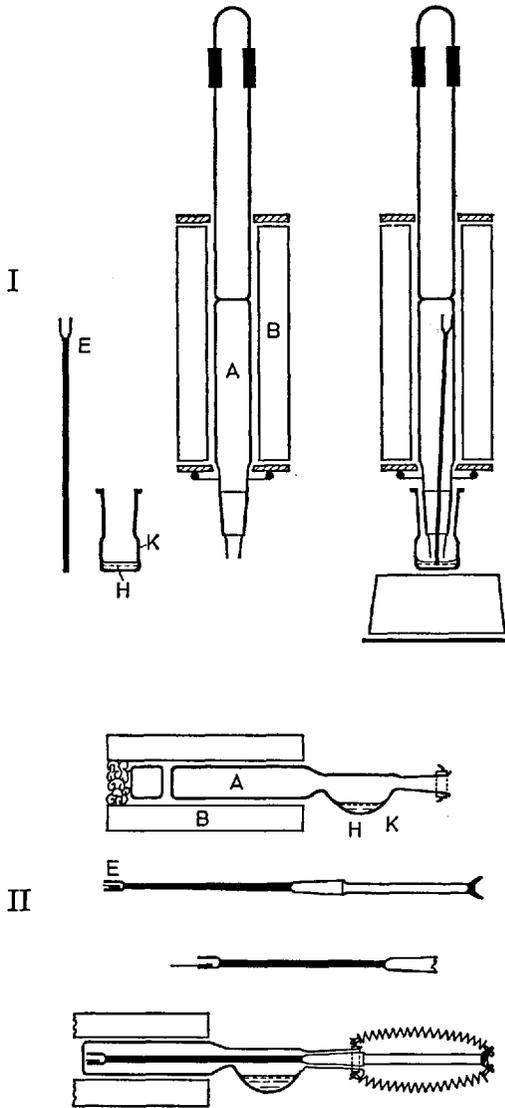


Abb. 16 I–II. Anordnung zum Aufschluß in Sauerstoff ohne brennbaren Träger nach *Kirsten* <sup>283)</sup>. Die Verbrennung wird durch Aufheizen der mit Sauerstoff gefüllten Verbrennungsgefäße *A* auf 800–900°C mit Hilfe von Röhrenöfen *B* eingeleitet; die Substanz befindet sich in einem Quarzröhrchen *E*.

I: Die Verbrennungsprodukte diffundieren aus dem Verbrennungsraum *A* in die Absorptionslösung *H* im Schliffkölbchen *K*, in dem die Bestimmung erfolgt.

II: Die Verbrennungsprodukte werden in der Mulde *K* in etwas Absorptionslösung *H* aufgefangen

tionen (unter 0,01 n) mit ihren aus der Spurenelementanalyse <sup>237, 290-297, 782, 783</sup>) bekannten Nachteilen in Kauf nehmen. In den meisten Fällen führt das zu geringeren Fehlern, zumal diese Volumina eine Mechanisierung aller Manipulationen <sup>271)</sup> noch zulassen, die den „persönlichen“ Fehler weitestgehend ausschaltet.

### 3.2. Aufschluß unter den Bedingungen der Spurenanalyse

Das Arbeiten mit Lösungskonzentrationen unter 0,01 m kann zu positiven Fehlern führen durch:

Verunreinigungen der Reagentien,  
Verunreinigungen der Luft,  
Desorption und Ionenaustausch an den Gefäßwandungen.

Substanzverluste können sich zurückführen lassen auf:

Adsorptionseffekte an den Oberflächen,  
Flüchtigkeit bzw. arbeitstechnisch bedingte Verluste.

Diese Fehlerquellen wirken sich bei jedem Element und jeder Aufschlußmethode anders aus, so daß man, um einen bestimmten Fehlerbereich beim Aufschließen nicht zu überschreiten, die Mindesteinwaage speziell für jede Aufschlußmethode und das zu bestimmende Element festlegen muß. Mit kleiner werdender Einwaage verringern sich die Aufschlußmöglichkeiten zunehmend.

Da den folgenden Betrachtungen Extrembedingungen zugrunde liegen, können sich die angegebenen Fehler unter günstigeren Versuchsbedingungen zum Teil wesentlich verringern.

#### 3.2.1. Fehler durch Aufschlußreagentien

Aufschlußreagentien für die Bestimmung kleinster Elementmengen müssen folgende Bedingungen erfüllen:

1. Sie müssen sich leicht reinigen lassen.
2. Sie müssen nach dem Aufschluß wieder leicht zu entfernen sein.
3. Sie dürfen sich auch beim Aufbewahren nicht verändern.

#### Zu 1:

Über die Forderung hinaus, daß nur soviel eines Reagenzes verwendet werden darf, wie unbedingt zum Aufschluß der Einwaage erforderlich ist, müssen höchste Reinheitsgrade der Reagentien angestrebt werden. Die Reinigungsmethoden richten sich dabei jeweils nach dem zu bestimmenden Element und dem Bestimmungsverfahren und sind von Fall zu Fall zu variieren. Auch sollte man den Herstellungsprozeß des Reagenzes

kennen. Im folgenden werden einige Hinweise für die wichtigsten Reagentien gegeben.

*Wasser*: Einmal destilliertes Wasser ist in den meisten Fällen nicht brauchbar. Es enthält je nach Art der Destillationsanlage neben Ca, Mg, Fe, Al und Si noch unterschiedliche Mengen an Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Mo und viele andere Elemente im ppb-Bereich <sup>293</sup>. Chlor kann beachtliche Störungen verursachen, wenn von chloriertem Leitungswasser ausgegangen wird.

Bei durch Ionenaustauscher aufbereitetem Wasser liegen die Ionenkonzentrationen zwar niedriger als bei destilliertem Wasser <sup>298</sup>, jedoch ist der Gehalt an organischen Verunreinigungen (incl. Mikroorganismen) verhältnismäßig hoch <sup>299</sup>.

Ein sehr reines Wasser erhält man, wenn man mit Ionenaustauschern (Mischbett) deionisiertes Leitungswasser in einer Quarzapparatur (z. B. der Fa. Westdeutsche Quarzschmelze GmbH, Geesthacht/Elbe) einer zwei-stufigen Destillation unterwirft. Da in den Destillationskolben sich die Verunreinigungen anreichern, ist auf häufigen Abfluß der Kolbeninhalte zu achten. Deshalb sollten die Destillationskolben mit Abflußöffnungen versehen sein, was von den Herstellern häufig nicht beachtet wird.

Soll das Wasser auch möglichst arm an organischen Verunreinigungen sein, destilliert man in der ersten Stufe über etwas  $\text{KMnO}_4$ , muß dann jedoch mit erhöhtem Mangan Gehalt (ppb-Bereich) rechnen.

Eine tägliche Kontrolle der elektrischen Leitfähigkeit ist unerlässlich. Eine Prüfung auf die Abwesenheit von Schwermetallionen (größer als 1 ppb) kann mit Dithizon erfolgen <sup>300</sup>.

*Salzsäure* (10 n) und *Ammoniakwasser* (< 9 n), sowie Bromwasserstoff-, Jodwasserstoffsäure und schweflige Säure erhält man durch isotherme Destillation <sup>301-303</sup> in besonders hohem Reinheitsgrad. Verhältnismäßig reine konzentrierte Salzsäure und konzentriertes Ammoniakwasser gewinnt man auch, wenn man HCl-Gas bzw. Ammoniak Stahlflaschen entnimmt, die Gase durch Waschflaschensysteme reinigt und in reinstes Wasser einleitet (Quarzgefäße und Einleitungsrohre aus Quarz) <sup>304, 305</sup>. Besondere Beachtung ist u. U. dem Hg- und As-Gehalt käuflicher Salzsäure zu schenken <sup>306-308</sup>.

Salpetersäure, Perchlorsäure und Schwefelsäure lassen sich durch mehrfache Destillation in schliffreien Quarzapparaturen reinigen, jedoch erreicht man nicht die Reinheitsgrade der durch isotherme Destillation gereinigten Salzsäure.

Flußsäure destilliert man zur Reinigung in Pt-, Polyäthylen- oder Teflon-Apparaturen <sup>309, 310</sup>.

Ebenfalls gut reinigen lassen sich andere flüchtige Reagentien (z. B. Eisessig, Wasserstoffperoxid, Formaldehyd, organische Lösungsmittel) z. T. durch fraktionierte Destillation über Kolonnen. Oft versetzt man

das Destillationsgut auch mit Substanzen, die Verunreinigungen binden: Besonders chloridarmen Eisessig erhält man z. B., wenn man ihn über Silberpulver destilliert <sup>311</sup>). In wieder anderen Fällen führt die fraktionierte Kristallisation zum Ziel (z. B. beim Pyridin,  $-78^{\circ}\text{C}$ ).

*Ammoniumacetat*, *Natriumacetat* oder *Ammoniumchlorid*, die als Puffersubstanzen häufig benötigt werden, können durch Ausschütteln mit organischen Chelatbildnern (Dithizon, Oxin, Diäthylthiocarbamate u. a.) und organischen Lösungsmitteln weitgehend von vielen Kationen befreit werden <sup>293, 312</sup>). Doch ist darauf zu achten, in welchem Verfahren diese Reagentien eingesetzt werden sollen: nicht mehr ganz zu entfernende Reste der organischen Verbindungen stören z. B. bei elektroanalytischen Bestimmungsmethoden.

Schwierig zu reinigen sind die *Alkalihydroxide*, *-carbonate* und *-peroxide* sowie die *Alkalimetalle*. Hier muß man jeweils spezielle Methoden entwickeln. Eine weitgehend schwermetallfreie Natronlauge erhält man z. B., wenn man eine mit Dithizon-Oxin-Chloroformlösung ausgeschüttelte NaCl-Lösung über einen OH<sup>-</sup>-geladenen Anionenaustauscher gibt.

Auch Mitfällungsverfahren sind gebräuchlich <sup>293, 313</sup>): Natriumcarbonat mit sehr niedrigem Cr-Gehalt bekommt man, wenn man zu einer Natriumhydrogenkarbonatlösung etwas SO<sub>2</sub>-Wasser gibt und dann tropfenweise FeCl<sub>3</sub>-Lösung zusetzt. Das ausfallende Fe(OH)<sub>3</sub> reißt Cr-III-Spuren mit. Nach dem Zentrifugieren wird die Lösung eingedampft und der Rückstand verglüht. Der Cr-Gehalt von so gereinigter Soda beträgt etwa 4 ng/g, während Soda p. a. einen Cr-Gehalt von etwa 50 ng/g besitzt <sup>314</sup>). Elektrolytische Abscheidung von Schwermetallspuren aus Reagentien mit Hilfe einer Hg-Kathode wird ebenfalls empfohlen <sup>315, 316</sup>).

Einen besonders hohen Reinheitsgrad kann man bei Gasen erreichen, die — wie Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff — vor allem beim Aufschließen kleinster Mengen organischer Substanzen eine große Rolle spielen <sup>105</sup>). Kleine Mengen an reinstem Sauerstoff und Wasserstoff erzeugt man am besten elektrolytisch in einem Generator, wie er in Abb. 17 dargestellt ist. Alle Hähne haben Teflonküken, die Schiffe werden mit Teflonmanschetten gedichtet. Wasser und flüchtige Verunreinigungen werden von mit Kieselgel gefüllten Fallen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt sind, zurückgehalten. Sauerstoff entfernt man aus Wasserstoff mit Pd-Asbestkontakten oder indem man den Wasserstoff durch geheizte Pd-Bleche diffundieren läßt <sup>317</sup>). Diese Einrichtungen befinden sich zwischen dem Generator und der Kühlfalle.

Stickstoff kann von Sauerstoffspuren ( $> 10^{-5}\%$  O<sub>2</sub>) befreit werden, indem er durch BTS-Kontaktrohre (BTS-Katalysator der Firma BASF, Ludwigshafen/Rhein) bei 120—150° C oder durch organische Lösungen geleitet wird, die sauerstoffempfindliche Radikale enthalten (z. B. das in Toluol und Anisol entstehende Radikal aus Benzophenon und metalli-

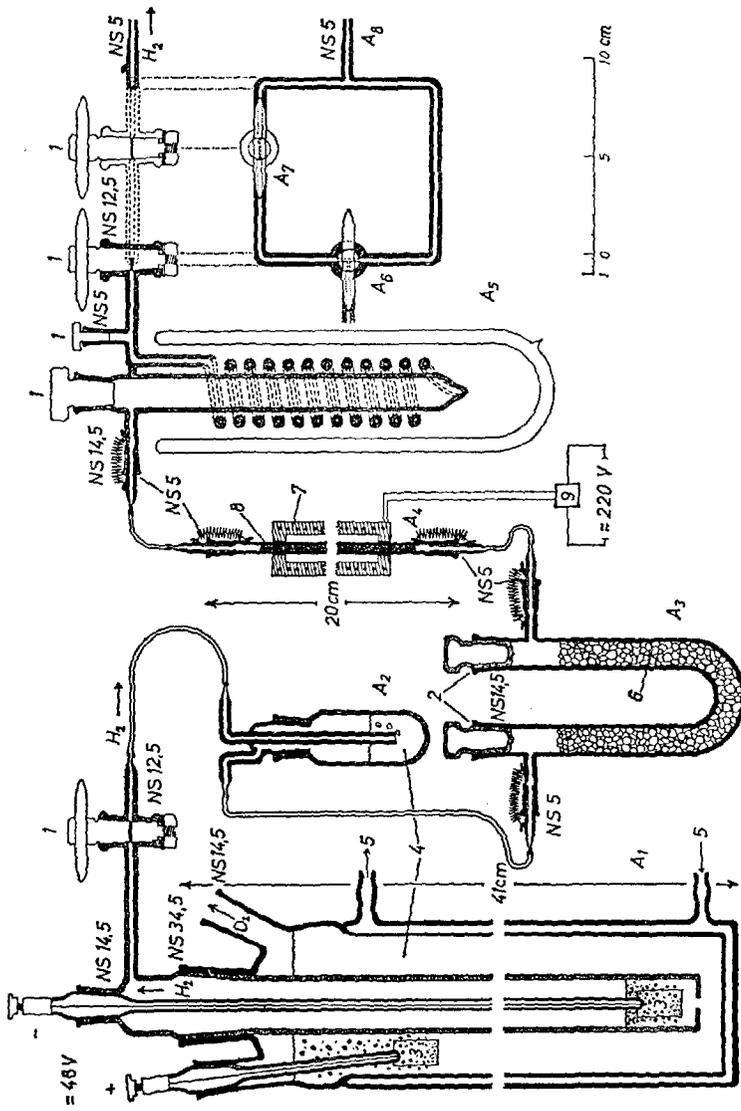


Abb. 17. Anordnung zur Erzeugung von reinem Wasserstoff bzw. Sauerstoff für die organische Elementaranalyse mit  $\mu\text{g}$ -Einwaagen 105).

- |   |   |
|---|---|
| <p><math>A_1</math> Wasserstoffgenerator<br/> <math>A_2</math> Blasenähler mit 2n NaOH<br/> <math>A_3</math> U-Rohr mit NaOH-Plätzchen<br/> <math>A_4</math> Kontaktrohr mit Palladium-Asbestfüllung, das auf 300–400° C erhitzt wird<br/> <math>A_5</math> Kühlfalle mit Trockeneis-Methanol-Füllung in Dewar<br/> <math>A_6</math> Leitungsverzweigung mit Dreiweghahn<br/> <math>A_7</math> Einweghahn<br/> <math>A_8</math> Schliffkern zur Verbindung mit dem Pyrolyseteil <math>B_1</math> (vgl. Abb. 19)</p> | <p>1 Teflonteile<br/> 2 Polyäthylenstopfen<br/> 3 Platinblechelektroden (30 × 10 × 0,1 mm)<br/> 4 2n Kalilauge<br/> 5 Kühlwasser<br/> 6 Natriumhydroxidplätzchen<br/> 7 elektrischer Ofen (200-Watt-Heizpatronen)<br/> 8 Pd-Asbest<br/> 9 Energieregler</p> |
|---|---|

schem Kalium. Wasser und organische Lösungsmittelreste müssen anschließend durch Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff wieder entfernt werden.

Für viele Fälle ausreichend reines Kohlendioxid erhält man aus Trockeneis durch fraktioniertes Kondensieren und Verdampfen<sup>317)</sup>.

Gase leitet man am besten durch vorher ausgedämpfte Glasrohre, die an den Verbindungsstellen (Glas-Glas-Kontakt) mit Polyäthylenschlauch verbunden werden. Die Verwendung von Schläuchen aus Gummi, Silikonkautschuk, PVC u. a. Materialien ist tunlichst zu vermeiden.

#### *Zu 2:*

Die Forderung nach leicht zu entfernenden Reagentien ist naheliegend. Anstelle von Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Perchlorsäure sollte man — wenn möglich — Salzsäure oder Salpetersäure, statt Kalium- oder Natriumhydroxid, Ammoniakwasser oder organische Amine verwenden. Als Reduktionsmittel kommen Wasserstoffperoxid, Äthanol, Formaldehyd, Hydrazin oder Schwefelwasserstoff in Frage. Bei den Oxydationsmitteln wird man beispielsweise dem Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat u. a., wenn möglich, das Wasserstoffperoxid, Königswasser, Ammoniumnitrat oder Ammoniumperoxidisulfat vorziehen.

#### *Zu 3:*

Ebenso wichtig wie die Reinigung der Reagentien ist ihre sachgemäße Aufbewahrung. Dabei kann das Material der Gefäße Elemente in die Lösung abgeben<sup>777)</sup> oder durch Adsorption die Lösungskonzentration verringern, vgl. Abschnitt 3.1.

Nach Möglichkeit sollte man NS-Quarzgefäße mit Teflonstopfen verwenden, die nach gründlicher Reinigung mit Salzsäure bzw. Salpetersäure längere Zeit ausgedämpft wurden. Die Flaschen müssen unbedingt staubgeschützt aufbewahrt werden. Da die Lösungen den Flaschen grundsätzlich nur mit Pipetten zu entnehmen sind, bewähren sich durchbohrte, mit Pipetten versehene Teflonstopfen. Werden Aufschlußreagentien häufig verwendet, sollte man sie üblichen Mikrobüretten mit Vorratsgefäßen aus Glas guter Hydrolyseklasse entnehmen, die mit Teflonküken versehen sind.

Schwierig ist das Konstanthalten des Titers bei der Aufbewahrung sehr verdünnter Standard- und Maßlösungen; vgl. auch Abschnitt 5.2.1 Die günstigsten Aufbewahrungsbedingungen sind hier von Fall zu Fall vorher zu untersuchen. Neben Adsorptions- und Desorptionerscheinungen ist häufig auch der Einfluß von Licht und Wärme zu überprüfen.

Vielfach bewähren sich Flaschen aus Hochdruckpolyäthylen als Aufbewahrungsgefäße. Während z. B. verdünnte Lösungen von Mn und V, die in Glasflaschen aufbewahrt wurden, ihre Konzentration innerhalb von 75 Tagen von 10 ppm auf etwa 1 ppm veränderten, blieb die Kon-

zentration der in Polyäthylenflaschen aufbewahrten Lösungen über 300 Tage konstant <sup>298</sup>). Vor einer kritiklosen Anwendung von Polyäthylenflaschen ist aber zu warnen. Im Abschnitt 3.1. wurde bereits darauf hingewiesen, daß Polyäthylen Ionen u.U. auch stärker adsorbieren kann als Glas. Weiterhin geben Polyäthylenflaschen selbst nach guter Reinigung immer reduzierende Stoffe ab, so daß Lösungen, die Ionen höherer Oxydationsstufen enthalten ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{BrO}^-$  u.a.) auf keinen Fall mit Polyäthylen in Berührung kommen dürfen. Ferner verursachen in Polyäthylenflaschen aufbewahrte Lösungen Störungen bei vielen elektrochemischen Messungen und in der UV-Spektralphotometrie <sup>319</sup>).

Standard- und Maßlösungen sind als stärker konzentrierte Stammlösungen anzusetzen und erst kurz vor Gebrauch mit geeichten Pipetten und Meßkolben (Quarz) auf die erforderliche Konzentration zu verdünnen. Die Gefäßoberfläche der Vorratsflasche ist vor dem Einfüllen mit der Lösung ins Gleichgewicht zu bringen, indem man das Gefäß mehrere Stunden lang mit einem Teil der Lösung schüttelt, bevor man den Rest zur Aufbewahrung überführt. Zur Aufbewahrung besonders gut geeignet sind Gefäße, die schon längere Zeit mit älteren, gleich konzentrierten Lösungen der Ionenart im Gleichgewicht standen.

Für Lösungen von Metallionen gilt, daß in der Regel saure Lösungen haltbarer sind als neutrale oder alkalische.

### 3.2.2. Fehler durch Verunreinigungen aus der Luft

Neben besonders häufigen Elementen wie Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Ti, Cl, P, C und S findet man oft auch weniger häufige Elemente wie Cu, Pb, Hg, Ag, Au, Bi, Tl, Zn u.a. in verhältnismäßig hohen Konzentrationen in der Laboratoriumsluft. Die Verunreinigungen können von außen in die Räume eingeschleppt werden (Baustaub, Industriestaub, Ruß, Abgase, Pollen, Blei der Auspuffgase von Kraftfahrzeugen und viele andere) oder im Raum selbst erzeugt worden sein.

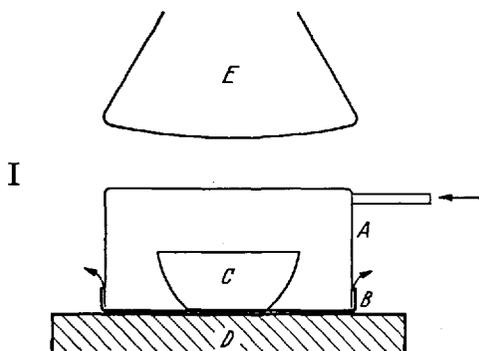
Der von außen eingeschleppte Anteil ist größtenteils Bestandteil des Staubes. Während sich Staubteilchen größer als  $10\ \mu$  schnell absetzen, werden Staubteilchen zwischen  $0,1$  und  $10\ \mu$  leicht durch Luftbewegungen aufgewirbelt. Teilchen unter etwa  $0,1\ \mu$  setzen sich nicht mehr ab (Brownsche Molekularbewegung).

Staubteilchen lassen sich im allgemeinen sehr leicht durch Luftfilter zurückhalten (Absolutfilter). Das Ideale sind sogenannte „clean-rooms“ <sup>320</sup>, die vertikal oder horizontal von gefilterter Luft laminar durchströmt werden und nur über Schleusen betreten werden dürfen. Sie enthalten im ungünstigsten Fall  $3,5 \cdot 10^3$  Teilchen größer als  $0,5\ \mu$  pro  $\text{m}^3$  <sup>321</sup>). Doch die hohen Kosten zwingen meist dazu, auf solche Ein-

richtungen zu verzichten und in normalen Laboratorien zu arbeiten. Dann sollte man sich aber besonders bei älteren Räumen über deren Vorgesichte unterrichten, um Kontaminationen durch bei früheren Arbeiten eingeschleppte Elemente auszuschließen. Normale Laboratoriumsabzüge dürfen bei Mikroarbeiten niemals eingeschaltet werden, da die Luftumwälzung eine sehr starke Staubaufwirbelung zur Folge hat.

Die Verunreinigungen der Laboratoriumsluft können aus den verschiedensten Quellen stammen, von denen hier nur einige als Beispiel genannt werden sollen: Viele Mikropartikel der verschiedensten Zusammensetzung stammen aus dem Abrieb von Fußboden, Wänden und Decke, aus der Kleidung und von der Haut der im Laboratorium arbeitenden Personen (gesunde, lufttrockene Haut enthält etwa 6 ppm Zn, 0,7 ppm Cu, 0,03 ppm Ag, 0,07 ppm As, 0,002 ppm Au <sup>322</sup>); durch diese können auch kleine Silber- und Goldmengen (Schmuckgegenstände), erhöhte Zink-Gehalte (kosmetische Puder) eingeschleppt werden. Kupfergehalte können oft auf Heizgeräte (Warmwasserdurchlauferhitzer, Sandbäder, Wasserbäder, Gasbrenner usw.) zurückgeführt werden. Frisch gewachste Fußböden erhöhen den Kohlenstoffgehalt der Luft, Gasflammen den Schwefelgehalt, Wasch- und Reinigungsmittel u. U. den Na-, Mg-, B-, P-, C- und S-Gehalt. Überhaupt läßt sich in einem Laboratoriumsraum der S- und Cl-Gehalt nur schwer konstant halten.

Um alle diese Fehlerquellen auszuschalten, empfiehlt es sich für das normale Labor in sogen. „Handschuhkästen“ aus Kunststoffen (Plexiglas, PVC) (Abb. 1), oder in kleinen abgeschlossenen Apparaturen definierter Werkstoffe zu arbeiten, im Extremfall sogar als zusätzliche Maß-

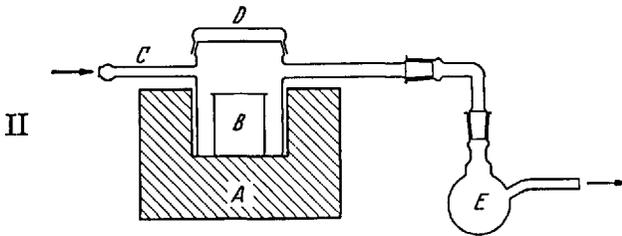


- A Kristallisierschale mit Gaseinleitungsrohr
- B Petrischale
- C Platin- oder Quarzschale

- D Heizplatte
- E Infrarotlampe oder Quarzoberflächenverdampfer

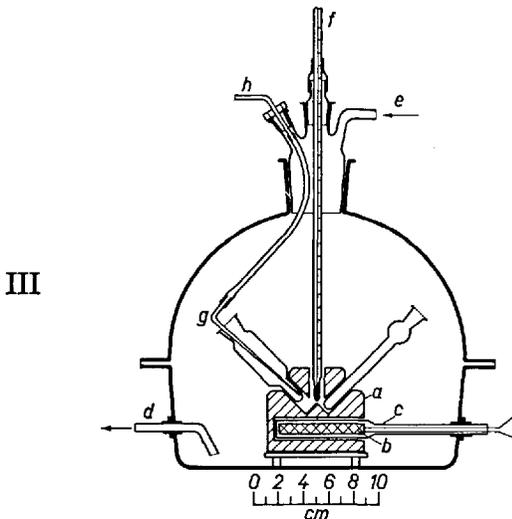
Abb. 18 I

Aufschluß der Probe



*A* elektrische Muffel  
*B* Quarzbecherglas  
*C* Quarzabdampfgerät mit Gascin-  
 und -ableitungsrohr

*D* Schlifffkappe  
*E* Vorlage



*a* Metallheizblock aus Aluminium  
*b* Heizpatrone  
*c* Quarzrohr, in das die Heizpatrone  
 eingeschmolzen ist  
*d* Anschluß für Wasserstrahlpumpe

*e* Anschluß für Luftfilter  
*f* Kontaktthermometer  
*g* Siedekapillare  
*h* Zuführung von Spülgas

Abb. 18 I—III. Vorrichtungen zum Eindampfen von Lösungen in gefilterter Luft.  
 I: mit Hilfe eines Oberflächenstrahlers 237, 323) (aus 293).  
 II: mit Hilfe eines Heizblockes außerhalb, 324—326) (aus 293).  
 III: mit Hilfe eines Heizblockes innerhalb des abgeschlossenen Systems (aus 105)

nahme zu einem schon staubarm gehaltenen Raum. Die Abb. 18 gibt Anordnungen wieder, in denen Proben in gereinigter Luft aufgeschlossen oder gelöst bzw. Lösungen eingedampft werden können. Besonders günstige Bedingungen liegen bei flüchtigen Aufschlußprodukten vor, die

aus dem Aufschlußgefäß mit Hilfe eines Spülgases direkt in ein unmittelbar angeschlossenes Bestimmungsgefäß überführt werden können, so daß Störungen durch Verunreinigungen aus der Laboratoriumsluft ausgeschlossen werden. Auf diese Weise ist es möglich C-, H-, N-, S-, Cl-, Br-Gehalte in organischen Verbindungen mit Probenmengen von nur wenigen  $\mu\text{g}$  zu bestimmen<sup>105)</sup>. Abb. 19 gibt das Prinzip am Beispiel der Chlor- bzw. Brombestimmung wieder: Die eingewogene Substanz, die

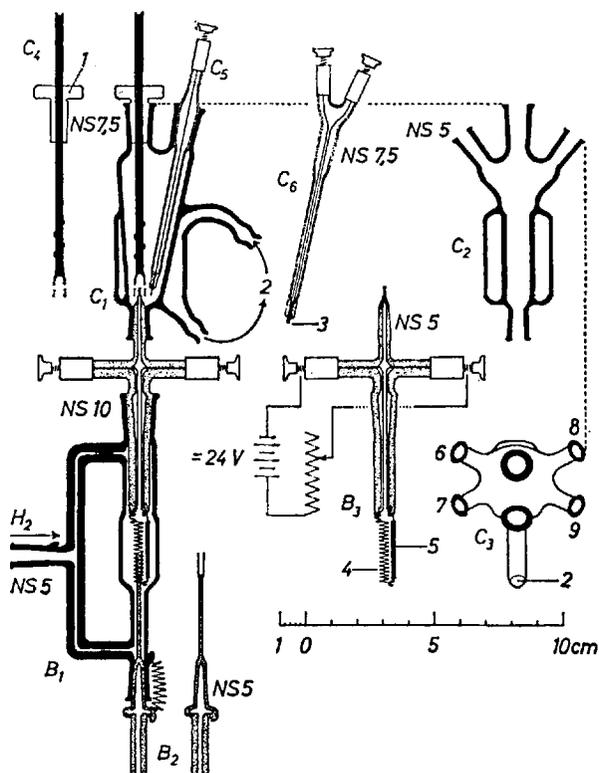


Abb. 19. Anordnung zum Aufschluß in strömenden Gasen in der org. Elementaranalyse im Mikrogrammbereich<sup>105)</sup>: Apparatur zur Bestimmung von Chlor und Brom.

$B_1$  Aufschlußgerät aus Quarz  
 $B_2$  Probenträger aus Quarz  
 $B_3$  Heizspiralenhalter aus Pyrexglas  
 $C_1$  Absorptions- und Titrationsgefäß, Seitenschnitt

$C_2$  Absorptions- und Titrationsgefäß, Seitenschnitt (gegenüber  $C_1$  um  $90^\circ$  um die Längsachse gedreht)  
 $C_3$  Absorptions- und Titrationsgefäß, Draufsicht  
 $C_4$  Glockenrührer  
 $C_5$  bzw.  $C_6$  Elektrodenstab

sich in einem Probenträger aus Quarz ( $B_2$ ) befindet, wird in das Innere einer Pt-Rh-Spirale gebracht, die sich in einem kleinen, mit reinstem Wasserstoff durchspülten Verbrennungsraum befindet. Dieser steht über eine Kapillare mit dem Bestimmungsgefäß ( $C_1$ ) in Verbindung, in dem die Absorptionslösung vorgelegt ist. Die Substanz wird durch plötzliches Aufheizen der Spirale auf über  $1000^\circ\text{C}$  pyrolysiert. Dabei gebildeter Chlor- bzw. Bromwasserstoff gelangt mit dem Spülgasstrom in die vorgelegte Absorptionslösung und kann anschließend darin bestimmt werden, vgl. Abschn. 5.2.3.2. Auf diese Weise gelingt es, noch  $1\ \mu\text{g}$  Cl bzw. Br mit einer Standardabweichung von wenigen ng zu bestimmen.

Leider läßt sich dieses ideale Prinzip, bei dem Aufschluß, Trennung und Bestimmung in einer abgeschlossenen Apparatur durchgeführt und dadurch die Blindwerte besonders klein und konstant gehalten werden können, in der anorganischen Mikrogrammanalyse nur in wenigen Fällen anwenden; so nur bei der Bestimmung von Schwefel <sup>327)</sup>, Se, As, P, B, N, C o.a., also nur bei Elementen, die leicht flüchtige Verbindungen bilden.

In allen anderen Fällen muß der Aufschluß als getrennte Operation durchgeführt werden.

### 3.2.3. Fehler durch Desorption, Ionenaustausch und Adsorption an den Gefäßwänden

Es gibt weder für trockene noch für nasse Aufschlußmethoden vollkommen indifferente Aufschlußgefäße. Deshalb lassen sich nur wenige allgemeingültige Gesichtspunkte diskutieren.

1. Es ist jeweils der Werkstoff zu wählen, der die geringsten Störungen bringt <sup>105)</sup>. In den meisten Fällen kann man auf Quarz, Platin, Hostafon® oder Teflon® zurückgreifen. Die beiden Kunststoffe haben sich z. B. in der Mikrosilicatanalyse <sup>328)</sup> sehr gut bewährt, da durch sie nur noch sehr wenige Bestandteile eingeschleppt werden können und ihre geringe Benetzbarkeit große Vorteile bringt, vgl. Abschn. 3.1. Sie sind sowohl gegen Säuren (einschließlich Flußsäure, Perchlorsäure und Königswasser) als auch gegen Laugen beständig. Aufschlußtiegel lassen sich in Metallheizblöcken bis  $200$  bzw.  $250^\circ\text{C}$  erhitzen.

2. Je niedriger die Aufschlußtemperatur gehalten wird, desto geringer sind die Wechselwirkungen der Aufschlußreagentien und der Probe mit dem Gefäßmaterial. Das gilt besonders für Schmelzaufschlüsse (Natriumkarbonat, Alkalihydroxid, Kaliumhydrogensulfat u.a.) oder für die trockene Veraschung von organischen Materialien. Im letzten Fall können leicht Reaktionen im festen Zustand zwischen der Asche und dem Gefäßmaterial ablaufen; so löst Quarz z. B. eine Reihe von Schwermetalloxiden <sup>329-331)</sup>.

Auf weitere Nachteile von Schmelzaufschlüssen, die durch die meist unzureichende Reinheit der Reagentien verursacht werden, wurde bereits im Abschnitt 3.2.1. hingewiesen.

3. Kleinstmögliche Oberfläche der Aufschlußgefäße und ein Minimum an Aufschlußreagentien sind selbstverständliche, aber oft nur schwierig zu realisierende Forderungen. Um die Gefäßoberfläche bei nassen Aufschlüssen klein zu halten, setzt man die Aufschlußreagentien portionsweise zu oder man erhitzt unter Rückfluß <sup>329, 331</sup>.

### 3.2.4. Fehler durch Verspritzen sowie Verflüchtigung von Bestandteilen der Probe beim Aufschluß

Verluste, die durch Verspritzen und Versprühen von Lösungen und Schmelzen besonders bei Gasentwicklung während des Aufschlusses verursacht werden, können zu beachtlichen Fehlern führen <sup>332, 333</sup>. Sie lassen sich durch geeignete Vorrichtungen (Abb. 20 und Abb. 21) unter

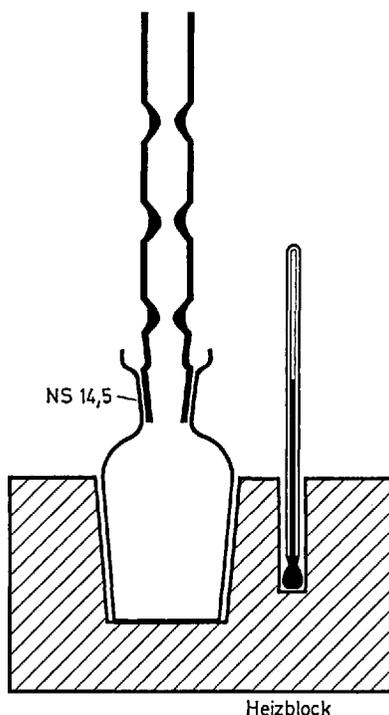


Abb. 20. Gefäß für „verlustfreien“ Säureaufschluß

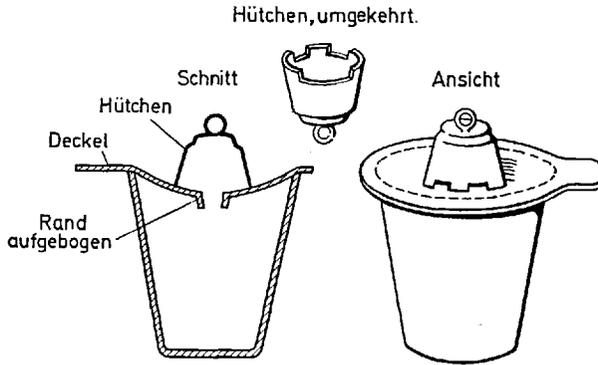


Abb. 21. Tiegel mit Spezialdeckel für „verlustfreien“ Schmelzaufschluß <sup>333)</sup>

Umständen wesentlich reduzieren. Zum verlustlosen Überführen von Aufschlußlösungen in andere Gefäße eignen sich Gummiballpipetten, Glaskolbenspritzen oder einfache Übersaugvorrichtungen (Abb. 22). Sind größere Flüssigkeitsmengen auf kleine Träger (Papier u. a.) zu übertragen oder auf kleiner Fläche zu lokalisieren (z. B. bei der Papier- und Dünnschichtchromatographie), so benutzt man neben motorgetriebenen Dosiereinrichtungen auch Anordnungen, deren Funktionsweise der Abb. 23 zu entnehmen ist.

Sowohl bei nassen als auch bei trocknen Aufschlüssen können je nach der Aufschlußart verschiedene Elemente direkt oder in Form von Verbindungen (vorwiegend Halogenide, Oxide oder Hydride) flüchtig wer-

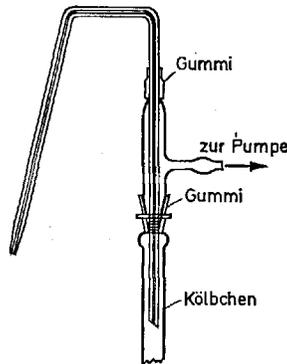


Abb. 22. Vorrichtung zur verlustlosen Überführung von Aufschlußlösungen in Meßkölbchen <sup>310)</sup>

den 293). Dies gilt besonders für die Elemente B, C, Si, Ge, As, Sb, S, Se, Te, die Halogene, Zn, Cd, Hg, Cr, Re, Os und Ru. Deshalb sind im Bereich der Mikrogramm-Analyse radiochemische Überprüfungen der Aufschlußmethode ebenso unerlässlich wie in dem der Spurenanalyse 329, 332, 334–337, 414).

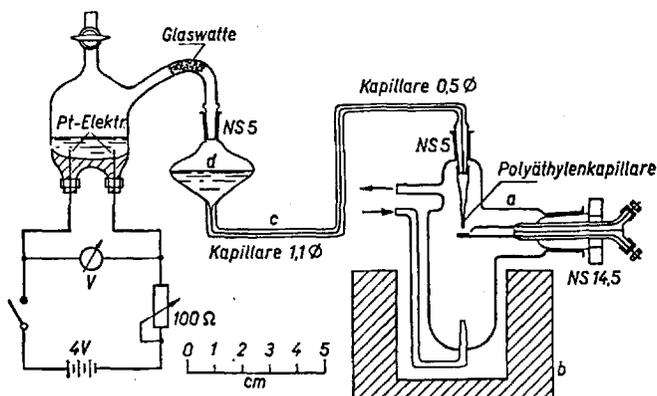


Abb. 23. Anordnung zur Überführung von Lösungen auf kleine Papierträger 105). Die Lösung wird aus einem etwa 6 ml fassenden Schliffgefäß *d* durch Knallgas, das durch Elektrolyse von 0,1 n Kalilauge in einer angeschlossenen Zelle erzeugt wird, über ein Kapillarrohr *c* (Innendurchmesser 1,1 bzw. 0,5 mm) tropfenweise durch eine fein ausgezogene Austrittskapillare aus Polyäthylen herausgedrückt. Bei konstanter Temperatur kann man mit Hilfe des Elektrolysestroms eine gleichmäßige Tropfenfolge einstellen. Die Austrittskapillare befindet sich in einer Eindampfkammer aus Glas *a* über dem Träger, der von der Seite in die Kammer gebracht wird. Unter dem Träger endet eine Düse, aus der ein gefilterter Luftstrom austritt, mit dem das Lösungsmittel weggeblasen wird. Um das Abdunsten zu beschleunigen, kann die Eindampfkammer mit Hilfe eines Aluminiumblocks *b* erwärmt werden.

Nicht immer ist die mit Verringerung der Substanzmenge beobachtete Zunahme der Flüchtigkeit auf die Vergrößerung der relativen Oberfläche zurückzuführen. Häufig liegen auch völlig andere Ursachen vor. So beruhen z.B. die Chrom(VI)verluste beim Abrauchen von Mikrogramm- und Nanogramm-Mengen Chrom mit Schwefelsäure oder Perchlorsäure auf der Bildung von flüchtigem Chromylchlorid, das sich durch Chloridgehalte (teils als Verunreinigung, teils durch Reduktion von Perchlorsäure entstanden) der im Überschuß vorliegenden Aufschlußreagentien bildet 314).

Es werden zahlreiche Methoden beschrieben, wie bei nassen oder trockenen Aufschlüssen solche Verluste durch Verflüchtigung zu ver-

Aufschluß der Probe

A Verbrennungsraum  
 B Kühlzone  
 C Rückflußkühler  
 D Eindampfvorrichtung  
 E Vorrats-Dewar-Gefäß für flüssige Luft (gegenüber der übrigen Anordnung 1:3 verkleinert dargestellt)

- 1 Kühlfinger
- 2 KPG-Schliff
- 3 Verbindung von Kühlfinger 1 und Kühlmantel 4
- 4 Kühlmantel
- 5 Austrittsrohr für Luft
- 6 Platindrähte
- 7 Quarzkörbchen
- 8 verengte Stellen des Verbrennungsraumes
- 9 NS 5, zur Sauerstoffzuführung
- 10 NS 5, zum Zugeben von Säure bzw. Wasser
- 11 elektrisch geheizter Aluminiumblock
- 12 Glashahn mit Teflonküken
- 13 Probenröhrchen mit NS 7,5 aus Quarz
- 14 Schliffzwischenstück
- 15 Aluminiumheizblock
- 16 Vorrichtung zum Tabletieren pulverförmiger Substanzen
- 17 Papierstreifen zur Zündung
- 18 Ventilmittelfinger

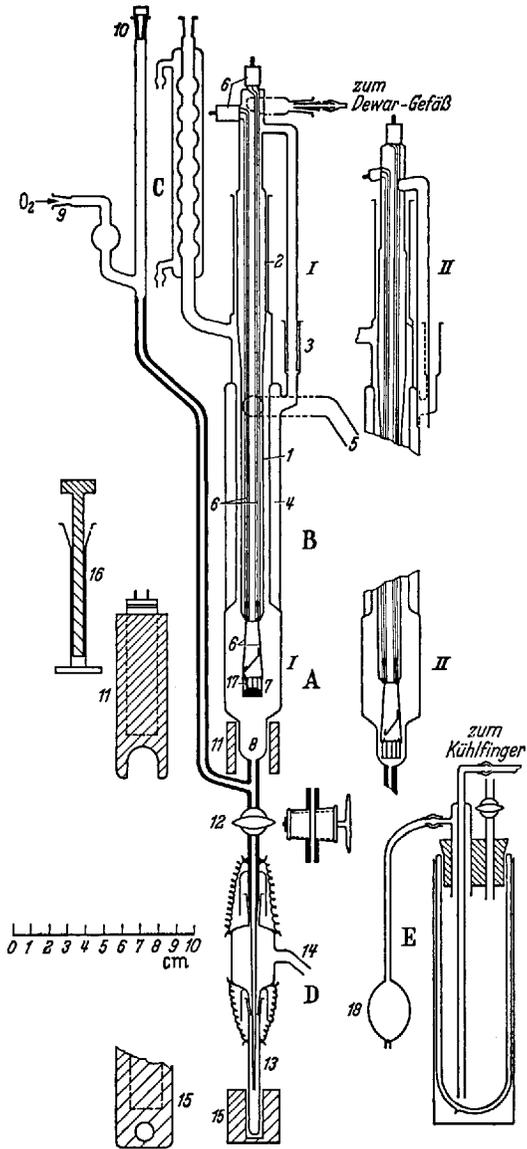


Abb. 24. Anordnung zum Aufschließen von biologischem Material durch Verbrennen in reinem Sauerstoff <sup>337</sup>).

meiden sind <sup>293, 331, 337-340</sup>). Hier sollen zwei Verfahren herausgestellt werden, die zum Mineralisieren organischer Materialien zur Bestimmung kleinster Elementmengen geeignet sind:

Bei der „kalten Verbrennung“ <sup>338-341</sup>) verbrennt man die organische Probe in einem mit einem Hochfrequenzgenerator aktivierten Sauerstoffstrom, wo bei einer Aufschlußtemperatur von unter 100° C kaum Verluste an leichtflüchtigen Elementen auftreten.

Für Einwaagen unter 300 mg wird folgende Anordnung empfohlen <sup>337</sup>): Die Probe wird in einem Verbrennungsgefäß aus Quarz mit einer sehr kleinen Oberfläche (ca. 80 cm<sup>2</sup>) (Abb. 24 (A)) in reinem Sauerstoff nach elektrischer Zündung verbrannt. Die Verbrennungsprodukte werden an einem Kühlfinger (B), der mit flüssiger Luft gekühlt wird, kondensiert, so daß auch leichtflüchtige Elemente wie J, As, Sb, Se, Hg u. a. zurückgehalten werden. Die an den Innenwandungen der Apparatur haftenden Elemente lassen sich anschließend mit sehr wenig Lösungsmittel (ca. 0,5 ml) durch Kochen unter Rückfluß lösen, in ein kleines Quarzröhrchen überführen und nach erfolgter Trennung bestimmen.

### 3.3 Aufschluß, kombiniert mit Trennung

Gelingt es bei einem Aufschluß, Elemente direkt zu verflüchtigen oder über flüchtige Verbindungen vollständig abzutrennen, so vereinfacht diese Kombination von Aufschluß und Trennung im allgemeinen das Analysenverfahren wesentlich und erhöht seine Genauigkeit. Folgende Beispiele sollen dies veranschaulichen:

In der Mikrosilicatanalyse kann die Probe in einer Destillationsapparatur aus Platin und Teflon bzw. Polyäthylen (Abb. 25) mit einem Gemisch von Flußsäure und Perchlorsäure aufgeschlossen und dabei gleichzeitig Si als SiF<sub>4</sub> und B als BF<sub>3</sub> von den nichtflüchtigen Bestandteilen Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, P u. a. abgetrennt werden <sup>342</sup>). Im weiteren Gang des Verfahrens lassen sich dann in der Einwaage von wenigen Milligramm mehr als 10 Bestandteile genau bestimmen, vgl. Abschn. 4.6.

Schwefelgehalte können in mg-Proben vieler säurelöslicher technischer Produkte (Elemente, die in 6n HCl unlösliche Sulfide bilden, dürfen nicht zugegen sein) bestimmt werden, wenn man diese in einer Entwicklungsapparatur <sup>105</sup>) mit einem Gemisch von Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und unterphosphoriger Säure löst. Dabei wird der in der ursprünglichen Probe in verschiedenen Wertigkeitsstufen vorliegende Schwefel zu Schwefelwasserstoff reduziert, der in einer direkt am Entwicklungsgefäß angeschlossenen Absorptions- und Bestimmungsvorlage absorbiert und titriert wird. Diese Anordnung ermöglicht <sup>343</sup>) eine Bestimmung von µg-Mengen Schwefel mit einer relativen Standardabweichung von unter 2 %.

Aufschluß der Probe

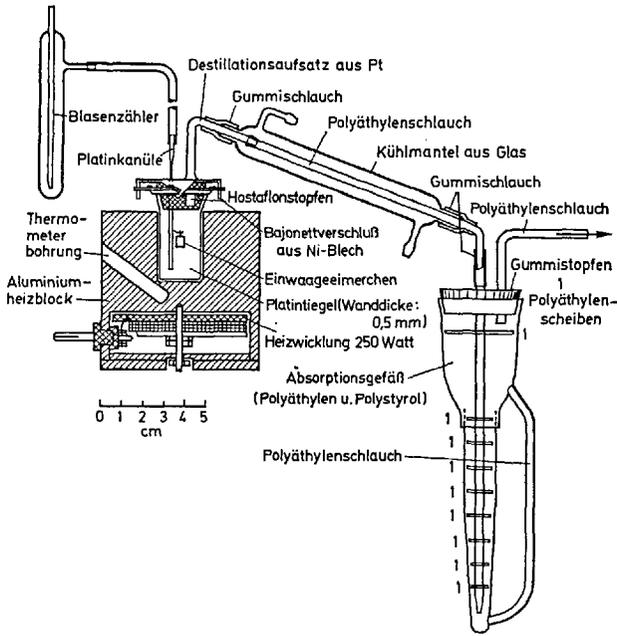


Abb. 25. Aufschlußapparatur zur Mikrosilicanalyse <sup>342)</sup>

Aufschlüsse in strömenden Gasen (Abb. 19) bzw. pyrolytische Aufschlüsse (Abb. 26), bei denen flüchtige Reaktionsprodukte gleichzeitig abgetrennt werden können, ermöglichen die Bestimmung von Nanogramm-Mengen von z. B. C, H, Cl, Br, S <sup>105)</sup>, F <sup>174, 344)</sup>; Hg, B und As lassen sich ähnlich bestimmen.

Zum Abschnitt „Aufschluß“ läßt sich zusammenfassend feststellen: Von den zahlreichen aus der Makroanalyse bekannten Aufschlußverfahren sind mit kleiner werdender Einwaage immer weniger brauchbar.

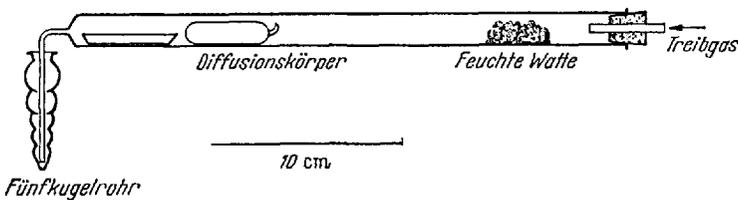


Abb. 26. Anordnung zur Abtrennung kleiner F-Mengen durch Destillation <sup>174)</sup> nach Aufschluß mit Kaliumpyrosulfat

Optimale Aufschlußbedingungen liegen vor, wenn bei einem günstigen Verhältnis von Gefäßoberfläche zu der zu bestimmenden Elementmenge mit kleinsten Mengen leicht zu reinigenden Aufschlußreagentien in sauberer Atmosphäre gearbeitet werden kann. Verflüchtigungen von Elementen oder Verbindungen sind zu unterbinden oder so zu leiten, daß sie quantitativ verlaufen und sich so beim Aufschluß bereits Trennmöglichkeiten ergeben.

#### 4. Trennverfahren

Im Gegensatz zu physikalischen Bestimmungsverfahren, die im allgemeinen für das betreffende Element spezifische Informationen liefern, sind die auf chemischen Reaktionen basierenden Verfahren in der Regel nur selektiv, so daß man hier jeweils gute Trenn- bzw. Maskierungsverfahren den eigentlichen Bestimmungsverfahren vorausschicken muß.

Steht genügend Substanz zur Verfügung, so wird man die Elemente in getrennten Einwaagen mit schnellen Methoden einzeln bestimmen, wobei dann die Trenn- bzw. Maskierungsverfahren jeweils nur auf die Bestimmung dieses einen Elementes ausgerichtet sind. Mit anderen Worten, man umgeht langwierige, fehlerbehaftete Trennungsgänge, wie sie der klassischen Analyse zugrunde liegen.

Steht jedoch für die Bestimmung mehrerer Komponenten einer Probe nur sehr wenig Material zur Verfügung, sind Trennungsgänge nicht zu umgehen, denn nur sie ermöglichen die Bestimmung der einzelnen Elemente nacheinander aus einer einzigen Einwaage.

Klassische Trennverfahren, die sich im wesentlichen auf die Ausfällung schwer löslicher Niederschläge gründen, eignen sich noch für den Milligramm-Bereich, doch kaum noch für den Mikrogramm-Bereich, wenn man von den in der Spurenanalyse gebräuchlichen Mitfällungsverfahren<sup>293)</sup> oder den halbquantitativen Verfahren, wie z. B. der Verwendung des Weisz'schen Ringofens<sup>345-348)</sup> absieht.

Im Mikrogrammbereich ist man zur Trennung hauptsächlich auf Verflüchtigungs-, Ausschüttel- und Ionenaustausch-Verfahren angewiesen. Säulen-, Papier- und Dünnschicht-Chromatographie spielen in der quantitativen Elementmikroanalyse nur eine untergeordnete Rolle. Gaschromatographische Trennverfahren werden dagegen zunehmend an Bedeutung gewinnen.

##### 4.1. Trennungen durch Fällungen

Die Trennung von Elementen über die Bildung schwerlöslicher Verbindungen setzt relativ hohe Lösungskonzentrationen voraus (Löslichkeitsprodukte, Einstellzeiten der Lösungsgleichgewichte). Die für eine Tren-

nung erforderliche Mindestmenge wird deshalb durch die Größe der Geräte, die sich noch sicher handhaben lassen, festgelegt.

In manchen Fällen läßt sich die Bestimmungsgrenze jedoch durch einige „Kunstgriffe“ herabsetzen: So wird die Löslichkeit anorganischer Verbindungen durch Zusatz wasserlöslicher organischer Lösungsmittel (Äthanol, Isopropanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Dioxan u. a.) in vielen Fällen um ein bis zwei Größenordnungen verringert. Auch Mitfällungsverfahren<sup>293)</sup> erweisen sich hier als wirksam, wie folgendes Beispiel zeigen mag: In der Mikroglasanalyse bereitet die flammenphotometrische Bestimmung kleiner Kaliumgehalte neben großen Natriumgehalten Schwierigkeiten. Fällt man das Kalium (wenige  $\mu\text{g}$ ) in Gegenwart von einem Überschuß an Ammoniumionen mit Tetraphenylbornatrium (Kalignost), so reißt das ausfallende Tetraphenylborammonium selbst kleinste Kaliummengen mit, die nach der Isolierung des Niederschlages störungsfrei bestimmt werden können<sup>349)</sup>.

Die Abtrennung der Niederschläge erreicht man am sichersten durch Zentrifugieren<sup>6, 102, 104, 214)</sup>. Filtrieren sollte man nur dann, wenn sich an die Trennung der Elemente ihre gravimetrische Bestimmung anschließt, vgl. Abschnitt 5.1., wie es in der klassischen Mikroanalyse häufig der Fall ist.

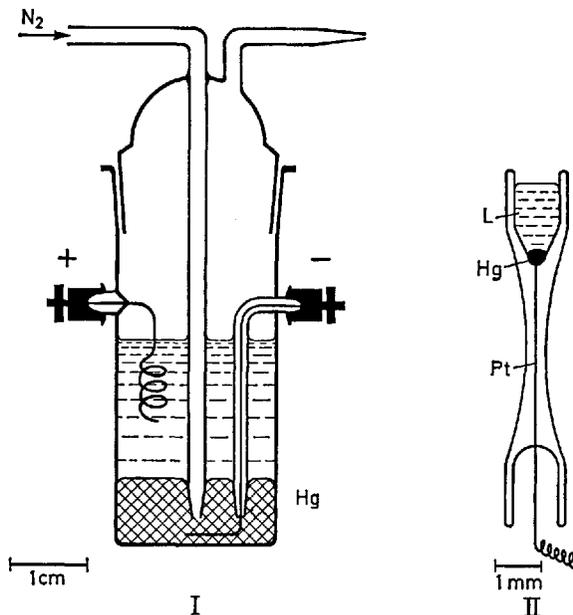


Abb. 27 I u. II. Anordnungen zur elektrolytischen Trennung mit Hilfe von Quecksilberkathoden I: für den ml-Bereich; II: für den  $\mu\text{l}$ -Bereich. Die Entnahme der Lösung erfolgt mit einer Pipette

Die elektrolytische Abscheidung von Edelmetallen, Cu, Pb, Co, Zn u. a. ist in der Mikroanalyse ebenfalls ein sehr gebräuchliches Trennverfahren, da auf diese Weise weniger Verunreinigungen eingeschleppt werden als bei Fällungen mit Reagentien und die Elemente direkt auf kleinen Elektrodenflächen lokalisiert werden können <sup>102, 104, 293, 316, 350, 351</sup>).

Mit einer Quecksilberkathode können u. a. Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Si, P, Ti, Zr, V, U von Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Pb, Bi, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt u. a. vollständig getrennt werden <sup>352</sup>). Die erforderliche Mikroanordnung (Abb. 27) ist einfacher als die in der Spurenanalyse gebräuchliche, da bei der Abscheidung nur kleiner Elementmengen zur Abführung der Stromwärme nicht gekühlt zu werden braucht.

Sehr kleine Anordnungen werden beschrieben <sup>102</sup>), bei denen nach der Abscheidung des Metalls an der Hg-Kathode das Quecksilber verdampft wird und das Metall auf der Elektrode zurückbleibt.

#### 4.2. Trennungen durch Verflüchtigung

Im Abschn. 3.3. wurde bereits auf die Vorteile einer engen Kopplung von Aufschluß und auf Verflüchtigung basierenden Trennverfahren hingewiesen. Leider bleibt diese Möglichkeit auf wenige praktische Anwendungsbeispiele beschränkt. Wesentlich häufiger gelingt es, Elemente in bereits aufgeschlossenen Proben über flüchtige Verbindungen abzutrennen; vgl. Tabelle 3.

Tabelle 3. Beispiele für Abtrennungsmöglichkeiten von Elementen über flüchtige Verbindungen

Element	flüchtig als	Bemerkungen	Literatur
H	H <sub>2</sub> O	übliche Verbrennung im O <sub>2</sub> -Strom	42, 222)
	H <sub>2</sub> S	Umsetzung mit S im N <sub>2</sub> -Strom	353, 354)
	H <sub>2</sub>	Pyrolyse im Quarz-Gefäß, H <sub>2</sub> diffundiert bei 1000° C durch Quarz	355, 356)
B	B(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub>	Destillation bzw. Mikrodifffusion	357, 358)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Pyrohydrolyse	359, 360)
C	CO <sub>2</sub>	übliche Verbrennung im O <sub>2</sub> -Strom	42, 105, 222)
	H <sub>2</sub> CN		361)
Si	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> bzw. SiF <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /HClO <sub>4</sub> -Destillation aus Pt- oder Teflon-Apparatur	342)
Ge	GeCl <sub>4</sub> , GeBr <sub>4</sub>	HCl- bzw. HBr-Destillation	362)
Sn	SnCl <sub>4</sub>	HCl/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Destillation	363, 364)
	SnBr <sub>4</sub>	HBr/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Destillation	363, 364)
N	N <sub>2</sub>	gasvolumetrisch	365-373)
	NH <sub>3</sub>	nach <i>Kjeldahl</i>	374)
	NH <sub>3</sub>	Pyrolyse im H <sub>2</sub> -Strom	105)

## Trennverfahren

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Element	flüchtig als	Bemerkungen	Literatur
As	AsCl <sub>3</sub>	HCl/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Destillation	27, 102, 375, 376)
	AsBr <sub>3</sub>	HBr/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Destillation	377)
	AsH <sub>3</sub>		378)
Sb	SbCl <sub>3</sub>	HCl/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Destillation	379)
	SbH <sub>3</sub>		380)
O	CO <sub>2</sub> , CO	Pyrolyse im N <sub>2</sub> -Strom	381–383)
	H <sub>2</sub> O	Pyrolyse im H <sub>2</sub> -Strom	384, 385)
S	SO <sub>2</sub>	Verbrennung im O <sub>2</sub> -Strom	386, 387)
	H <sub>2</sub> S	Pyrolyse im H <sub>2</sub> -Strom	105, 388, 389)
	H <sub>2</sub> S	andere Reduktionsmittel	105, 343)
Se	SeO <sub>2</sub> , SeBr <sub>4</sub>	Sublimation, Destillation	390)
	H <sub>2</sub> Se	nach Reduktion	262)
F	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> bzw. SiF <sub>4</sub>	Destillation in Gegenwart von SiO <sub>2</sub>	391–400, 344)
	Si-org. F-Verb.	gas-chromatographisch	401)
Cl	HCl	Austreiben mit Trägergas	105, 402, 403)
	Cl <sub>2</sub>	nach Oxydation	
Br	HBr	Austreiben mit Trägergas	105)
	Br <sub>2</sub>	nach Oxydation	404, 405)
	BrCN	neben hohen Cl <sup>-</sup> -Gehalten	406)
J	J <sub>2</sub>	Sublimation	102, 407)
Hg	Hg, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Destillation in Kapillaren	408–411)
Cr	CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Destillation aus HClO <sub>4</sub> unter Durchleiten von CO <sub>2</sub> +HCl	332)
	CrO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>		412)
Re	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Sublimation im O <sub>2</sub> -Strom	413, 414)
Ru, Os	RuO <sub>4</sub> bzw. OsO <sub>4</sub>	Destillation aus HClO <sub>4</sub> /CrO <sub>3</sub>	335, 415)

Manchmal bereitet dabei die Überführung der flüchtigen Produkte in Absorptionsvorlagen Schwierigkeiten, die sich aber in den meisten Fällen durch Verwendung indifferenten Spülgases oder auch von Wasserdampf, nach dessen Kondensierung man die flüchtigen, wasserlöslichen Verbindungen dann in einem verhältnismäßig kleinen Wasservolumen vorliegen hat, überwinden lassen.

Absorptionsschwierigkeiten können auftreten, wenn kleine Mengen abgetrennter Gase (z. B. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S u. a.) aus großen Spülgasmengen mit möglichst wenig Absorptionslösung vollständig herausgewaschen werden sollen. Hierfür haben sich außer Einleitungsrohren mit Fritten und Kugelabsorptionsröhrchen (Abb. 28) Absorptionsgefäße mit hochtourig laufenden kleinen Glockenrührern <sup>213)</sup> (Abb. 29) bewährt. Die in die Absorptionslösung von unten eintretenden Gasblasen werden durch solche Rührer sehr fein verteilt und innig mit der Absorptionslösung in

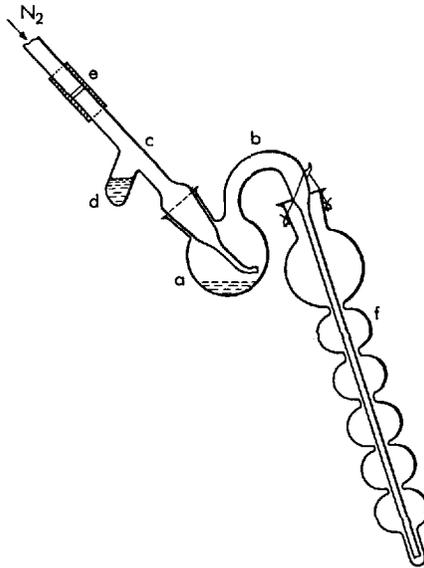


Abb. 28. Anordnung zur Entwicklung und Absorption gasförmiger Reaktionsprodukte <sup>416)</sup>. Die Zersetzung der Probe erfolgt im Kölbchen *a* (8–10 ml Inhalt), indem die Säure in *d* durch Drehen des Rohres *c* in das Kölbchen gebracht wird. Das entwickelte Gas wird mit Hilfe eines Spülgases, das bei *e* zugeführt wird, über *b* in die Absorptionsvorlage *f* überführt

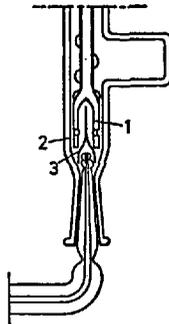


Abb. 29. Glockenrührer zur vollständigen Absorption von Gasen in minimalen Flüssigkeitsvolumina <sup>213)</sup>. 1 Glockenrührer (> 3000 U/min); 2 kleine Öffnung in der Glocke; 3 Gaseinleitungskapillare aus Polyäthylen

## Trennverfahren

Kontakt gebracht. Auch sehr fein ausgezogene Polyäthylen-Kapillaren eignen sich zum Einleiten des Spülgases in wäßrige Absorptionslösung. Es entstehen sehr kleine Gasbläschen und — da Polyäthylen-Kapillaren gegenüber wäßrigen Lösungen praktisch keine Kapillarität aufweisen — keine Verluste durch vorzeitige Absorption der Reaktionsprodukte in der Kapillare <sup>105)</sup>.

Sind zur Entwicklung gasförmiger Reaktionsprodukte mit flüssigen Reagentien höhere Temperaturen erforderlich, so erhitzt man unter Rückfluß (Abb. 30) <sup>276, 282)</sup>. Entweichen die gasförmigen Verbindungen bereits bei Temperaturen unter dem Siedepunkt der Austreibreagentien, so zieht man Conway-Zellen <sup>417-422)</sup> oder ähnliche Diffusionsanordnungen vor, bei denen das Gas (z. B.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HF}$  u. a.) in einem abgeschlossenen System entwickelt und in unmittelbarer Nachbarschaft der Entwicklungsstelle ohne Verwendung eines Spülgases absorbiert wird (Abb. 31). Solche Verfahren sind zwar sehr langwierig, garantieren aber eine vollständige Absorption der abgetrennten Verbindung.

Ferner läßt sich das in der Spurenanalyse angewandte Prinzip der Verdampfungsanalyse <sup>423-426)</sup> zur Trennung metallischer, relativ leicht

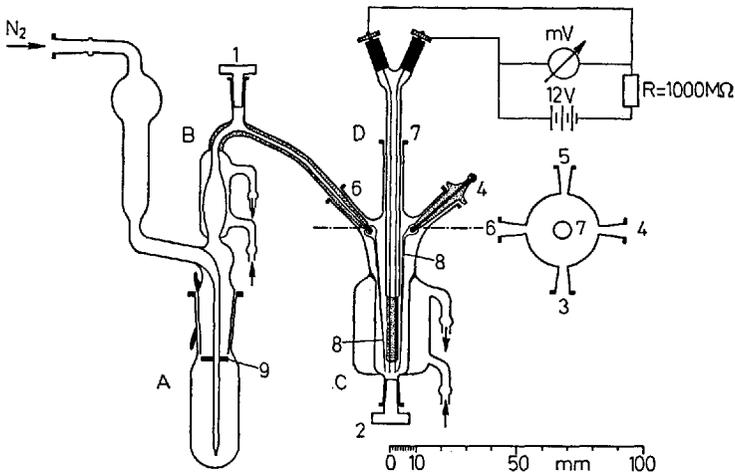


Abb. 30. Apparatur zur Entwicklung von Selenwasserstoff zur Bestimmung kleinster Se-Mengen in der org. Elementaranalyse <sup>282)</sup>.

A Entwicklungskölbchen aus Quarz  
 B Stickstoffeinleitungsrohr mit Rückflußkühler und Überleitungskapillare  
 C Absorptions- und Titrationsgefäß

D Elektrodenhalterung und Schaltung zur bipotentiometrischen Endpunktsbestimmung bei der Titration von Selenid mit  $10^{-4}$  m Bleiacetatlösung

flüchtiger Elemente (z.B. Cd, Zn, Bi, Pb, In, Tl, Sn u. a.) von weniger flüchtigen Elementen (Fe, Cu, Al, Mn u. a.) (Abb. 32) auch in der Mikroanalyse erfolgreich einsetzen (Bestimmung z. B. von Hg, As, Cd, Zn u. a.), in entsprechend verkleinerter Anordnung.

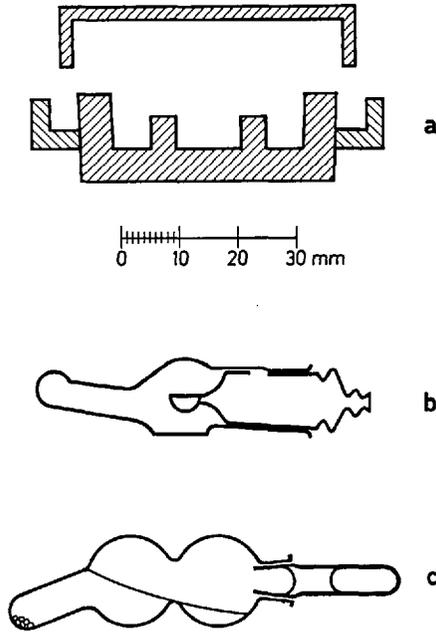


Abb. 31 a—c. Verschiedene Möglichkeiten zur isothermen Destillation. *a* Querschnitt einer modifizierten Conway-Zelle aus Kunststoff und Glas <sup>417)</sup>; *b* Diffusionszelle nach Tompkins und Kirk <sup>419)</sup>; *c* Diffusionszelle nach Needham und Boell <sup>418)</sup>

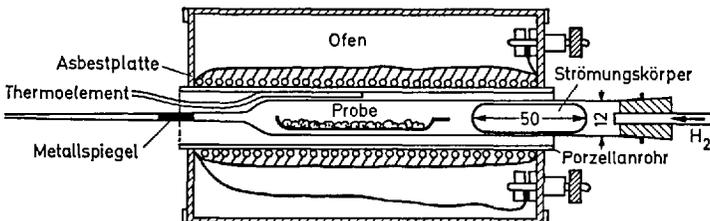


Abb. 32. Prinzip der Verdampfungsanalyse <sup>423)</sup>. Das flüchtige Element bzw. Oxid wird in einem geeigneten Trägergasstrom aus der Probe (weiter Teil des Quarzrohres) ausgetrieben und in dem gekühlten Kapillarteil des Quarzrohres kondensiert. Zur Bestimmung wird das Kondensat aus der Kapillare herausgelöst

Trennungen verschiedener Elemente voneinander durch fraktionierte Destillation oder Sublimation sind in der quantitativen mikrochemischen Analyse nicht gebräuchlich. Dagegen stellt die Gaschromatographie sowohl für die Trennung als auch die Bestimmung kleinster Elementmengen ein Verfahren zunehmender Bedeutung dar. Neben Trennungen von Gasen <sup>427-429</sup>, flüchtigen Oxiden, Hydriden, Halogeniden und anderen Verbindungen <sup>430-434</sup> sind Trennungen über Metallchelate besonders aussichtsreich <sup>435-440</sup>. Baut man in diese Chelate zusätzlich Elemente (z.B. Halogene oder Phosphor) ein, auf die spezielle Detektorsysteme (Elektroneneinfangdetektoren, Phosphordetektoren u. a.) besonders empfindlich ansprechen, so gelingt es, Elementmengen in der Größenordnung von  $10^{-11}$  bis  $10^{-13}$  g zu trennen und verhältnismäßig genau zu bestimmen.

In der Mikrogasanalyse werden voraussichtlich gaschromatographische Verfahren immer mehr die volumetrischen und manometrischen Verfahren <sup>104, 249, 441-451, 788</sup> verdrängen.

### 4.3. Trennungen durch Flüssig-Flüssig-Verteilung

Da das Nernst'sche Verteilungsgesetz beim Ausschütteln anorganischer Verbindungen aus wäßrigen Lösungen in organische Lösungsmittel in vielen Systemen auch noch bei sehr kleinen Mengen gilt <sup>452</sup>, kann man Verteilungsverfahren <sup>293, 312, 453-460</sup> nicht nur in der Spurenanalyse, sondern auch in der Mikroanalyse erfolgreich zum Trennen der Elemente und ihrer Verbindungen anwenden.

Im Gegensatz zu Fällungsverfahren tritt an den Phasengrenzen praktisch keine Adsorption auf. Verteilungsgleichgewichte stellen sich in der Regel schneller ein als Löslichkeitsgleichgewichte. Bei großen Verteilungskoeffizienten lassen sich die Elemente rasch aus großen Volumina wäßriger Phasen in kleine organischer Phasen überführen und dadurch anreichern.

Die mikrochemische Arbeitstechnik ist sehr einfach. Man verwendet bevorzugt konische Zentrifugengläser mit NS-Öffnungen, die mit Polyäthylen oder Teflonstopfen dicht verschlossen werden können, so daß beim Schütteln kein Lösungsmittel, bzw. keine Lösung zwischen Schliiff und Stopfen diffundieren kann. Zur schnellen Phasenklärung wird zentrifugiert. Man trennt die Phasen mit Hilfe von Gummiball-Pipetten oder geeigneten Absaugvorrichtungen <sup>461</sup>.

In der Literatur werden noch weitere Ausschütteltechniken und Geräte beschrieben <sup>15, 102, 120, 214, 462-465</sup>, von denen aber nur die in Abb. 33 gezeigte Apparatur besonders hervorgehoben werden soll, da sie eine Mechanisierung des Ausschüttelvorganges (z.B. zum Arbeiten in Staubschutzkästen) ermöglicht.

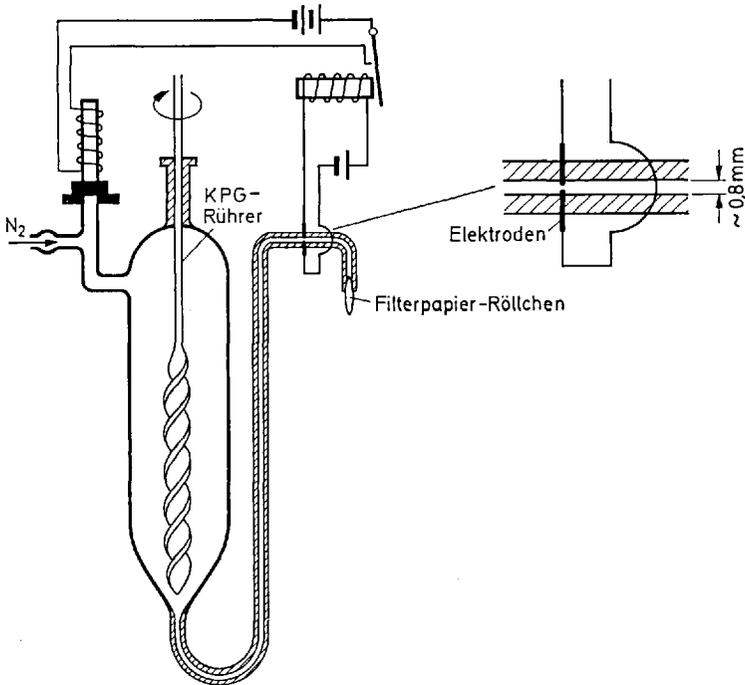


Abb. 33. Mechanisierte Vorrichtung zum Ausschütteln mit org. Lösungsmitteln schwerer als Wasser

Heizbare Scheidetrichter <sup>472)</sup> sind angebracht, wenn mehrere Elemente aus einer wäßrigen Phase hintereinander mit verschiedenen Reagentien ausgeschüttelt werden sollen, die, wie z.B. Diäthylthiocarbamidat, durch Erhitzen der Lösung leicht wieder entfernt werden können.

Zur Selektivierung der Trennungen von Elementen gibt es viele Möglichkeiten durch die Wahl, z.B.:

1. der auszuschüttelnden Verbindungen (Molekülverbindungen, Koordinations-, Ionenassoziations-, Chelatkomplexe u.a.),
2. der Wertigkeit der zu trennenden Elemente,
3. der Acidität, bzw. des pH-Wertes der wäßrigen Phase,
4. des organischen Lösungsmittels,
5. geeigneter zusätzlicher Komplexbildner, mit denen man das Ausschüttelverhalten von Elementen noch stärker selektivieren kann (oft gelingt es sogar, eines oder einen Teil der Elemente aus der organischen Phase wieder in die wäßrige zurückzuschütteln).

Es fehlt nicht an Trennungsgängen, die nur durch Ausschütteltechnik viele Elemente in einzelne Gruppen oder sogar einzeln auftrennen <sup>466-476</sup>.

Sie eignen sich für speziell mikrochemische Trennprobleme, wenn folgende Gesichtspunkte berücksichtigt werden:

Die Verteilungssysteme müssen einfach und die Verteilungskoeffizienten für alle zu berücksichtigenden Elemente bekannt sein. Die Verteilungsgleichgewichte sollen sich schnell einstellen. Es dürfen nur Reagentien verwendet werden, die einfach zu reinigen und schnell wieder aus dem System zu entfernen sind, bzw. an anderer Stelle keine Störungen verursachen. Die erforderlichen pH-Bereiche müssen leicht einzustellen sein. Die Acidität der Lösungen soll im Verlauf des ganzen Ganges von System zu System langsam abfallen, ohne daß Fällungen durch Hydrolyse auftreten. Häufiges Abbrauchen von Säuren oder ihre Neutralisation ist zu vermeiden, um möglichst wenige Verunreinigungen einzuschleppen, bzw. die Neutralsalzkonzentration der Lösung gering zu halten und Verluste der zu bestimmenden Elemente zu vermeiden.

Bildet ein Element gefärbte, ausschüttelbare Verbindungen, so läßt sich unter Umständen unmittelbar seine spektralphotometrische Bestimmung anschließen (vgl. Abschn. 5.3.).

#### 4.4. Trennungen durch Ionenaustauscher

Ionenaustauscher dienen in der quantitativen Mikroanalyse wie in der üblichen quantitativen Analyse zur Trennung von Ionen mit entgegengesetzten Ladungen (Kationen-Anionen-Trennung) und zur Trennung von Ionen gleichen Ladungssinnes (Ionenaustauschchromatographie) <sup>477-480</sup>.

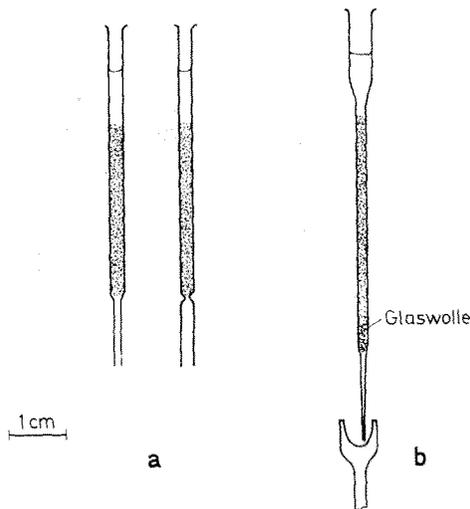


Abb. 34 a u. b. Kapillarsäulen mit Ionenaustauschern <sup>104)</sup>

Bevorzugt verwendet man Kationen- bzw. Anionenaustauscher auf Kunstharzbasis <sup>481–491</sup> (Teilchendurchmesser 0,04–0,07 mm) in — den kleineren Lösungsmengen angepaßten — hahnlosen Anordnungen aus Glas oder Polyäthylen.

Abb. 34 gibt verschiedene Formen von Kapillarsäulen aus Glas (innerer Säulendurchmesser: 1–2 mm, Säulenlänge: 20–40 mm) wieder <sup>104</sup>, die mit etwa 50–100 mg in Wasser suspendiertem Ionenaustauscher gefüllt werden können. Die Lösung der zu trennenden Ionen wird mit einer Gummiballpipette auf das luftblasenfrei gefüllte Harzbett gegeben. Man preßt die Lösung durch Anlegen eines geringen Überdrucks durch die Säule und nimmt den Druck weg, wenn die Lösung nur noch 2–3 mm über dem Harz steht; tiefer darf der Meniskus nie absinken. Der Vorgang wird mehrmals wiederholt, bis Lösung und Waschwasser die Säule passiert haben. Eluiert wird in gleicher Weise.

Die in Abb. 35 wiedergegebene Anordnung aus Polyäthylen ist besonders für die Mikrosilicatanalyse geeignet: sie verhindert das Einschleppen von Glasbestandteilen in die Analysenlösung und erlaubt das

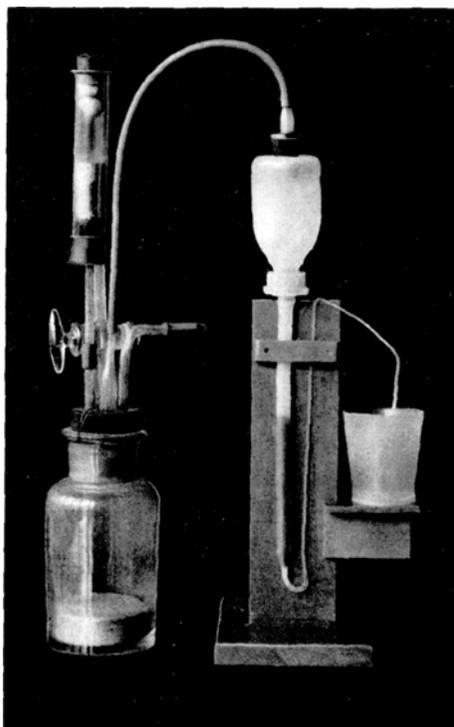


Abb. 35. Mikroionenaustauschersäule aus Polyäthylen <sup>492</sup>,  $1/4$  nat. Größe

## Trennverfahren

Arbeiten mit Flußsäure. Mit ihr kann man noch  $\mu\text{g}$ -Mengen Phosphationen von vielfachem Überschuß an Ca-, Mg-, Al-, Mn-, Fe-, Na-, und K-Ionen mit relativen Fehlern unter 1 % trennen.

Unter Umständen sind für besonders kleine Lösungsmengen Streifen aus Ionenaustauscherpapieren <sup>493-496</sup> geeigneter als Säulenordnungen. Die nach der Trennung in den einzelnen Zonen isoliert vorliegenden Ionen lassen sich oft durch ihre Eigenfarbe, durch Betrachtung im UV-Licht oder durch Anfärbemethoden erkennen. Durch Zerschneiden des Papierstreifens können sie anschließend einfach getrennt und bestimmt werden.

### 4.5. Sonstige Trennverfahren

Es liegt nahe, auch dünn- und papierchromatographische Vortrennungen <sup>497-502</sup> bei der quantitativen Mikrobestimmung der Elemente durchzuführen <sup>138</sup>). Während die Trennung von Elementen, die in annähernd gleichen Mengen vorliegen, durchaus möglich ist, reicht bei Mengenverhältnissen über 1:10 das Auflösungsvermögen dieser Methoden oft nicht mehr aus.

Die Ergebnisse sich anschließender Bestimmungsverfahren, bei denen die angefärbten Flecken direkt photometrisch (densitometrische Verfahren) <sup>501</sup>), radiochemisch <sup>502</sup>) oder die Elemente nach dem Herauslösen aus der Trägersubstanz bzw. nach ihrer Veraschung anderweitig bestimmt werden <sup>138, 503-505</sup>), sind wenig genau. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei elektroforetischen Trennungen <sup>484-486</sup>).

### 4.6. Kombinierte Trennverfahren

Nur in wenigen Fällen wird man zur Trennung einer größeren Zahl von Elementen mit nur einem Trennprinzip auskommen, meist sind verschiedene Verfahren zu kombinieren.

So gelingt es im folgenden Beispiel <sup>473</sup>), das der Mikro-Glasanalyse entnommen ist, durch Kombination von Destillations-, Ionenaustausch- und Ausschüttelverfahren die Gehalte von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{SO}_3$  aus einer Einwaage von nur wenigen mg Probenmaterial zu trennen und dann mit guter Genauigkeit zu bestimmen (Abb. 36).

Ähnliche mikrochemische Trennungsgänge wurden zur Analyse von Silicaten <sup>474</sup>), von Schlacken- bzw. Oxideinschlüssen in Stahl beschrieben <sup>136, 467, 506, 507</sup>). Auch lassen sich für die Spurenanalyse ausgearbeitete Trennschemata <sup>293, 789</sup>) häufig leicht für mikrochemische Aufgaben abwandeln.

Zum Abschnitt Trennungen kann zusammenfassend gesagt werden: Ganz allgemein sind Trennoperationen um so tauglicher, je enger sie sich

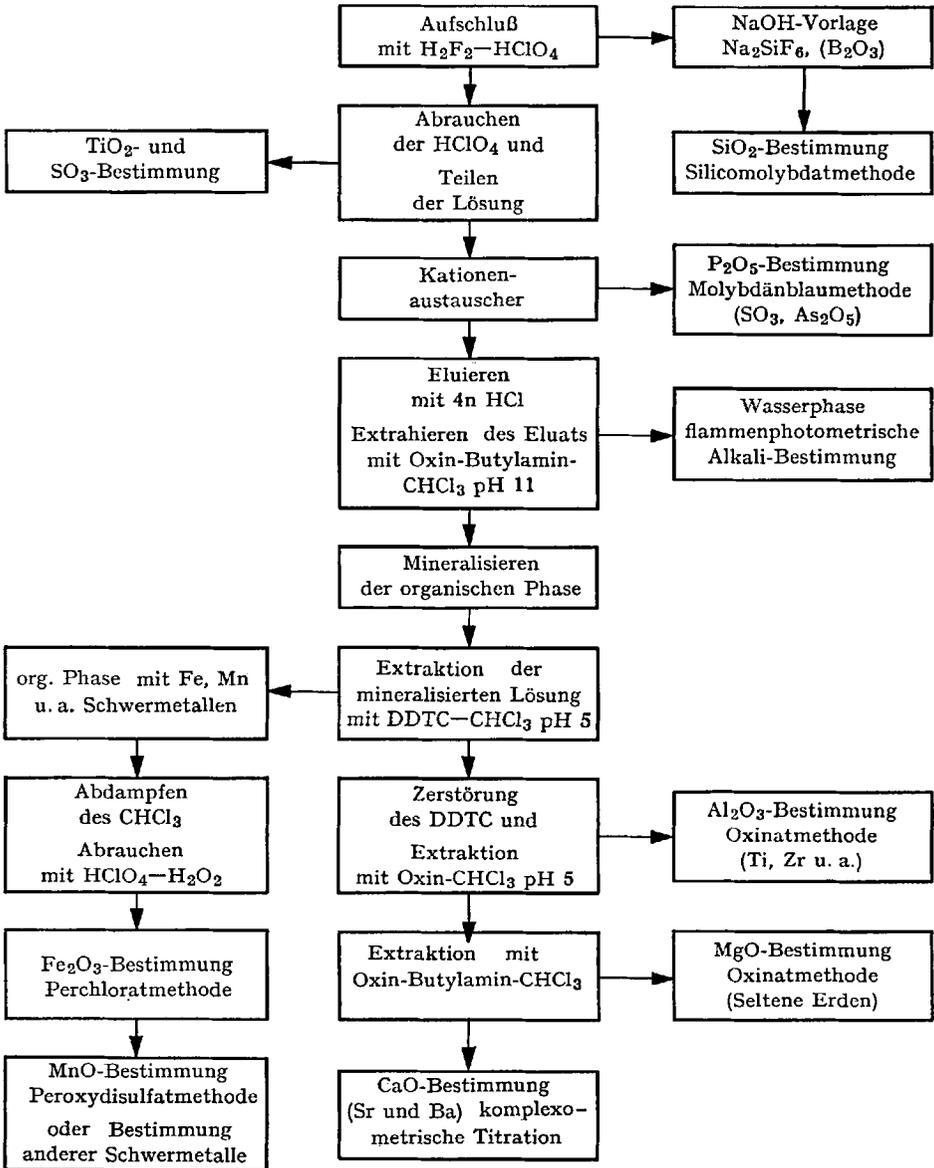


Abb. 36. Beispiel für einen Mikrotrennungsgang unter Verwendung verschiedener Trennprinzipien <sup>473)</sup>

mit den Aufschluß- und Bestimmungsverfahren koppeln lassen. Die Übertragung von in der Spurenanalyse bewährten Trennverfahren in den mikrochemischen Maßstab öffnet der quantitativen Mikroanalyse neue Wege. Bei sorgfältiger Arbeitsweise können selbst noch  $\mu\text{g}$ - und  $\text{ng}$ -Mengen von Elementen aus einer Einwaage getrennt und bestimmt werden, ohne daß die Fehler der klassischen Mikroanalyse wesentlich überschritten werden.

## 5. Bestimmungsmethoden

Betrachtet man die wichtigsten für die Bestimmung kleiner Elementmengen heute verfügbaren Methoden in der Reihenfolge der erzielbaren Genauigkeiten, so stehen Gravimetrie, Maßanalyse und Kolorimetrie bzw. Spektralphotometrie an der Spitze, auch wenn sie gegenüber den folgenden Verfahren relativ große Absolutmengen voraussetzen, vgl. Tabelle 4.

Tabelle 4. *Bestimmungsverfahren für kleine Elementmengen*

Verfahren	kleinste noch bestimmbare Menge [g]*)	Literatur	rel. Fehler***) [%]
Gravimetrische	$10^{-5}$	102)	0,1 — 1
Maßanalytische	$10^{-7}$	102)	0,2 — 2
Kolorimetrische	$10^{-8}$	515, 516)	0,5 — 5
Fluorimetrische	$10^{-9}$	290, 514)	2 — 10
Röntgenfluoreszenzanalytische	$10^{-7}$	290, 295, 512, 513)	2 — 5
Elektronenstrahl-mikroanalytische	$10^{-14}$	510, 511)	2 — 10
Spez. polarographische	$10^{-10}$	509)	2 — 10
Gas-chromatographische	$10^{-12}$	437, 438)	über 2
Atomabsorptiometrische	$10^{-12}$	508)	über 2
Emissionsspektrographische	$10^{-10}$	508)	über 5
Katalytische	$10^{-12}$	508)	über 10
Neutronenaktivierungsanalytische	$10^{-14}$ **)	508)	über 10
Festkörpermassenspektrographische	$10^{-16}$	508)	

\*) Günstigste Erfassungsgrenze für besonders gut bestimmbare Elemente

\*\*\*) Für einen Neutronenfluß von  $10^{13}$  [n/cm<sup>2</sup>·sec].

\*\*\*) Bei den Angaben handelt es sich teilweise um grob geschätzte optimale Grenzwerte, die sich je nach Verfahren und Element selbstverständlich stark verschieben können. Teilweise werden die Fehler mit wachsenden Bestimmungsmengen kleiner.

Mit der Zunahme des Fehlers eignen sich die Verfahren immer weniger für die genaue quantitative Mikroanalyse. Bei den letzten Verfahren liegt der Schwerpunkt ihrer Anwendung in der Spurenanalyse, in der durch die andersgearteten Probleme andere Forderungen an die Methoden gestellt werden.

Wie anfangs erwähnt, sollen, um den Umfang der Arbeit in Grenzen zu halten, nur die Bestimmungsprinzipien abgehandelt werden, denen chemische Reaktionen zugrunde liegen.

### 5.1. Gravimetrische und auf Fällungen beruhende Bestimmungsverfahren

Die Grenzen ihrer Anwendbarkeit in der Mikroanalyse sind durch die Löslichkeitsprodukte der gefällten Verbindungen und die relative Genauigkeit der verfügbaren Ultramikrowaagen gegeben. Der erste Faktor ist solange von untergeordneter Bedeutung, wie die Konzentrationsverhältnisse der Makrovorschriften durch Verkleinern der Fällungsvolumina aufrecht erhalten werden können oder sich die Löslichkeiten anorganischer Niederschläge — unter Umständen durch Zusatz wasserlöslicher organischer Lösungsmittel — um einige Größenordnungen erniedrigen lassen<sup>105)</sup>. So beträgt die Löslichkeit z. B. von  $\text{TlCl}$  in Wasser 0,0163 Mol/l, in Methanol 0,005 Mol/l und in Eisessig nur noch etwa 0,0005 Mol/l.

Zu beachten ist allerdings, daß besonders bei niedrigen Konzentrationen Übersättigungserscheinungen die Fällungen beeinträchtigen können: Kaliummengen unter 5  $\mu\text{g}$  K/ml lassen sich z. B. mit Tetraphenylbornatrium (Kalignost) nicht mehr ausfällen<sup>349, 517)</sup>, obwohl die Löslichkeit von Tetraphenylborkalium — bezogen auf Kalium — unter üblichen Fällungsbedingungen (0,01 m Reagenzüberschuß) 0,08  $\mu\text{g}$  K/ml beträgt.

In erster Linie wird die Anwendung gravimetrischer Bestimmungsverfahren durch die unzureichende Belastbarkeit der Mikrogrammwaagen begrenzt. Quarzfadentorsionswaagen, die besonders hohe relative Genauigkeiten besitzen, vgl. Abschn. 2.1., darf man, um absolute Genauigkeiten von etwa 30 ng erzielen zu können, bestenfalls mit 200 mg (einseitig) belasten. Taragefäße in dieser Größenordnung sind aber schon sehr schwierig zu handhaben, so daß gravimetrische Bestimmungsverfahren im Mikrogrammbereich nur noch eine untergeordnete Rolle spielen. Selbst bei Wägungen über 500  $\mu\text{g}$  mit üblichen Mikrobalkenwaagen (klassische Mikroanalyse) sind wegen des um den Faktor 10—100 ungünstigeren Gewichtsverhältnisses von Niederschlag und Gefäß gegenüber der Makroanalyse sowohl an die Wägegefäße als auch an die Wägungsform des Niederschlages besondere Bedingungen zu stellen<sup>7, 20)</sup>.

Bei Tiegeln aus Platin (ca. 10 g), die nicht über  $1000^{\circ}\text{C}$  erhitzt werden, ist noch innerhalb eines Spielraumes von  $\pm 10\ \mu\text{g}$  Gewichtskonstanz zu erreichen. Bei Porzellangefäßen (außen nicht bodengliert) liegt für gleiche Bedingungen die Erhitzungsgrenze bei  $800^{\circ}\text{C}$ . Glas- und Quarzgefäße sind nach Erhitzen auf höhere Temperaturen unter diesen Bedingungen nicht mehr gewichtskonstant zu bekommen.

Die auszuwägenden Niederschläge müssen selbstverständlich formelrein und bei der gewählten Trocknungstemperatur völlig stabil sein. Gewißheit über ihre Stabilität erhält man durch thermogravimetrische Untersuchungen <sup>518</sup>).

Bei Wägungen mit der Mikrowaage ist eine weitgehende Angleichung des zu wägenden Gefäßes an das Raumklima des Wägezimmers erforderlich. Deshalb darf das Wägegut nicht in einem Exsiccator über einem Trocknungsmittel, sondern nur unter einer Staubschutzglocke abkühlen. Das setzt allerdings voraus, daß der Niederschlag nicht mit Luft, Feuchtigkeit und Kohlendioxyd reagiert.

Schließlich wird man Auswägeformen mit besonders günstigen Umrechnungsfaktoren bevorzugen (beispielsweise zur Bestimmung von Silicium nicht  $\text{SiO}_2$  sondern  $\text{SiO}_2 \cdot 12\ \text{MoO}_3 \cdot 4\ \text{C}_9\text{H}_6\text{ON} \cdot 2\ \text{H}_2\text{O}$  oder zur Bestimmung von Aluminium nicht  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sondern z. B. Aluminiumoxinat). Besonders gut eignen sich hierfür organische Fällungsmittel <sup>519–521</sup>).

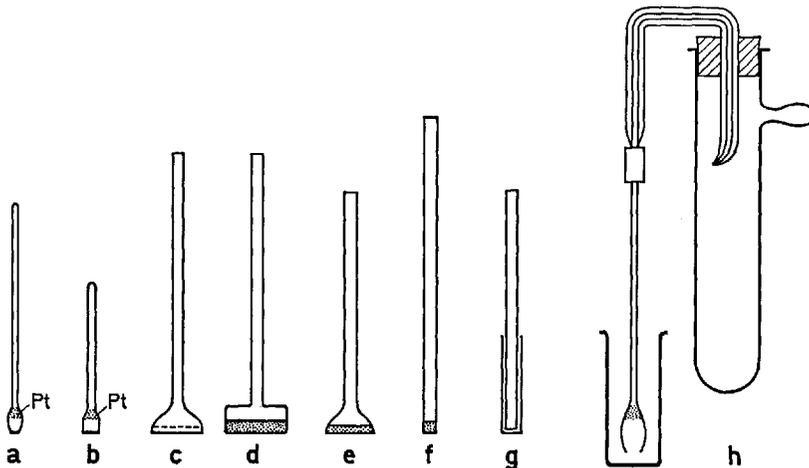


Abb. 37 a–h. Filterstärchen. a, b aus Glas bzw. Quarz mit Asbestfilter; c aus Platin mit Filterplatte aus einer Pt-Ir-Pulverpreßschicht; d aus Porzellan mit Tonfilterplatte; e mit Glas- bzw. Quarzritze; f wie e, jedoch kleiner; g mit Papierhülse; h in Anwendung

Im folgenden soll auf die gebräuchlichsten Fällungs- und Wägetechniken kurz eingegangen werden:

Die Verwendung von Filterstäbchen (Abb. 37) und Filterbechern (Abb. 38) geht bereits auf die Schule von Emich zurück <sup>20, 522</sup>). Je Bestimmung werden 3 Wägungen durchgeführt:

1. die Leerwägung des Bechers mit Filterstäbchen bzw. des Filterbechers,
2. die Substanzeinwaage,
3. die Auswaage des Niederschlages.

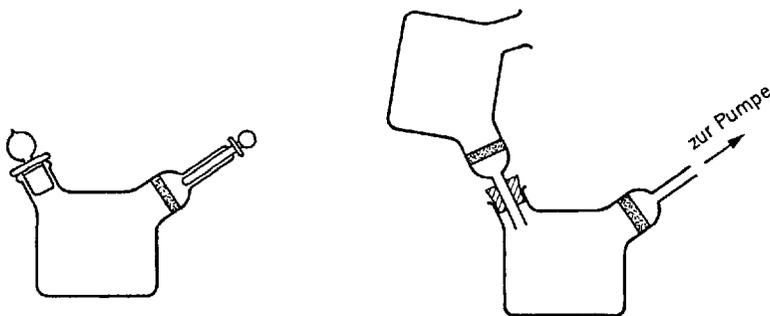


Abb. 38. Emichbecher und Filtrieren aus einem Emichbecher in einen anderen

Der Vorteil dieser Verfahren ist offensichtlich: Der Niederschlag braucht aus dem Fällungsgefäß nicht in ein Wägegefäß überführt zu werden. Aber als Nachteil muß man verhältnismäßig hohe Taragewichte (5–10 g) in Kauf nehmen und damit die Beschränkung dieser Techniken auf die Anwendung im Milligrammbereich. Ferner können nur Niederschläge ausgewogen werden, die nicht geglüht werden müssen.

*Pregl* und seine Schule führten *Filtrerröhrchen* <sup>38)</sup> ein, das sind mit einer Filterplatte bzw. Fritte versehene Glasröhrchen (Abb. 39). Bei dieser Technik muß der Niederschlag zwar im Gegensatz zu den beiden vorher beschriebenen Methoden vom Fällungsgefäß in das Filtrerröhrchen überführt werden, jedoch ist das Taragewicht etwas niedriger.

Niederschläge, die geglüht werden müssen, überführt man in kleine Mikro-Neubauer-Tiegel oder Mikro-Porzellanfiltertiegel von ca. 1 ml Inhalt <sup>7, 20)</sup>.

*Donau* <sup>523)</sup> schlägt zum Abfiltrieren von Niederschlägen kleine Platinfilterschälchen (ca. 300 mg) vor, die nach Art der Neubauer-Tiegel mit Platinschwamm gefüllt sind. Die Fällung wird in noch kleineren Fällungs-

schälchen aus Platinfolie, Quarz oder Glas durchgeführt, die in den Filterschälchen stehen, so daß man mit möglichst wenig Waschflüssigkeit den Niederschlag überführen kann.

Besonders ungünstig ist das Gewichtsverhältnis von Tara und Auswaage bei der C- und H-Bestimmung in der klassischen Mikroelementaranalyse <sup>38, 44</sup>, bei der die Verbrennungsprodukte  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in mit festen Adsorbentien gefüllten Adsorptionsröhrchen ausgewogen werden. Jedoch liefern diese gravimetrischen Verfahren im mg-Bereich nach wie vor die verlässlichsten Ergebnisse. Durch die Einführung nicht-gravimetrischer Bestimmungsverfahren können allerdings die Analysenzeiten wesentlich verkürzt und die Probenmengen reduziert werden <sup>47-59</sup>.

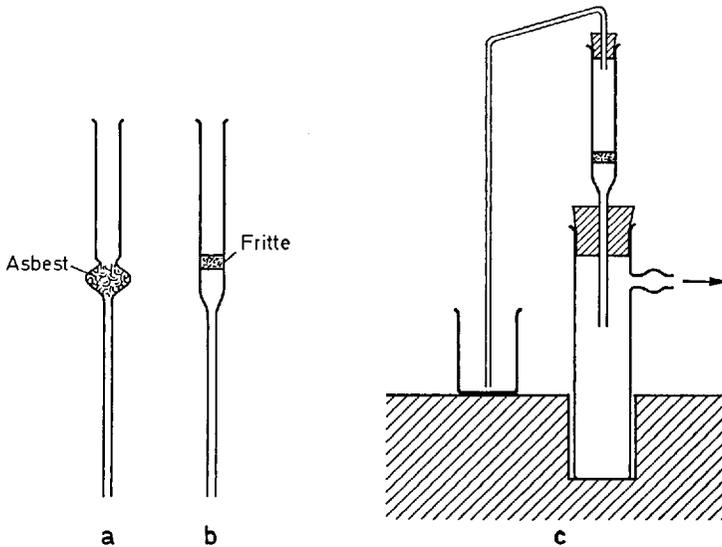


Abb. 39 a—c. Filterröhrchen: a mit Asbestfüllung; b mit Fritte; c in Funktion

Wägungen von geringen Niederschlagsmengen kann man umgehen, wenn man die Fällungen in kalibrierten Kapillaren durchführt und die Schichthöhe der Niederschläge nach Zentrifugieren unter dem Mikroskop mit einem Meßokular ausmißt (Sedimentrie). Der Elementgehalt wird dann durch Vergleich mit den Schichthöhen von Niederschlägen bestimmt, die in Eichreihen mit bekannten Elementmengen analog erhalten wurden. Auf diese Weise lassen sich einige Elemente im  $\mu\text{g}$ -Bereich noch einigermaßen genau bestimmen <sup>3, 9, 524-526</sup>.

In speziellen Fällen kann man noch Elementmengen im  $\mu\text{g}$ -Bereich nach Überführung in gasförmige Verbindungen indirekt durch Wägen

bestimmen <sup>371-373</sup>), indem man die in Kapillaren aufgefangenen Gase durch das gleiche Volumen an Quecksilber ersetzt und auswägt. Nimmt man bei einer üblichen Mikrowaage eine Standardabweichung von  $\pm 5 \mu\text{g}$  an, so wäre z. B. die Bestimmung von  $1 \mu\text{g N}_2$  mit einer Standardabweichung von  $\pm 4 \cdot 10^{-4} \mu\text{g}$  denkbar. Die Ergebnisse der bisherigen praktischen Anwendung dieses Verfahrens sind jedoch wesentlich ungünstiger <sup>105</sup>).

Abschließend läßt sich sagen, daß gravimetrische Bestimmungsverfahren im mg-Bereich zwar noch viel angewandt werden <sup>13, 25-28</sup>) und zu genauen Ergebnissen führen; doch verlieren sie mehr und mehr an Bedeutung. Im  $\mu\text{g}$ -Bereich ist die Anwendung von vornherein auf wenige, besonders einfache Fragestellungen wie z. B. die Bestimmung von Asche- und Wassergehalten bzw. Glühverlusten und Rückständen <sup>90, 102, 103</sup>) beschränkt.

## 5.2. Maßanalytische Verfahren

Sie nehmen unter den mikrochemischen Bestimmungsverfahren wegen ihrer Einfachheit und hohen Genauigkeit eine bevorzugte Stellung ein. Ihre Grenzen sind gegeben durch die kleinsten, noch genau dosierbaren Flüssigkeitsvolumina und durch die Reproduzierbarkeit des Titrationsendpunktes. Ungenügende Endpunktsschärfe und eingeschleppte Verunreinigungen sind die Hauptfehlerquellen.

Bei der Ausarbeitung der Methoden kann man auch hier wieder die schon erwähnten zwei Wege gehen:

1. Die Makrotechnik wird maßstabsgetreu verkleinert, die Konzentrationen der Makroverfahren werden beibehalten. Die prinzipiellen Vor- und Nachteile dieser „klassischen Mikro- und Ultramikrotechnik“ wurden bereits in Abschnitt 3.1. besprochen. Es ist nur noch auf die Vorteile der einfachen visuellen Endpunktbestimmung und der besseren Haltbarkeit konzentrierterer Maßlösungen hinzuweisen.

2. Man arbeitet bei noch gut zu handhabenden Gerätedimensionen mit sehr verdünnten Lösungen. Dieses Prinzip erlaubt eine Mechanisierung bzw. Automation der Verfahren.

Die Bestimmung der Titriermittelmenge kann entweder durch direktes Messen der Maßlösung oder coulometrisch geschehen. Die Wahl der Methode ist eine Frage der Zweckmäßigkeit, weniger der Genauigkeit, wie häufig angenommen wird.

### 5.2.1. Das direkte Abmessen sehr kleiner Flüssigkeits- und Maßlösungsmengen

Sehr kleine, definierte Flüssigkeitsmengen können mit Pipetten, Meßkölbchen oder Büretten in unterschiedlichen Ausführungen abgemessen

werden; am genauesten aber ist fast immer das Abmessen durch Wägung 8, 18, 63, 64, 87, 102–105, 214, 527–529).

Auf Auslauf geeichte *Pipetten* (Ausflußpipetten) sind ungenauer (Benetzungs- und Nachlauffehler) als auf Inhalt geeichte, die allerdings immer ausgespült werden müssen (Auswaschpipetten).

Die Benetzungsfehler der Ausflußpipetten lassen sich wesentlich reduzieren, wenn man die Wandungen vor der Eichung siliconisiert oder die Pipetten aus wenig benetzbaren Kunststoffen 70, 105, 530) herstellt, vgl. Abschnitt 3.1. Diese haben jedoch als Nachteile einen größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten und sind zum Teil gegen viele organische Lösungsmittel unbeständig.

Bei Pipetten mit Meßmarken hängt die Genauigkeit vor allem vom Pipettendurchmesser an der Stelle der Eichmarke ab<sup>18)</sup>. Ausflußpipetten sind immer mit der Flüssigkeit zu eichen, die abgemessen werden soll: Man läßt die Pipette in ein kleines Enghalskölbchen auslaufen, und wägt auf einer Mikrowaage aus. Zum Einstellen auf die Eichmarke wird die Pipette bis über die Markierung gefüllt und dann die Lösung mit einem Papiertuch weggesaugt, bis der Meniskus die Eichmarke berührt.

Bequemer sind selbsttätig sich einstellende Pipetten, die entweder auf Überlauf einer eingesetzten Kapillare geeicht sind oder sich durch Kapillarität bzw. eine Verengung (Konstriktion) auf ein bestimmtes Volumen einstellen. Auslaufpipetten aus Glas besitzen im Bereich von 1–10  $\mu\text{l}$  Fehler von 1–2% und im Bereich von 10–100  $\mu\text{l}$  von 0,3–1%. Dagegen kann man mit der in Abb. 40 wiedergegebenen Überlauf-Polyäthylenpipette<sup>213)</sup> 20  $\mu\text{l}$  Wasser auf etwa 0,1% genau abmessen.

Etwas ungenauer sind Polyäthylen-Pipetten mit Vorratsgefäßen (Abb. 41).

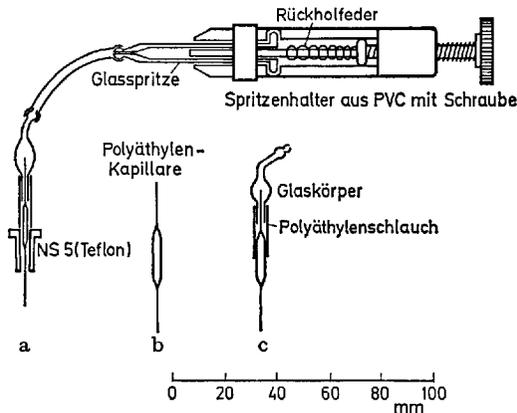


Abb. 40 a–c.  $\mu\text{l}$ -Pipette aus Polyäthylen mit Manipulationsvorrichtung<sup>213)</sup>

Kolbenhubpipetten vom Typ der sogen. Marburg-Pipette <sup>87)</sup> sind ebenfalls sehr einfach zu handhaben.

Hamilton-Mikroliterpipetten eignen sich zum Abmessen sehr kleiner Flüssigkeitsmengen; sie finden vor allem in der Gaschromatographie Verwendung.

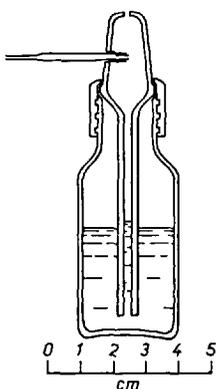


Abb. 41.  $\mu$ l-Pipette mit Vorratsgefäß aus Polyäthylen <sup>70)</sup> (aus <sup>105)</sup>)

Mikromeßpipetten, sogen. Blutzuckerpipetten, bewähren sich zum groben Abmessen von Reagenzlösungen im Bereich von 0–200  $\mu$ l.

Zum ungefähren Dosieren kleiner Flüssigkeitsmengen kann man auch Platindrahtösen von bestimmtem Durchmesser verwenden <sup>8)</sup>.

*Mikromeßkölbchen* <sup>18, 104)</sup> (Abb. 42) braucht man zur Unterteilung von Probenlösungen (< 1 ml). Ihr Halsteil muß so eng sein, daß er die erforderliche Genauigkeit gewährleistet. Das Füllen dieser Kölbchen erfolgt durch Polyäthylen-Kapillaren, zum Durchmischen der Lösung wird vibriert oder zentrifugiert. Fehler können durch thermische Ausdehnung, beim Kalibrieren und beim Ablesen gemacht werden. Häufig läßt sich der Gebrauch von Meßkölbchen jedoch umgehen <sup>105)</sup>.

*Büretten*: Die direkte Bestimmung des Maßlösungsverbrauchs kann volumetrisch oder gravimetrisch (Wägebürette) erfolgen. Beide Prinzipien unterscheiden sich grundlegend in den möglichen Fehlerarten: Bei volumetrischem Abmessen ist auf Vermeidung von Benetzungs-, Nachlauf-, Ables-, Kalibrierungs- und Temperaturfehler zu achten. Die gravimetrische Bestimmung der verbrauchten Maßlösung <sup>18, 531, 532)</sup> schließt alle diese Fehler aus: die Wägebürette wird vor und nach der Titration gewogen; so sind nur die Fehler einer Differenzwägung zu berücksichti-

gen. Rechnet man bei Benutzung einer Mikrowaage mit einer Standardabweichung von  $10 \mu\text{g}$ , so entspricht dies einem Volumen von  $0.01 \mu\text{l}$ . Deshalb lassen sich in der Mikrogrammanalyse mit Wägebüretten besonders genaue Ergebnisse erzielen.

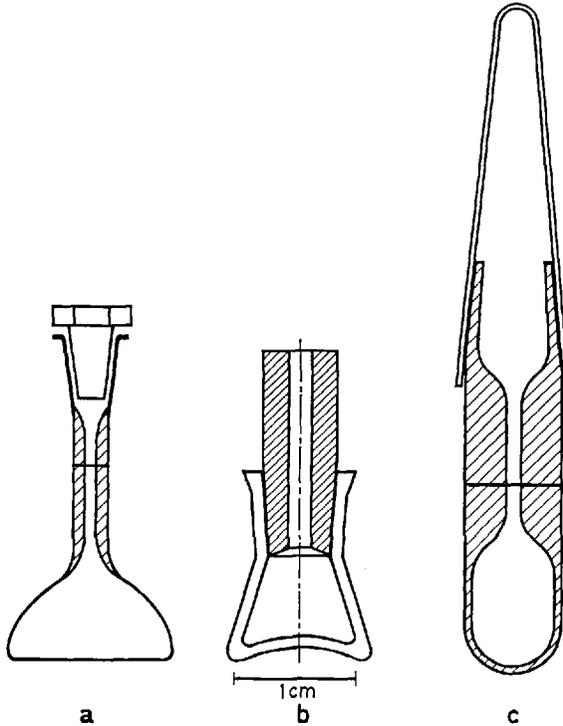


Abb. 42 a—c. Verschiedene Typen von Mikromeßkölbchen für Flüssigkeitsmengen von 1 ml und darunter. a Kapillarmeßkölbchen mit Marke und Teflonstopfen <sup>105)</sup>; Füllung, Durchmischung und Entleerung mit Hilfe einer Polyäthylen-Kapillare. b Kapillarschliffmeßkölbchen, ohne Kapillarschliffstopfen zum Eindampfen von Lösungen, mit Kapillarschliffstopfen zum anschließenden Auffüllen auf ein definiertes Volumen <sup>314)</sup>. c Kapillarmeßkölbchen; Füllung, Durchmischung und Entleerung durch Zentrifugieren

Mikroliterbüretten mit vertikal oder horizontal angeordneten Meßkapillaren (Abb. 43) werden immer mehr durch Kolbenbüretten (Abb. 44 und 45) verdrängt; auf eine umfangreiche Literatur kann verwiesen werden <sup>8, 18, 214, 533, 534)</sup>. Da die Messung der Längenausdehnung der zu bestimmenden Flüssigkeitsmenge durch die Mikrometerschraube der

Kolbenbürette um ca. zwei Größenordnungen genauer ist, als die visuelle bei der Meßkapillare, hat man durch eine Kolbenbürette gegenüber der Meßkapillare entweder — bei entsprechend größerem Durchmesser — den Vorteil, größere Volumenmengen mit Meßkapillarengenauigkeit abmessen zu können oder — bei kapillarähnlichem Durchmesser (bei Anwendung des Kolbenverdrängungsprinzips) — gleiche Volumina mit wesentlich höherer Genauigkeit bestimmen zu können. Hinzu kommt, daß Kolbenbüretten frei sind von Benetzungs- bzw. Nachlauffehlern, daß sie mit Quecksilber sehr genau geeicht werden können und sich auch für mechanisierte Titrations eignen. Wichtig ist nur, daß der Kolben dicht geführt wird und die Meßmechanik keinen toten Gang hat.

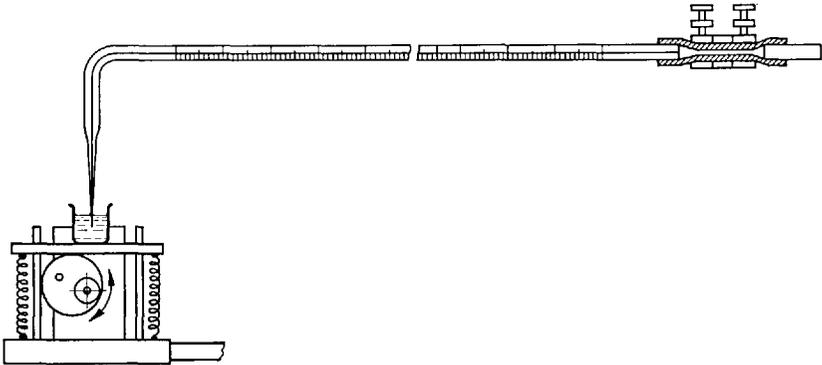


Abb. 43. Prinzip einer  $\mu\text{l}$ -Meßkapillarbürette

Von den beiden Prinzipien der Kolbenbürette eignen sich zum Abmessen von Lösungsmengen über  $100\ \mu\text{l}$  genau kalibrierte Glaskolbenspritzen <sup>105, 535–537</sup> (Abb. 44) mit dicht eingeschlifftem Glas- oder Teflonkolben gut, die mit Mikrometerschraube oder Getriebemotor bewegt werden. Sie weisen je nach Schliffgüte Standardabweichungen zwischen  $0,1$  und  $0,05\ \mu\text{l}$  auf.

Beim Abmessen wäßriger und organischer Flüssigkeitsvolumina unter  $100\ \mu\text{l}$  wendet man das Kolbenverdrängungsprinzip an (Abb. 45): mit Hilfe einer Mikrometerschraube wird ein Kolben (aus Teflon oder Tantal) mit definiertem Durchmesser durch eine Teflondichtung hindurch in ein die Lösung enthaltendes Glasrohr größeren Durchmessers hineingeschoben und dabei die entsprechende Flüssigkeitsmenge verdrängt <sup>70</sup>.

Bestimmungsmethoden

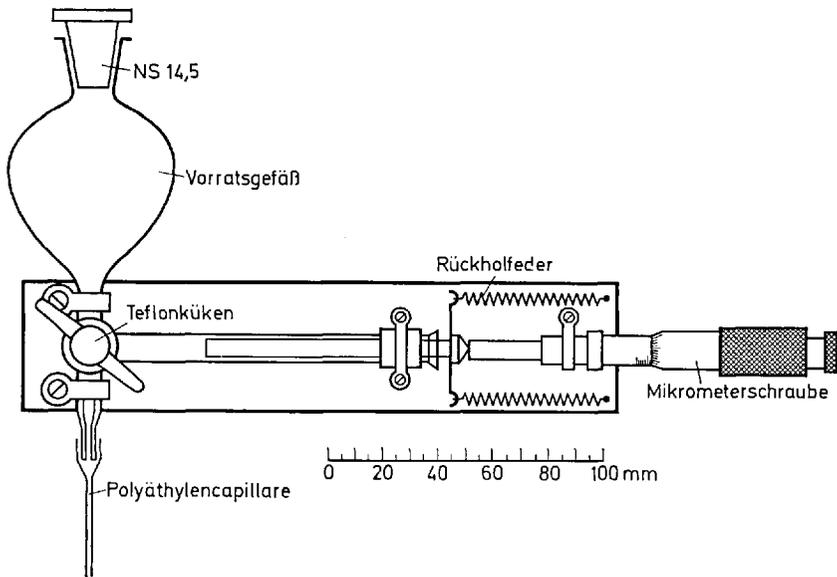


Abb. 44. Prinzip einer  $\mu\text{l}$ -Kolbenbürette mit Vorratsgefäß für die Maßlösung 277)

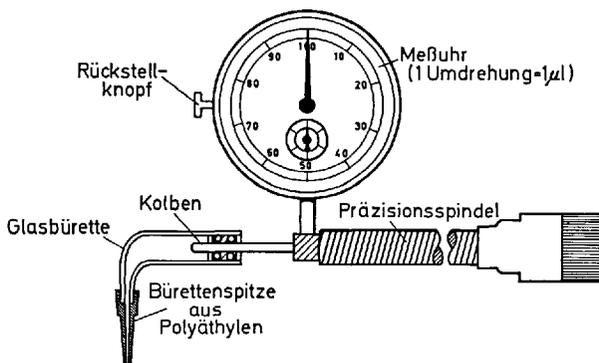


Abb. 45. Kolbenbürette nach dem Verdrängungsprinzip mit Teflondichtung 70) (aus 88))

Nur noch begrenzte Anwendung finden Kolbenbüretten, bei denen als Dichtungsmaterial Quecksilber verwandt wird 538, 539), da hierbei die Lösung mit dem Quecksilber in Berührung kommt und eventuell mit ihm reagieren kann.

Als Bürettenspitzen nimmt man fein ausgezogene Polyäthylen-Kapillaren, die man in die zu titrierende Lösung eintauchen läßt. Sie sollen einerseits so dünn ausgezogen sein, daß die vorgelegte Lösung nicht merklich in die Kapillare diffundieren kann, andererseits darf aber auch in der Bürette kein größerer Überdruck entstehen, da dies ein Nachlaufen der Titrationslösung zur Folge hätte.

Polyäthylen-Kapillaren bewähren sich jedoch auch als nicht in die Lösung eintauchende Spitzen an üblichen 1–2 ml-Mikrobüretten, da sich an ihnen wesentlich kleinere Tröpfchen bilden als an entsprechenden Glaskapillarspitzen<sup>540)</sup>.

Sollen Lösungen mit einem Programmgeber dosiert werden, so kann man außer motorgetriebenen Kolbenbüretten<sup>105)</sup> auf Auslaufzeit geeichte Dosierbüretten mit Magnetventil<sup>105, 541)</sup> oder Knallgascoulometerbüretten<sup>542)</sup> verwenden. Bei letzteren verdrängt das mit einer gemessenen Strommenge erzeugte Knallgas eine äquivalente Lösungsmenge (Prinzip Abb. 23).

### 5.2.2. Coulometrische Titration

Bei der coulometrischen Titration<sup>18, 543–551)</sup> erzeugt man das Titriermittel für Säure-Basen-, Redox-, Fällungs- und Komplexbildungstitationen elektrolytisch unmittelbar in der zu titrierenden Lösung (Reagenzerzeugung in der Titrierzelle) oder kurz vorher in einer speziellen Bürette (Reagenzerzeugung außerhalb der Zelle).

Man kann, 100%ige Stromausbeute vorausgesetzt, aus der durch eine Elektrolytlösung geschickten Strommenge nach dem Faradayschen Gesetz die erzeugte äquivalente Menge des Titrationsmittels nach

$$\bar{A} = \frac{1}{n \cdot F} \int i \cdot dt$$

berechnen. In der Formel bedeuten:  $\bar{A}$  = Grammäquivalente erzeugtes Titriermittel,  $i$  = Stromstärke [A],  $t$  = Zeit [sec],  $n$  = Wertigkeitsänderung,  $F$  = Faradaykonstante (96487 [A · sec]).

Da die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten sich während der Elektrolyse ändern kann, muß man entweder durch ständiges Nachregulieren der Spannung den Strom während der Titration konstant halten (galvanostatische Coulometrie) oder man hält das Potential konstant (potentiostatische Coulometrie) und bestimmt die Strommenge durch Integration der Strom-Zeit-Funktion. Die zweite Methode ist zwar wesentlich selektiver, jedoch auch aufwendiger und etwas ungenauer als die Coulometrie mit konstantem Strom. So ist die erste Methode die gebräuchlichere. Ihre Fehler hängen ab von der Genauigkeit der Zeit- und

der Strommessung, von der Stromkonstanz und der Stromausbeute (d. i. das Verhältnis zwischen der tatsächlichen, in der Elektrolyse genutzten [Verluste durch Nebenreaktionen] und der theoretisch nach dem Faradayschen Gesetz berechneten Strommenge).

Die heute mögliche Genauigkeit der Zeitmessung läßt sich in der Regel nicht ausnutzen, da die Anzeige des Titrationsendpunktes demgegenüber zu träge ist. Die untere Grenze der Anzeigegenauigkeit liegt bei etwa  $\pm 0,1$  sec. Man soll deshalb 10 sec als Titrationszeit nicht unterschreiten. Da ein Strom ohne weiteres längere Zeit auf etwa  $\pm 0,01\%$  genau konstant gehalten werden kann, ist die kleinste noch bestimmbare Elementmenge eine Frage der exakten Messung der sehr kleinen Ströme (die für Bestimmungen im Milligrammbereich in der Größenordnung von  $0,1\text{--}100 \mu\text{A}$  liegen) und der Eliminierung parasitärer Ströme. Diese Schwierigkeiten lassen sich in vielen Fällen durch Arbeiten mit gepulsten Strömen umgehen<sup>544, 552</sup>; gleichzeitig wird dadurch die digitale Meßanzeige erleichtert.

Elementmengen im  $\mu\text{g}$ -Bereich werden mit üblichen Anordnungen mit Standardabweichungen um 1% bestimmt. Nur in wenigen Fällen konnten bisher ng-Mengen von Elementen mit Fehlern unter 5% bestimmt werden.

Zur Herabsetzung der Bestimmungsgrenze hat man zwei Möglichkeiten: das Arbeiten mit sehr niedrigen Konzentrationen in Zellen über 1 ml Inhalt (Abb. 46) — hierfür sind ganz besonders empfindliche End-

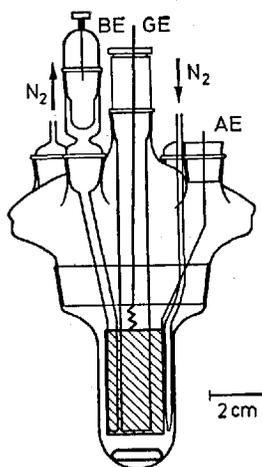


Abb. 46. Mikrozelle zur coulometrischen Titration nach<sup>550</sup>. *AE* Arbeitselektrode; *BE* Bezugs- oder Gegenelektrode; *GE* Generatorelektrode

punktsbestimmungsverfahren, vgl. Abschn. 5.2.3.2., erforderlichlich 553–558) — oder die Verwendung möglichst kleiner Zellen (etwa  $5\ \mu\text{l}$ ) bei üblicher Indizierung (Abb. 47) 559, 560).

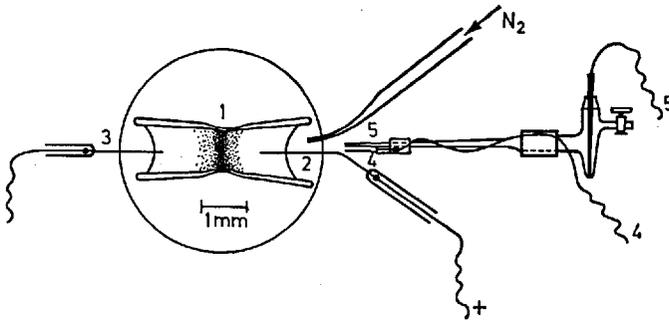


Abb. 47. Anordnung zur coulometrischen Titration in einem Tropfen nach 559). 7 Kapillare; 2 Generatorelektrode; 3 Hilfselektrode; 4 Indikatorelektrode; 5 Bezugselektrode

### 5.2.3. Bestimmung des Titrationsendpunktes

Aus den Abschnitten 5.2.1. und 5.2.2. ist zu entnehmen, daß sich Titrermittel noch im Bereich von  $10^{-8}$ – $10^{-10}$  Äquivalenten volumetrisch, gravimetrisch oder coulometrisch dosieren lassen. Ob sich die Titrationen in diesen Bereichen noch durchführen lassen, ist somit hauptsächlich eine Frage der Indizierung des Titrationsendpunktes, vgl. Tabelle 5.

#### 5.2.3.1. Titration mit Farbindikatoren

Die Farbänderungen der Indikatoren am Äquivalenzpunkt kann man mit dem Auge (visuelle Titration) oder instrumentell (photometrische Titration) registrieren.

Bei der üblichen visuellen Mikrotitration (Maßlösungen  $\geq 0,01\ \text{n}$ ) verwendet man meistens zylindrische Titrationsgefäße mit flachen Böden von etwa 15 mm Durchmesser. Die Analysenlösung wird mit einem Magnetrührer oder einem durch die Lösung perlenden Gasstrom (Polyäthylenkapillare) durchmischt. Die Maßlösung gibt man aus einer Kolbenbürette zu, deren Spitze (PÄ-Kapillare) in die zu titrierende Lösung eintaucht. Zur besseren Beobachtung des Farbumschlages dienen Tageslichtlampe und weißer Hintergrund.

## Bestimmungsmethoden

Tabelle 5. Die wichtigsten Verfahren zur Bestimmung des Endpunktes bei Mikro-titrationen

Art der Endpunktsbestimmung		Meßgröße	Anwendung bei
mit Farbindikatoren	a) visuell b) photometrisch	Extinktion	Säure-Basen-, Redox- und komplexometrische Titrationen $10^{-6}$ – $10^{-7}$ M/ml
heterometrisch (turbidimetrisch)	photometrisch	Extinktion	Fällungstitrationen $10^{-5}$ – $10^{-6}$ M/ml
potentiometrisch	a) klassisch (i = 0)	Potential	Säure-Basen-, Redox-, komplexometrische und Fällungstitrationen $10^{-7}$ M/ml
	b) bei konst. Strom*) (bipotentiometrisch)	Potential	wie bei a) $10^{-8}$ – $10^{-11}$ M/ml
amperometrisch	a) mit einer polarisierten Elektrode	Stromstärke	Redox-Titrationen $10^{-8}$ M/ml
	b) mit zwei polarisierten Elektroden (biamperometrisch)	Stromstärke	Redox-Titrationen bis $10^{-11}$ M/ml
konduktometrisch	a) innere Elektroden	Widerstand	Säure-Basen- und Fällungstitrationen
	b) äußere Elektroden	Widerstand	wie a)
radiometrisch <sup>561)</sup>			

\*) In der deutschsprachigen Literatur setzt sich in der letzten Zeit auch die Bezeichnung „voltammetrische Indikation“ immer mehr durch <sup>600)</sup>.

Da die Indikatoren niemals plötzlich, sondern innerhalb eines Bereiches umschlagen, nimmt man als Endpunkt den Farbton einer unter gleichen Bedingungen austitrierten Vergleichslösung von bekanntem Gehalt.

Häufig gelingt es, die Schärfe des Umschlagspunktes durch Zusatz wasserlöslicher organischer Lösungsmittel wie Äthanol, Isopropanol, Aceton u. a. <sup>222)</sup>, sowie durch Verwendung von Mischindikatoren zu verbessern.

Zur Empfindlichkeitssteigerung werden indirekte <sup>562)</sup>, Multiplikations- und katalytische Verfahren empfohlen <sup>563–566, 780)</sup>. Im letzten Fall katalysiert das Titriermittel das Indikatorsystem in dem Moment, in dem der Äquivalenzpunkt überschritten wird.

Durch Verkleinern des Volumens der zu titrierenden Analysenlösung bis zu wenigen  $\mu\text{l}$  gelingt es, noch Absolutmengen im Nanogramm-Bereich zu bestimmen (Abb. 48). Im Extremfall beobachtet man den Farbumschlag mikroskopisch oder mit auf feinen Seidenfäden aufgetragenen Indikatoren <sup>102, 104, 250-252</sup>. Um ein zu schnelles Eintrocknen der  $\mu\text{l}$ -Probetröpfchen zu vermeiden, muß in Feuchtkammern gearbeitet werden <sup>102, 104</sup>.

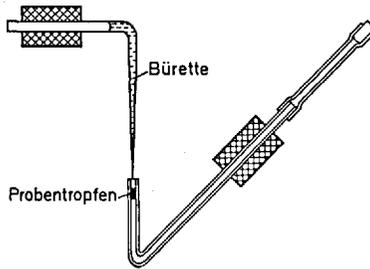


Abb. 48. Anordnung zur Titration im Tropfen (aus <sup>104</sup>)

Bei Titrationen mit Maßlösungen unter  $0,01\text{ n}$  in Volumina von etwa  $1\text{--}2\text{ ml}$  läßt sich die Endpunktsbestimmung durch Anwendung von Fluoreszenzindikatoren <sup>568</sup> oder durch Zweiphasentitrationsverfahren <sup>105</sup> verbessern, bei denen der Indikator am Endpunkt mit dem ersten Überschuß des Titrationsmittels eine stark gefärbte Verbindung bildet, die sich in das geringere Volumen des wasserunlöslichen organischen Lösungsmittels der zweiten Phase ausschütteln und damit konzentrieren läßt (Abb. 49). Auf diese Weise gelingt z. B. die Bestimmung von  $1\text{ }\mu\text{g}$  Jodid oder Sulfid in  $2\text{--}3\text{ ml}$  Titrationsvolumen mit relativen Standardabweichungen von ca.  $1\%$  <sup>105</sup>.

Bei der photometrischen Titration <sup>18, 569-575</sup> wird während der Titration die Extinktionsänderung der zu titrierenden Lösung photometrisch verfolgt: ein Lichtstrahlenbündel bestimmter Wellenlänge (konstante Lichtquelle) passiert eine Titrationsküvette (Abb. 50) und fällt auf eine Photozelle, die seine Intensitätsänderung im Verlauf der Titration mißt. Der Küvetteninhalt muß sich ohne Störung des Lichtweges rasch durchmischen lassen. Es sind nicht unbedingt Küvetten mit planparallelen Fenstern erforderlich, jedoch darf sich die Lage von Licht-

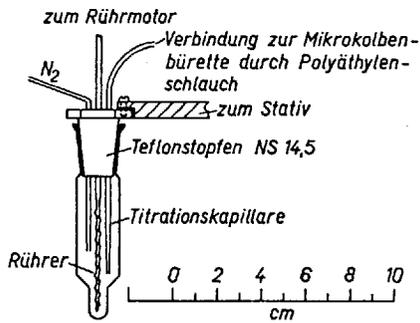


Abb. 49. Vorrichtung zur Zweiphasentitration 105)

quelle, Küvette und Photometer während der Messungen auf keinen Fall verändern. Störungen durch Fremdlicht werden ausgeschaltet, wenn man den Lichtstrahl, bevor er in die Küvette einfällt, in einer bestimmten Frequenz zerhackt und nur der von der Photozelle erzeugte analog pulsierende Strom über einen Wechselstromverstärker einem Schreiber zugeführt wird.

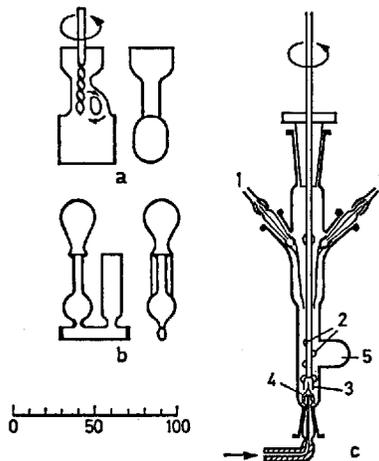


Abb. 50 a—c. Küvetten zur spektralphotometrischen Mikrotitration aus 18) und 105), a für Volumina über 1 ml; b für Volumina unter 1 ml; c Absorptionsvorlage für Gase, kombiniert mit Küvette: 1 Polyäthylenschlauchverbindungen zu Mikro-  
 büretten, 2 Glasnoppen, 3 Glockenrührer, 4 Polyäthylenkapillare, 5 eingebaute  
 Küvette.

Die durch die graphische Darstellung der Abhängigkeit der Extinktionsänderung vom Maßlösungsverbrauch aufgezeichnete Titrationskurve setzt sich im Idealfall aus einem steigenden oder abfallenden Ast und einer zur Abszisse parallelen Geraden zusammen. Die Schärfe des Schnittpunktes beider Geraden hängt von der Dissoziationskonstante der gefärbten Verbindung ab; den genauen Schnittpunkt erhält man meistens nur durch Extrapolation der beiden Geraden. Ist das Lambert-Beersche Gesetz nicht erfüllt, so weichen die Kurven von der Geraden ab. Außerdem macht sich das Anwachsen des Volumens während der Titration bemerkbar, so daß man möglichst konzentrierte Maßlösungen mit  $\mu\text{l}$ -Kolbenbüretten zugeben sollte.

Über die Empfindlichkeit photometrischer Messungen gibt der Abschnitt 5.3. Auskunft.

Die Vorteile der photometrischen Endpunktsbestimmung gegenüber der visuellen sind offensichtlich: Die Genauigkeiten sind größer (im  $\mu\text{g}$ -Bereich liegen die relativen Standardabweichungen meistens unter 1%), man kann Extinktionsänderungen im UV-Bereich registrieren und kann die Titrationsmechanismen bzw. automatisieren.

In der Heterometrie <sup>576)</sup> — das sind Fällungstitrationsverfahren, bei denen bis zur maximalen Trübung titriert wird — werden feine Niederschläge vorausgesetzt, die während der Bestimmungsdauer fein verteilt bleiben.

### 5.2.3.2. Elektrochemische Methoden zur Endpunktsbestimmung

Von allen Endpunktsbestimmungsmethoden in der mikrochemischen Maßanalyse haben die elektrochemischen <sup>18, 543, 548, 577–583)</sup> die größte Bedeutung, da sie noch in niedrigsten Bestimmungsbereichen sehr genau sind.

Während die klassische potentiometrische Titration Elementbestimmungen im Nanogrammbereich mit Fehlern unter 2% nur dann zuläßt, wenn die Titrations in sehr kleinen Volumina (etwa einige  $\mu\text{l}$ ) durchgeführt werden <sup>584–590)</sup> (Abb. 51 und 52), führt die Polarisations-Spannungstitration mit zwei polarisierbaren Metallelektroden (Bipotentimetrie) bei Redox- und Fällungstitrations sowie in der Komplextometrie in noch niedrigere Bestimmungsbereiche <sup>591–600)</sup>.

Bei der argentometrischen Halogenidbestimmung in nichtwäßrigen Systemen (z. B. in Eisessig) liegt durch das Anlegen von schwachem Gleichstrom an zwei Silberelektroden an der Kathode eine größere und an der Anode eine kleinere Halogenidkonzentration vor, d. h. die Anode ist — bezogen auf die Nernstsche Titrationskurve einer stromlosen Elektrodenanordnung — bei der Titration ein wenig voraus, die Kathode ein wenig zurück. Sprechen beide Elektroden gleich gut an, so ergibt die Potential-

differenz in jedem Punkt die erste Ableitung der Nernst-Kurve. Man erhält also an Stelle des Wendepunktes in der Nernstschen Kurve ein Maximum.

Die Methode erlaubt, kleinste Halogen-, Schwefel- und Selenmengen (ng-Bereich) mit relativen Standardabweichungen von etwa 1% in  $\mu\text{g}$ -

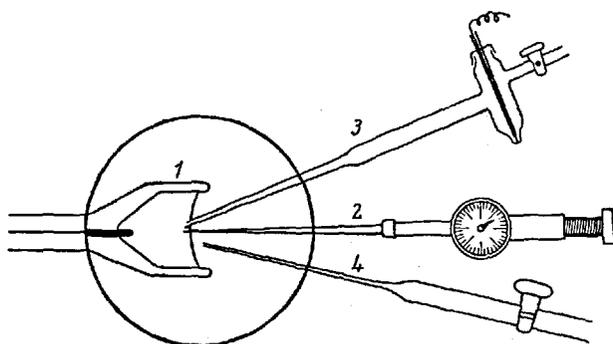


Abb. 51. Potentiometrische Titration im  $\mu\text{l}$ -Bereich <sup>202)</sup> 1 Gefäß mit Indikatorelektrode; 2 Burette; 3 Bezugslektrode; 4 Zuführung eines Gases zum Mischen (aus <sup>102)</sup>)

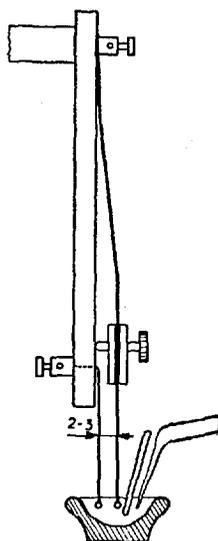


Abb. 52. Potentiometrische Titration im  $\mu\text{l}$ -Bereich mit Bimetallelektroden nach <sup>590)</sup> (aus <sup>18)</sup>)

Einwaagen organischer Substanzen zu bestimmen <sup>105, 282</sup>). Die dazu erforderlichen Anordnungen sind in den Abb. 19 und 30 wiedergegeben.

Nanogramm-Mengen Kupfer lassen sich ebenfalls bipotentiometrisch bestimmen <sup>588</sup>), und auch  $\mu\text{g}$ -Mengen Wasser können nach Überführung in  $\text{H}_2\text{S}$  sehr genau erfaßt werden <sup>354</sup>).

Einige Elemente lassen sich in sehr niedrigen Konzentrationen durch die sogen. „Nullpunktspotentiometrie“ <sup>406, 601–603</sup>) noch sehr genau bestimmen; in Verbindung mit ihr gewinnen elementselektive Membranelektroden <sup>604–608, 779, 790</sup>) auch in der extremen Mikroanalyse zunehmend an Bedeutung.

Bei Redox-Titrationsen bevorzugt man die amperometrische Endpunktsanzeige <sup>609–615</sup>), ein von der Polarographie abgeleitetes Verfahren, bei dem entweder an eine Arbeits- und eine polarisierbare Bezugs- oder an zwei polarisierbare Elektroden (Biamperometrie bzw. „Dead-Stop“-Methode) eine konstante Gleichstromspannung angelegt wird. Diese Spannung muß größer sein als das Abscheidungs- bzw. Redox-Potential des zu untersuchenden Ionentyps. Der Gesamtdiffusionsstrom setzt sich zusammen aus dem Diffusionsstrom, der durch das Konzentrationsgefälle zwischen den Elektroden entsteht, und dem Strom der durch die Ionenwanderung im elektrischen Feld verursacht wird. Letzterer kann vernachlässigt werden, wenn ein Überschuß an Fremdelektrolyten vorhanden ist (Leitsalze). Im Gegensatz zur potentiometrischen Endpunktsbestimmung stören die Fremdelektrolyten hier nicht, jedoch können durch den Leitsalzzusatz leicht Verunreinigungen eingeschleppt werden. Die Titrationskurve besteht aus zwei Geraden, deren Schnittpunkt dem Äquivalenzpunkt entspricht: mit Messungen vor und nach ihm kann man ihn durch Extrapolieren festlegen.

Nachdem die Quecksilbertropfelektrode durch die rotierende oder vibrierende Platinmikroelektrode <sup>615–619</sup>) ersetzt wurde, setzt sich das Verfahren in der Mikroanalyse immer mehr durch.

Große Vorteile gegenüber der klassischen Form der Amperometrie, bei der man mit Quecksilbersumpfelektroden oder anderen üblichen Bezugshalbzellen (z. B. Kalomelektroden) arbeiten muß, bringt die in ihrer Anwendung allerdings etwas begrenztere Biamperometrie, da hier nur zwei feststehende Platinelektroden erforderlich sind. Die Elektroden können direkt im Bestimmungsgefäß eingeschmolzen sein, oder sie werden in Elektrodenhalterungen eingeschmolzen und so in die Lösung eingeführt, die mit einem Magnetrührer oder hindurchperlendem Stickstoff durchmischt wird <sup>105</sup>).

Das sich in dem Redoxsystem zwischen den Elektroden ausbildende Polarisationspotential wird durch die angelegte Gegenspannung praktisch aufgehoben. Zwischen den Elektroden fließt erst dann wieder ein Strom, wenn die Polarisation durch einen Überschuß des zugefügten

Reduktions- oder Oxydationsmittels aufgehoben wird. Der Endpunkt der Titration wird also durch den Beginn oder auch durch das Aufhören eines Stromflusses angezeigt.

Auf diese Weise lassen sich kleinste Mengen Jod, Schwefel, Arsen, Ammonium u. a. besonders genau bestimmen <sup>105, 620, 621</sup>) sowie auch indirekt Wasser nach *Karl Fischer* <sup>622-625</sup>).

Die sehr unspezifische konduktometrische Endpunktsanzeige <sup>543, 626-630</sup>) ist vor allem auf einfache Säure-Basen-Titrationssysteme anwendbar; für die Bestimmung kleiner Elementmengen ist sie von geringerer Bedeutung. Eine Zelle für den Ultramikrobereich, mit der man noch  $4 \cdot 10^{-9}$  g Kupfer mit einer mittleren Standardabweichung der Einzelmessung von 5% bestimmen kann, wurde beschrieben <sup>631</sup>).

Konduktometrische Relativverfahren haben eine gewisse Bedeutung bei der Bestimmung kleiner Elementmengen (C, S u. a.) <sup>387</sup>).

### 5.3. Spektralphotometrische und fluorimetrische Bestimmungsverfahren

Da bei der spektralphotometrischen Bestimmung kleiner Elementmengen meistens chemische Umsetzungen (Bildung stark absorbierender Komplexe, fluoreszierender Verbindungen usw.) der Messung der Lichtabsorption bzw. Fluoreszenz usw. vorausgehen müssen, sollen sie ebenfalls kurz diskutiert werden. Vor allem interessieren wieder Betrachtungen über die Bestimmungsbereiche, in denen eine noch ausreichende Genauigkeit gewährleistet ist.

#### 5.3.1. Absorptiometrische Verfahren

Unter der Voraussetzung, daß in einer von einem Photonenstrom (Licht) durchstrahlten Lösung jedes auf ein Molekül der absorbierenden Substanz treffende Photon von diesem absorbiert wird und einen Elektronenübergang verursacht, berechnet sich pro Elektronenübergang ein maximaler molarer Extinktionskoeffizient von <sup>632-634</sup>):

$$\epsilon_{\max} = 5 \cdot 10^5 \text{ [l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \text{ } ^{636)}$$

Aus ihm läßt sich für jedes Element die niedrigste, über eine Farb-reaktion noch genauest möglich meßbare Konzentration  $C$  in der Analysenlösung errechnen:

$$C = \frac{E_{\min} \cdot A}{\epsilon_{\max} \cdot d \cdot 1000} \text{ [g} \cdot \text{ml}^{-1}]$$

In der Formel bedeuten  $E_{\min}$  = die Extinktion, bei der ein photometrisches Verfahren den kleinsten Meßfehler für Intensitätsunterschiede

aufweist <sup>635, 636</sup>) (sie liegt bei etwa 0,5),  $A$  = das Atomgewicht des zu bestimmenden Elementes und  $d$  = Schichtdicke der absorbierenden Lösung in [cm].

Im Idealfall müßten sich demnach die Elemente im Bereich von etwa  $1 \cdot 10^{-9}$  bis  $2,5 \cdot 10^{-7}$  [g · ml<sup>-1</sup>] pro Schichtdickeneinheit [cm] spektralphotometrisch mit einem relativen Fehler von etwa 0,7% noch bestimmen lassen.

Betrachtungen über diese spektralphotometrisch erfaßbaren Grenzkonzentrationen unter Berücksichtigung der statistischen Sicherheit stellt *Püschel* <sup>637</sup>) an.

Da bei den meisten uns heute bekannten, stark gefärbten Komplexen, die zur photometrischen Elementbestimmung direkt herangezogen werden <sup>293, 300, 515, 638-643</sup>), die Wahrscheinlichkeit der Absorption des das Molekül treffenden Photons kleiner als 1 ist, liegen ihre molaren Extinktionskoeffizienten um etwa 1 bis 2 Größenordnungen unter dem theoretischen Maximalwert. Besonders hohe Koeffizienten (z. T. auf Grund mehrerer Elektronenübergänge in einem Molekül) besitzen jedoch z. B. Cadmium-dithizonat ( $8,8 \cdot 10^4$ ), Zink-dithizonat ( $9,2 \cdot 10^4$ ), Wismut-dithizonat ( $8 \cdot 10^4$ ), der Bor-curcumin-Komplex in Äthanol ( $1,4 \cdot 10^5$ ), der Gold- bzw. Silber-thio-Michlers-ke-ton-Komplex ( $1,5 \cdot 10^5$ ) <sup>644, 645</sup>) und das Oxydationsprodukt von 4,4'-Tetramethyldiaminotriphenylmethan mit dem Permanganation <sup>646</sup>).

Von den verschiedenen Möglichkeiten, die Empfindlichkeiten durch indirekte Methoden zu steigern, — wie z. B. durch katalytische Reaktionen <sup>647-671</sup>), durch Bildung ausschüttelbarer Ionenassoziationskomplexe mit organischen Farbstoffen (die aufgrund mehrerer Elektronenübergänge je Molekül höhere Extinktionskoeffizienten besitzen <sup>516, 672-674</sup>) wie z. B. Cadmium-Kristallviolett mit  $1,3 \cdot 10^5$ ) oder durch Anwendung des Prinzips der „stöchiometrischen Vervielfachung“ <sup>516</sup>) — führt vor allem das letztgenannte Prinzip zu auch in der Mikroanalyse befriedigenden Genauigkeiten.

So läßt sich beispielsweise Phosphor über das Molybdän der mit einem organischen Lösungsmittel vorher ausgeschüttelten Dodekamolybdatophosphorsäure (P:Mo = 1:12) sehr empfindlich und genau über Molybdän(V)-thiocyanat photometrisch bestimmen ( $\varepsilon \approx 1,5 \cdot 10^5$ ) <sup>675, 676</sup>).

Aber auch wiederholbare Multiplikationsverfahren <sup>567, 677</sup>) bringen, wie z. B. bei der Jodbestimmung über Kristallviolett-Jodchlorid <sup>277</sup>) bei hohen Empfindlichkeiten gute Genauigkeiten.

Extinktionsmessungen im UV-Bereich sind gegenüber Messungen im sichtbaren Bereich oft empfindlicher, aber im allgemeinen auch störanfälliger (Tyndall-Streuung an Kolloidteilchen), wie vergleichende Messungen z. B. bei der Bestimmung kleinster Sulfatmengen über das Ba-

riumchloranilat bei 530 nm und 327,5 nm <sup>678)</sup> oder bei der kleinsten Phosphatmengen über den Molybdatovanadato-Komplex bei 430 nm und 310 nm <sup>679)</sup> eindeutig zeigen.

Photometrische Messungen in nicht wäßrigen Lösungsmitteln sind in der Regel zwar etwas ungenauer als in wäßrigen Lösungen, aber einmal ermöglichen Verfahren, bei denen sich die gefärbten Komplexe mit organischen Lösungsmitteln ausschütteln lassen, häufig eine vollständige Abtrennung von störenden Elementen oder von Elementen, die sich anschließend in der wäßrigen Phase bestimmen lassen, vgl. Abschn. 4.3.; zum anderen läßt sich der gefärbte Komplex aus einem größeren wäßrigen Lösungsvolumen in eine kleinere, genau abgemessene (z.B. mit einer Kolbenbürette) organische Lösungsmittelmenge ausschütteln und so anreichern. Außerdem umgeht man auf diese Weise die Verwendung kleiner Meßkölbchen, die sonst zur Einstellung definierter Konzentrationen erforderlich ist <sup>105)</sup>.

Eine weitere Verminderung noch bestimmbarer Absolutmengen bringt in allen Fällen die Verwendung von Kapillarküvetten <sup>680-686)</sup> (Abb. 53), die bei minimalem Inhalt optimale Schichtlängen besitzen. *Hansen* <sup>687)</sup> errechnete, daß man bei etwa 10 cm Schichtlänge mit nur 100 µl auskommen kann ohne Einschränkung der Meßgenauigkeit üblicher Spektralphotometer. Solche optimalen Küvetten sind bereits realisiert. Es sind µl-Durchfluß-Küvetten im Handel, die bei einer Schichtlänge von 1 cm ein Volumen von nur 10 µl besitzen (z.B. Fa. C. Zeiss, Oberkochen); allerdings benötigt man pro Messung aufgrund der Durchfluß-Konstruktion etwas mehr als das eigentliche Volumen der Küvette.

Die günstigsten Volumen/Schichtlängen-Verhältnisse werden durch die Kombination des Spektralphotometers mit einem Mikroskop erreicht <sup>688-694)</sup>. Die Grenzen solcher Anordnungen sind bekannt <sup>694)</sup>. Im Handel werden verschiedene Mikrospektralphotometer angeboten (z.B. von den Firmen E. Leitz, Wetzlar; C. Zeiss, Oberkochen; Canal Industrial Corp., Bethesda, Maryland, USA u.a.), doch ist ihre Verwendung bei der Bestimmung von Elementkonzentrationen in Lösungen wegen Manipulationsschwierigkeiten sehr begrenzt.

Die photometrischen Mikroverfahren stehen den titrimetrischen an Genauigkeit nicht wesentlich nach. Unerläßliche Voraussetzung dafür ist allerdings eine optimale apparative Anordnung; dazu gehören u.a. genau dimensionierte Küvetten, deren Fixierung im Lichtstrahl gut reproduzierbar ist, Verwendung von Lösungen mit exakt eingestellten Konzentrationen und Arbeiten bei Temperaturkonstanz. Selbstverständlich sind diejenigen Farbreaktionen, die durch Fremdionen, pH-Wert-Änderungen, Reihenfolge der Reagenzzugabe sowie durch Licht, Temperatur und Zeit nur wenig beeinflußt werden, anderen störanfälligeren Systemen vorzuziehen.

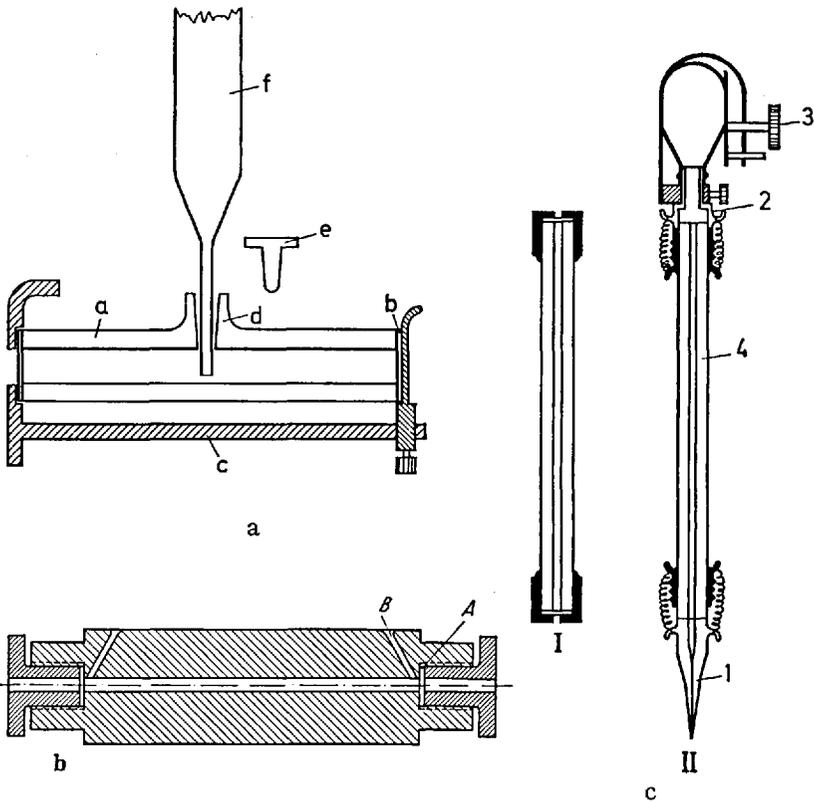


Abb. 53 a—c. Kapillarküvetten.

- a) Mikroküvette: *a* Küvettenkörper, *b* Küvettenfenster, *c* Halterung, *d* Einfüllöffnung, *e* Stopfen, *f* Füllvorrichtung;  
 b) Kapillarküvette aus Teflon: *A* Stirnfenster, *B* Bohrung;  
 c) Kapillarküvette (I), mit Füllvorrichtung (II) <sup>293</sup>: *1* Füllspitze, *2* Zwischenstück, *3* Ansaugvorrichtung, *4* Küvette.

Damit die Blindwerte möglichst niedrig und konstant bleiben, darf man die zu bestimmenden Elemente nicht durch Reagentien, Laborluft, Geräte usw. einschleppen. Dies gilt ganz besonders bei der Bestimmung häufig vorkommender Elemente, wo diese Fehlerquellen u. U. alle anderen bei weitem übersteigen können, vgl. Abschn. 3.2.2.

Die Genauigkeit läßt sich mit den sogenannten differentiellen spektralphotometrischen Verfahren <sup>635, 695</sup> erhöhen, bei denen man nicht gegen das reine Lösungsmittel, bzw. eine Blindwertlösung mißt, sondern gegen eine Standardlösung des zu bestimmenden Elementes, deren Konzentration sich nur wenig von derjenigen der Meßlösung unterscheidet.

Einige Elemente, wie z. B. Cr, V, Co, Ni und Mn, können unter Umständen auch über die Färbung von Borax- oder Phosphorsalzperlen bestimmt werden. Die Perlen werden in Gegenwart von Verbindungen dieser Elemente an Platindrahtösen reduzierend oder oxydierend erschmolzen<sup>696, 697</sup>. Vor der Photometrierung müssen die gleich großen Perlen in annähernd planparallele Scheibchen von etwa gleicher Schichtdicke umgepreßt werden. Der Fehler der Methode soll für die Bestimmung von Co-Mengen von etwa 20 µg bei -0,4 bis -0,8 µg liegen.

Ebenfalls recht ungenau sind turbidimetrische Verfahren<sup>635</sup> (Fehler über 5%), wie sie z. B. zur Bestimmung kleiner N-<sup>698</sup> und S-Mengen<sup>699, 700</sup> angewandt werden.

In der mikrochemischen Routineanalyse bringt die Mechanisierung spektralphotometrischer Elementbestimmungsverfahren<sup>69, 542, 701-705, 791</sup> große Erleichterung.

### 5.3.2. Fluoreszenzanalytische Verfahren

Gegenüber den absorptometrischen Verfahren spielen die fluorimetrischen<sup>707-715</sup>, obwohl sie empfindlicher sind, bei der mikrochemischen Elementbestimmung heute noch eine untergeordnete Rolle, da sie kostspieliger und in der Regel mit größeren Fehlern behaftet sind. Ihr Hauptanwendungsgebiet liegt in der Spurenanalyse.

Man unterscheidet zwischen Verfahren, bei denen das zu bestimmende Element in eine Verbindung überführt wird, die Fluoreszenzlicht emittiert, und solchen, bei denen das Element die Fluoreszenz eines anderen Stoffes löscht<sup>707</sup>. Beim ersten Prinzip können sich Störungen, die bei der Bildung des fluoreszierenden Komplexes auftreten, mit solchen durch Fluoreszenzlöschreaktionen — die eventuell durch andere Komponenten ausgelöst werden — summieren und so den Fehler dieser Verfahren stark erhöhen.

Bekannte Beispiele für direkte fluorimetrische Verfahren sind die Bestimmungen kleinster Mengen von Be, Al, Ga, Tl, U, Se, P u. a.<sup>708-718</sup>, die günstigstenfalls relative Fehler um 5% aufweisen.

Durch Messung der Fluoreszenz bei tiefen Temperaturen können Empfindlichkeit und Genauigkeit unter Umständen beträchtlich erhöht werden<sup>719, 792</sup>.

Etwas bessere Genauigkeiten lassen sich in einigen Fällen mit den Fluoreszenzlöschungsverfahren erzielen. Sulfidionen löschen z. B. die Fluoreszenz von Fluorescein-mercuri-acetat. Die relative Standardabweichung liegt für die Bestimmung von 3,5 ng S<sup>2-</sup>/ml bei 4,9%<sup>514</sup>. Die Fluoreszenz von Phenylindolderivaten wird durch Brommengen von 20 ng/ml mit einer relativen Standardabweichung von etwa 3% gelöscht, wobei selbst ein großer Überschuß an Chloridionen nicht stört<sup>720</sup>. Diese

Reaktionen sind besonders für die Bestimmung kleinster S- und Br-Mengen in organischen Substanzen geeignet.

Mit derartigen äußerst empfindlichen Reaktionen gelingt es beispielsweise, das Verhalten sehr verdünnter Lösungen gegenüber Gefäßoberflächen, Licht, Temperatur u. a. Störfaktoren zu untersuchen.

#### 5.4. Sonstige Bestimmungsverfahren

Aus den eingangs erwähnten Gründen sollen die vorwiegend „physikalisch-instrumentellen“ Verfahren nur kurz gestreift werden:

Flammenspektralphotometrie<sup>721-728</sup>, Atomabsorptions- und Atomfluoreszenzspektroskopie<sup>728-737, 784, 787</sup>, polarographische und voltammetrische Verfahren<sup>315, 509, 548, 738-744</sup> werden zwar überwiegend in der Spurenanalyse zur Bestimmung für in Lösung vorliegende Elemente eingesetzt, doch lassen sie sich selbstverständlich auch zur Lösung vieler mikrochemischer Probleme anwenden.

Das gleiche gilt für instrumentelle Direktverfahren, wie Aktivierungsanalyse<sup>745-751, 785</sup>, Emissionsspektralanalyse<sup>752-761</sup>, Röntgenfluoreszenz<sup>513, 762-768, 786</sup> und Elektronenstrahl-Mikroanalyse<sup>510, 511, 769-776</sup>, die auch zur Bestimmung kleinster Absolutmengen von Elementen herangezogen werden können, die nach Aufschluß und Trennung in Lösung vorliegen. Oft sind durch die Behandlung spurenanalytischer Probleme bereits Eichfunktionen für die Reinelemente vorhanden.

Bei sehr seltenen und kostbaren Proben wird man häufig „zerstörungsfreien“ Verfahren, wie der Aktivierungsanalyse und der Röntgenspektroskopie, den Vorzug geben und dabei größeren Aufwand und eventuell größere Fehler in Kauf nehmen. Man kann solche Verfahren unter Umständen auch als Vorinformation der genauen chemischen Analyse vorausschicken.

Am Schluß dieses Referates sei hervorgehoben, daß die — zur Begrenzung des Themas — ausschließliche Behandlung der *mikrochemischen* Methoden keinesfalls zu einer einseitigen Überbewertung dieser Verfahren führen darf. Im Gegenteil: in der Mikroanalyse wird man ebenso wie in der Spurenanalyse nur dann zu einem Optimum an Informationen gelangen, wenn sowohl „chemische“ als auch „instrumentelle“ Verfahren sinnvoll und in sich ergänzender Weise eingesetzt werden. Der Wert eines Verfahrens läßt sich immer nur im Zusammenhang mit dem Analysenproblem beurteilen. Die richtige Wahl zu treffen, ist Aufgabe des Analytikers.

Den Herren Professoren *R. Bock* und *R. Neeb*, beide Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Joh. Gutenberg-Universität Mainz, danken wir für wertvolle Hinweise.

## Literatur

- 1) *Hegedüs, A. J.*: Kritische Bemerkungen zur Begriffsbestimmung der Mikrochemie bzw. Mikroanalyse. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 30, 21 (1962).
- 2) *Pregl, F.*: Die quantitative organische Mikroanalyse, 1. Auflage. Berlin: Springer 1916.
- 3) *Emich, F.*: Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Auflage. München: Verlag J. F. Bergmann 1926.
- 4) *Benedetti-Pichler, A. A.*: Beiträge zur Gewichtsanalyse mit der Mikrowaage von Kuhlmann. *Mikrochem. (Pregl-Festschrift)* 1929, 6.
- 5) *Emich, F.*, and *F. Schneider*: *Microchemical Laboratory Manuel*. New York: Wiley 1934.
- 6) *Wilson, C.*: *An Introduction to Microchemical Methods*. London: Methuen & Co., Ltd. 1938.
- 7) *Hecht, F.*, u. *I. Donau*: *Anorganische Mikrogewichtsanalyse*. Wien: Springer 1940.
- 8) *Benedetti-Pichler, A. A.*: *Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis*. New York: Wiley 1942.
- 9) *Korenman, I. M.*: *Quantitative mikrochemische Analyse*. Goskhimizdat 1949 (State Press for Chem. Lit.).
- 10) *West, Ph. W.*: *Inorganic Microchemistry*. *Anal. Chem.* 22, 79 (1950).
- 11) — *Inorganic Microchemistry*. *Anal. Chem.* 23, 51 (1951).
- 12) *Stock, I. T.*, and *M. A. Fill*: *Some Developments in Microchemical and General Apparatus*. *Mikrochim. Acta* 1953, 89.
- 13) *Duval, C.*: *Traité de Micro-analyse minérale qualitative et quantitative*. 4 Bände. Presses sci. int., Paris, 1954.
- 14) *Milton, R. F.*, and *W. A. Waters*: *Methods of Quantitative Micro-Analysis*, 2. Edition. London: Edward Arnold (Publishers) 1955.
- 15) *Gorbach, G.*: *Mikrochemisches Praktikum*. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.
- 16) *Wenger, P. E.*, et *D. Monnier*: *Méthodes de séparation microchimiques quantitatives*. *Mikrochim. Acta* 1956, 1075.
- 17) *Belcher, R.*, and *C. Wilson*: *Inorganic Microanalysis Qualitative and Quantitative*, 2. Edition. London: Longmans, Green and Co., Ltd. 1957.
- 18) *Mika, J.*: *Die Methoden der Mikroanalyse*. In: *Die chemische Analyse*, Band 42. Stuttgart: F. Enke 1958.
- 19) *Mauermeyer, R.*: *Progress in Quantitative Inorganic Analysis*. *Microchem. J.* 3, 333 (1958).
- 20) *Hecht, F.*: *Geräte zur anorganischen Mikro-Gewichtsanalyse*. In: *Handbuch der mikrochemischen Methoden*, Band I, Teil 2. Wien: Springer 1959.
- 21) *Abrahamczik, E.*: *25 Jahre Mikroanalyse in der deutschen Chemischen Großindustrie*. *Mikrochim. Acta* 1959, 756.
- 22) *Proceedings of the International Symposium on Microchemistry*, Birmingham 1958. Oxford-London-NewYork-Paris: Pergamon Press 1960.
- 23) *Duval, C.*: *A l'aube de la micro-analyse*. *Mikrochim. Acta* 1960, 630.
- 24) *Schöniger, W.*: *New Ideas in Inorganic Microanalysis*. *Advan. Anal. Chem. Instr.* 1, 199 (1960).
- 25) *Nieuwenburg, C. I. van*, and *I. W. L. van Ligten*: *Quantitative Chemical Mikro-Analysis*. Amsterdam-London-New York: Elsevier Publishing Company 1963.
- 26) *Cheronis, N. D.*: *Microchemical Techniques*. New York-London: Interscience Publ. 1962.

- 27) *Alimarin, I. P.*, u. *B. I. Frid*: Quantitative mikrochemische Analyse der Mineralien und Erze. Dresden-Leipzig: Verlag Theodor Steinkopff 1965.
- 28) *West, P. W.*: Inorganic Microchemistry. Anal. Chem. (Reviews) 28, 757 (1956); 30, 748 (1958); 32, 71 R (1960); 34, 104 R (1962); 36, 144 R (1964); 38, 180 R (1966).
- 29) —, and *F. K. West*: Inorganic Microchemical and Trace Analysis. Anal. Chem. (Reviews) 40, 138 R (1968).
- 30) *Emich, F.*: Über Mikrochemie, mit besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von H. Behrens. Chem. Ber. 43, 10 (1910).
- 31) *Hahn, F. L.*: Benennungsprobleme in der Mikrochemie und ein Versuch, sie zu lösen. Mikrochim. Acta 1960, 650.
- 32) *Niederl, I. B.*, and *Niederl, V.*: Micromethods of Quantitative Organic Analysis. New York: Wiley 1942.
- 33) *Korschun, M. O.*, u. *N. E. Gelman*: Neue Methoden der elementaren Mikroanalyse. Goskhimizdat (State Press for Chem. Lit.) 1949.
- 34) *Grant, I.*: Quantitative Organic Microanalysis, 5. Edition. Philadelphia: Blakiston 1951.
- 35) *Clark, S. I.*: Quantitative Methods of Organic Microanalysis. London: Butterworths 1954.
- 36) *Cheronis, N. D.*: Micro- and Semi-micro Methods. New York: Interscience Publ. 1954.
- 37) *Ogg, C. L.*: Organic Microchemistry. Anal. Chem. (Reviews) 28, 766 (1956).
- 38) *Pregl-Roth*: Quantitative organische Mikroanalyse, 7. Aufl. Wien: Springer 1958.
- 39) *Lieb, H.*: Forty Years of Quantitative Organic Micro-Analysis. In: Proceedings of the International Symposium on Microchemistry, Birmingham, 1958. Oxford: Pergamon Press 1960.
- 40) *Steyermark, A.*, and *B. E. McGee*: Progress in Elemental Quantitative Analysis: 1959. Microchem. J. 4, 353 (1960).
- 41) *Ingram, G.*: Methods of Organic Elemental Analysis. London: Chapman and Hall 1962.
- 42) *Terent'ev, A. P.* (Herausgeb. d. engl. Übersetzg.: *J. A. Kuck*): Methods in Microanalysis, Vol. I. u. II. New York: Gordon and Breach 1964.
- 43) *Levy, R.*: Microanalyse Organique Elementaire. In: Monographies de Chimie Organique. Paris: Masson et Cie., 1961; Chim. Anal. (Paris) 46, 113 (1964).
- 44) *Steyermark, A.*: Quantitative Organic Microanalysis, 2. Edition. New York: Academic Press 1965.
- 45) *Ma, T. S.*, and *M. Gutterson*: Organic Microchemistry. Anal. Chem. (Reviews) 34, 111 R (1962); 36, 150 R (1964); 38, 186 R (1966); 40, 147 R (1968).
- 46) — Organic Microchemistry. Anal. Chem. (Reviews) 30, 760 (1958); 32, 80 R (1960).
- 47) *Walisch, W.*: Eine Ultramikroschnellmethode zur gleichzeitigen Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes organischer Verbindungen. Chem. Ber. 94, 2314 (1961).
- 48) *Simon, W., P. F. Sommer*, and *G. H. Lyssy*: Complete Automation of the Microdetermination of Carbon and Hydrogen in Organic Compounds. Microchem. J. 6, 239 (1962).
- 49) *Weithamp, H.*, u. *F. Korte*: Druckender Automat zur gleichzeitigen C-, H- und N-Analyse in Prozentgehalten. Chem.-Ing.-Techn. 6, 429 (1963).
- 50) *Salzer, F.*: Application Range of Rapid Combustion Apparatus with Electric-Indication for the Determination of Carbon and Hydrogen. Microchem. J. 10, 27 (1966).

## Literatur

- 51) *Ehrenberger, F., H. Kelker u. O. Weber*: Simultanbestimmung von C, H und N unter Verwendung eines Analog-Digital-Umsetzers bei Wägung und Detektion. *Z. Anal. Chem.* **222**, 260 (1966).
- 52) *Walisch, W., u. W. Marks*: Eine Ultramikromethode zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes organischer Verbindungen. *Mikrochim. Acta* **1967**, 1051.
- 53) —, u. *O. Jaeniche*: Meßanordnung zur automatischen Ultramikrobestimmung von Halogenen in organischen Verbindungen. *Mikrochim. Acta* **1967**, 1147.
- 54) *Ehrenberger, F., u. O. Weber*: Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Substanzen durch Wärmeleitfähigkeit und integrale Auswertung der Katharometersignale. *Mikrochim. Acta* **1967**, 513.
- 55) *Malissa, H.*: Automation in Organic Elementary Analysis. Proceedings of the Analyt. Chem. Conference Budapest 1966, Vol. I, S. 21.
- 56) *Condon, R. D.*: A New Automatic Organic Elemental Microanalyzer. *Microchem. J.* **10**, 408 (1966).
- 57) *Derge, K.*: Mikroanalyse auf C, H und N. *Chemiker-Ztg.* **90**, 283 (1966).
- 58) *Prezioso, A. N.*: Performance of a New Automatic Organic Elemental Microanalyzer. *Microchem. J.* **10**, 516 (1966).
- 59) *Monar, I.*: Über eine automatisch gesteuerte Doppelrohrapparatur zur Bestimmung von C, H, N, O und ein hierzu entwickeltes Gerät zur selbsttätigen volumetrischen Messung von Gasen. *Mikrochim. Acta* **1966**, 934.
- 60) *Ehrenberger, F.*: Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen nach Verbrennung im Sauerstoffstrom. *Z. Anal. Chem.* **228**, 106 (1967).
- 61) *Kainz, G., and E. Wachberger*: Microdetermination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen by Thermal Conductivity Measurement. *Microchem. J.* **12**, 584 (1967).
- 62) *Merz, W.*: Automatische Schnellmethode zur Stickstoffbestimmung. *Z. Anal. Chem.* **237**, 272 (1968).
- 63) *Glick, D.*: Techniques of Histo- and Cyto-Chemistry. New York: Interscience Publishers 1949.
- 64) — *Methods of Biochemical Analysis*, Vol. 1—14. New York: Interscience Publishers, Inc. 1954—1966.
- 65) *Sobel, A. E., and A. Hanok*: Ultra Micro Quantitative Analysis in Clinical Laboratories. *Mikrochim. Acta* **39**, 51 (1952).
- 66) *King, E. J.*: Micro-Analysis in Medical Biochemistry. New York: Grune & Stratton 1956.
- 67) *Knights, E. M., R. P. MacDonald, and J. Ploompun*: Ultramicro Methods for Clinical Laboratories. New York: Grune & Stratton 1957.
- 68) *Natelson, S.*: Microtechnique of Clinical Chemistry for the Routine Laboratory. Springfield/Ill.: C. C. Thomas 1957.
- 69) *Kingsley, G. R.*: Clinical Chemistry. *Anal. Chem. (Reviews)*: **29**, 615 (1957); **31**, 656 (1959); **33**, 13 R (1961); **35**, 11 R (1963); **37**, 20 R (1965); **39**, 22 R (1967).
- 70) *Sanz, M. C.*: Physiko-chemische Grundlagen und apparative Neuentwicklungen in der quantitativen Ultramikroanalyse. *Chimia (Aarau)* **13**, 192 (1959).
- 71) *Wilkinson, R. H.*: Chemical Micromethods in Clinical Medicine. Springfield, Ill.: C. C. Thomas 1960.
- 72) *Levy, A. L.*: Progress in Biochemical Investigations. II. Determination of Elements in Biological Systems. *Microchem. J.* **4**, 343 (1960).
- 73) *Caraway, W. T.*: Microchemical Methods for Blood Analysis. Springfield, Ill.: C. C. Thomas 1960.
- 74) *O'Brien, D., F. Ibbot, and A. Pinfeld*: Critical Evaluation of a New Ultramicro System for Routine Clinical Chemistry Procedures. *Clin. Chem.* **7**, 521 (1961).

- 75) *Beyermann, K.*, u. *K. Cretius*: Mikromethoden zur Bestimmung einiger anorganischer Bestandteile (Cl, K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu) in biologischem Material. *Clin. Chim. Acta* 6, 113 (1961).
- 76) *Haga, P. R. van*, and *J. de Wael*: Ultramicro Methods. *Advan. Clin. Chem.* 4, 321 (1961).
- 77) *Natelson, S.*: *Microtechniques of Clinical Chemistry*, 2. Edition. Springfield, Ill.: C. C. Thomas 1961.
- 78) *Campbell, D. J.*, *D. Comfort*, and *R. E. Bell*: An Evaluation of Two Ultramicro Systems for Clinical Chemistry. *Am. J. Clin. Pathol.* 38, 323 (1962).
- 79) *Richterich, R.*, und *J. P. Colombo*: Ultramikromethoden im Klinischen Laboratorium. II. Die Bestimmung der Zuverlässigkeit von Laboratoriumsmethoden. *Klin. Wochschr.* 40, 529 (1962).
- 80) *Haga, P. R. van*: Laboratory Table for Ultra-Micro-Techniques. *Clin. Chim. Acta* 8, 327 (1963).
- 81) — *Clinical Microchemistry*. *Chem. Weekblad* 60, 591 (1964).
- 82) *Schön, H.*: Klinische Analyse, ihre Aufgabe und Probleme. *Z. Anal. Chem.* 201, 81 (1964).
- 83) *Grunbaum, B. W.*, and *N. Pace*: Microchemical Urinalysis, I.—III. *Microchem. J.* 9, 166, 184 und 187 (1965).
- 84) *Natelson, S.*: *Microtechniques in the Modern Laboratory of Clinical Chemistry*. *Microchemical Techniques*. Internat. Symposium, Pennsylvania, 1965. London: Butterworths 1965.
- 85) *Stamm, D.*, u. *R. Herrmann*: Mikrolitermethode zur flammenphotometrischen Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium mit handelsüblichen Geräten. *Z. Klin. Chem.* 3, 193 (1965).
- 86) *Pfleiderer, G.*: Möglichkeiten und Grenzen in der Anwendung moderner biochemischer Analysenverfahren. *Z. Anal. Chem.* 212, 64 (1965).
- 87) *Mattenheimer, H.*: Mikromethoden für das klinisch-chemische und biochemische Laboratorium, 2. Auflage. Berlin: Walter de Gruyter u. Co. 1966.
- 88) *Gladtke, E.*: Mikrolitermethoden. *G-I-T. Fachz. Lab.* 10, 617 (1966).
- 89) *Lowry, O. H.*: *Proceedings of the Welch Foundation Conference on Analytical Chemistry* (Ed. *W. O. Milligan*). Houston: The Robert A. Welch Foundation 1965.
- 90) *Cunningham, B. B.*: Microchemical Methods Used in Nuclear Research. *Nucleonics* 5, 62 (1949).
- 91) *Seaborg, G. T.*, *J. J. Katz*, and *W. M. Manning*: *The Transuranium Elements*. Div. IV, Vol. 14 B, Part 1 and 2. New York: McGraw-Hill Book Comp. 1949.
- 92) *Rodden, C. J.*: *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*. New York: McGraw-Hill Book Comp. 1950.
- 93) *Cefola, M.*: Microchemical Techniques as Applied to Radiochemistry. *Mikrochim. Acta* 1967, 732.
- 94) *Kirk, P. L.*: *Recent Microtechniques in Forensic Science*. *Microchemical Techniques*. Internat. Symposium, Pennsylvania, 1965. London: Butterworths 1965.
- 95) *Machata, G.*: Analytische Verfahren der naturwissenschaftlichen Kriminalistik. In: *Fortschritte der Chemischen Forschung*, Band 6, Heft 4. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1966.
- 96) *Jacobs, H. B.*: *The Chemical Analysis of Air Pollutants*. New York: Interscience Publ. 1960.
- 97) *Duval, C.*: La micro-analyse au service des météorites. *Chim. Anal. (Paris)* 48, 537 (1966).
- 98) *Whalley, C.*: Some Problems in Industrial Inorganic Micro-Analysis. In: *Proceedings of the International Symposium on Microchemistry*, Birmingham University 1958. Oxford: Pergamon Press 1960.

## Literatur

- 99) *Johnson, J. L.*: Microchemical Techniques in Solving Industrial Problems. Mikrochim. Acta 1967, 756.
- 100) *Benedetti-Pichler, A. A.*: Leitgedanken zur Ausarbeitung von Mikromethoden. Mikrochim. Acta 36/37, 38 (1951).
- 101) *Alimarin, I. P.*, and *M. N. Petrikova*: The Ultramicro Method of Chemical Analysis, Part I. Zh. Analit. Khim. (Russ.) 7, 341 (1952); J. Anal. Chem. USSR (English Transl.) 7, 377 (1952).
- 102) — — Anorganische Ultramikroanalyse. Berlin; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1962.
- 103) *Mizukami, S.*, and *T. Ichi*: Organic Quantitative Analysis on the Microgram Scale. I. Gravimetric Determination of Metals in Water and in Organic Compounds. Microchim. Acta 1966, 147.
- 104) *Korenman, I. M.*: Introduction to Quantitative Ultramicroanalysis. New York-London: Academic Press 1965.
- 105) *Tölg, G.*: Chemische Elementaranalyse mit kleinsten Proben. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie 1968.
- 106) *Broda, E.*, u. *T. Schönfeld*: Radiochemische Methoden der Mikrochemie (Handbuch der mikrochemischen Methoden, Band II). Wien: Springer 1955.
- 107) — — Die technischen Anwendungen der Radioaktivität. Berlin: VEB Verlag Technik; München: Porta-Verlag 1956.
- 108) — — Nuclear Method in Chemical Analysis. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 50, 49 (1966).
- 109) *Bilimowitsch, G. N.*, and *I. P. Alimarin*: Procedure of Determination by the Isotope Dilution Method. Zh. Analit. Khim. (Russ.) 12, 685 (1957); J. Anal. Chem. USSR (English Transl.) 12, (1957).
- 110) *Michejew, I. M.*, und *N. B. Michejew*: Radioaktive Isotope in der analytischen Chemie. Berlin: Akademie-Verlag 1962.
- 111) *Mika, J.*: Theoretische Beiträge zur Probenahme. Z. Anal. Chem. 73, 257 (1928).
- 112) *Baule, B.*, u. *A. A. Benedetti-Pichler*: Zur Probenahme aus körnigen Materialien. Z. Anal. Chem. 74, 442 (1928).
- 113) *Fresenius, L.*: Genauigkeitsgrenzen und Bedeutung der Probenahme in der chemischen Analyse. Metall und Erz 25, 395 (1928).
- 114) *Wolkow, S. T.*, u. *L. W. Timotejew*: Methodik der Entnahme von mittleren Proben zur Analyse von Erzen und nichtmetallischen Mineralien. Betriebslab. 1, 51 (1932).
- 115) *Benedetti-Pichler, A. A.*: Theory and Principles of Sampling for Chemical Analysis. In: Ed. *W. G. Berl*, Physical Methods in Chemical Analysis, Vol. III. New York: Academic Press 1956.
- 116) *Tomlinson, R. C.*: Sampling. In: Comprehensive Analytical Chemistry; Herausg.: *C. L. Wilson* and *D. W. Wilson*, Band I. A. Amsterdam: Elsevier 1959.
- 117) *Walton, W. W.*, and *J. I. Hoffmann*: Principles and Methods of Sampling. In: Treatise on Analytical Chemistry; Herausg.: *I. M. Kolthoff* and *P. T. Elving*, Part I, Vol. 1. New York: Interscience Encyclopedia, Inc. 1959.
- 118) *Wilson, A. D.*: The Sampling of Silicate Rock Powders of Chemical Analysis. Analyst 89, 18 (1964).
- 119) *Karjukina, W. N.*: Moderne Methoden der mineralogischen Untersuchung von Gesteinen, Erzen und Mineralien. Gosgeoltechisdat 1957, 8 (Russ.).
- 120) *Malissa, H.*, u. *A. A. Benedetti-Pichler*: Anorganische qualitative Mikroanalyse. Monographien aus dem Gebiet der qualitativen Mikroanalyse, Band I. Wien: Springer 1958.

- 121) *El-Badry, H.-M.*: Micromanipulators and Micromanipulation. Wien: Springer 1963.
- 122) *Otto, L.*: Der Mikromanipulator und seine Hilfsgeräte. Berlin: VEB Verlag Technik 1954.
- 123) *Horwitz, C., and S. Wood*: A Simple Micropipette or Microneedle Manipulator. *J. Sci. Instr.* 41, 518 (1964).
- 124) *Russanow, A. K.*: Über eine Mikro-Bohrmaschine zur Abscheidung der Einschlüsse in den Schliffen. *Mikrochem.* 21, 98 (1937).
- 125) *Bryan, F. R., and C. H. Neveu*: Metallurgical Microspectroscopy. *Metal Progr.* 64, 82 (1953).
- 126) *Koch, W., H. Malissa u. D. Ditges*: Mikroanalytische Untersuchungen in der Eisenforschung. 3. Mitt. Handhabung von Mikrogrammengen bei metallkundlichen Untersuchungen. *Arch. Eisenhüttenw.* 28, 785 (1957).
- 127) *Bailey, E. M., D. Y. Bailey, and R. L. Curtis*: Micro-Manipulator Using Springs in a Novel Manner. *Microchem. J.* 9, 145 (1965).
- 128) *Swift, F. R.*: A Hanging-Trop Technique for General Laboratory Use. *Microchem. J.* 7, 120 (1963).
- 129) *Runge, E. F., and F. R. Bryan*: Micro-Analysis of Metals by Optical Emission Spectroscopy. *Appl. Spectr.* 13, 74 (1959).
- 130) *Kehl, L., H. Steinmetz, and W. J. McGonnagte*: Removal of Inclusions for Analysis by an Ultrasonic "Jackhammer". *Metallurgia* 55, 151 (1957).
- 131) *Horstmann, D., u. H. Malissa*: Elektrolytische Isolierung intermetallischer Eisen-Zink-Verbindungen und Bestimmung der Löslichkeit einiger Metalle in diesen Verbindungen. *Arch. Eisenhüttenw.* 27, 423 (1956).
- 132) *Meyer, S., u. O. G. Koch*: Isolierung und Analyse von Oxideinschlüssen in Stahl. *Arch. Eisenhüttenw.* 31, 651 (1960).
- 133) *Koch, W.*: Konstitutionsanalyse von Legierungen. *Z. Anal. Chem.* 192, 202 (1962).
- 134) —, *H. Keller u. K. H. Sauer*: Trennungsmethoden zur Analyse von Eisenlegierungen und isolierten Konstituenten. *Arch. Eisenhüttenw.* 35, 407 (1964).
- 135) —, *u. E. Büchel*: Analyse heterogener Legierungen durch Isolierung und durch Lokalanalyse mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde. *Mikrochim. Acta* 1965, 429.
- 136) — Metallkundliche Analyse. Weinheim/Bergstr. Verlag Chemie 1965.
- 137) *Holec, G., u. W. Koch*: Isolierung und Untersuchung der Oxydeinschlüsse in unberuhigten und teilberuhigten Stählen. *Arch. Eisenhüttenw.* 37, 133 (1966).
- 138) *Bruch, J., u. A. Wutschel*: Mikroanalytische Bestimmung der Legierungselemente des Stahls mit Hilfe der Papierchromatographie. *Arch. Eisenhüttenw.* 34, 583 (1963).
- 139) *Keller, H., u. K.-H. Sauer*: Über die Möglichkeit der chemischen Isolierung von Carbiden. *Mikrochim. Acta, Suppl. II* 1967, 25.
- 140) *Bohnstedt, U.*: Brom-Methanol als Hilfsmittel bei der Oxidisolierung aus Stählen und verwandten Legierungen. *Z. Anal. Chem.* 199, 109 (1964).
- 141) *Malissa, H.*: Mikromethoden zu Gemäldeuntersuchungen. *Mikrochem.* 35, 34 (1950).
- 142) *Lux, F., u. L. Braunstein*: Aktivierungsanalytische Gemäldeuntersuchungen. *Z. Anal. Chem.* 221, 235 (1966).
- 143) *Milton, R. F., and W. A. Waters*: Methods of Quantitative Microanalysis. London: Edw. Arnold & Co. 1949.
- 144) *Bourne, H. G., and L. B. Fosdick*: Collection of Mist and Dust for Particle Size Measurement. *Anal. Chem.* 22, 1563 (1950).
- 145) *Lahmann, E.*: Methoden der Messung gasförmiger Luftverunreinigungen. *Staub* 25, 346 (1965).

## Literatur

- 146) *Peters, K.*: Über den Nachweis und die Ausbreitung unwägbarer Aerosolteilchen. *Mikrochim. Acta* 1961, 550.
- 147) *Hanson, N. W., D. A. Reilly, and H. E. Stagg*: The Determination of Toxic Substances in Air, 2. Edition. Cambridge: Heffer 1965.
- 148) *Purr, A.*: Cathepsin in Rats with Transplantable Cancer. *Biochem. J.* 28, 1907 (1934).
- 149) *Unterzaucher, I.*: Ein Hochvakuum-Mikroexsikkator. *Mikrochem.* 18, 315 (1935).
- 150) *Röscheisen, P., u. P. Brettner*: Ein Universal-Mikroexsikkator. *Mikrochem.* 22, 254 (1937).
- 151) *Alber, H. K.*: Hygroscopic Substances in Microanalysis. Part I. New Techniques for Drying and Weighing Solids. *Mikrochem.* 25, 47 (1938).
- 152) — Hygroscopic Substances in Microanalysis. Part II. New Techniques for Drying and Weighing Liquids, Applicable to Micro Preparative Work. *Mikrochem.* 25, 167 (1938).
- 153) *Morton, I. E., A. D. Campbell, and T. S. Ma.*: An Isopiestic Method for the Microdetermination of Molecular Weights. *Analyst* 78, 722 (1953).
- 154) *Schenck, R. T. E., and T. S. Ma.*: A Compact Temperatur-Regulated Micro Drying Oven. *Mikrochem.* 40, 236 (1953).
- 155) *Wiesenberger, E.*: Ein Hochvakuum-Mikroexsikkator und ein Heizblock zur Trocknung hygroskopischer Substanzen. *Mikrochim. Acta* 1955, 962.
- 156) *Kirsten, W. J.*: Einige Dezimilligramm- und Ultramikromethoden im Routine-Elementaranalysenlaboratorium. *Z. Anal. Chem.* 181, 1 (1961).
- 157) *Neumann, K. H.*: Grundriß der Gefriertrocknung. Göttingen: Verlag Muster-schmidt 1954.
- 158) —, u. *G. Matz*: Methoden und Anwendungen der Gefriertrocknung. *Chem.-Ing.-Tech.* 27, 5 (1955).
- 159) *Jaechel, R.*: Destillation und Sublimation im Fein- und Hochvakuum (einschließl. Gefriertrocknung). In: *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) I/1*, 4. Auflage. Stuttgart: Georg Thieme-Verlag 1958.
- 160) *Behrens, M., H. Hahn u. W. Neu*: Eine neue Methode zum schnellen Einfrieren von Geweben. *Experientia* 22, 853 (1966).
- 161) *Felgenreiter, W.*: Feine Waagen, Wägungen und Gewichte. Berlin: Springer 1932.
- 162) *Gorbach, G.*: Die Mikrowaage. *Mikrochem.* 20 (N. F. 74), 254 (1936).
- 163) *Behrndt, K.*: Die Mikrowaage in ihrer Entwicklung seit 1886. *Z. Angew. Phys.* 8, 453 (1956).
- 164) *Benedetti-Pichler, A. A.*: Waagen und Wägung. In: *F. Hecht u. K. Zacherl*, *Handbuch der mikrochemischen Methoden*, Bd. I, Teil 2. Wien: Springer 1959.
- 165) *Ingram, G.*: Analysis for Industry. *Ind. Chemist* 37, 343 (1961).
- 166) *Gorbach, G.*: On Torsion Balances of High Efficiency. *Microchem. J.* 10, 485 (1966).
- 167) *Hodsmen, G. F.*: Microchemical Balance Design. *Mikrochim. Acta* 1956, 591.
- 168) *Benedetti-Pichler, A. A.*: Beiträge zur Gewichtsanalyse mit der Mikrowaage von Kuhlmann. *Mikrochem. (Pregl-Festschrift)* 1929, 6.
- 169) *Biétry, L.*: Criteria for the Evaluation of Balance. *Mettler Analysen- und Präzisionswaagen*, Zürich. *Chimia (Aarau)* 20, 143 (1966).
- 170) *Hess, E., u. W. Thomas*: Eine Mikrowaage mit Spitzenlagerung. *Z. Angew. Phys.* 7, 559 (1955).
- 171) *Nernst, W., u. E. H. Riesenfeld*: Über quantitative Gewichtsanalyse mit sehr kleinen Substanzmengen. *Chem. Ber.* 36, 2086 (1903).
- 172) *Riesenfeld, E. H., u. H. F. Möller*: Eine neue Mikrowaage. *Z. Elektrochem.* 21, 131 (1915).

- 173) *Donau, J.*: Zur „Neuen Mikrowaage“. *Mikrochem.* 13, 155 (1933).
- 174) *Beyermann, K.*: Abtrennung und elektrochemische Bestimmung von Nanogramm-Mengen von Fluorid. *Z. Anal. Chem.* 194, 1 (1963).
- 175) *Angström, K.*: Svensk. Vetensk. Selsk. Forh. 9, 643 (1895).
- 176) *Emich, F.*: Methoden der Mikrochemie. In: *Abderhalden*, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, I., 3. Berlin-Wien: Urban u. Schwarzenberger 1921.
- 177) *McBain, I. W.*, and *H. G. Tanner*: Robust Microbalance of High Sensitivity, Suitable for Weighing Sorbed Films. *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* 125, 579 (1929).
- 178) *Wiesenberger, E.*: Die Anwendung der elektromagnetischen Mikrowaage bei der Ausführung von Rückstandsbestimmungen und Elektrolysen nach dem Gam-maverfahren. *Mikrochem.* 10, 10 (1931).
- 179) *Riedmiller, R.*: Röntgenoptische Untersuchungen an dünnen Nickelschichten. *Ann. Physik* 20, 377 (1934).
- 180) *Paul, W.*, u. *G. Wessel*: Messung von Dichte und mittlerer Molekulargeschwindigkeit in einem Atomstrahl. *Z. Physik* 124, 691 (1948).
- 181) *Edwards, F. C.*, and *R. R. Baldwin*: Magnetically Controlled Quartz Fiber Microbalance. *Anal. Chem.* 23, 357 (1951).
- 182) *Gast, Th.*: Wirkungsweise und Anwendungsergebnisse der registrierenden Staubwaage. *Chem.-Ing.-Techn.* 24, 505 (1952); *Z. Angew. Phys.* 8, 164 (1956).
- 183) *Gray, T. J.*, u. *T. J. Jennings*: Equipement Bericht CaEN 37, 79 (1957).
- 184) *Cahn, L.*: Theorie der elektromagnetischen Waage. In: *Laboratoriumstechnik. Dechema-Monographie*, Bd. 44, S. 45. Hrsg.: *H. Bretschneider* u. *K. Fischbek*. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie 1962.
- 185) *Czanderna, A. W.*, and *J. M. Honig*: Sensitive Quartz Beam Microbalance. *Anal. Chem.* 29, 1206 (1957).
- 186) *Steele, B. D.*, and *K. Grant*: Empfindliche Mikrowaagen und eine neue Methode des Wägens kleinster Mengen (Engl.). (Ref. i. Z. B. 1910, I., S. 73). *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* 82, 580 (1909).
- 187) *Whytlaw-Gray, R.*, and *W. Ramsay*: The Atomic Weight of Radium. *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A 86, 270 (1912).
- 188) *Pettersson, H.*: Experiments with a New Microbalance. *Proc. Phys. Soc. (London)* 32, 209 (1920).
- 189) *Blaha, F.*: Über eine Quarz-Mikrowaage zur Bestimmung magnetischer Suszeptibilitäten. *Mikrochem.* 39, 339 (1952).
- 190) *Bradley, R. S.*: A Silica Micro-Balance; its Construction and Manipulation, and the Theory of its Action. *J. Sci. Instr.* 30, 84 (1953).
- 191) *Zeithen, E.*: A Sensitive „Cartesian Diver“ Balance. *Nature* 159, 440 (1947).
- 192) *Holter, H.*: Der Cartesianische Taucher. *Mikrochem.* 33, 368 (1948).
- 193) *Haller, W. K.*, and *G. L. Calcamuggio*: Apparatus for the Measurement of Extremely Small Weight, Volume and Density Changes. *Rev. Sci. Instr.* 26, 1064 (1955).
- 194) *Neher, H. V.*: In: *J. Strong*, *Procedures of Experimental Physics*, 2. Edition. New York: Prentice Hall 1942.
- 195) *Kirk, P. L.*, *R. Craig*, *J. E. Gullberg*, and *R. Q. Boyer*: Quartz Microgram Balance. *Anal. Chem.* 19, 427 (1947).
- 196) *Korenman, I. M.*, *Y. N. Fertel'meyster*, and *A. P. Rostokin*: Torsionsultramikrowaage. (Russ. bzw. Engl.). *Zavod. Lab. (Ind. Plant Lab.)* 16, 800 (1950).
- 197) *El-Badry, H. M.*, and *C. L. Wilson*: The Construction and Use of a Quartz Microgram Balance. *Roy. Inst. Chem. (London)*, *Lectures, Monographs, Rept.* 4, 23 (1950).

## Literatur

- 198) *Carmichael, H.*: Design and Performance of a Fused Silica Microbalance. *Can. J. Phys.* **30**, 524 (1952).
- 199) *Kuch, F. A., P. L. Altieri, and A. K. Towne*: The Garner Heavy Duty Quartz Fiber Microbalance. *Mikrochim. Acta* **1953**, 254.
- 200) *Bowers, R., and E. A. Long*: Microbalance Assembly for Adsorption Studies at Low Temperatures. *Rev. Sci. Instr.* **26**, 337 (1955).
- 201) *Asbury, H., R. Belcher, and T. S. West*: A Simple Robust Ultramicrobalance. *Mikrochim. Acta* **1956**, 598.
- 202) *Petrikova, M. N., and J. P. Alimarin*: Ultramicromethods of Chemical Analysis. Comm. 7. Alcalimetric Titration by Means of a Gold Electrode. *Zh. Analit. Khim. (Russ.)* **20**, 529 (1965); *J. Anal. Chem. USSR (English Transl.)* **20**, 493 (1965).
- 203) *Salvioni, E., e R. Atti*: Misura di masse compresse fra  $g \cdot 10^{-1}$  e  $g \cdot 10^{-6}$ . *Accad. Peloritena, Messina* 1901.
- 204) *Bazzoni, C. A.*: Gewichtsverlust von Moschus in einem trockenen Luftstrom. *J. Franklin Inst.* **180**, 463 (1915).
- 205) *Lowry, O. H.*: A Quartz Fiber Balance. *J. Biol. Chem.* **140**, 183 (1941).
- 206) *Cunningham, B. B., and L. B. Werner*: The first Isolation of Plutonium. *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1521 (1949).
- 207) *Bonting, S. L., and B. R. Mayron*: Construction, Calibration and Use of a Modified Quartz Fiber "Fishpole" Ultramicrobalance. *Microchem. J.* **5**, 31 (1961).
- 208) *Burt, A. M.*: Modification of the Lowry Quartz Fiber "Fishpole" Ultramicrobalance. *Microchem. J.* **11**, 18 (1966).
- 209) *McCann, W. P.*: A Microchemical Method for Gold and its Use in Microbalance Calibrations. *Microchem. J.* **11**, 255 (1966).
- 210) *Albers, R. W.*: Quantitative Histochemistry of the Nervous System. In: *New Research Techniques of Neuroanatomy*, p. 70–75. Springfield: Thomas 1957.
- 211) *Beams, J. W.*: Magnetic Suspension Balance. *Phys. Rev.* **78**, 471 (1950).
- 212) *Wrigley, R. C., and C. E. Gleit*: Determination of the Density of Spherical Submicrogram Specimens by the Terminal Velocity Method. *Anal. Chem.* **36**, 307 (1964).
- 213) *Ballschmiter, K. H., u. G. Tölg*: Beiträge zur Ultramikro- und Spurenanalyse organischer Stoffe. III. Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes schwerflüchtiger organischer Verbindungen mit 10–30  $\mu g$  Substanz. *Z. Anal. Chem.* **203**, 20 (1964).
- 214) *Kirk, P. I.*: *Quantitative Ultramicroanalysis*. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1951.
- 215) *Kast, W.*: Die Waagen und das Wägen im chemischen und technischen Labor. *Chem.-Ing.-Tech.* **31**, B, 725 (1959).
- 216) *Benedetti-Pichler, A. A.*: Bei Präzisionswägungen zu beachtende Vorsichtsmaßnahmen. *Mikrochim. Acta* **1956**, 565.
- 217) *Nieuwenburg, C. S. van*: The Reduction of Micro and Semimicro Weighings to a Normal Temperature and a Normal Pressure. *Anal. Chim. Acta* **20**, 127 (1959).
- 218) *Gysel, H.*: Unbewußte und bewußte Schätzungsanomalien beim Wägen und ihre Auswirkungen auf die Genauigkeit von Mikroanalysen. *Mikrochim. Acta* **1956**, 577.
- 219) *Kissa, E.*: The Isolation of Microbalance against Vibrations. *Microchem. J.* **4**, 89 (1960).
- 220) *Corner, M.*: Errors in Weighing not Inherent in the Balance. In: *Proceedings of the International Symposium on Microchemistry, Birmingham, 1958*. Oxford: Pergamon Press 1960.

- 221) *Hodsman, G. F.*: Reliability of Microchemical Weighing. In: Proceedings of the International Symposium on Microchemistry, Birmingham 1958. Oxford: Pergamon Press 1960.
- 222) *Belcher, R.*: Submicro Methods of Organic Analysis. Amsterdam-London-New York: Elsevier Publish Comp. 1966.
- 223) *Fennell, T. R. F. W., and J. R. A. Webb*: Submicro Analysis: Some Observations on Balance Performance. In: Microchemical Techniques (*N. Cheronis*, Ed.) Vol. 2, 1003. New York: Wiley 1962.
- 224) *Kirsten, W. J.*: On Submilligram Weighing of Hygroscopic and Volatile Compounds. *Mikrochim. Acta* 1966, 105.
- 225) *Walisch, W., G. Scheuerbrandt, and W. Marks*: Additional Techniques for Submicro CHN-Analysis: Extension of Sample Range, Combustion of Liquids and Hygroscopic Compounds. *Microchem. J.* 11, 315 (1966).
- 226) *Thomas, R. S.*: A Convenient Specimen Carrier for Use with the Quartz-Fiber Fishpole Microbalance. *Mikrochim. Acta* 1959, 831.
- 227) *Gilbert, P. T. jr.*: Silicone Water-Repellents for General Use in the Laboratory. *Science* 114, 637 (1951).
- 228) *Chew, B., and G. Lindley*: The Determination of Zinc in Copper Alloys. *Metallurgia* 53, 45 (1956).
- 229) *Rubin, B. A.*: A Source of Error in Tracer Experiments with P<sup>32</sup>. *Science* 110, 425 (1949).
- 230) *Rochow, E. G.*: Einführung in die Chemie der Silikone. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie 1952.
- 231) *Benedetti-Pichler, A. A.*: Erzeugnisse von Interesse für den Mikrochemiker. *Mikrochim. Acta* 1952, 319.
- 232) *Koch, O. G.*: Beitrag zur Verwendung von Kapillarküvetten. *Mikrochim. Acta* 1957, 30.
- 233) *Pugh, M. H.*: Water Repellency of Silicone on Microburet Tips. *Anal. Chem.* 28, 557 (1956).
- 234) *Schönfeld, T., u. E. Broda*: Ionenadsorption an Papier- und Glasoberflächen. *Mikrochim. Acta* 36/37, 537 (1951).
- 235) *Long, A. O., and J. E. Willard*: Reactions of Ions in Aqueous Solution with Glass. Studies with Radioactive Tracers. *Ind. Eng. Chem.* 44, 916 (1952).
- 236) *Schweitzer, G. K., B. R. Stein, and W. M. Jackson*: Studies in Low Concentration Chemistry. III. The Radiocolloidal Properties of Yttrium-90. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 793 (1953).
- 237) *Yoe, J. H., and H. J. Koch jr.*: Trace Analysis, p. 645. New York: Wiley 1957.
- 238) *Eichholz, G. G., A. E. Nagel, and R. B. Hughes*: Adsorption of Ions in Dilute Aqueous Solutions on Glass and Plastic Surfaces. *Anal. Chem.* 37, 863 (1965).
- 239) *Starik, I. J. E.*: Grundlagen der Radiochemie, S. 279ff. Berlin: Akademie-Verlag 1963.
- 240) *Lieser, K. H.*: Über die Haftfestigkeit radioaktiver Ionen an Glasoberflächen. *Kerntechnik* 8, 74 (1966).
- 241) *West, F. K., P. W. West, and F. A. Iddings*: Adsorption of Traces of Silver on Container Surfaces. *Anal. Chem.* 38, 1566 (1966).
- 242) *Milkey, R. G.*: Stability of Dilute Solutions of Uranium, Lead and Thorium Ions. *Anal. Chem.* 26, 1800 (1954).
- 243) *Butler, E. B., and W. H. Johnston*: Retention of Chromium by Glass Following Treatment with Cleaning Solution. *Science* 120, 543 (1954).
- 244) *Dozer, J., and M. Dole*: Plastics in Trace Element Research. *Science* 115, 93 (1952).

## Literatur

- 245) *Hensley, J. W., A. O. Long, and J. E. Willard*: Reactions of Ions in Aqueous Solution with Glass and Metal Surfaces. Studies with Radioactive Tracers. *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1415 (1949).
- 246) *Murphy, J., and J. P. Riley*: The Storage of Sea-Water Samples for the Determination of Dissolved Inorganic Phosphate. *Anal. Chim. Acta* **14**, 318 (1956).
- 247) *Laug, E. P.*: Retention of Dichromate by Glassware. *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* **6**, 111 (1934).
- 248) *Richards, O. W.*: *Physiol. Zoöl.* **9**, 246 (1936).
- 249) *Gouverneur, P., H. C. E. van Leuwen, R. Belcher, and A. M. G. Macdonald*: Manometric Submicro Determination of Carbon and Hydrogen in Organic Materials. *Anal. Chim. Acta* **33**, 360 (1965).
- 250) *Wiberly, J. S.*: Chemistry in Capillaries. *Microchem. J.* **11**, 343 (1966).
- 251) *Aimarin, I. P., and M. N. Petrikova*: New Methods of Inorganic Ultramicroanalysis under the Microscope. *Talanta* **8**, 333 (1961).
- 252) *Helbig, W.*: Ultramikroanalyse — ein wenig bekanntes Analysenverfahren. *Chem. Tech. (Berlin)* **13**, 514 (1961).
- 253) — Ultramikroanalytische Arbeitsverfahren. I. Laboreinrichtung und Arbeitsmethodik. *Z. Anal. Chem.* **182**, 15 (1961).
- 254) — Stand und Tendenzen ultramikroanalytischer Arbeitsverfahren unter besonderer Berücksichtigung elektrochemischer Methoden. *Chem. Tech. (Berlin)* **18**, 344 (1966).
- 255) *Cheronis, N. D.*: Submicrogram Experimentation. New York: Interscience Publishers 1961.
- 256) *Hempel, W.*: Über eine Methode der Schwefelbestimmung in Kohlen und organischen Körpern. *Angew. Chem.* **13**, 393 (1892).
- 257) *Mihl, O., and J. Pech*: The Determination of Chlorine in Organic Compounds. *Chem. Listy* **46**, 382 (1952).
- 258) — — Rapid Determinations of Sulfur and Halogens in Organic Compounds. *Chem. Listy* **47**, 904 (1953).
- 259) *Schöniger, W.*: Eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogenen in organischen Substanzen. *Mikrochim. Acta* **1955**, 123.
- 260) — Die mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogenen und Schwefel in organischen Verbindungen. *Mikrochim. Acta* **1956**, 869.
- 261) — Die Kolbenmethode in der organischen Mikroelementaranalyse. *Z. Anal. Chem.* **181**, 28 (1961).
- 262) *Macdonald, A. M. G.*: The Oxygen Flask Method. *Analyst* **86**, 3 (1961).
- 263) *Schöniger, W.*: Fortschrittsbericht über die quantitative organische Mikroelementaranalyse. III. *Mikrochim. Acta* **1963**, 52.
- 264) *Steyrmark, A., and B. E. McGee*: Progress in Elemental Quantitative Organic Analysis: 1961. *Microchem. J.* **6**, 351 (1962).
- 265) *Haack, A.*: Schliffkolben für die Kolbenmethode zur Bestimmung der Halogene und anderer Elemente nach W. Schöniger. *Mikrochim. Acta* **1963**, 201.
- 266) *Trutnovsky, H.*: Einfache mikromaßanalytische Fluorbestimmung in organischen Substanzen. *Mikrochim. Acta* **1963**, 499.
- 267) *Pitré, D., and M. Grandi*: Einfache Mikrobestimmung von Jod in organischen Substanzen. *Mikrochim. Acta* **1965**, 192.
- 268) *Pietrogrande, A., u. G. Dalla Fini*: Mikroanalytische Bestimmung von Chlor (Brom) und Schwefel nach Schöniger in verminderten Einwaagen. *Mikrochim. Acta* **1967**, 1168.
- 269) *Gouverneur, P., and W. Hoedeman*: The Determination of Mercury in Organic Compounds. *Anal. Chim. Acta* **30**, 519 (1965).

- 270) *Belcher, R., A. M. G. Macdonald, and T. S. West*: The Determination of Metals in Organic Compounds by the Closed Flask Method. *Talanta* **7**, 408 (1958).
- 271) *Awad, W. I., Y. A. Gawargious, and S. S. M. Hassan*: Further Studies on the Use of the Oxygen Flask for the Micro-determination of Chlorine or Bromine in some Highly-Halogenated Organic Compounds. *Mikrochim. Acta* **1967**, 852.
- 272) *Kuus, K. Y., and L. A. Lipp*: Applicability of the Schöniger Flask Method for Determining Halogens in Organic Materials. *Zh. Analit. Khim. (Russ.)* **21**, 1103 (1966); *J. Anal. Chem. USSR (English Transl.)* **21**, 976 (1966).
- 273) *Belcher, R., P. Gouverneur, and A. M. G. Macdonald*: Submicro-Methods of Organic Analysis. XIV. The Determination of Chlorine. *J. Chem. Soc.* **1962**, 1938.
- 274) —, *A. D. Campbell, and A. M. G. Macdonald*: Submicro-Methods of Organic Analysis. XV. Determination of Sulphur by the Oxygen-Flask Method. *J. Chem. Soc.* **1962**, 3033.
- 275) —, *Y. A. Gawargious, P. Gouverneur, and A. M. G. Macdonald*: Submicro-Methods for the Analysis of Organic Compounds. XVIII. The Determination of Bromine and Iodine. *J. Chem. Soc.* **1964**, 3560.
- 276) *Tölg, G.*: Beiträge zur Ultramikro- und Spurenanalyse organischer Stoffe. I. Die Bestimmung kleinster Mengen schwerflüchtiger Stoffe aufgrund ihres Fluor-, Schwefel- oder Phosphorgehaltes. *Z. Anal. Chem.* **194**, 20 (1963).
- 277) *Moyshes, B., u. G. Tölg*: Beiträge zur Ultramikro- und Spurenanalyse organischer Stoffe. II. Bestimmung kleinster Mengen schwerflüchtiger jodhaltiger Stoffe aufgrund ihres Jodgehaltes. *Z. Anal. Chem.* **200**, 20 (1964).
- 278) *Merz, W.*: Beitrag zur mikroanalytischen Schnellbestimmung von Elementen in organischen Substanzen mit der Kolbenmethode. II. Bestimmung von Arsen. *Mikrochim. Acta* **1959**, 640.
- 279) *Corner, M.*: Rapid Micro-Determination of Organically Bound Halogens, Arsenic, Phosphorus and Boron. *Analyst* **84**, 41 (1959).
- 280) *Štefanac, Z.*: Chelometrische Arsenbestimmung und ihre Anwendung auf die Mikroelementaranalyse. *Mikrochim. Acta* **1962**, 1115.
- 281) *Belcher, R., A. M. G. Macdonald, S. E. Phang, and T. S. West*: Submicro-Methods for the Analysis of Organic Compounds. XX. The Determination of Phosphorus and Arsenic. *J. Chem. Soc.* **1965**, 2044.
- 282) *Engler, R., u. G. Tölg*: Beiträge zur Ultramikro- und Spurenanalyse organischer Stoffe. VIII. Bestimmung des Selengehaltes schwerflüchtiger organischer Verbindungen mit 1–10 µg Substanz. *Z. Anal. Chem.* **235**, 151 (1968).
- 283) *Kirsten, W. J.*: Hot-Flask Combustion Methods for Decimilligram Determination of Halogen and Other Elements in Organic Compounds. *Microchem. J.* **7**, 34 (1963).
- 284) —, *B. Danielson, and E. Öhrén*: Hot-Flask Determination of Chlorine. *Microchem. J.* **12**, 177 (1967).
- 285) *Fennell, T. R. F. W., and J. R. Webb*: A Colorimetric Method for the Submicro Determination of Bromine in Organic Compounds. *Z. Anal. Chem.* **205**, 90 (1964).
- 286) *Fernandopulle, M. E., and A. M. G. Macdonald*: The Spectrophotometric Determination of Fluorine in Organic Compounds. *Microchem. J.* **11**, 41 (1966).
- 287) *Wurzschnitt, B.*: Ein neues Schnellaufschlußverfahren mit Alkaliperoxid in einer Universalbombe für Mikro-, Halbmikro- und Makrocinwaagen. *Mikrochem. J.* **36/37**, 769 (1951).
- 288) *Merz, W., and W. Pfab*: Decimilligram Procedures for the Determination of Carbon, Hydrogen, Nitrogen, Oxygen, Sulfur, Phosphorus and Halogens in Organic Samples. *Microchem. J.* **10**, 346 (1966).

## Literatur

- 289) *Malissa, H.*: Automation in der analytischen Chemie und mit der analytischen Chemie. *Z. Anal. Chem.* **222**, 100 (1966).
- 290) *Monnier, D.*: L'analyse des traces et ses applications. *Chimia (Aarau)* **13**, 314 (1959).
- 291) *Pinta, M.*: Recherche et Dosage des Eléments Traces. Paris: Dundon 1962.
- 292) *Alimarin, I. P.*: Modern Progress and Problems in the Determination of Trace Elements in Pure Substance. *Zh. Analit. Khim. (Russ.)* **18**, 1412 (1963); *J. Anal. Chem. USSR (English Transl.)* **18**, 1229 (1963).
- 293) *Koch, O. G., u. G. A. Koch-Dedic*: Handbuch der Spurenanalyse. Berlin-Göttingen-Heidelberg-New York: Springer 1964.
- 294) *Morrison, G. H.*: Trace Analysis. New York-London-Sydney: Interscience Publishers 1965.
- 295) *Swietoslawsky, J.*: The Problem of Eliminating the Blank in Trace Analysis. *Chem. Anal. (Warsaw)* **11**, 617 (1966).
- 296) *Meinke, W. W., and B. F. Scribner*: Trace Characterization Chemical and Physical. Washington: National Bureau of Standards Monograph 100 1967.
- 297) *Neeb, R.*: Spurenanalyse. In: Die analytische Chemie in der erzeugenden und verarbeitenden Hüttenindustrie, Seite 151-170. Düsseldorf: Verlag Stahleisen mbH 1968.
- 298) *Thiers, R. E.*: In: *Yoe, J. H., and H. J. Koch*, Trace Analysis. New York: J. Wiley & Sons 1957.
- 299) *Schindewolf, U.*: Ionenaustauscher in der analytischen Chemie. Entwicklung in den letzten Jahren. *Angew. Chem.* **69**, 226 (1957).
- 300) *Iwantscheff, G.*: Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie 1958.
- 301) *Abrahamczik, E.*: Zur Bestimmung geringer Mengen von Schwermetallen in Wässern. *Mikrochim. Acta* **25**, 228 (1938).
- 302) —Zur Herstellung höchst gereinigter Reagentien für mikrochemische Zwecke durch „Isothermdiffusion“. *Angew. Chem.* **55**, 233 (1942).
- 303) *Irving, H., and I. I. Cox*: The Preparation of Metal-free Acids, Alkalis and Buffer Solutions of High Purity. *Analyst.* **83**, 526 (1958).
- 304) *Häberli, E.*: Die Bestimmung von metallischen Verunreinigungen in ultra-reinem Antimon mit Hilfe der Dithizonmethode. *Z. Anal. Chem.* **160**, 15 (1958).
- 305) *Hahn, F. L.*: „Vollkommenere Indikatoren“ und einige andere Denkfehler aus dem Gebiet der Maßanalyse. *Z. Anal. Chem.* **80**, 321 (1930).
- 306) *Bielefeld, K., u. A. Gänsle*: Quecksilbergehalt von Salzsäuren des Handels. *Angew. Chem.* **66**, 454 (1954).
- 307) — Über den Quecksilber-Gehalt von Salzsäuren des Handels. *Angew. Chem.* **66**, 563 (1954).
- 308) *Fischer, W., W. Harre, W. Freese u. G. Hackstein*: Bestimmung von Arsen und Germanium nach ihrer Abtrennung durch Verteilen. *Angew. Chem.* **66**, 165 (1954).
- 309) *Stegemann, H.*: Gewinnung von schwermetall- und siliciumfreier Flußsäure mit einer Polyäthylenapparatur. *Z. Anal. Chem.* **154**, 267 (1957).
- 310) *Geilmann, W., u. G. Tölg*: Verfahren zur direkten Bestimmung des Aluminiums im Glase. *Glastech. Ber.* **31**, 260 (1958).
- 311) *List, W. H., u. G. Tölg*: Beiträge zur Ultramikro- und Spurenanalyse organischer Stoffe. VII. Bestimmung des Bromgehaltes schwerflüchtiger organischer Verbindungen mit 1-10 µg Substanz. *Z. Anal. Chem.* **226**, 127 (1967).
- 312) *Morrison, G. H., and H. Freiser*: Solvent Extraction in Analytical Chemistry. New York: Wiley & Sons, Inc. 1957.

- 313) *Schulek, E., Zs. Remport-Horváth, and A. Lászlótyi*: Use of Oxycellulose for Collection of Traces of Metals. II. Application of Oxycellulose in Solvents and in Solutions of Different Organic Compounds. *Talanta* **11**, 941 (1964).
- 314) *Beyermann, K.*: Das analytische Verhalten kleinster Chrommengen, Teil I. *Z. Anal. Chem.* **190**, 4 (1962).
- 315) *Meites, L.*: Purification of Supporting Electrolytes for Polarographic Trace Analysis by Controlled Potential Electrolysis at Mercury Cathode. *Anal. Chem.* **27**, 416 (1955).
- 316) *DeFord, D. D.*: Electroanalysis. *Anal. Chem.* **28**, 660 (1956).
- 317) *Müller, G., u. G. Gnauch*: Reinste Gase. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1965.
- 318) *Campiglio, A.*: Perfezionamenti nella microdeterminazione dell'ossigeno nelle sostanze organiche secondo Unterzaucher. *Farmaco (Pavia), (Ed. Sci.)* **19**, 385 (1964).
- 319) *Delhez, R.*: Ultraviolet Absorption Spectrum of Water Stored in Polyethylene Bottles. *Chemist-Analyst* **49**, Heft 1, S. 20 (1960).
- 320) *Austin, P. R., and St. W. Timmerman*: Design and Operation of Clean Rooms. Detroit: Business News Publishing Comp. 1965.
- 321) Arbeitskreis Reine Räume e.V.: Reine Räume und Werkplätze. Richtlinien Juni 1966. Arbeitskreis Reine Räume e.V. Stuttgart (Schließfach 429).
- 322) *Feuerstein, H.*: Bestimmung von Cu, Ag, Au, Zn und As in menschlicher Haut mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse. *Z. Anal. Chem.* **232**, 196 (1967).
- 323) *Cluett, M. L., and J. H. Yoe*: Spectrophotometric Determination of Submicrogram Amounts of Nickel in Human Blood. *Anal. Chem.* **29**, 1265 (1957).
- 324) *Pohl, F. A., u. W. Bonsels*: Die Polarographische Bestimmung von Verunreinigungen in reinstem Indium. *Z. Anal. Chem.* **161**, 108 (1958).
- 325) — Vermeidung von Einschleppungen bei der Darstellung und Analyse hochreiner anorganischer Substanzen. *Chem.-Ing.-Techn.* **30**, 347 (1958).
- 326) —, u. *N. Bonsels*: Zur Spurenanalyse sehr reinen Siliciums. *Mikrochim. Acta* **1960**, 641.
- 327) *Geilmann, W., u. G. Tölg*: Beiträge zur Mikrosilikatanalyse. II. Die Bestimmung des Sulfatgehaltes. *Glastech. Ber.* **33**, 332 (1960).
- 328) — — Die Verwendung von Kunststoffgefäßen in der Glasanalyse und die kolorimetrische Eisenbestimmung als Perchlorat. *Glastech. Ber.* **30**, 355 (1957).
- 329) *Gorsuch, T. T.*: Radiochemical Investigations on the Recovery for Analysis of Trace Elements in Organic and Biological Materials. *Analyst* **84**, 135 (1959).
- 330) *Schulek, E., u. J. Laszlovszky*: Zur Frage der Zerstörung und Anreicherung in der Mikroanalyse. *Mikrochim. Acta* **1960**, 485.
- 331) *Szakács, O., u. E. Schulek*: Über einige Probleme der Mineralisierung bei der Bestimmung von Metallspuren in organischen Stoffen. *Ann. Univ. Sci. Budapest Rolando Eotvos Nominatae, Sect. Chim.* **6**, 31 (1964).
- 332) *Beyermann, K.*: Das analytische Verhalten kleinster Chrommengen, Teil I. *Z. Anal. Chem.* **190**, 4 (1962).
- 333) *Geilmann, W., u. A. Gänssle*: Die Verhinderung von Alkaliverlusten beim Aufschluß von Gläsern. *Glastech. Ber.* **27**, 283 (1954).
- 334) *Pijek, J., J. Hoste, and J. Gillis*: Trace Element Losses During Mineralization of Organic Material — A Radiochemical Investigation. In: *Proceedings of the International Symposium on Microchemistry, Birmingham, 1958*. Oxford: Pergamon Press 1960.
- 335) *Beyermann, K.*: Zur Spurenanalyse der Edelmetalle. II. Verhalten der Nano- und Mikrogrammengen der Edelmetalle bei Aufschlüssen und Abtrennungen. *Z. Anal. Chem.* **200**, 183 (1964).

## Literatur

- 336) *Bock, R., u. D. Jacob*: Die Bestimmung von Selen Spuren. *Z. Anal. Chem.* **200**, 81 (1964).
- 337) *Morsches, B., u. G. Tölg*: Beiträge zur Bestimmung von Spurenelementen in biologischem Material bei begrenzter Einwaage. *Z. Anal. Chem.* **279**, 61 (1966).
- 338) *Gleit, C. E., and W. D. Holland*: Use of Electrically Excited Oxygen for the Low Temperature Decomposition of Organic Substances. *Anal. Chem.* **34**, 1454 (1962).
- 339) — High Frequency Electroless Discharge System for Ashing Organic Matter. *Anal. Chem.* **37**, 314 (1965).
- 340) — Recovery and Chemical Analysis of Submicrogram Particles. *Microchem. J.* **10**, 7 (1966).
- 341) *Dittel, F.*: Verwendung des neuartigen Veraschungsgerätes „Low Temperature Asher LTA 500“ in der Spurenanalyse. *Z. Anal. Chem.* **228**, 432 (1967).
- 342) *Geilmann, W., u. G. Tölg*: Beiträge zur Mikrosilikatanalyse. I. Der Aufschluß und die Kieselsäurebestimmung. *Glastech. Ber.* **33**, 245 (1960).
- 343) — — Beiträge zur Mikrosilikatanalyse. II. Die Bestimmung des Sulfatgehaltes. *Glastech. Ber.* **33**, 332 (1960).
- 344) *Abrahamczik, E., u. W. Merz*: Bestimmung kleiner Fluormengen in tonerdehaltigen Materialien. *Mikrochim. Acta* **1959**, 445.
- 345) *Weisz, H.*: Ausführung von Trennungen in einem Tropfen. *Mikrochim. Acta* **1954**, 140.
- 346) — Microanalysis by the Ring Oven Technique. Oxford: Pergamon Press 1961.
- 347) — Die Ringofenmethode. In: Fortschritte der chemischen Forschung. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1966.
- 348) *Ackermann, G., u. K. Grefßmann*: Über Grundlagen des Trennvorganges bei der Ringofenmethode. *Mikrochim. Acta* **1966**, 4.
- 349) *Geilmann, W., u. G. Tölg*: Beiträge zur Mikrosilikatanalyse. V. Die Bestimmung des Natrium- und Kaliumgehaltes. *Glastech. Ber.* **35**, 85 (1962).
- 350) *Clarke, B. L., and H. W. Hermance*: Improved Apparatus for Micro-Electroanalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 877 (1932).
- 351) *Alimarin, I. P., and M. N. Petrikova*: The Ultra-Micro Method of Chemical Analysis. II. The Electrolytic Separation. *Zh. Analit. Khim. (Russ.)* **8**, 11 (1953); *J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **8**, 11 (1953).
- 352) *Bock, R., u. K. G. Hackstein*: Die elektrolytische Abscheidung von Elementen an Quecksilberkathoden. *Z. Anal. Chem.* **138**, 339 (1953).
- 353) *Mlinkó, S.*: Jodometrische Wasserstoffbestimmung in organischen Verbindungen. *Mikrochim. Acta* **1962**, 638.
- 354) *Tölg, G., and K. Ballschmiter*: Studies on Ultramicro- and Trace Analysis of Organic Substances. VI. Determination of Hydrogen in Nonvolatile Organic Compounds with 10—40 µg of Substance. *Microchem. J.* **9**, 257 (1965).
- 355) *Malý, E.*: Organic Quantitative Ultramicroanalysis by Pyrolysis and Diffusion of Hydrogen through Quartz and by Carbonization. *Mikrochim. Acta* **1963**, 1046.
- 356) —, et *J. Krsek*: Analyse élémentaire organique par diffusion de l'hydrogène à travers la silice et par carbonisation. *Mikrochim. Acta* **1964**, 778.
- 357) *Spicer, G. S., and J. D. H. Strickland*: The Determination of Microgram and Sub-Microgram Amounts of Boron. II. The Separation of Boron by Distillation and the Evaporation of Distillates. *Anal. Chim. Acta* **18**, 523 (1958).
- 358) *Umland, F., u. A. Janssen*: Abtrennung kleiner Mengen Bor als Borsäuretrimethylester durch eine Mikrodiffusionsmethode. *Z. Anal. Chem.* **279**, 121 (1966).
- 359) *Miwa, T., T. Yoshimori, and T. Takeuchi*: Determination of Boron in ceramic Materials by Pyrohydrolytic Separation and Coulometric Titration. *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* **64**, 2045 (1964).

- 360) *Morgan, L.*: Determination of B by a Pyrohydrolytic Technique. *Analyst* **89**, 621 (1964).
- 361) *Mlinkó, S.*: Schnellverfahren zur volumetrischen Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in Form von Cyanwasserstoff, I. und II. *Mikrochim. Acta* **1963**, 456 und 759.
- 362) *Wunderlich, E.*, u. *E. Göhring*: Maßanalytische Bestimmung des Germaniums als Brenzcatechin-Germaniumsäure. *Z. Anal. Chem.* **169**, 346 (1959).
- 363) *Hoffman, J. I.*, and *G. E. F. Lundell*: Volatilization of Metallic Compounds from Solution in Perchloric or Sulfuric Acid. *J. Res. Natl. Bur. Std.* **22**, 465 (1939).
- 364) *Bürger, K.*: Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Zinn in tierischem und pflanzlichem Material nach der Dithiolmethode. *Z. Lebensm.-Untersuch.-Forsch.* **114**, 10 (1961).
- 365) *Unterzaucher, J.*: Über die elementaranalytische Bestimmung des Sauerstoffes, eine daraus entwickelte C-H-Bestimmung und eine neue Ausführungsform der N-Dumasmethode für schwerverbrennliche Substanzen. *Mikrochem.* **36/37**, 706 (1951).
- 366) *Kuck, J. A.*, and *P. L. Altieri*: Dumas Nitrogen Determination with Decimilligram Samples. *Mikrochim. Acta* **1954**, 17.
- 367) *Kirsten, W. J.*, and *B. W. Grunbaum*: Dumas Nitrogen Determination on the Decimilligram Scale. *Anal. Chem.* **27**, 1806 (1955).
- 368) *Gulbier, G.*, u. *M. Boëtius*: Ultramikrobestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen mit Einwaagen von höchstens 0,5 mg. *Mikrochim. Acta* **1960**, 636.
- 369) *Merz, W.*: Erprobte Verfahren zur Ultramikro-Elementaranalyse. 2. Mitteilung. S- und N-Bestimmung. *Z. Anal. Chem.* **207**, 424 (1965).
- 370) *Tefft, M. L.*, and *G. M. Gustin*: Improved Combustion Techniques for the Microdetermination of Nitrogen in Organic Compounds with an Automatic Analyzer. *Microchem. J.* **10**, 175 (1966).
- 371) *Kirsten, W. J.*, and *K. Hozumi*: Gas-Volumetric Ultramicro- and Microdetermination of Nitrogen and other Elements in Organic Compounds. *Mikrochim. Acta* **1962**, 777.
- 372) — — New Method for the Ultramicrodetermination of Nitrogen. *Anal. Chem.* **34**, 434 (1962).
- 373) *Hozumi, K.*, and *K. Umemoto*: Centimilligram Determination of Organic Nitrogen with Sealed Tube Combustion. *Microchem. J.* **12**, 512 (1967).
- 374) *Bradstreet, R. B.*: The Kjeldahl Method for organic Nitrogen. New York: London: Academic Press 1965.
- 375) *Terenyi, A.*, u. *I. Paskuj*: Einfache und schnelle analytische Methoden zur Bestimmung des Wirkungssubstanzgehaltes von Pflanzenschutzmitteln. VI. Die titrimetrische Bestimmung des Arsens in Pflanzenschutzmitteln. *Z. Anal. Chem.* **84**, 416 (1931).
- 376) *Magnuson, H. J.*, and *E. B. Watson*: Microdetermination of Arsenic in Biological Materials. *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* **16**, 339 (1944).
- 377) *Liederman, D.*, *J. E. Bowen*, and *O. I. Milner*: Determination of Arsenic in Petroleum Stocks and Catalysts by Evolution as Arsine. *Anal. Chem.* **31**, 2052 (1959).
- 378) *Bode, H.*, u. *K. Hachmann*: Zur photometrischen Arsenbestimmung mit Silberdiäthylthiocarbamidat. *Z. Anal. Chem.* **229**, 261 (1967).
- 379) *Willmer, T.-K.*: Die hauptsächlichsten Begleitelemente im Roheisen und ihre chemische Bestimmung. *Arch. Eisenhüttenw.* **29**, 159 (1958).

## Literatur

- 380) *Ciuhandu, G., u. M. Rocsin*: Eine neue photometrische Methode zur Antimonbestimmung. *Z. Anal. Chem.* **174**, 118 (1960).
- 381) *Schütze, M.*: Ein neues Verfahren zur direkten Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen. *Z. Anal. Chem.* **118**, 245 (1939).
- 382) *Zimmermann, W.*: Mikroanalytische Ausführungsform der direkten Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen. *Z. Anal. Chem.* **118**, 258 (1939).
- 383) *Yoshikawa, K., and T. Mitsui*: Submicrodetermination of Oxygen in Organic Compounds. *Microchem. J.* **9**, 52 (1965).
- 384) *Meulen, H. ter*: Le dosage de l'oxygène dans les composés organiques. *Rec. Trav. Chim.* **41**, 509 (1922).
- 385) *Mlinkó, S.*: Gasvolumetrische Sauerstoffbestimmung in organischen Verbindungen nach dem Hydrierungsverfahren. *Mikrochim. Acta* **1961**, 833.
- 386) *Koch, W., S. Eckhard u. H. Malissa*: Über eine hochempfindliche Bestimmung des Schwefels und die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel mit einem registrierenden Leitfähigkeitsgerät. *Arch. Eisenhüttenw.* **29**, 543 (1958).
- 387) *Pell, E., L. Machherndl, and H. Malissa*: Recent Results in Relative Conductometric Elemental Microanalysis. *Microchem. J.* **10**, 286 (1966).
- 388) *Takeuchi, T., I. Fujishima, and Y. Wakayama*: Determination of Micro-Amounts of Sulphur in Organic Compounds by Combustion and Reduction. *Mikrochim. Acta* **1965**, 635.
- 389) *Roizenblat, E. M., T. I. Fomicheva, and Kh. Z. Brainina*: The Determination of Microquantities of Sulfates by the Method of Film Polarography with Accumulation. *Zavodsk. Lab. (Russ.)* **32**, 657 (1966); *Ind. Lab. (USSR) (English Transl.)* **32**, 799 (1966).
- 390) *Bock, R., u. D. Jacob*: Die Bestimmung von Selenspuren. *Z. Anal. Chem.* **200**, 81 (1964).
- 391) *Ballczo, H.*: Die besten Möglichkeiten zur Fluorbestimmung organischer Verbindungen. *Z. Anal. Chem.* **181**, 110 (1961).
- 392) *Greenland, L.*: Separation of Fluorine by Micro-Diffusion of HF. *Anal. Chim. Acta* **27**, 386 (1962).
- 393) *Freve, F. J.*: Micro-Diffusion Method for the Determination of Fluoride. *Microchem. J.* **6**, 167 (1962).
- 394) *Hall, R. H.*: Spectrophotometric Determination of Submicrogram Amounts of Fluorine in Biological Specimens. *Analyst.* **88**, 76 (1963).
- 395) *Buck, M.*: Die Bestimmung kleiner Fluorgehalte in Pflanzen. *Z. Anal. Chem.* **193**, 101 (1963).
- 396) *Singer, S., and W. D. Armstrong*: Determination of Fluoride; Procedure Based upon Diffusion of HF. *Anal. Biochem.* **10**, 495 (1965).
- 397) *Wade, M. A., and S. S. Yamamura*: Microdetermination of Fluoride Using an Improved Distillation Procedure. *Anal. Chem.* **37**, 1276 (1965).
- 398) *Debiard, R., et M. L. Dupraz*: Dosage du fluor dans les végétaux par microdiffusion. *Chim. Anal. (Paris)* **48**, 384 (1966).
- 399) *Gogh, H. van*: Abtrennung und Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Fluor in biologischem Material (holländisch). *Pharm. Weekblad* **101**, 881 (1966).
- 400) *Kubota, H.*: Rapid Distillation Separation of Microgram Quantities of Fluoride. *Microchem. J.* **12**, 525 (1967).
- 401) *Bock, R., u. H. J. Semmler*: Abtrennung und Bestimmung des Fluorid-Ions mit Hilfe siliciumorganischer Verbindungen. *Z. Anal. Chem.* **230**, 161 (1967).
- 402) *Elsheimer, H. N., A. L. Johnston, and R. L. Kochen*: Microdistillation Technique for Separation of Micro Amounts of Chloride from Plutonium and Uranium Solutions. *Anal. Chem.* **38**, 1684 (1966).

- 403) *Kokk, Ch. Ju., A. L. Bystrickij, and V. B. Aleskovskij*: The Determination of Microquantities of Chloride Ion in Microsamples of Cadmium Selenide. *Zavodsk. Lab.* (Russ.) **32**, 414 (1966); *Ind. Lab.* (USSR) (English Transl.) **32**, 510 (1966).
- 404) *Cheek, D. B.*: Estimation of the Bromide Space with a Modification of Conway's Method. *J. Appl. Physiol.* **5**, 639 (1953).
- 405) *Larsen, R. P., and N. M. Ingber*: Determination of Bromine in Uranium Fluoride and Oxides. *Anal. Chem.* **31**, 1084 (1959).
- 406) *Winefordner, J. D., and M. Tin*: Separation of Trace Quantities of Bromide from Large Amounts of Chloride by a Distillation Method and Measurement of the Bromide by Precision Null-Point Potentiometry. *Anal. Chem.* **35**, 382 (1963).
- 407) *Spitzzy, H., M. Reese u. H. Skrübe*: Eine neue, einfache Jodbestimmung im Blutserum unter Anwendung der Isothermendiffusion. *Mikrochim. Acta* **1958**, 488.
- 408) *Stock, A., H. Lux, F. Cucuel u. H. Köhle*: Zur mikrometrischen Bestimmung kleinster Quecksilbermengen. *Angew. Chem.* **46**, 62 u. 187 (1933).
- 409) *Fahey, J. J.*: Determination of Mercuric Chloride and Total Mercury in Mercury Ores. *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* **9**, 477 (1937).
- 410) *Weiner, I. M., and O. H. Müller*: Interference of Sulfhydryl Groups in Analysis of Urinary Mercury and its Elimination. *Anal. Chem.* **27**, 149 (1955).
- 411) *Hillebrand, W. F., and G. E. F. Lundell*: *Applied Inorganic Analysis*, 2. Edition, p. 210. New York: Wiley 1953.
- 412) *Dinmin, J. I.*: Rapid Analysis of Chromite and Chrome Ore. *U.S. Geol. Surv. Bull.* **1084-B** (1959).
- 413) *Geilmann, W., u. H. Bode*: Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. 20. Mitteilung. Über die Abtrennung des Rheniums durch Destillation. *Z. Anal. Chem.* **130**, 323 (1949/50).
- 414) *Beyermann, K.*: Zur colorimetrischen Bestimmung von Rheniumspuren. *Z. Anal. Chem.* **183**, 91 (1961).
- 415) *Geilmann, W., u. R. Neeb*: Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle. V. Die Abtrennung geringster Mengen von Osmium und Ruthenium durch Destillation. *Z. Anal. Chem.* **156**, 411 (1957).
- 416) —, u. *K. Beyermann*: Die Bestimmung kleiner Mengen Mangandioxyd. *Z. Anal. Chem.* **146**, 254 (1955).
- 417) *Conway, E. J., and A. Byrne*: An Absorption Apparatus for the Microdetermination of Certain Volatile Substances. I. The Microdetermination of Ammonia. *Biochem. J.* **27**, 419 (1933).
- 418) *Needham, J., and E. J. Boell*: An Ultramicro-Kjeldahl Technique. *Biochem. J.* **33**, 149 (1939).
- 419) *Tompkins, E. R., and P. L. Kirk*: Quantitative Drop Analysis. XVI. An Improved Diffusion Method for Total Nitrogen. *J. Biol. Chem.* **142**, 477 (1942).
- 420) *Öbrink, K. J.*: A Modified Conway Unit for Microdiffusion Analysis. *Biochem. J.* **59**, 134 (1955).
- 421) *Conway, E. J.*: *Microdiffusion Analysis and Volumetric Error*, 4. Edition. London: Crosby Lockwood & Son Ltd. 1957.
- 422) *Stieß, M.*: Improved Micro-Diffusion Technique for Biochemical Analysis. *Chem. Listy* **67**, 92 (1967).
- 423) *Geilmann, W., u. R. Neeb*: Abtrennung geringer Zink-Mengen durch Verdampfung im Wasserstoff-Strom. *Z. Angew. Chem.* **67**, 26 (1955).
- 424) —, *R. Neeb u. H. Eschnauer*: Beiträge zur Bestimmung von Zink in Mineralen und Hüttenprodukten nach dem Verdampfungsverfahren. *Z. Anal. Chem.* **154**, 418 (1957).
- 425) — Die Verwendung der Verdampfungsanalyse zur Erfassung geringster Stoffmengen. I. Das Arbeitsverfahren. *Z. Anal. Chem.* **160**, 410 (1958).

## Literatur

- 426) —, u. *K.-H. Neeb*: Die Verwendung der Verdampfungsanalyse zur Erfassung geringster Stoffmengen. II. Der Nachweis und die Bestimmung kleinster Thalliumgehalte. *Z. Anal. Chem.* **165**, 251 (1959).
- 427) *Kainz, G.*: Gaschromatographische Methoden in der Anorganischen Analyse. In: *Handbuch der Mikrochemischen Methoden. Band III.: Anorganische Chromatographische Methoden.* Wien: Springer 1961.
- 428) *Ajnštein, S. A., B. I. Anvaer, and N. M. Turhel'taub*: The Use of Gas-Liquid Chromatography for Separating Inorganic Gases. *Zavodsk. Lab. (Russ.)* **30**, 669 (1964); *Ind. Lab. (USSR) (English Transl.)* **30**, 843 (1964).
- 429) *Wilhite, W. F.*: Developments in Micro Gas Chromatography. *J. Gas Chromatog.* **4**, 47, (1966).
- 430) *Juvet jr., R. S., and R. L. Fisher*: Gas-Liquid Chromatography of Volatile Metal Fluorides. *Anal. Chem.* **37**, 1752 (1965).
- 431) *Dennison, J. E., and H. Freund*: Separation and Determination of Arsenic Trichloride and Stannic Chloride by Gas Chromatography. *Anal. Chem.* **37**, 1766 (1965).
- 432) *Beroza, M., and R. A. Coad*: Reaction Gas Chromatography. *J. Gas Chromatog.* **4**, 199 (1966).
- 433) *Sievers, R. E., G. Wheeler, and W. D. Ross*: Microanalysis of Titanium by Gas Chromatography. *Anal. Chem.* **38**, 306 (1966).
- 434) *Bock, R., u. A. Monerjan*: Abtrennung und gaschromatographische Bestimmung des einwertigen Thalliums. *Z. Anal. Chem.* **235**, 317 (1968).
- 435) *Hill, R. D., and H. Gesser*: An Investigation into the Quantitative Gas Chromatographic Analysis of Metal Chelates Using a Hydrogen-Flame Ionization Detector. *J. Chromatog.* **1**, Heft 10, S. 11 (1963).
- 436) *Ross, W. D., and G. Wheeler jr.*: Quantitative Determination of Chromium(III)-Hexafluoroacetylacetonate by Gas Chromatography. *Anal. Chem.* **36**, 266 (1964).
- 437) *Moshier, R. W., and R. E. Sievers*: Gas-Chromatography of Metal Chelats. Oxford: Pergamon Press 1965.
- 438) *Morie, G. P., and T. R. Sweet*: Analysis of Mixtures of Aluminium, Gallium and Indium by Solvent Extraction and Gas Chromatography. *Anal. Chem.* **37**, 1552 (1965).
- 439) *Juvet jr., R. S., and S. D. Nogare*: Gas Chromatography. *Anal. Chem. (Reviews)* **40**, 33 R (1968).
- 440) *Ross, W. D., and R. E. Sievers*: Rapid Ultra-Trace Determination of Beryllium by Gaschromatography. *Talanta* **15**, 87 (1968).
- 441) *Schwarz, H.*: Die Mikrogasanalyse und ihre Anwendung. Wien–Leipzig: Haim 1935.
- 442) *Mullen, P. W.*: Modern Gas Analysis. New York–London: Interscience Publ. 1955.
- 443) *Umbreit, W. W., R. H. Burris, and J. F. Stauffer*: Manometric Techniques; A Manual Describing Method Applicable to the Study of Tissue Metabolism, 3. Edition. Minneapolis: Burgess Publ. Co. 1957.
- 444) *Bayer, F., u. G. Wagner*: Gasanalyse (Die chemische Analyse, Bd. 39), 3. Auflage. Stuttgart: F. Enke-Verlag 1960.
- 445) *Buděšínský, B.*: Eine Universalapparatur für gasometrische Mikrobestimmungen. *Mikrochim. Acta* **1961**, 811.
- 446) *Slyke, D. D. van*: Gasometric Methods of Analysis. In: *Microchemical Techniques, Intern. Symposium 1961.* New York–London: Interscience Publ.
- 447) *Updegraff, D. M., and W. B. Huchabay*: A Rapid Micro Gas Analysis System for Carbon Dioxide, Oxygen, Hydrocarbon Gases and Hydrogen. *Anal. Biochem.* **5**, 28 (1963).

- 448) *Pearce, M. L.*: New Micro Gas Burette. *J. Sci. Instr.* **40**, 130 (1963).
- 449) *Thielens, G. J.*, and *L. Malfait*: An Improved Combined Toepler Pump and Gas Microvolumetric Device. *J. Sci. Instr.* **42**, 28 (1965).
- 450) *Kleinzeller, A.*: Manometrische Methoden und ihre Anwendung in der Biologie und Biochemie. Jena: G. Fischer 1965.
- 451) *Delarue, G.*, et *A. Pavlik*: Microanalyse des gaz par combustion lente. *Chim. Anal. (Paris)* **48**, 129 (1966).
- 452) *Bock, R.*, u. *A. Monerjan*: Über die Gültigkeit des Nernst'schen Verteilungsgesetzes bei kleinen Konzentrationen. *Z. Anal. Chem.* **226**, 29 (1967).
- 453) *Craig, L. C.*: Extraction. *Anal. Chem. (Reviews)* **28**, 723 (1956).
- 454) *Alders, L.*: Liquid-Liquid Extraction, 2. Edition. Amsterdam: Elsevier Publ. Co. 1959.
- 455) *De, A. K.*: Separations of Heavy Metals. Oxford: Pergamon Press 1961.
- 456) *Babko, A. K.*, and *F. G. Zharovskii*: Extraction in Analytical Chemistry (Review). *Zavodsk. Lab. (Russ.)* **28**, 1287 (1962); *Ind. Lab. (USSR) (English Transl.)* **28**, 1367 (1962).
- 457) *Zolotov, Yu. A.*: Review and Monograph Literature on Extraction. *Zavodsk. Lab. (Russ.)* **28**, 1404 (1962); *Ind. Lab. (USSR) (English Transl.)* **28**, 1494 (1962).
- 458) *Morrison, G. H.*, and *H. Freiser*: Extraction. *Anal. Chem. (Reviews)* **30**, 632 (1958); **32**, 37 R (1960); **34**, 64 R (1962); **36**, 93 R (1964).
- 459) *Starý, J.*: The Solvent Extraction of Metal Chelates. Oxford: Pergamon Press 1964.
- 460) *Freiser, H.*: Extraction. *Anal. Chem. (Reviews)* **38**, 131 R (1966); **40**, 522 R (1968).
- 461) *Holmes, F. E.*: Transfer Pipette for Solvent Extraction. *Chemist-Analyst* **53**, 20 (1964).
- 462) *Riley, J. P.*: The Rapid Analysis of Silicate Rocks and Minerals. *Anal. Chim. Acta* **19**, 413 (1958).
- 463) —, and *H. P. Williams*: The Microanalysis of Silicate and Carbonate Minerals. *Mikrochim. Acta* **1959**, 804.
- 464) *Marchart, H.*: Der hahnlose Mikro- und Halbmikroscheidetrichter mit selbsttätiger Phasentrennung. *Mikrochim. Acta* **1962**, 913.
- 465) *Thornett, W. H.*: Apparatus for Micro-Scale Liquid-Liquid Extractions. U.K.At. Energy Authority Report RCC-M 173, 3 (1964).
- 466) *Doll, W.*, u. *H. Specker*: Spurenanreicherung in Ackerböden mit selektiver Abtrennung von Eisen. *Z. Anal. Chem.* **167**, 354 (1958).
- 467) *Meyer, S.*, u. *O. G. Koch*: Die Analyse von Oxideinschlüssen in Stahl im Mikrogrammbereich, 1. Mitteilung. *Mikrochim. Acta* **1958**, 744.
- 468) *West, P. W.*, and *A. K. Mukherji*: Separation and Microidentification of Metallic Ions by Solvent Extraction and Ring Oven Techniques. *Anal. Chem.* **31**, 947 (1959).
- 469) *Morrison, G. H.*, and *J. F. Cosgrove*: Symposium on Radiochemical Analysis, 136. Meeting ACS, 1959. New York: American Chemical Society.
- 470) *Schaumlöffel, E.*: Über die colorimetrische Bestimmung der Mikronährstoffe Kupfer, Zink, Kobalt, Mangan, Eisen und Molybdän aus einer Aschenlösung durch fraktionierte Extraktion. *Landwirtsch. Forsch.* **73**, 278 (1960).
- 471) *Erkelens, P. C. van*: On the Concentration and Separation of the Trace-Elements Fe, Cu, Zn, Mn, Pd, Mo and Co. *Anal. Chim. Acta* **25**, 129 (1961).
- 472) *Tölg, G.*: Qualitativer Trennungsgang für Kationen durch Ausschütteln. *Z. Anal. Chem.* **190**, 161 (1962).

Literatur

- 473) *Geilmann, W., u. G. Tölg*: Beiträge zur Mikrosilikatanalyse. VII. Ein Trennschema zur Vollanalyse kleinster Alkali-Kalkglasproben. *Glastech. Ber.* **35**, 281 (1962).
- 474) *Ahrens, L. H., R. A. Edge, and R. R. Brooks*: Investigations on the Development of a Scheme of Silicate Analysis Based Principally on Spectrographic and Ion Exchange Techniques. *Anal. Chim. Acta* **28**, 551 (1963).
- 475) *Chalmers, R. A., and D. M. Dick*: Systematic Analysis by Solvent Extraction Methods. Part I: Qualitative Analysis. *Anal. Chim. Acta* **31**, 520 (1964). Part II: Quantitative Analysis. *Anal. Chim. Acta* **32**, 117 (1965). Part III (*R. A. Chalmers and G. Svehla*): Solvent Extraction Chemistry — North-Holland, Amsterdam, 1967, S. 600 ff.
- 476) *Morsches, B.*: Beiträge zur Bestimmung von Spurenelementen in biologischem Material bei begrenzter Einwaage. Dissertation, Mainz 1969.
- 477) *Kunin, R., and F. X. McGarvey*: Ion Exchange Chromatography. *Anal. Chem. (Reviews)* **34**, 48 R (1962).
- 478) *Walton, H. F.*: Ion Exchange Chromatography. *Anal. Chem. (Reviews)* **36**, 51 R (1964); **38**, 79 R (1966); **40**, 51 R (1968).
- 479) *Strelow, F. W. E., C. R. van Zyl, and C. R. Nolte*: Separation of Alkaline Earth Elements by Cation-Exchange Chromatography in Ammoniummalonate Media. *Anal. Chim. Acta* **40**, 145 (1968).
- 480) *Cronch, E. A. C., and I. G. Swainbank*: The Separation of Fission Products on Ion-Exchange Micro-Columns. In: Proceedings of the International Symposium on Microchemistry, Birmingham, 1958. Oxford: Pergamon Press 1960.
- 481) *Abrahamczik, E.*: Ionenaustausch in der Mikroanalyse und bei präparativen Mikroarbeiten. *Mikrochim. Acta* **1956**, 651.
- 482) *Kunin, R., F. X. McGarvey, and A. Farren*: Ion Exchange. *Anal. Chem. (Reviews)* **28**, 729 (1956).
- 483) —, and *D. Zobian*: Ion Exchange. *Anal. Chem. (Reviews)* **30**, 681 (1958).
- 484) *Blasius, E.*: Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie unter besonderer Berücksichtigung der Ionenaustauscher. In: Die chemische Analyse, Band 46. Stuttgart: F. Enke 1958.
- 485) *Helferich, F.*: Ionenaustauscher, Bd. I. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie 1959.
- 486) *Lederer, M., H. Michl, K. Schögl, u. A. Siegel*: Anorganische Chromatographie und Elektrophorese. In: Handbuch der mikrochemischen Methoden. Band III: Anorganische chromatographische Methoden. Wien: Springer 1961.
- 487) *Kunin, R., and F. X. McGarvey*: Ion Exchange. *Anal. Chem. (Reviews)* **34**, 101 R (1962); **36**, 142 R (1964).
- 488) *Samuelson, O.*: Ion Exchangers in Analytical Chemistry. New York: J. Wiley & Sons 1963.
- 489) *Dorfner, K.*: Ionenaustauscher. Eigenschaften und Anwendungen. Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1964.
- 490) *Kunin, R.*: Ion Exchange. *Anal. Chem. (Reviews)* **32**, 67 R (1960); **38**, 176 R (1966).
- 491) —, and *R. L. Gustafson*: Ion Exchange. *Anal. Chem. (Reviews)* **40**, 136 R (1968).
- 492) *Geilmann, W., u. G. Tölg*: Beiträge zur Mikrosilikatanalyse. III. Die Bestimmung des Phosphatgehaltes. *Glastech. Ber.* **33**, 376 (1960).
- 493) *Lederer, M.*: Chromatographie on Paper Impregnated Ion Exchange Resins. A Preliminary Report. *Anal. Chim. Acta* **12**, 142 (1955).
- 494) *Hale, D. K.*: A New Technique in Ionexchange Chromatography. *Chem. Ind. (London)* **1955**, 1147.
- 495) *Witkowski, H.*: Cationite Paper (Poln.). *Roczniki Chem. Polska* **30**, 549 (1956).

- 496) *Lederer, M.*: Chromatography on Ion-Exchange Paper Inorganic Chemistry. Bull. Soc. Chim. France 1966, 16.
- 497) *Seiler, H.*: Dünnschicht-Chromatographie anorganischer Ionen. In: Dünnschicht-Chromatographie, hrsg. von *E. Stahl*. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1962.
- 498) *Lacourt, A.*, and *P. Heyndryckx*: Chromatographic Determination of Micro Amounts of Metals. Chem. Age (London) 78, 251 (1957).
- 499) *Damon, J. M. O.*, and *M. G. Mellon*: Spectrophotometric Determination on Filter of Germanium, Phosphorus and Arsenic. Anal. Chem. 29, 1756 (1957).
- 500) *Gorbach, G.*: Methods of Microchromatography. Microchem. J. 11, 26 (1966).
- 501) *Jork, H.*: Die direkte quantitative dünnschicht-chromatographische Analyse. Z. Anal. Chem. 236, 310 (1968).
- 502) *Achermann, G.*, u. *E. Weber*: Quantitative Papierchromatographie inaktiver Substanzen durch radioaktive Zusätze — I. Talanta 15, 63 (1968).
- 503) *Wieme, R. J.*: Description of a Densitometer for Direct Colorimetry of Irregularly Shaped Chromatographic Spots. J. Chromatog. 1, 166 (1958).
- 504) *Gänshirt, H.*: Quantitative Auswertung von Dünnschicht-Chromatogrammen. In: Dünnschicht-Chromatographie, hrsg. von *E. Stahl*. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1962.
- 505) *Achermann, G.*, u. *G. Assmus*: Beitrag zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen durch Remissionsmessungen. Z. Anal. Chem. 200, 418 (1964).
- 506) *Meyer, S.*, u. *O. G. Koch*: Die Analyse von Oxideinschlüssen in Stahl im Mikrogrammbereich, 2. Mitteilung. Mikrochim. Acta 1959, 720.
- 507) *Koch, W.*: Mikroanalytische Untersuchungen des Gefüges von Legierungen. Angew. Chem. 75, 241 (1963).
- 508) *Specker, H.*: Methoden der Spurenanalyse und ihre Anwendungsgrenzen. Z. Anal. Chem. 221, 33 (1966).
- 509) *Neeb, R.*: Neuere polarographische und voltammetrische Verfahren zur Spurenanalyse. In: Fortschritte der chemischen Forschung, Band 4, Heft 2. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1963.
- 510) *Malissa, H.*, u. *H. H. Arlt*: Elektronenstrahl-Mikroanalyse. Radex Rundschau 1964, 204.
- 511) — Elektronenstrahl-Mikroanalyse. Handbuch der mikrochemischen Methoden, Band 4. Wien-New York: Springer 1966.
- 512) *Beyermann, K.*, u. *K. Cretius*: Bestimmung der anorganischen Bestandteile biologischen Materials. Klin. Wochschr. 40, 86 (1962).
- 513) *Müller, R. O.*: Spectrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz. München: R. Oldenburg 1967.
- 514) *Grünert, A.*, *K. Ballschmüter*, u. *G. Tölg*: Fluoreszenzanalytische Bestimmung von Sulfidionen im Nanogrammbereich. Talanta 15, 451 (1968).
- 515) *Marzenko, Z.*: Die Anwendung der Kolorimetrie zur Spurenbestimmung in Reinststoffen. In: Reinststoffanalytik. Tagungsbericht; 2. Internationales Symposium „Reinststoffe in Wissenschaft und Technik“, Dresden 1965, Teil 2. Berlin: Akademie-Verlag 1966.
- 516) *Umland, F.*, u. *A. Janßen*: Verwendung von Chelaten in der photometrischen Analyse. In: Fortschritte der chemischen Forschung, Bd. 6, Heft 4. Analytische Chemie. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1966.
- 517) *Neeb, K. H.*, u. *W. Gebauer*: Flammenphotometrische Bestimmung geringer Kaliummengen in Natrium und seinen Verbindungen nach Anreicherung mittels Tetraphenylborammonium. Z. Anal. Chem. 162, 167 (1958).
- 518) *Dual, C.*: Thermogravimetric Analysis, 2. Edition. Amsterdam: Elsevier 1963.

## Literatur

- 519) *Welcher, F. J.*: Organic Analytical Reagents, 2. Edition. New York: D. van Nostrand 1948.
- 520) *Prodinger, W.*: Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. Stuttgart: F. Enke 1957.
- 521) *Erdey, L.*: Gravimetric Analysis. The Int. Series of Monographs on Anal. Chem. Vol. 7, Part. I—III. Oxford: Pergamon Press 1963; 1965.
- 522) *Schwarz-Bergkampff, E.*: Einige Bemerkungen über die mikrochemische Waage von Kuhlmann. Anwendung von Porzellan-, Quarz- und Glasfiltern in der quant. mikrochem. Analyse. Z. Anal. Chem. 69, 321 (1926).
- 523) *Donau, J.*: Über ein Filterschälchen zur Behandlung kleiner Niederschlagsmengen. Monatsh. Chem. 32, 31 (1911).
- 524) *Hamburger, H. J.*: Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Kaliummengen. Biochem. Z. 71, 415 (1915).
- 525) *El-Badry, H. M.*, and *C. L. Wilson*: Chemical Analysis on the Microgram Scale, III. Mikrochim. Acta 1953, 225.
- 526) *Al-Mahdi, A. A. K.*, *R. J. Magee*, and *C. L. Wilson*: Chemical Analysis on the Microgram Scale, VII. Mikrochim. Acta 1962, 507.
- 527) *Steyermark, A.*, and *H. K. Albert*: Report on Recommended Specifications for Microchemical Apparatus, Volumetric Glassware, Microliter Pipets. Anal. Chem. 30, 1702 (1958).
- 528) *Schulz, K.*: Pipettieren, Pumpen und Dosieren von Flüssigkeiten. G-I-T. Fachz. Lab. 7, 171 und 226 (1963).
- 529) *Prager, D. J.*, *R. L. Bowman*, and *G. G. Vurek*: Constant Volume, Self-Filling Nanoliter Pipette: Construction and Calibration. Science 147, 606 (1965).
- 530) *Mattenheimer, H.*, u. *K. Borner*: Mikropipetten (0,4 bis 10  $\mu$ l) aus Polyäthylen. Mikrochim. Acta 1959, 916.
- 531) *Redman, H. N.*: An Improved Type of Weight Burette for Use in Volumetric Analysis. Analyst. 88, 654 (1963).
- 532) *Diermayr, E.*, and *A. Holasek*: A High-Precision Weighing Pipet for Milliliter Volumes. Microchem. J. 10, 231 (1966).
- 533) *Pécar, M.*: Some Simple Devices for Microtitration. Microchem. J. 3, 557 (1959).
- 534) *Siggia, S.*: Microchemical Titrations. Mikrochim. Acta 1967, 750.
- 535) *Ihn, W.*, u. *H. Steininger*: Eine Kolbenbürette für mikrochemische Titrationsen. Chem. Tech. (Berlin) 15, 691 (1963).
- 536) *Wederkinch, W. F.*: Improved Micrometer-Syringeburette. Scand. J. Clin. Lab. Invest. 16, 473 (1964).
- 537) *Kozlowski, G.*: Eine einfache Kolbenbürette. Chem. Tech. (Berlin) 17, 171 (1965).
- 538) *Scholander, P. F.*: Scientific Apparatus and Laboratory Methods. Microburette. Science 95, 177 (1942).
- 539) *Gilmon, R.*: Ultrafine High-Precision Microburet. Anal. Chem. 25, 1135 (1953).
- 540) *Ploum, H.*: Einfache Bürette für Tropfenvolumina im  $10^{-3}$  ml-Bereich. Z. Anal. Chem. 167, 408 (1959).
- 541) *Grunbaum, B. W.*: A Self-Contained and Portable Laboratory for Microchemical Analysis. Microchem. J. 9, 245 (1965).
- 542) *Beyermann, K.*: Zur Automatisierung mikrochemischer Untersuchungen. Z. Anal. Chem. 210, 1 (1965).
- 543) *Lingane, J. J.*: Electroanalytical Chemistry. New York: Interscience Publ. 1958.
- 544) *Abresch, K.*, u. *I. Claassen*: Die coulometrische Analyse. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie 1961.

- 545) —, u. *E. Büchel*: Die coulometrische Analyse. *Angew. Chem.* **74**, 685 (1962).
- 546) *Monk, R. G.*, and *K. C. Steed*: Microchemical Methods in Radiochemical Analysis. VI. Determination of Chemical Yields by Micro-Coulometry. *Anal. Chim. Acta* **26**, 305 (1962).
- 547) *Lohmann, F.*: (Institut für Elektrochemie und Physikalische Chemie). Coulometrische Analyse und ihre Anwendung. *Chem. Tech. (Berlin)* **73**, 668 (1963).
- 548) *Rechnitz, G. A.*: Controlled-Potential Analysis. Oxford: Pergamon Press 1963.
- 549) *Purdy, W. C.*: Electroanalytical Methods in Biochemistry. New York-London-Sydney: McGraw-Hill Book Co. 1965.
- 550) *Sansoni, B.*, u. *E. Sebastiani*: Untersuchungen zur potentiostatischen Mikro-Coulometrie. Gesellschaft für Strahlenforschung M. B. H., München, 1967.
- 551) *Milner, G. W. C.*, and *G. Phillips*: Coulometry in Analytical Chemistry. Oxford: Pergamon Press 1967.
- 552) *Fernando, Q.*, *M. A. V. Devanathan*, *J. C. Rasiah*, *J. A. Calpin*, and *K. Nakulesparan*: Electrogeneration of Bromine by a Pulse Technique for Coulometric Titrations. *J. Electroanal. Chem.* **3**, 46 (1962).
- 553) *Meites, L.*: Submicrogram-Scale Analysis by Coulometry at Controlled Potential. *Anal. Chim. Acta* **20**, 456 (1959).
- 554) *Christian, G. D.*: A Sensitive Amperometric Endpoint Detection System for Microcoulometric Titrations. *Microchem. J.* **9**, 484 (1965).
- 555) —, and *F. J. Feldman*: Ultramicrocoulometric Titration of Chromium(VI). *Anal. Chim. Acta* **34**, 115 (1966).
- 556) *Čaderský, I.*: Coulometric Argentometry of Microgram Amounts of Sulphide, I.—III. *Z. Anal. Chem.* **I**, 217, 252 (1966); **II**, 217, 259 (1966); **III**, 232, 103 (1967).
- 557) — Determination of Microgram Amounts of Bromide by Coulometric Argentimetry. *Mikrochim. Acta* **1966**, 401.
- 558) *Christian, G. D.*, and *F. J. Feldman*: Microcell for Coulometric Titrations. *Anal. Chem.* **40**, 1168 (1968).
- 559) *Alimarin, I. P.*, and *M. N. Petrikova*: Ultramicromethods of Chemical Analysis Comm. 8. Coulometric Titration. *Zh. Analit. Khim. (Russ.)* **21**, 3 (1966); *J. Anal. Chem. USSR (English Transl.)* **21**, 1 (1966).
- 560) *Helbig, W.*: Beitrag zur Bestimmung kleinster Strommengen mit Hilfe eines Ultramikrotitrationscoulometers. *J. Elektroanal. Chem.* **3**, 146 (1962).
- 561) *Braun, T.*, and *J. Tölgyessy*: Radiometric Titrations. Intern. Series of Monographs on Analytical Chemistry, Vol. 29. Oxford: Pergamon Press 1967.
- 562) *Kirkbright, G. F.*, *A. M. Smith*, and *T. S. West*: A Selective Amplification-Titration Procedure for the Determination of Microgram Amounts of Phosphate. *Analyst* **93**, 224 (1968).
- 563) *Weisz, H.*, u. *U. Muschelknautz*: Maßanalyse und Katalyse, I. *Z. Anal. Chem.* **215**, 17 (1966).
- 564) —, u. *T. Janjić*: Maßanalyse und Katalyse. II. Chelatometrische Titraktionen. *Z. Anal. Chem.* **227**, 1 (1967).
- 565) *Bognár, J.*, u. *S. Sárosi*: Ultramikrobestimmung von Silber, Quecksilber(II) und Jodid durch katalymetrische Titration. *Mikrochim. Acta* **1966**, 534.
- 566) *Mottola, H. A.*, and *H. Freiser*: Use of Metal Ion Catalysis Detection and Determination of Microamounts of Complexing Agents; Catalymetric Titration of Cyanide Ion. *Anal. Chem.* **40**, 1266 (1968).
- 567) *Belcher, R.*: Amplification Reactions. *Talanta* **15**, 357 (1968).
- 568) *Szarvas, P.*, *I. Kovondán*, and *I. Raisz*: Use of Luminol as Indicator for the Complexometric Determination of Alkaline-Earth Metals. *Magy. Kem. Folyoirat* **72**, 441 (1966).

## Literatur

- 569) *Holasek, A., H. Lieb u. K. Winsauer*: Ein Mikrophotometer für kolorimetrische Titrationen. *Mikrochim. Acta* 1959, 402.
- 570) *Headridge, J. B.*: Photometric Titrations. Oxford: Pergamon Press 1961.
- 571) — Photometric Endpoint Detection, Part I and II. *Ind. Chemist.* 39, 44 und 105 (1963).
- 572) *Rinehart, R. W., and J. E. Stafford*: Spectrophotometric Titrations on Microgram Amounts of Material. *Microchem. J.* 6, 567 (1962).
- 573) *Le Duigou, Y., et A. Brück*: Dispositif adaptable sur une cuve pour les titrations spectrophotométriques. *Anal. Chim. Acta* 31, 394 (1964).
- 574) *Flaschka, H.*: Photometric Titrations. *Microchemical Techniques*; International Symposium, Pennsylvania, 1965. London: Butterworths 1965.
- 575) —, and *J. Butcher*: Photometric Titration. XI. Construction and Evaluation of a Semiimmersion Phototitrator. *Talanta* 12, 913 (1965).
- 576) *Bobtelsky, M.*: Heterometry. Amsterdam: Elsevier Publ. 1960.
- 577) *DeFord, D. D.*: Electroanalysis. *Anal. Chem. (Reviews)* 28, 660 (1956).
- 578) —, and *R. C. Bowers*: Electroanalysis and Coulometric Analysis. *Anal. Chem. (Reviews)* 30, 613 (1958).
- 579) — Electroanalysis and Coulometric Analysis. *Anal. Chem. (Reviews)* 32, 31 R (1960).
- 580) *Maslova, I. N., and A. D. Esikov*: On Electrometric Methods of Ultramicrochemical Analysis. *Zavodsk. Lab. (Russ.)* 31, 1270 (1965); *Ind. Lab. (USSR) (English Transl.)* 31, 1590 (1965).
- 581) *Kraft, G.*: Modern Methods for Electrical Indication of Titrations. *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 5, 524 (1966).
- 582) *Helbig, W.*: Stand und Tendenzen ultramikroanalytischer Arbeitsverfahren unter besonderer Berücksichtigung elektrochemischer Methoden. *Chem. Tech. (Berlin)* 18, 344 (1966).
- 583) *Bard, A. J.*: Electroanalysis and Coulometric Analysis. *Anal. Chem. (Reviews)* 34, 57 R (1962); 36, 70 R (1964); 38, 88 R (1966); 40, 64 R (1968).
- 584) *Clark, W.*: The Electrometric Titration of Halides. *J. Chem. Soc.* 1926 I, 749.
- 585) *Alimarin, I. P., and M. N. Petrikova*: Ultra-Micro Chemical Analysis. Part III: Potentiometric Titration. *Zh. Analit. Khim. (Russ.)* 9, 127 (1954); *J. Anal. Chem. USSR (English Transl.)* 9, 143 (1954).
- 586) *Sadek, F. S., and C. N. Reilley*: Ultramicro Chelometric Titrations with Potentiometric End Point Detection. *Microchem. J.* 7, 183 (1957).
- 587) *Helbig, W.*: Beitrag zur potentiometrischen Uranbestimmung. *Z. Anal. Chem.* 174, 169 (1960).
- 588) — Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der elektrochemischen Analyse im Ultramikromaßstab. *Z. Chem.* 6, 273 (1966).
- 589) — Elektrochemische Methoden in der Ultramikroanalyse. Differentielle potentiometrische Titration sehr kleiner Kupfermengen. *Z. Anal. Chem.* 216, 280 (1966).
- 590) *Alimarin, I. P., and M. N. Petrikova*: Complexometric Ultra-Micro Titration of Nickel with Use of a Mercury Electrode. *Zh. Analit. Khim. (Russ.)* 21, 1257 (1966); *J. Anal. Chem. USSR (English Transl.)* 21, 1114 (1966).
- 591) *Bishop, E.*: Differential Electrolytic Potentiometry. I. Ultramicro Potentiometric Analysis. *Mikrochim. Acta* 1956, 619.
- 592) — Differential Electrolytic Potentiometry. II. Precision and Accuracy of Application to Redox Titrimetry. *Analyst* 83, 212 (1958).
- 593) — Differential Electrolytic Potentiometry. III. An Examination of the Variables of the Method Applied to Inactive Reductants. *Analyst* 85, 422 (1960).

- 594) — Differential Electrolytic Potentiometry. IV. Application to Micro Coulometric Titrimetry. *Mikrochim. Acta* 1960, 803.
- 595) —, and R. G. Dhaneshwar: Differential Electrolytic Potentiometry. V. The Precision and Accuracy of Applications to Argentimetry. *Analyst* 87, 207 (1962).
- 596) —, and G. D. Short: Differential Electrolytic Potentiometry. VI. The Precision and Accuracy of Applications to Acid-Base Titrations with Antimony Electrodes. *Analyst* 87, 467 (1962).
- 597) Short, G. D., and E. Bishop: Differential Electrolytic Potentiometry. VII. The Interpretation of Current-Potential-Temperature Relationships of Antimony Electrodes in Neutral Solution. *Analyst* 87, 724 (1962).
- 598) Bishop, E., and R. G. Dhaneshwar: Differential Electrolytic Potentiometry. VIII. The Behaviour and Energetics of Current-Carrying Silver and Silver Halide Electrodes in the Semi-Micro Scale Titration of Nanogram Amounts of Halides at Extreme Dilution. *Analyst* 87, 845 (1962).
- 599) — — Silver- and Halide-ion Responsive Electrodes, I.—III. *Analyst* 88, 424, 433 und 442 (1963).
- 600) Kraft, G.: Die voltammetrische Indikation komplexometrischer Titrationsen. *Z. Anal. Chem.* 238, 321 (1968).
- 601) Malmstadt, H. V., and J. G. Winefordner: Precision Null-Point Potentiometry. A Simple, Rapid and Accurate Method for Low Concentration Chloride Determination. *Anal. Chim. Acta* 20, 283 (1959).
- 602) Durst, A. R., and J. K. Taylor: Modified Linear Null-Point Potentiometry. *Anal. Chem.* 39, 1374 (1967).
- 603) — Fluoride Microanalysis by Linear Null-Point Potentiometry. *Anal. Chem.* 40, 931 (1968).
- 604) Frant, M. S., and J. W. Ross: Electrode for Sensing Fluoride Ion Activity in Solution. *Science* 154, 1553 (1966).
- 605) Thompson, M. E., and J. W. Ross jr.: Calcium in Sea Water by Electrode Measurement. *Science* 154, 1643 (1966).
- 606) Shalkay, A.: Ion Specific Membranes as Electrodes in Determination of Activity of Calcium. *Anal. Chem.* 39, 1056 (1967).
- 607) Durst, R. A., and J. K. Taylor: Modification of the Fluoride Activity Electrode for Microchemical Analysis. *Anal. Chem.* 39, 1483 (1967).
- 608) Baumann, E. W.: Trace Fluoride Determination with Specific Ion Electrode. *Anal. Chim. Acta* 42, 127 (1968).
- 609) Kolthoff, I. M., and Y. D. Pan: Amperometric (Polarometric) Titrations. I. The Amperometric Titrations of Lead with Dichromate or Chromate. *J. Am. Chem. Soc.* 61, 3402 (1939).
- 610) —, and J. J. Lingane: Polarography VI. New York: Interscience Publ. 1952.
- 611) Laitinen, H. A.: Amperometric Titrations. *Anal. Chem. (Reviews)* 28, 666 (1956); 30, 657 (1958); 32, 180 R (1960); 34, 307 R (1962).
- 612) Stock, J. T.: Amperometric Titrations. *Anal. Chem. (Reviews)* 35, 355 R (1964); 38, 452 R (1966); 40, 392 R (1968).
- 613) — Amperometric Titrations. New York—London—Sydney: Interscience Publ. 1965.
- 614) Freese, F., and G. den Boef: Amperometric Complex-Formation Titration of Traces of Cations. *Talanta* 13, 865 (1966).
- 615) Laitinen, H. A., and I. M. Kolthoff: Voltammetric Determinations Amperometric Titrations with a Rotating Microelectrode of Platinum Wire. *J. Phys. Chem.* 45, 1079 (1941).

## Literatur

- 616) *Harris, E. D., and A. J. Lindsey*: Vibrating Electrodes in Amperometric Titrations, Part. 1 und 2. *Analyst* **76**, 647 und 650 (1951).
- 617) *Alimarin, I. P., and Z. A. Gallai*: Vibrating Platinum Micro-Electrode. *Zavodsk. Lab. (Russ.)* **21**, 244 (1955); *Ind. Lab. (USSR) (English Transl.)* **21**, (1955).
- 618) *Petrikova, M. N., and I. P. Alimarin*: The Ultramicro Method of Chemical Analysis. Amperometric Titration. *Zh. Analit. Khim. (Russ.)* **12**, 462 (1957); *J. Anal. Chem. USSR (English Transl.)* **12**, 481 (1957).
- 619) *Helbig, W.*: Ultramikroanalytische Arbeitsverfahren. II. Beitrag zur amperometrischen Plutoniumbestimmung im Mikrogramm-Maßstab. *Z. Anal. Chem.* **182**, 19 (1961).
- 620) *Vorliček, J.*: Biamperometric End-Point Indication in Titrations with EDTA. *Tech. Zpravodaj VÚŽDH* **5**, 21 (1966).
- 621) *Štulík, K., and F. Vydra*: Electrometric Titrations with Two Polarised Electrodes. Determination of Inorganic Compounds and of Water by Means of Karl Fischer Reagent. *Chem. Zvesti* **21**, 274 (1967).
- 622) *Dirscherl, A., u. F. Erne*: Zur Mikrobestimmung von Wasser in organischen Substanzen nach Karl Fischer. *Mikrochim. Acta* **1962**, 794.
- 623) *Francis jr., H. J., and P. O. Sawyer*: Some Equipment for the Determination of Small Amounts of Water in Refrigerant Bases and Propellant Mixtures. *Microchem. J.* **8**, 139 (1964).
- 624) *Corlisa, J. M., and M. F. Buckles*: A Flexible Procedure for Karl Fischer Microtitrations. *Microchem. J.* **10**, 220 (1966).
- 625) *Besell, E. R., and D. Moon*: Sensitive Dead-Stop End-Point Apparatus. *Pharm. J.* **196**, 509 (1966).
- 626) *Kolthoff, J. M.*: *Konduktometrische Titrationen*. Dresden-Leipzig: Steinkopf-Verlag 1923.
- 627) *Jander, G., u. O. Pfund*: *Die konduktometrische Maßanalyse*. Stuttgart: Enke-Verlag 1945.
- 628) *Cruse, K., u. R. Huber*: *Hochfrequenztitrationen*. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie 1957.
- 629) *Oehme, F.*: *Angewandte Konduktometrie*. Heidelberg: Hüthig 1962.
- 630) *Pungor, E.*: *Oscillometry and Conductometry*. The Intern. Ser. of Monographs on Analytical Chemistry, Vol. 21. Oxford: Pergamon Press 1965.
- 631) *Helbig, W.*: Zur Leitfähigkeitstiteration im Ultramikromaßstab. Konstruktion einer Tauchzelle. *Z. Anal. Chem.* **227**, 358 (1967).
- 632) *Lange, B.*: Über die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes in Kolloiden. *Z. Physik. Chem., A* **159**, 277 (1932).
- 633) *Förster, Th.*: Farbe und Konstitution organischer Verbindungen vom Standpunkt der modernen physikalischen Theorie. *Z. Elektrochem.* **45**, 548 (1939).
- 634) *Marczenko, Z.*: Die Anwendung der Kolorimetrie zur Spurenbestimmung in Reinstoffen. In: *Reinstoffanalytik*. Berlin: Akademie-Verlag 1966.
- 635) *Kortüm, G.*: *Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie*. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1962.
- 636) *Pestemer, M.*: *Anleitung zum Messen von Absorptionsspektren im Ultraviolett und Sichtbaren*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag 1964.
- 637) *Püschel, R.*: Grenzkonzentration und Erfassungsgrenze quantitativer Analysenmethoden. Berechnung dieser Kennzahlen für (spektral-) photometrische Verfahren. *Mikrochim. Acta* **1968**, 82.
- 638) *Boltz, D. F.*: *Colorimetric Determination of Nonmetals*. New York: Interscience Publ. 1958.

- 639) *Sandell, E. B.*: Colorimetric Determination of Traces of Metals. New York—London: Interscience Publ. 1959.
- 640) *Snell, F. D.*, and *C. T. Snell*: Colorimetric Methods of Analysis. Princeton: Van Nostrand 1959.
- 641) *Perrin, D. D.*: Organic Complexing Reagents: Structure, Behavior and Application to Inorganic Analysis. In: Chemical Analysis, Vol. XVIII. New York—London—Sydney: Interscience Publ. 1964.
- 642) *Charlot, G.*: Colorimetric Determination of Elements. Amsterdam—London—New York: Elsevier Publishing Comp. 1964.
- 643) *Kirkbright, G. F.*: Development and Publication of New Spectrophotometric Methods of Analysis. *Talanta* 13, 1 (1966).
- 644) *Cheng, K. L.*, and *F. P. Lott*: Microchemical Techniques, p. 317—331. New York: Interscience Publ. 1961.
- 645) — Spectrophotometric Determination of Microgram and Submicrogram Amounts of Silver with Thio-Michlers Ketone. *Mikrochim. Acta* 1967, 820.
- 646) *Gates, E. M.*, and *G. H. Ellis*: A Microcolorimetric Method for the Determination of Manganese in Biological Materials with 4,4'-Tetramethyldiaminotriphenylmethane. *J. Biol. Chem.* 168, 537 (1947).
- 647) *Jungreis, E.*, and *I. Gedalia*: Ultramicro Determination of Iodine in Drinking Water on the Basis of Feigl's Catalytic Reaction. *Mikrochim. Acta* 1960, 145.
- 648) *Štolč, V.*: Optimal Conditions for the Catalytic Action of Iodine in the Sandell-Kolthoff Reaction. *Mikrochim. Acta* 1961, 710.
- 649) —, and *J. Knopp*: Rapid Destruction of Biological Material in the Determination of Nano-Amounts of Iodine. *Mikrochim. Acta* 1963, 941.
- 650) *Bogndr, J.*: Die katalytischen Reaktionen bei der Spurenanalyse und die Untersuchung ihrer Mechanismen. I. *Mikrochim. Acta* 1961, 901.
- 651) — Verfahren zur quantitativen Auswertung katalytischer Reaktionen: Die Simultankomparations-Methode. *Mikrochim. Acta* 1963, 801.
- 652) —, u. *O. Jellinek*: Bestimmung einiger Spurenelemente auf Grund ihres katalytischen Effektes in einer neuartigen Landolt-Reaktion. *Mikrochim. Acta* 1964, 317.
- 653) —, u. *S. Sárossi*: Über die katalytische Wirkung einiger Elemente in einer Landolt-Reaktion auf „Brom-Grundlage“, Ultramikrobestimmung von Molybdän(VI). *Mikrochim. Acta* 1965, 92.
- 654) —, and *J. Czeckel*: Ultra-micro Determination of Phosphate, Based on its Catalytic Effect, by the Simultaneous-Comparison Method. *Mikrochim. Acta* 1965, 1014.
- 655) —, u. *O. Jellinek*: Katalytische Bestimmung von Vanadinspuren mit Hilfe einer Reaktion vom Landolt-Typ mit Fluoreszenz-Endpunktanzeige. *Mikrochim. Acta* 1966, 453.
- 656) —, u. *K. Tóth*: Katalytische Ultramikrobestimmung von Germanium mit Hilfe der Simultankomparationsmethode. *Mikrochim. Acta* 1966, 526.
- 657) —, u. *O. Jellinek*: Landolt-Reaktionen auf „Chlorgrundlage“ und ihre Anwendung zum Nachweis und zur Bestimmung katalytisch wirksamer Spurenelemente. II. *Mikrochim. Acta* 1967, 193.
- 658) —, u. *S. Sárossi*: Landolt-Reaktion auf „Chlorgrundlage“ und ihre Anwendung zum Nachweis und zur Bestimmung katalytisch wirkender Spurenelemente. III. *Mikrochim. Acta* 1967, 813.
- 659) — Katalytische Reaktionen in der Spurenanalyse und Untersuchung ihrer Mechanismen: III. Über das Landoltsche Prinzip. IV. Kinetische Untersuchung der Bromat-Bromid-Ascorbinsäure-Reaktion auf Bromgrundlage. *Mikrochim. Acta* 1968, 455 und 473.

## Literatur

- 660) *Bontschev, P. R.*: Sensitivity and Selectivity of Analytical Catalytic Methods. *Mikrochim. Acta* 1964, 79.
- 661) —, and *B. G. Jeliaskowa*: Mechanism of the Catalytic Oxidation of p-Phenetidine and Some Phenols with Chlorate in the Presence of Vanadium(V) as Catalyst. *Mikrochim. Acta* 1967, 116.
- 662) *Jacimírski, K. B.*: Kinetic Methods of Analysis. Oxford: Pergamon Press 1966.
- 663) — Gegenwärtiger Stand und Entwicklungsmöglichkeiten der kinetischen Analysenverfahren. In: *Reinststoffanalytik*. Berlin: Akademie-Verlag 1966.
- 664) *Svehla, G.*, and *L. Erdey*: Use of Landolt Reactions in Quantitative Micro Analysis. *Microchem. J.* 7, 206 (1963).
- 665) *Babko, A. K.*, and *V. A. Litvinenko*: Determination of Microamounts of Titanium by Means of the Catalytic Oxidation of Thiosulfate by Hydrogen Peroxide. *Zh. Analit. Khim.* (Russ.) 21, 302 (1966); *J. Anal. Chem. USSR* (English Transl.) 21, 267 (1966).
- 666) *Dittel, F.*: Quantitative selektive Bestimmung kleinster Mengen von Mangan und Kupfer in der Asche biologischer Substanzen unter Verwendung von katalytischen Reaktionen *Z. Anal. Chem.* 229, 193 (1967).
- 667) *Kahita, Y.*, *M. Namiki*, and *H. Gotô*: Spectrophotometric Determination of Ultramicro Amounts of Copper. *Talanta* 13, 1561 (1966).
- 668) *Yonehara, N.*, *S. Utsumi*, and *I. Iwasaki*: A New Colorimetric Method for the Determination of Minute Amounts of Bromide by Means of Its Catalytic Effect. *Bull. Chem. Soc. Japan* 38, 1887 (1965); *Ref.: Z. Anal. Chem.* 229, 122 (1967).
- 669) *Kawashima, T.*, and *M. Tanaka*: Determination of Submicrogram Amounts of Selenium(IV) by Means of the Catalytic Reduction of 1,4,6,11-Tetraazaphthalene. *Anal. Chim. Acta* 40, 137 (1968).
- 670) *Guilbault, G. G.*, and *R. J. McQueen*: An Ultrasensitive Catalytic Method for Metal Ions and Cyanide-containing Organic Compounds. *Anal. Chim. Acta* 40, 251 (1968).
- 671) *West, Ph. W.*, and *T. V. Ramakrishna*: A Catalytic Method for Determining Traces of Selenium. *Anal. Chem.* 40, 966 (1968).
- 672) *Ducret, L.*, et *M. Drouillas*: Dosages en analyse minérale par extraction à l'aide de cations colorés. III. Dosages par extraction à l'aide de colorants basiques. C. Dosage de traces de phosphate par la safranine. *Anal. Chim. Acta* 21, 86 (1959).
- 673) *Pasztor, L.*, *J. D. Bode*, and *Q. Fernando*: Determination of Micro Quantities of Boron in Steel by a Solvent Extraction Method. *Anal. Chem.* 32, 277 (1960).
- 674) *Gantschewa, A.*: Extraktionskolorimetrische Bestimmung von Mikromengen Jodid als Methylenblau-Merkurijodid. *Mikrochim. Acta* 1967, 601.
- 675) *Won, Ch. H.*: Sensitive Spectrophotometric Determination of Submicrogram Amounts of Orthophosphate in Natural Water by a Modified Molybdenum(V)-thiocyanate Method. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* 85, 859 (1964).
- 676) *Umland, F.*, u. *G. Wunsch*: Über eine direkte photometrische Bestimmung kleiner Mengen Phosphor. *Z. Anal. Chem.* 213, 186 (1965).
- 677) *Weisz, H.*, u. *C. Tellmann*: Ein Beitrag zum Problem der Vervielfachung in der Mikroanalyse. Bestimmung einiger Metalle mit Hilfe der Ringofenmethode. *Mikrochim. Acta* 1965, 258.
- 678) *Stoffyn, P.*, and *W. Keane*: Spectrophotometric Micro and Submicro Determination of Sulfur in Organic Substances with Barium Chloranilate. *Anal. Chem.* 36, 397 (1964).
- 679) *Wadelin, C.*, and *M. G. Mellon*: Extraction of Heteropoly Acids. Application to Determination of Phosphorus. *Anal. Chem.* 25, 1668 (1953).

- 680) *Lowry, O. H., and O. A. Bessey*: The Adaption of the Beckman Spectrophotometer to Measurements on Minute Quantities of Biological Materials. *J. Biol. Chem.* **163**, 633 (1946).
- 681) *Kirk, P. L., R. S. Rosenfels, and D. J. Hanahan*: Capillary Absorption Cells in Spectrophotometry. *Anal. Chem.* **19**, 355 (1947).
- 682) *Kinsey, V. E.*: Assembly for Positioning Cuvettes Used for Microanalysis with Beckman Spectrophotometer. *Anal. Chem.* **22**, 362 (1950).
- 683) *Craig, R., H. Bartel, and P. Kirk*: A Photometer and Absorption Cell Attachment for Ultramicro-Spectrophotometry. *Rev. Sci. Instr.* **24**, 49 (1953).
- 684) *Katz, J. J., and H. H. Hyman*: Absorption Cells for Use with Hydrogen Fluoride and Halogen Fluoride Solutions. *Rev. Sci. Instr.* **24**, 1066 (1953).
- 685) *Koch, O. G.*: Beitrag zur Verwendung von Kapillarküvetten. *Mikrochim. Acta* **1957**, 30.
- 686) *Brown, P. K.*: A System for Microspectrophotometry Employing a Commercial Recording Spectrophotometer. *J. Opt. Soc. Am.* **51**, 1000 (1961).
- 687) *Hansen, G.*: Spektrophotometrische Messung an kleinsten Flüssigkeitsmengen. *Mikrochim. Acta* **1956**, 406.
- 688) *Loofbourow, J. R.*: Microspectroscopy. *J. Opt. Soc. Am.* **40**, 317 (1950).
- 689) *Caspersson, T. O.*: Cell Growth and Cell Function. New York: W. W. Norton and Co. 1950.
- 690) — Quantitative ultramikrospektrographische Verfahren. *Mikrochim. Acta* **1956**, 1.
- 691) *Wallach, D., and D. Surgenor*: Simple Microspectrophotometer. *Anal. Chem.* **30**, 1879 (1958).
- 692) *Blout, E. R.*: Microspectroscopy. In: *A. Weissberger*, Technique of Organic Chemistry, 3. Ed., Vol. I. Physical Methods of Organic Chemistry, Part III. New York-London: Interscience Publ. 1960.
- 693) *Wagener, G. N., and C. G. Grand*: Ultraviolet Recording Microspectrophotometer. *Rev. Sci. Instr.* **34**, 540 (1963).
- 694) *Hansen, G.*: Energetische Grenzen der Mikro-Spektralphotometrie. *Zeiss-Mitt.* **2**, 117 (1961).
- 695) *Svehla, G.*: Differential Spectrophotometry. *Talanta* **13**, 641 (1966).
- 696) *Achermann, G., u. D. Hesse*: Spektralphotometrische Messungen an gefärbten Boraxgläsern und deren Anwendung in der quantitativen Ultramikroanalyse. *Jenaer Rdsch.* **11**, 10 (1966).
- 697) — — Zur Verwendung von Perlenreaktionen in der quantitativen Mikroanalyse. 3. Mitt.: Bestimmung von Chrom, Vanadin, Mangan und Kupfer in der Boraxperle. *Mikrochim. Acta* **1963**, 532.
- 698) *Shag, R. A., and N. Bhatti*: Turbidimetric Determination of Nitrogen in Micro and Sub-micro Quantities of Organic Compounds. *Mikrochim. Acta* **1967**, 81.
- 699) *Zimmermann, H.*: Bestimmung von Schwefelspuren in kleinen Luftmengen. *Angew. Chem.* **71**, 336 (1959).
- 700) *Klipp, R. W.*: Determination of Trace Sulfur in Leaded Gasoline by Modified Lamp-Turbidimetric Method. *Anal. Chem.* **33**, 1912 (1961).
- 701) Technicon: Automation in der Analytischen Chemie. Frankfurt/Main: Technicon-GmbH. 1963—67.
- 702) *Varley, J. A.*: Automatic Methods for the Determination of Nitrogen, Phosphorus and Potassium in Plant Material. *Analyst* **91**, 119 (1966).
- 703) *Hofstader, R. A.*: Application of an Autoanalyzer to the Automation of Some Microchemical Determinations. *Microchem. J.* **10**, 444 (1966).
- 704) *Gochman, N.*: Adaption of the Auto-Analyzer to Routine Clinical Microdetermination. *Microchem. J.* **11**, 358 (1966).

## Literatur

- 705) *Mabry, C. C., R. E. Gevedon, I. E. Roedel, and N. Gochman*: Automated Sub-micro Chemistries. System of Rapid Analysis for the Measurement of Sodium, Potassium, Chloride, Carbon Dioxide, Sugar, Urea, Nitrogen, Total and Direct-Reacting Bilirubin and Total Protein. *Tech. Bull. Regist. Med. Technol. Soc. Clin. Path.* 36, 161 (1966).
- 706) *Abdullah, M. I.*: The Automatic Determination of Manganese in Silicate Rocks and Sediments. *Anal. Chim. Acta* 40, 526 (1968).
- 707) *Förster, Th.*: Fluoreszenz organischer Verbindungen. Göttingen: Vandenhoeck u. Ruprecht 1951.
- 708) *Konstantinova-Shlezinger, M. A.*: Fluorimetric Analysis. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations 1965.
- 709) *Cheng, K. L.*: Spectrophotometry and Fluorometry. In: *G. H. Morrison*, Trace Analysis: Physical Methods. New York-London-Sydney: Interscience Publ. 1965.
- 710) *Ohnesorge, W. E.*: Fluorescence of Metal Chelate Compounds. In: *D. M. Hercules*, Fluorescence and Phosphorescence Analysis. New York-London-Sydney: Interscience Publ. 1966.
- 711) *Eisenbrand, J.*: Fluorimetrie. Stuttgart: Wissenschaftl. Verlags-Gesellschaft 1966.
- 712) *Guilbault, G. G.* (Hrsg.): Fluorescence. Theory, Instrumentation and Practice. New York: Marcel Dekker, Inc. 1967.
- 713) *White, C. E.*: Fluorescent Metal Chelates in Analytical Chemistry. In: *G. G. Guilbault*, Fluorescence. Theory, Instrumentation, and Practice. New York: Marcel Dekker, Inc. 1967.
- 714) — Fluorometric Analysis. *Anal. Chem. (Reviews)* 26, 129 (1954); 28, 621 (1956); 30, 729 (1958); 32, 47 R (1960).
- 715) —, and *A. Weissler*: Fluorometric Analysis. *Anal. Chem. (Reviews)* 34, 81 R (1962); 36, 116 R (1964); 38, 155 R (1966); 40, 116 R (1968).
- 716) *Wallach, D. F. H., and M. P. Esaudi*: Fluorescence Techniques in the Micro-determination of Metals in Biological Materials. III. *Anal. Biochem.* 7, 67 (1964).
- 717) *Land, D. B., and S. M. Edmonds*: A Fluorometric Method for Determining Trace Quantities of Phosphate. *Mikrochim. Acta* 1966, 1013.
- 718) *Bailey, B. W., R. M. Dagnall, and T. S. West*: Analytical Applications of Ternary Complexes. III. A Spectrofluorimetric Method for the Determination of Submicrogram Amounts of Copper. *Talanta* 13, 1661 (1966).
- 719) *Bozhevo'nov, E. A., and E. A. Solov'ev*: An Express Luminescent Method for Determining Lead. *Zh. Analit. Khim. (Russ.)* 20, 1330 (1965); *J. Anal. Chem. USSR (English Transl.)* 20, 1366 (1965).
- 720) *Grünert, A., K. Ballschmiter u. G. Tölg*: Unveröffentlicht.
- 721) *Herrmann, R., u. C. Th. J. Alhemade*: Flammenphotometrie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1960.
- 722) *Burriel-Martí, F., and J. Ramírez-Muñoz*: Flame Photometry. A Manual of Methods and Applications, 3. Edition. Amsterdam: Elsevier Publ. 1960.
- 723) *Schuhknecht, W.*: Die Flammenspektralanalyse (Die chemische Analyse, Bd. 48). Stuttgart: F. Enke 1960.
- 724) *Dean, J. A.*: Flame Photometry. New York-Toronto-London: McGraw-Hill Book Comp. 1960.
- 725) *Poluektov, N. S.*: Techniques in Flame Photometric Analysis. New York: Consultants Bureau 1961.
- 726) *Ramírez-Muñoz, J.*: Qualitative and Quantitative Sensitivity in Flame Photometry. *Talanta* 13, 87 (1966).

- 727) *Pungor, E.*: Flame Photometry Theory. London: D. van Nostrand Comp. 1967.
- 728) *Herrmann, R.*: Atomabsorptions-Flammenphotometrie. In: Fortschritte der Chemischen Forschung, Bd. 5, Heft 5. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1966.
- 729) *Robinson, J. W.*: Atomic Absorption Spectroscopy. New York: Marcel Dekker 1966.
- 730) *Elwell, W. T.*, and *J. A. F. Gidley*: Atomic-Absorption Spectrophotometry. Oxford: Pergamon Press 1966.
- 731) *Slavin, W.*: Atomic-Absorption Spectroscopy — A Critical Review. Appl. Spectr. 20, 281 (1966).
- 732) *Ramirez-Muñoz, J., N. Shifrin*, and *A. Hell*: Quantitative Sensitivity in Atomic-Absorption Spectroscopy. Microchem. J. 11, 204 (1966).
- 733) *Takeuchi, T., M. Suzuki*, and *M. Yanagisawa*: Some Observations on the Determination of Metals by Atomic Absorption Spectroscopy Combined with Extraction. Anal. Chim. Acta 36, 258 (1966).
- 734) *West, T. S.*: Analysis by Atomic-Absorption Spectrophotometry. Chem. Ind. (London) 1967, 452.
- 735) *Mansfield, J. M., J. D. Winefordner*, and *C. Veillon*: High Sensitivity Determination of Zinc, Cadmium, Mercury, Thallium, Gallium, and Indium by Atomic Fluorescence Flame Spectrometry. Anal. Chem. 37, 1049 (1965).
- 736) *Winefordner, J. D., M. L. Parsons, J. M. Mansfield*, and *W. J. McCarthy*: Derivation of Expressions for Calculation of the Limiting Detectable Atomic Concentration in Atomic Fluorescence Flame Spectrometry. Anal. Chem. 39, 436 (1967).
- 737) *Ramirez-Muñoz, J.*: Atomic-Absorption Spectroscopy. Amsterdam: Elsevier 1968.
- 738) *Brezina, M.*: Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellsch. Geest und Portig 1956.
- 739) *Semerano, G.*: Polarography in Microchemistry. In: Proceedings of the International Symposium on Microchemistry, Birmingham, 1958. Oxford: Pergamon Press 1960.
- 740) *Breyer, B.*, and *H. Bauer*: Alternating Current Polarography and Tensammetry. New York: Interscience Publ. 1963.
- 741) *Meites, L.*: Polarographic Techniques. New York-London-Sydney: Interscience Publ. 1965.
- 742) *Barendrecht, E.*: Stripping-Voltammetry. Chem. Weekblad 61, 537 (1965).
- 743) *Bard, A. J.* (Hrsg.): Electroanalytical Chemistry, Vol. 1 und 2. New York: Marcel Dekker 1966 und 1967.
- 744) *Neeb, R.*: Inverse Polarographie und Voltammetrie. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie 1969.
- 745) *Payne, B. R.*: Radioactivation Analysis Symposium, Vienna, 1959. Radioactivation Analysis; Proceedings. London: Butterworth 1960.
- 746) *Koch, R. C.*: Activation Analysis Handbook. New York: Academic Press 1960.
- 747) *Schulze, W.*: Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel. Stuttgart: F. Enke-Verlag 1962.
- 748) *Bowen, H. I. M.*, and *D. Gibbons*: Radioactivation Analysis. Oxford: Clarendon Press 1963.
- 749) *Lyon, W. S.*: Guide Activation Analysis. Princeton: Van Nostrand Comp. 1964
- 750) *Moses, A. J.*: Nuclear Techniques in Analytical Chemistry. The Intern. Ser. of Monographs on Analytical Chemistry, Vol. 20. Oxford: Pergamon Press 1964.

## Literatur

- 751) *Taylor, D.*: Neutron Irradiation and Activation Analysis. London: Newnes 1964.
- 752) *Gerlach, W.*, u. *E. Riedl*: Die chemische Emissionsspektralanalyse. Leipzig: Barth 1949.
- 753) *Nachtrieb, N. H.*: Principles and Practice of Spectrochemical Analysis. New York: McGraw-Hill Book Comp. 1950.
- 754) *Seith, W.*, u. *K. Ruthardt*: Chemische Spektralanalyse, 5. Auflage. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958.
- 755) *Ahrens, L. H.*, and *S. R. Taylor*: Spectrochemical Analysis. Oxford: Pergamon Press 1961.
- 756) *Preuss, E.*: Zur Spektralanalyse kleiner Substanzmengen. Mikrochim. Acta 1956, 382.
- 757) *Moenke, H.*, u. *L. Moenke*: Einführung in die Laser-Mikro-Emissionsspektralanalyse. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellsch. Geest und Portig 1966.
- 758) — Vergleichende Betrachtung über Elektronenstrahl-Mikroanalyse und Laser-Mikro-Spektralanalyse. Mikrochim. Acta, Suppl. II 1967, 93.
- 759) *Glick, D.*, and *R. C. Rosan*: Laser Microprobe for Elemental Microanalysis, Application in Histochemistry. Microchem. J. 10, 393 (1966).
- 760) — The Laser Microprobe. Its Use for Elemental Analysis in Histochemistry. J. Histochem. Cytochem. 14, 862 (1966).
- 761) *Rasberry, S. D.*, *B. F. Scribner*, and *M. Margoshes*: Laser-Probe Excitation in Spectrochemical Analysis. I. Characteristics of the Source. Appl. Opt. 6, 81 (1967).
- 762) *Liebhafsky, H. A.*, *H. G. Pfeiffer*, *E. H. Winslow*, and *P. D. Zeman*: X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry. New York: Wiley 1960.
- 763) *Birks, L. S.*: X-Ray Spectrochemical Analysis. New York: Interscience Publ. 1963.
- 764) *Blochlin, M. A.*: Methoden der Röntgenspektralanalyse. München: Verlag O. Sagner 1964.
- 765) *Bourdieu, J. M.*: Spectrométrie d'émission de rayons X. Rev. Met. (Paris) 67, 1001 (1964).
- 766) *Püschel, R.*: Anwendung der Röntgenfluoreszenz in der Spurenanalyse. I. Anreicherung von Spurenmetallen durch Extraktion. Mikrochim. Acta 1965, 770.
- 767) *Campbell, W. J.*, *E. F. Spano*, and *T. E. Green*: Micro and Trace Analysis by a Combination of Ion-Exchange Resin-Loaded Papers and X-Ray Spectrography. Anal. Chem. 38, 987 (1966).
- 768) *Wilde, W.*: Röntgenfluoreszenzanalyse. Z. Chem. 7, 6 (1967).
- 769) *Pattee, H. H.*, *V. E. Cosslett*, and *A. Engström*: X-Ray Optics and Microanalysis. New York: Academic Press 1962.
- 770) *Theisen, R.*: Quantitative Electron Microprobe Analysis. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1965.
- 771) *Dörr, F. H.*: Zur Anwendung der Elektronenmikroanalysatoren in den Glaslaboratorien. Glastech. Ber. 39, 141 (1966).
- 772) *Il'in, N. P.*, and *L. E. Losera*: Quantitative X-Ray Spectrographic Micro Analysis (by Means of the Primary X-Ray Spectrum). Zavodsk. Lab. (Russ.) 32, 543 (1966); Ind. Lab. (USSR) (English Transl.) 32, 664 (1966).
- 773) *Kurat, G.*, u. *H. H. Arlt*: Zur Analyse silikatischer Minerale mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde. Mikrochim. Acta 1966, Suppl. I 222.
- 774) *McKinley, K.*, and *F. Heinrich*: The Electronmicroprobe. New York: Wiley 1966.
- 775) Drittes Kolloquium über metallkundliche Analyse mit besonderer Berücksichtigung der Elektronenstrahl-Analyse. Mikrochim. Acta 1967, Suppl. II.

- 776) Ziebold, Th. O.: Precision and Sensitivity in Electron Microprobe Analysis. *Anal. Chem.* **39**, 558 (1967).
- 777) Robertson, D. E.: Role of Contamination in Trace Element Analysis of Sea Water. *Anal. Chem.* **40**, 1067 (1968).
- 778) Kirk, P. L.: Crime Investigations. New York: Interscience Publ. 1953.
- 779) Bock, R., u. H. J. Puff: Bestimmung von Sulfid mit einer Sulfidionen-empfindlichen Elektrode. *Z. Anal. Chem.* **240**, 381 (1968).
- 780) Weisz, H., u. M. Gönner: Neue Vervielfachungsmethoden in der Maßanalyse. *Anal. Chim. Acta* **43**, 235 (1968).
- 781) Warwick, M. A.: A Micromethod for the Determination of Sodium, Potassium and Calcium in Serum. *Microchem. J.* **13**, 471 (1968).
- 782) Alimarin, I. P.: Analysis of High-purity Materials. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1968.
- 783) Korenman, I. M.: Analytical Chemistry of Low Concentrations. Engl. Transl. from the Russian by Schmorak, Bd. 7. Israel Programm for Scientific Translations, Jerusalem, 1969.
- 784) Ringhardt, I., u. B. Welz: Anwendungen und Möglichkeiten der Atomabsorptionsspektrometrie. *Z. Anal. Chem.* **243**, 190 (1968).
- 785) Lux, F.: Anwendung der Aktivierungsanalyse in der Biochemie. *Z. Anal. Chem.* **243**, 107 (1968).
- 786) Hauck, G.: Bestimmung toxikologisch wichtiger Elemente in biologischem Material mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse. *Z. Anal. Chem.* **243**, 98 (1968).
- 787) Slavin, W.: Atomic Absorption Spectroscopy. New York: Interscience Publ. 1968.
- 788) Belcher, R., G. Dryhurst, A. M. G. Macdonald, J. R. Majer, and G. J. Roberts: The Submicro Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen by a Gas-Chromatographic Method. *Anal. Chim. Acta* **43**, 441 (1968).
- 789) Marczenko, Z., u. M. Mojski: Trennungsgang und colorimetrische Bestimmung von Spuren Mengen von 18 Metallen. *Chem. Anal. (Warsaw)* **12**, 1155 (1967).
- 790) Van Loon, J. C.: Determination of Chloride in Chloride-containing Materials with a Chloride Membrane Elektrode. *Analyst* **93**, 788 (1968).
- 791) Smythe, L. E.: Autoanalyzers and Data Processing. *Talanta* **15**, 1177 (1968).
- 792) Kirkbright, G. F., C. G. Saw, and T. S. West: Fluorescence Characteristics of Inorganic Complexes in Hydrochloric Acid Medium at Liquid-Nitrogen Temperature. *Talanta* **16**, 65 (1969).

Eingegangen am 19. August 1968