

НИТРОПРУССИД НАТРИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В. Н. Бернштейн и В. Г. Беликов

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	532
Способы получения	532
Строение	533
Свойства нитропрусида натрия	533
Анализ нитропрусида натрия и его применение как индикатора	535
Анализ неорганических соединений	536
Анализ органических соединений	538
Биохимический анализ	544

ВВЕДЕНИЕ

Синтезированный впервые в 1850 году¹ нитропруssid натрия уже более 100 лет применяется в качестве реактива для качественного и количественного анализа неорганических и органических соединений. Однако все возможности его использования еще далеко не исчерпаны. В последние годы нитропруssid натрия вновь все больше и больше обращает на себя внимание исследователей-аналитиков.

Нитропруssidу натрия и его применению в анализе уделяется сравнительно мало внимания в отечественной и зарубежной литературе. Он еще недостаточно широко применяется в аналитической практике, хотя и является недорогим реактивом, имеется в любой аналитической лаборатории, и в достаточных количествах выпускается отечественной химической промышленностью. Разработка вопросов, связанных с более широким использованием в анализе уже известных реактивов, представляет значительный научный и практический интерес². В связи с этим представляется целесообразным обобщение материала о нитропруссиде натрия и его применении в аналитической химии.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Описано несколько способов получения нитропрусида натрия. Большинство из них основано на взаимодействии между ферро- или феррицианидом натрия и азотной кислотой³⁻⁷ или нитритом натрия⁸⁻¹³. Этот принцип лежит и в основе современного способа получения нитропрусида натрия¹⁴, который получается при пропускании окиси азота через растворы ферро- или феррицианида натрия⁸ и при действии нитрата натрия на раствор ферроцианида калия в присутствии серной кислоты и хлорного железа¹⁵. Образование нитропрусидов наблюдается при взаимодействии ферроцианида калия с хлоратом калия¹⁶ и при нагревании смеси растворов феррицианида калия и гипохлорита кальция¹⁷.

Кроме гексацианидных комплексных соединений железа исходными продуктами для синтеза нитропрусидов могут быть и простые цианиды: ртути¹⁸, натрия¹⁹, калия⁹ в сочетании с различными соединениями железа. Оригинален способ получения нитропрусида натрия из газообразных сульфацианидов, образующихся при нагревании смеси дегтя и серы²⁰. Нитропруssiды можно получить также при электролизе раствора ферроцианида калия¹⁷.

СТРОЕНИЕ

Принятая в настоящее время общая формула нитропруссидов $R_2[Fe(CN)_5NO]$ была установлена в результате многочисленных исследований^{4, 8, 9, 15, 21-33}, но до сих пор отсутствует ясность в вопросе о строении комплексных соединений этого типа. В некоторых работах утверждается, что группа NO в нитропруссид-ионе отрицательно заряжена³⁴. Другие авторы считают, что группа NO выполняет роль положительно заряженного иона³⁵. Эти вопросы обсуждаются в последних монографиях по строению комплексных соединений^{36, 37}. В одной из них³⁷ рассматриваются три возможные состояния группы NO в нитропруссид-ионе: положительно заряженном, отрицательно заряженном и нейтральном. Там же высказывается предположение, что группа NO соединена в нитропруссид-ионе с атомом металла двойной связью. Гринберг³⁸ относит нитропруssiды к группе пентацианомоноамминов и предполагает, что они содержат молекулу NO, связанную с атомом трехвалентного железа побочной валентностью. Сас³⁹ высказал соображение о том, что нитропруссид-ион содержит атом не трехвалентного, а двухвалентного железа и одна группа CN связана с железом через азот, а остальные через углерод.

Как видно, вопрос о строении нитропруссид-иона, валентности железа и связи его с другими лигандами до настоящего времени окончательно не решен.

СВОЙСТВА НИТРОПРУССИДА НАТРИЯ

Нитропруссид натрия легко кристаллизуется из водных растворов в виде рубиново-красных призм с удельным весом 1,71. Кристаллы растворяются в воде (1:2,5) при 16° с образованием темно-красного раствора и не растворяются в абсолютном спирте^{1, 14}.

По кристаллической структуре кристаллы нитропруссид-иона относятся к бипирамидальному классу ромбической сингонии⁴⁰. Известны кристаллографические характеристики нитропруссид-иона: коэффициент расширения, твердость, показатель преломления, магнитная восприимчивость²¹.

Молекула нитропруссид-иона присоединяет две молекулы кристаллизационной воды. На воздухе кристаллы не расплываются¹. При 98—99° нитропруссид натрия теряет вначале 1,5 молекулы кристаллизационной воды, а затем постепенно и остальные 0,5 молекулы. Образовавшаяся безводная соль при 15—17° быстро присоединяет из воздуха две молекулы воды²¹. По другим данным соль не теряет кристаллизационную воду при 100°¹⁴, при 115° теряет только половину ее, а при дальнейшем нагревании разрушается²¹. Гофман²⁴ считает, что нитропруссид натрия после шестичасового нагревания при 110° полностью теряет кристаллизационную воду, а при 160° происходит дальнейшая потеря веса за счет разрушения соли.

Термическое разложение кристаллов нитропруссид-иона при 200° ведет к выделению циана и окиси азота, остаток представляет собой производное ферроцианидов⁴¹. При нагревании до 440° в герметически закрытой камере происходит разрушение с образованием желто-коричневых кристаллов состава $Na_2Fe(CN)_4$ ²⁵.

Спектр поглощения раствора нитропруссид-иона в ультрафиолетовой области имеет два максимума²¹, а в инфракрасной — один⁴².

Изучены криоскопические константы^{21, 32} и данные по электропроводности растворов нитропруссид-иона при различных температурах; на основании этих данных рассчитана величина подвижности нитропруссид-ионов²¹.

Окраска растворов нитропруссид-иона под влиянием солнечного света при хранении в бесцветных и коричневых склянках меняется до

синей. При хранении растворов в темноте изменения окраски не наступает^{21, 43, 44}. Проведенные различными авторами исследования химизма происходящих при этом изменений привели к различным результатам. По мнению одних, при этом образуются берлинская лазурь и окись азота⁴⁴. Другие авторы считают, что помимо берлинской лазури выделяется цианистый водород^{21, 45}. Имеются также указания, что при фотогидролизе растворов нитропруссидов натрия образуются цианистый натрий, окись азота и берлинская лазурь⁴⁶.

Раствор нитропруссидов натрия в 20 раз более чувствителен к свету, чем раствор феррицианида калия. При помощи хлорного железа чувствительность к свету можно увеличить еще примерно в 20 раз²¹. Установлено, что при действии солнечных лучей на смесь растворов нитропруссидов натрия и хлорного железа образуются различные продукты разложения^{46, 47}.

Исследовалась чувствительность к солнечным лучам не только нитропруссидов натрия, но и нитропруссидов урана, серебра, железа и ртути⁴⁸. Кристаллы нитропруссидов натрия под действием света разлагаются на нитрат и цианид натрия, цианистый водород и цианид двухвалентного железа⁴⁹.

Хлор постепенно разрушает растворы нитропруссидов натрия в темноте при комнатной температуре. Под действием солнечных лучей разложение происходит быстрее с образованием хлористого циана, хлорного железа, хлорида натрия и соляной кислоты⁵⁰.

В результате взаимодействия нитропруссидов натрия и перекиси водорода выделяется кислород⁵¹ и образуется пентацианоаквоферриат натрия⁵².

Перманганат калия в щелочных растворах разрушает нитропруссид натрия с образованием цианидов трехвалентного железа и нитратов⁵³.

Под действием брома при 120—140° происходит разложение нитропруссидов натрия с образованием цианистого водорода, углекислого газа, бромида натрия и пентацианидных комплексных соединений двух- и трехвалентного железа¹⁵.

При кипячении водных растворов нитропруссидов натрия выделяется окись азота, интенсивность выделения которой резко возрастает при введении в раствор струи кислорода⁵⁴. Таким образом, воздействие окислителей на нитропруссид натрия приводит к полному разрушению его молекулы или к образованию других пентацианидных комплексных соединений железа.

При действии гидроксилamina на нитропруссид натрия происходит образование новых комплексных соединений, состав которых зависит от pH среды и температуры^{24, 55, 56}. Фенилгидразин в щелочном растворе восстанавливает нитропруссид натрия до пентацианоаквоферроата натрия, а бисульфит натрия — до пентацианомоноамминферроата натрия²⁴. Металлический натрий в щелочной среде восстанавливает нитропруссид натрия с образованием соединения, которое по химическому составу напоминает ферроцианиды¹⁵. Исследованы продукты разложения нитропруссидов натрия амальгамой натрия и медно-цинковой парой^{15, 57}.

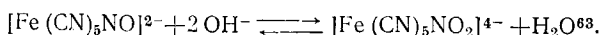
Водород не оказывает влияния на нитропруссид натрия¹⁵. Попытки каталитического гидрирования нитропруссидов натрия водородом в присутствии платиновой черни не привели к четким одинаковым результатам⁵⁸. Исследованы последовательные изменения, происходящие при взаимодействии сероводорода с нитропруссидом натрия^{21, 59, 60}.

Следовательно, под влиянием восстановителей обычно наблюдается превращение нитропруссидов натрия в другие комплексные соединения.

Неорганические кислоты и смеси их с этиловым спиртом или перманганатом калия разрушают молекулу нитропруссидов натрия^{57, 61}.

Раствор нитропруссидов натрия в присутствии едких щелочей и гидроокисей щелочноземельных металлов приобретает интенсивное желтое

окрашивание, которое вызвано образованием комплексного соединения $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$ ^{21, 62}. Получена и исследована серебряная соль этого аниона⁶¹. При спектрографическом исследовании реакции между нитропруссидом натрия и едким натром установлено равновесие



Нагревание смеси растворов нитропруссида натрия и едкого натра приводит к образованию цианидов железа и натрия, нитратов и других продуктов разложения^{1, 15, 22, 23}. Масальский⁶⁴ установил, что в зависимости от концентрации щелочи и температуры при этом образуются различные по составу комплексные соединения двухвалентного железа.

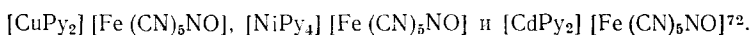
Растворы аммиака, бикарбоната и карбоната не дают желтого окрашивания с растворами нитропруссида натрия⁶². При действии растворами аммиака различной концентрации на растворы нитропруссида натрия образуются: амидопруссид натрия^{65, 66}, пентацианомоноамминферроат натрия^{67, 68}, динатрийаммонийпентацианомоноамминферроат⁶⁷. Безводный кристаллический нитропруссид натрия, полученный при нагревании до 160°, присоединяет две молекулы аммиака⁶⁹.

При действии цианида калия на нитропруссид натрия образуется ферроцианид^{15, 24} или феррицианид⁸ калия. Фосфит-, гипофосфит- и антимоит-ионы с нитропруссидом натрия не реагируют²⁴.

Исследованы продукты взаимодействия нитропруссида натрия с некоторыми неорганическими и органическими соединениями.

Плейфе¹ впервые получил и изучил свойства нитропруссидов калия, серебра, меди, железа, цинка, кальция и аммония. Позднее получены нитропруссиды кадмия, ртути, кобальта, никеля⁷⁰ и исследован продукт взаимодействия нитропруссида натрия с окисью ртути⁷¹.

При взаимодействии нитропруссида натрия с солями меди, никеля или кадмия в присутствии пиридина образуются соединения:



Получены и исследованы свойства метил-, этил- и пропилапроизводных нитропруссида⁶¹. Тетраметил- и тетраэтилнитропруссиды, полученные из соответствующих аминов, представляют собой малоустойчивые призматические рубиново-красные кристаллы⁷³. Путем алкилирования нитропруссидной кислоты получены тетраметиламмонийнитропруссид, диэтилнитропруссид, пиридиновая и бензидиновая соли нитропруссида⁷⁴. Изучен механизм образования и свойства соединений нитропруссида натрия с арилгидроксиламинами⁷⁵, метиламином, этилендиамином и пиридином в присутствии аммиака⁷⁶. Описаны соединения нитропруссида натрия с формиатом бария⁷⁷, гексаметилентетрамином⁷⁸, мочевиной⁷⁹. Исследованы свойства кристаллических соединений, которые образуются при взаимодействии нитропруссидов с алкинидами калия⁸⁰.

АНАЛИЗ НИТРОПРУССИДА НАТРИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ КАК ИНДИКАТОРА

Нитропруссид-ион можно обнаружить микрохимическими реакциями с различными реактивами⁸¹. Для объемного определения нитропруссида натрия используется нитрат кадмия⁸². Описано argentометрическое определение нитропруссида натрия, которое использовано для потенциометрического титрования⁸³. Для количественного определения нитропруссида натрия применим и меркуриметрический метод⁸⁴. Один из описанных методов количественного определения нитропруссида натрия основан на его взаимодействии с тетрацианоникелатом натрия⁸⁵. Для количественного определения нитропруссида натрия успешно используется полярографический метод⁸⁶⁻⁸⁸.

Нитропруссид натрия использован как индикатор при объемном определении галогенов⁸⁹⁻⁹⁰, цианидов⁸⁹ и нитропруссидов щелочных

металлов⁸². В качестве индикатора применяется также нитропруссид натрия при титровании меркаптида аммония феррицианидом калия⁹¹. Представляет интерес использование нитропруссид натрия в качестве индикатора при количественном определении ацетата двухвалентной ртути в неводной среде⁹². Предлагается применять нитропруссид натрия в качестве индикатора при меркуриметрическом определении хлорида, образующегося при гидролизе хлорбутанола⁹³. При количественном определении восстановленного сахара нитропруссид натрия используется в качестве индикатора в сочетании с некоторыми красителями⁹⁴.

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В качественном неорганическом анализе для обнаружения цианид-иона используется само образование нитропруссид-иона⁹⁵. Высокочувствительная микрохимическая проба на цинк с нитропруссидом натрия основана на осаждении характерных кристаллов нитропруссиды цинка⁹⁶, а реакция на палладий — на образовании осадка нитропруссиды палладия⁹⁷.

Образование нитропруссидов металлов использовано и в количественном неорганическом анализе для объемного определения никеля⁹⁸, меди⁹⁹ и весового определения серебра¹⁰⁰. Установлено, что при кондуктометрическом титровании ионов тяжелых металлов нитропруссид-ионом во избежание ошибок определение следует вести в присутствии этилового спирта¹⁰¹.

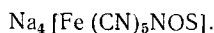
Интенсивное желтое окрашивание, которое образуют растворы нитропруссиды натрия с едкими щелочами и гидроокисями щелочноземельных металлов может служить общей реакцией на эти соединения²¹.

Раствор мышьяковистого ангидрида в 20%-ном растворе едкого натра при комнатной температуре образует с нитропруссидом натрия интенсивное темно-красное окрашивание. Арсенит натрия в этих условиях цветной реакции не дает^{102, 103}.

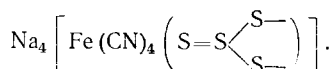
Еще за год до первого синтеза нитропруссидов Гмелин²¹ наблюдал окрашивание, которое образует с сульфидами продукт взаимодействия азотной кислоты и красной кровяной соли. Поэтому цветная реакция между сульфидами и нитропруссидом натрия была впоследствии названа именем Гмелина. Эта реакция описана Плейфе¹ в первой работе по синтезу нитропруссидов. В дальнейшем были подробно разработаны условия аналитического применения указанной реакции: установлены оптимальное соотношение реактива и сульфида, изучен характер реакции в нейтральной, щелочной и кислой среде, в присутствии глицерина, спирта¹⁰⁴, солей фосфорной кислоты¹⁰⁵, исследовано влияние концентрации испытуемого вещества и реактива¹⁰⁶. Свободная сероводородная кислота даст цветную реакцию с нитропруссидом натрия только в щелочной среде¹⁰⁴. На основании этого для открытия газообразного сероводорода в воздухе предложена фильтровальная бумага, смоченная аммиачным раствором нитропруссиды натрия, которая в присутствии сероводорода окрашивается в пурпурно-фиолетовый цвет¹⁰⁷. Нитропруссид натрия дает цветную реакцию с сульфидами в присутствии не только едких щелочей и аммиака, но и солей угольной, борной, кремневой и фосфорной кислот. На этом основано его применение в качестве реактива на щелочность¹⁰⁸. Образование окрашенных соединений при взаимодействии сероводородной кислоты и нитропруссиды натрия в присутствии карбонатов магния или кальция использовано для открытия сульфидов в минеральной воде¹⁰⁹. Щелочные растворы полисульфидов в присутствии нитропруссиды натрия имеют в проходящем свете пурпурную окраску, а в отраженном — синюю¹⁰. Приведены данные о чувствительности нитропруссидной реакции на сульфиды^{21, 110, 111}.

Большое внимание исследователей привлекло изучение механизма реакции между сульфидами и нитропруссидом натрия. Исследование

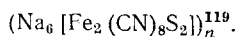
химизма реакции, элементарного состава окрашенного комплекса и продуктов его разложения привело Скаглиарини и его сотрудников¹¹²⁻¹¹⁶ к выводу, что в результате этой реакции образуется окрашенное комплексное соединение:



Механизм взаимодействия нитропруссид натрия с сульфидами изучали и другие авторы^{33, 117}, в результате ими была предложена новая формула строения окрашенного соединения¹¹⁷:

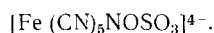


Теоретические соображения, положенные в основу такого строения, были подтверждены и Скаглиарини¹¹⁸. Предпринятые позже новые исследования привели к выводу, что при реакции Гмелина образуется окрашенное соединение состава:



Цветная реакция Гмелина использована для потенциометрического определения сульфидов^{112, 120}. Спектрофотометрическое исследование этой реакции позволило использовать ее для фотометрического определения малых количеств сульфид-ионов¹²¹.

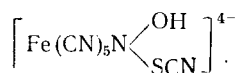
Сульфиты образуют с нитропруссидом натрия окрашенные соединения розово-красного цвета, интенсивность окраски усиливается в присутствии ферроцианидов и солей цинка¹²². Условия выполнения этой цветной реакции были подробно изучены в зависимости от различных количеств реакторов, pH среды и присутствия других катионов¹²³. Описано открытие сернистого ангидрида в парах при помощи нанесенной на стеклянную палочку суспензии нитропруссид цинка, полученной из нитропруссид натрия¹²⁴. Цветная реакция между нитропруссидом натрия и сульфит-ионом использована для капельного открытия сернистого ангидрида в сульфитцеллюлозном экстракте¹²⁵ и фотометрического определения малых количеств сульфит-ионов¹²¹. Предполагается, что эта реакция идет по типу присоединения с образованием окрашенного иона^{116, 126}



Смесь растворов тиосульфата натрия и нитропруссид натрия в темноте не меняет окраски, но под действием прямых солнечных лучей приобретает синее окрашивание²¹. Эта цветная реакция использована для качественного открытия тиосульфат-иона⁹⁵. Предложен капельный метод открытия тиосульфат-иона, на основании которого нитропруссид натрия использован для последовательного капельного анализа смеси сульфид-, тиосульфат- и сульфит-иона в присутствии сульфат-иона¹²⁷.

Растворы тетраионата натрия в присутствии карбонатов щелочных металлов и нитропруссид натрия окрашиваются в желтый цвет, который через несколько часов переходит в зеленый. Этот переход быстрее происходит под действием солнечных лучей, а в темноте окраска исчезает вновь¹²⁸. При взаимодействии нитропруссид натрия с гидросульфитом натрия в щелочной среде появляется красное окрашивание¹²⁹.

Изучена цветная реакция между роданидом калия и нитропруссидом натрия в щелочной и уксуснокислой среде. Высказано предположение, что в результате этой реакции образуется комплексный ион следующего строения¹³⁰:



Данные о механизме реакции были критически рассмотрены на основании роли группы NO в нитропруссид-ионе ¹³¹, однако, критические замечания вызвали серьезные возражения автора, первоначально исследовавшего механизм этой реакции ¹³².

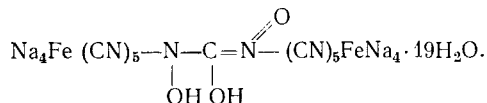
Приведенные литературные данные позволяют заключить, что применение нитропруссидов натрия в качественном и количественном анализе катионов основано на образовании нерастворимых в воде нитропруссидов металлов. Нитропруссид натрия образует окрашенные соединения с рядом анионов. Характерно, что все эти анионы содержат атомы серы. Некоторые серусодержащие анионы дают цветные реакции с нитропруссидом натрия только после облучения реакционной смеси солнечными лучами. Изучение механизма цветных реакций на анионы показало, что они обусловлены образованием окрашенных комплексных соединений по типу присоединения аниона к группе NO, содержащейся в нитропруссид-ионе, либо по типу ее замещения.

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Нитропруссид натрия довольно широко применяется в качестве реактива для анализа органических соединений. Уже в 1857 г. полученный из нитропруссидов натрия нитропруссид меди был использован для обнаружения фальсификатов эфирных масел, в частности, скипидара ¹³³. Описано открытие и колориметрическое определение малых количеств пиротеребиновой кислоты при помощи нитропруссидов натрия ¹³⁴. В щелочной среде этот реактив дает цветную реакцию с циклическими углеводородами. Предполагается, что образование окрашенных соединений происходит в результате присоединения углеводов к нитропруссид-иону ¹³⁵. Цветная реакция нитропруссидов натрия с изофоронам используется для колориметрического определения последнего ¹³⁶.

Для качественного анализа галоидопроизводных некоторых алифатических аминов использована цветная реакция при последовательном прибавлении к исследуемому раствору нитропруссидов натрия едкой щелочи, соляной кислоты и хлорного железа ¹³⁷. Смесь тростникового сахара и нитропруссидов натрия в щелочной среде при нагревании до кипения приобретает желто-коричневое окрашивание. Глюкоза и инвертный сахар, в отличие от тростникового сахара, дают эту цветную реакцию при комнатной температуре или при нагревании до 50—60° ¹³⁸. Нитропруссид натрия использован как реактив для микроанализа ряда органических соединений, содержащих активную метиленовую группу ¹³⁹. Смесь раствора нитропруссидов натрия с перекисью водорода и бензолом под влиянием солнечных лучей образует в бензольном слое зеленое окрашивание, обусловленное появлением соединения *o*-C₆H₄(OH)(NO) ¹⁴⁰.

Подробно изучен вопрос об использовании нитропруссидов натрия как реактива на альдегиды и кетоны. Формальдегид в щелочной среде образует с нитропруссидом натрия окрашенное соединение янтарного цвета ⁷, которое имеет следующее строение ¹²⁹:



При действии на растворы формальдегида в щелочной среде растворов нитропруссидов натрия и солянокислого фенолгидразина появляется синее окрашивание, которое от действия хлорного железа и концентрированной соляной кислоты переходит в красное, а затем в оранжевое ¹⁴¹. Эта цветная реакция использована для количественного определения формальдегида ¹⁴². Позднее предложена цветная реакция на формальдегид с нитропруссидом натрия в присутствии гидросиламина ¹⁴³.

Цветную реакцию, которую дает ацетон с нитропруссидом натрия в щелочной и уксуснокислой среде, предложил Легаль¹⁴⁴. Битто¹⁴⁵ исследовал возможность применения этой реакции для открытия большого числа альдегидов и кетонов. Область применения реакции Легалья была расширена на ацетильные производные¹⁴⁶, и установлено, что альдегиды и кетоны, у которых группа СО находится в прямой связи с —ОН, —OR, —OM, NH₂ и Cl-радикалами, не дают положительной реакции¹⁴⁷.

Изучая механизм реакции Легалья, Камби^{148, 149} выделил и исследовал свойства продукта взаимодействия нитропруссиды натрия с ацетоном. Высказано предположение, что ацетон и некоторые другие кетоны образуют окрашенные соединения за счет присоединения к группе NO в нитропруссид-ионе. Химизм цветной реакции Легалья изучали и другие авторы^{150, 151}. Подробно были исследованы условия выполнения этой реакции с альдегидами и кетонами, содержащими алифатическими и циклическими соединениями¹⁵², а также с отдельными альдегидами и кетонами: ацетоном¹⁵³, ацетальдегидом^{7, 151, 153}, диоксиацетоном, метилглиоксалем¹⁵⁴ и ацетофеноном¹⁵⁵. Стенли¹⁵⁶ установил чувствительность реакции и максимумы поглощения образующихся окрашенных растворов для большого числа кетонов.

Розенталер¹⁵⁷ применил реакцию Легалья для качественного анализа цитраля, цитронеллола, винилацетата и винилового эфира, а Танабэ и Камия¹⁵⁸ — для обнаружения бензимидазола, хиноксалина, хиназолина, аденина, метионина и мочевой кислоты. Эта реакция использована для испытания на подлинность лекарственных препаратов хлорэтона и лобелина, которые в сильнощелочной среде разрушаются с образованием кетонов¹⁵⁹. Предложены методики макро- и капельного анализа новарсенола при помощи нитропруссиды натрия, которые позволяют отличать этот препарат от близких по строению мышьяксодержащих органических соединений¹⁶⁰. Приведенные данные свидетельствуют о возможности использования реакции Легалья для анализа соединений, не относящихся к числу альдегидов или кетонов.

Разнообразные модификации реакции Легалья сводились к замене едкого натра другими соединениями основного характера. Описана цветная реакция на альдегиды со смесью нитропруссиды натрия и триметиламина¹⁶¹. В присутствии этиламина или этилендиамина ацетон дает с нитропруссидом натрия цветную реакцию, которая позволяет отличать его от формальдегида и ацетальдегида¹⁶². Диэтиламин и пиперидин усиливают или изменяют окраску, которую приобретает в щелочной среде смесь нитропруссиды натрия с диоксиацетоном или метилглиоксалем¹⁵⁴. Для открытия акролеина, ацетальдегида и некоторых других альдегидов нитропруссид натрия использован в сочетании с пиперидином^{163–164}. Дальнейшими исследованиями установлено, что соединения, содержащие СН₃СО—, С₂Н₅СО—, С₃Н₇СО-группы, приобретают в присутствии нитропруссиды натрия и пиперидина красное окрашивание. Соединения, содержащие С₆Н₅СО-группу, в этих условиях не дают цветной реакции¹⁶⁵. Смесь нитропруссиды, пиперазина и пиперидина в присутствии этил-, пропил- и аллилальдегидов окрашивается в синий цвет¹⁶⁷. Описано применение нитропруссиды натрия в сочетании с гидроксиламином для обнаружения некоторых кетонов¹⁴³. Нитропруссид натрия использован в качестве реактива для обнаружения кетонов в смесях со спиртом¹⁶⁸ и для хроматографического анализа ацетона¹⁶⁹. Подробно исследован вопрос об открытии ацетона при помощи нитропруссиды натрия в лекарственных препаратах, содержащих горчичный спирт^{170–174}.

Реакция Легалья используется для качественного анализа некоторых органических соединений, которые предварительно путем окисления или восстановления превращаются в альдегиды. Пары уксусного альдегида, образующегося при восстановлении хлораля водородом, обнаруживают

при помощи фильтровальной бумаги, смоченной смесью нитропруссид натрия и пиперидина¹⁷⁵. Для усовершенствованного капельного метода выполнения этой реакции Фейгль¹⁷⁶ предложил применять фильтровальную бумагу, пропитанную морфолинсодержащим раствором нитропруссид натрия. Этот метод использован им также для обнаружения продуктов разложения нитроэтана¹⁷⁷, N-этил- и пропил-соединений¹⁷⁸, следов этилового спирта¹⁷⁹ и примеси уксусной кислоты в муравьиной кислоте¹⁸⁰. Цветная реакция акролеина с раствором нитропруссид натрия в присутствии пиперидина¹⁶³ была подробно изучена и применена для обнаружения акролеина в воздухе^{181, 182}.

Изопропиловый спирт, окисленный раствором бихромата калия до ацетона, обнаруживают при помощи нитропруссид натрия в присутствии аммиака и хлорида аммония¹⁸³. Продукты окисления некоторых спиртов открывают, используя в качестве реактива смесь нитропруссид натрия с пиперазином и пиперидином¹⁶⁷.

Муравьиная кислота при взаимодействии с бисульфитом натрия образует гидросернистую кислоту, последняя в присутствии нитропруссид натрия приобретает зеленое или синее окрашивание¹⁸⁴. Описано строение окрашенных продуктов взаимодействия уксусной кислоты и ее этилового эфира с нитропруссидом натрия в присутствии аммиака и алифатических аминов¹⁸⁵. Открытие масляной кислоты основано на ее окислении перекисью водорода до ацетоуксусной кислоты; последнюю открывают по реакции Легалья¹⁸⁶. Молочную кислоту можно обнаружить при помощи нитропруссид натрия после предварительного дегидрирования¹⁶⁷ или окисления лактата серебра йодом до ацетальдегида¹⁸⁷. Вьяла и Гриньон¹⁸⁸ предлагают идентифицировать молочную кислоту в лекарственных смесях путем предварительного окисления бромной водой до пировиноградной кислоты, которая, как установлено¹⁸⁹, образует окрашенное соединение с нитропруссидом натрия. Обнаружение лимонной кислоты основано на превращении в ацетондихлоруксусную кислоту при помощи уксусного альдегида и концентрированной серной кислоты¹⁹⁰.

Указанные выше цветные реакции нитропруссид натрия с альдегидами и кетонами в присутствии алифатических и гетероциклических аминов нашли применение в качественном анализе аминов. Изучены цветные реакции и строение окрашенных соединений, которые получаются при взаимодействии нитропруссид натрия в присутствии ацетона с метиламином, диметиламином, этиламином и другими алифатическими аминами¹⁹¹. Капельный метод открытия вторичных алифатических аминов при помощи нитропруссид натрия в присутствии ацетальдегида¹⁹² использован для обнаружения примеси вторичных алифатических и гетероциклических аминов в первичных и третичных аминах¹⁹³, а также для идентификации вторичных аминов и первичных алкиламинов¹⁹⁴. Водно-спиртовой раствор нитропруссид натрия в сочетании с пропионовым или уксусным альдегидом применен в систематическом методе идентификации аминов¹⁹⁵.

Характерное изменение окраски наблюдается при нагревании и последующем охлаждении смеси диэтиламина, нитропруссид натрия и феррицианида калия в слабощелочной среде¹⁹⁶. Нитропруссид натрия в сочетании с феррицианидом калия и фенилгидразином использован для открытия 1-фенил-2-метиламинопропана, а в сочетании с ацетоном -- для открытия 1-фенил-2-аминопропана¹⁹⁷. При взаимодействии нитропруссид натрия с гидразином, фенилгидразином, этил- и диэтиламином в щелочной среде происходит замещение группы NO в нитропруссид-ионе¹⁹⁸. Смесь фенилгидразина с глюкозой в присутствии нитропруссид натрия приобретает характерное окрашивание в щелочной и уксуснокислой среде¹⁹⁹.

Нитропруссид натрия дает цветные реакции с некоторыми серосодержащими органическими соединениями. Сероуглерод и горчичное масло

после предварительного гидролиза в растворе едкого натра образуют подобно сульфидам с нитропруссидом натрия окрашенное соединение²⁰⁰. Методика обнаружения меркаптанов при помощи нитропруссид натрия²¹ модифицирована для обнаружения малых количеств²⁰¹ и количественного определения¹⁸⁷ сульфгидрильных производных. Эта реакция применена для открытия органических сульфидов в нефти²⁰² и испытания на подлинность серусодержащего лекарственного препарата унитиола²⁰³. Ароматические сульфиды, в отличие от алифатических, не дают цветной реакции с нитропруссидом натрия²⁰⁴.

Гофман²⁷ исследовал окрашенное соединение, которое образует нитропруссид натрия при взаимодействии с тиомочевинной, и высказал предположение о его строении. Камби²⁰⁵, после критического рассмотрения работы Гофмана, предложил иную структуру этого соединения. Раствор нитропруссид натрия, облученный солнечными лучами, приобретает характерное окрашивание в присутствии тиомочевины и меркаптанов^{206, 207}. Окума²⁰⁸ предложил цветную капельную реакцию на тиомочевину и тиосемикарбазид с нитропруссидом натрия в присутствии гидроксилamina. Позднее разработана новая более специфичная и чувствительная реакция на тиосемикарбазид с нитропруссидом натрия, которая исключает использование гидроксилamina и позволяет отличать тиосемикарбазид от тиомочевины и производных тиосемикарбазона²⁰⁹. Изменение условий выполнения этой реакции привело к возможности ее использования для качественного анализа лекарственных препаратов производных тиосемикарбазона: тибона и кутизона²¹⁰. Нитропруссид натрия применен в качестве реактива для капельного открытия тиозфирной и тиокетонной серы в лекарственных препаратах и некоторых биологических объектах. Метод основан на образовании сульфида при спекании исследуемого препарата или объекта с едким натром²¹¹. Этот же метод использован для качественного анализа фитонцидных препаратов лука и чеснока²¹⁰. Другой способ открытия серусодержащих органических соединений основан на восстановлении серы при помощи раствора металлического натрия в жидком аммиаке. Реакция выполняется на бумаге, в качестве реактива для обнаружения продуктов восстановления применен нитропруссид натрия²¹².

Раствор креатинина в присутствии щелочей и нитропруссид натрия приобретает рубиново-красное окрашивание²¹³, при подкислении уксусной кислоты окраска исчезает, при дальнейшем нагревании становится зеленой¹⁴⁵, потом синей и, наконец, выпадает синий осадок²¹⁴. Исследован механизм реакции²¹⁵, оптимальные условия ее выполнения и роль pH среды²¹⁶. Креатин, гуанидин и гликокол цветной реакции не дают²¹³. Раствор нитропруссид натрия, облученный солнечными лучами до желто-коричневой окраски, в присутствии креатина, гуанидина и их метилпроизводных приобретает красное окрашивание²¹⁷.

Изучался вопрос об использовании нитропруссид натрия для анализа производных фенолов и первичных ароматических аминов. Смесь водных или спиртовых растворов фенолов с концентрированной серной кислотой и кристаллическим нитропруссидом натрия приобретает различное окрашивание в зависимости от природы фенола. Окраска меняется после добавления аммиака²¹⁸. Описаны цветные реакции на фенолы с нитропруссидом натрия в присутствии едких щелочей¹²⁹. Раствор пирокатехина в аммиачной среде в присутствии нитропруссид натрия окрашивается в вишнево-красный цвет²¹⁹. Производные фенола образуют с нитропруссидом натрия в присутствии едких щелочей и гидроксилamina окрашенные соединения синего или зеленого цвета²²⁰.

Облученный ультрафиолетовыми лучами водный раствор нитропруссид натрия использован в качестве реактива для макро- и капельного анализа анилина²²¹. При помощи этой реакции разработан простой метод качественного анализа лекарственных препаратов антифебрина и

фенацетина, который использован для обнаружения фенацетина в лекарственных смесях²²². Нитропруссид натрия в сочетании с феррицианидом калия применен для макро- и капельного открытия новокаина²²³.

Для качественного анализа сульфаниламидных препаратов предложены смеси реактивов, состоящие из нитропруссид натрия, едкого натра и перманганата калия²²⁴ или из дифениламина, нитропруссид натрия и концентрированной серной кислоты²²⁵. Продукты восстановления некоторых сульфаниламидных препаратов можно обнаружить при помощи фильтровальной бумаги, смоченной раствором нитропруссид натрия²²⁶. Позднее разработана новая цветная реакция на сульфаниламидные препараты с нитропруссидом натрия, которая использована для систематического качественного анализа этих препаратов²²⁷.

Нитропруссид натрия применен в качестве реактива для анализа гетероциклических производных и некоторых природных веществ с сильным биологическим действием. Характерные цветные реакции дают с нитропруссидом натрия производные пиррола, содержащие заместители в α -положении²²⁸. Раствор индола в щелочной среде в присутствии нитропруссид натрия приобретает грязно-коричневое окрашивание, которое в уксуснокислой среде переходит в синее¹⁴⁴. Метилиндола приобретает фиолетовое окрашивание в этих условиях только после нагревания уксуснокислого раствора до кипения¹⁸⁷.

Описано соединение нитропруссид натрия с антипирином²²⁹ и окрашенные продукты взаимодействия антипирина^{230, 231} и пирамидона²³² с нитропруссидом натрия в присутствии солей железа.

Разработана реакция обнаружения регитина (2-толил-*m*-оксифениламинотетрагидроимидазола) при помощи нитропруссид натрия²³³. Модифицированная методика выполнения этой реакции использована для идентификации производных имидазола²³⁴ и колориметрического определения производных имидазолинов в лекарственных смесях²³⁵.

Гидантоин образует с нитропруссидом натрия в щелочной среде окрашенное соединение $\text{Na}_3 [(\text{CN})_5 \text{FeNOCHNHCONHCO}]$, которое при гидролизе расщепляется на парабановую кислоту и гидроксилламин²³⁶. Интенсивно синее окрашивание в присутствии нитропруссид натрия в щелочной среде приобретает раствор 2,3-диметилбензотиазола²³⁷.

Предложенная Ваксмутом²³⁸, цветная реакция на изоникотилгидразид с нитропруссидом натрия использована для испытания на подлинность лекарственного препарата тубазида²³⁹. Нитропруссид натрия использован в качестве реактива для спектрофотометрического определения нитрила изоникотиновой кислоты²⁴⁰, колориметрического определения пиразинамида²⁴¹ и весового анализа лекарственного препарата хлорпромазина (аминазина)²⁴². Описана микрохимическая реакция нитропруссид натрия на демерол (этил-1-метил-4-фенил-4-пиперидинкарбоксилат)²⁴³.

Разбавленный раствор нитропруссид натрия приобретает малиновое окрашивание в присутствии алкалоида кониина¹⁸⁷. Исследован химический состав и свойства соединений нитропруссид натрия со стрихнином, бруцином, хинином и хинидином²⁴⁴. Нитропруссид натрия использован в качестве реактива для микрохимического анализа стрихнина²⁴⁵ и бруцина²⁴⁶. Обнаружение в алкалоиде нарцеине примеси метилнарцеина основано на цветной реакции последнего с нитропруссидом натрия²⁴⁷. Фейгль и Сильва²⁴⁸ предложили микрореакцию на эфедрин, основанную на обнаружении продуктов его разложения при помощи морфолинсодержащего раствора нитропруссид натрия.

Раствор витамина В₁ в присутствии нитропруссид натрия приобретает в щелочной среде зеленоватое окрашивание, которое при подкислении переходит в фиолетовое, а затем в светло-синее²⁴⁹.

Нитропруссид натрия образует соединения, окрашенные в красный цвет, с сердечными гликозидами, аглюконы которых содержат в боковой

цепи ненасыщенное пятичленное лактонное кольцо (глюкозиды дигиталиса, строфанта и олеандра). Аглюконы глюкозидов, содержащие ненасыщенное шестичленное лактонное кольцо (глюкозиды морского лука) не дают цветной реакции с нитропруссидом натрия¹⁷⁸. Указанная цветная реакция используется фармакопеей²⁵⁰ и временными техническими условиями для испытания на подлинность кристаллических сердечных глюкозидов и галеновых препаратов, в состав которых они входят.

В сочетании с ферроцианидом калия нитропруссид натрия использован для колориметрического определения дигидрострептомицина²⁵¹.

Предложена классификация, на основании которой реакции между нитропруссидом натрия и различными неорганическими и органическими соединениями делятся на три группы: 1) реакции, в результате которых происходит присоединение неорганических ионов или органических соединений к группе NO в нитропруссид-ионе с образованием сложных комплексных анионов; 2) реакции, связанные с замещением группы NO в нитропруссид-ионе на NH₃ или H₂O, т. е. с образованием новых пентацианидных комплексных соединений, которые затем образуют окрашенные соединения с различными органическими соединениями; 3) реакции, связанные с замещением группы CN внутри комплексного нитропруссид-иона, которое происходит, например, при действии гидроксилamina²⁵².

Рассмотренные выше цветные реакции относятся главным образом к первой и третьей группе предложенной классификации. Известен ряд работ, в которых рассматриваются вопросы применения в анализе других пентацианидных комплексных соединений железа, полученных впервые Гофманом²⁷ из нитропрussa натрия.

Пентацианоаквоферроат и пентацианомоноамминферроат натрия используются в качественном анализе тиокетонов и тиаальдегидов²⁵³, ароматических нитрозо- и нитросоединений, гидразинов²⁵⁴, α- и β-ненасыщенных и ароматических альдегидов²⁵⁵, некоторых производных имидазола²⁵⁶ и пипразинамида²⁴¹. Гроуте²⁰⁶ установил, что пентацианоаквоферриат натрия образует окрашенные соединения с сульфгидрильными производными. Реактив Гроуте использован для колориметрического определения тиюрацила²⁵⁷, метилтиоурацила²⁵⁸ и некоторых других серусодержащих органических соединений²⁵⁹. Для капельного анализа первичных ароматических аминов применен пентацианоаквоферриат натрия²⁶⁰. Херингтон^{261–263} изучил состав, свойства и механизм образования продуктов взаимодействия пентацианомоноамминферриата натрия с ароматическими аминами. Пентацианидные комплексные соединения железа в сочетании с перекисью водорода использованы для качественного анализа некоторых серусодержащих органических соединений и первичных ароматических аминов²⁶⁴, в сочетании с гидроксилamiном — для открытия тиомочевины, тиосемикарбазида²⁰⁸ и производных фенолов²²⁰.

Из приведенных данных можно сделать заключение, что наиболее подробно исследован вопрос об использовании нитропрussa натрия в качестве реактива для анализа альдегидов и кетонов, а также соединений, которые предварительно превращаются в альдегиды или кетоны. Имеются сведения о применении этого реактива для анализа углеводов, фенолов, аминопроизводных, серусодержащих, гетероциклических и ряда других органических соединений. Для анализа некоторых соединений используется раствор нитропрussa натрия, облученный ультрафиолетовыми лучами, или в сочетании с другими реактивами: феррицианидом калия, ферроцианидом калия, перекисью водорода, фенилгидразином, гидроксилamiном, хлорным железом. Помимо нитропрussa натрия в качестве реактивов используются и другие комплексные пентацианидные соединения железа. Установлено, что при взаимодействии нитропрussa натрия с органическими соединениями

происходит либо замещение NO-группы в нитропруссид-ионе, либо присоединение органического вещества с образованием сложного комплексного иона. Нитропруссид натрия нельзя считать общим реактивом на перечисленные группы органических соединений, так как для анализа каждой из них требуются различные условия выполнения реакции. Внутри каждой группы исследуемые соединения можно отличать друг от друга по образованию различных по окраске продуктов реакции.

БИОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Нитропруссид натрия использован для обнаружения в тканях соединений, содержащих сульфгидрильные группы²⁶⁵. Установлены роль и оптимальное значение pH среды²¹⁶ и исследован механизм реакции между нитропруссидом натрия и цистеином²⁶⁶. Описано спектрофотометрическое изучение этой реакции¹²¹ и использование ее для колориметрического определения цистеина в цистине²⁶⁷. В присутствии перекиси водорода цистеин не образует окрашенного соединения с нитропруссидом натрия²³⁷. Колориметрическое определение метионина основано на использовании в качестве реактива 10%-ного раствора нитропрussa натрия²⁶⁸.

Исследованы оптимальные условия выполнения цветной реакции между трипептидом глутатионом и нитропруссидом натрия²¹⁶ и высказано предположение о строении образующегося при этом окрашенного соединения²⁶⁹. Указанная реакция применена для открытия глутатиона и его производных в органах белых мышей²⁷⁰ и количественного определения глутатиона в нормальных тканях и опухолях²⁷¹.

Арнольд²⁷² установил, что белки, содержащие цистеин, при взаимодействии с раствором нитропрussa натрия постепенно приобретают пурпурно-красное окрашивание. Позднее методика выполнения этой реакции была усовершенствована²⁷³. Слабое красно-фиолетовое окрашивание приобретает в присутствии нитропрussa натрия, в отличие от других тиолов, сульфгидрильная группа обработанного в слабо-щелочной среде кератина²⁷⁴. Альбумин образует с нитропруссидом натрия окрашенное соединение после предварительного длительного кипячения в растворе едкого натра²¹. Описано кристаллическое соединение, полученное при действии нитропрussa натрия на альбумин человеческой кровяной сыворотки²⁷⁵.

В сочетании с бензидином, фуксином и перекисью водорода нитропруссид натрия использован в биохимическом анализе для открытия элементов крови^{276, 277}. Большая адсорбционная способность нитропрussa натрия по отношению к мышьяковистому водороду была использована для связывания последнего в крови⁶⁰.

Бумага, пропитанная щелочным раствором нитропрussa натрия, рекомендуется в качестве индикатора для обнаружения тиогликолевой кислоты в волосах²⁷⁸.

Моча после употребления мяса приобретает характерное окрашивание от действия нитропрussa натрия в щелочной и уксуснокислой среде²⁷⁹. Описано подробное изучение этой реакции для использования в биохимическом анализе²⁸⁰⁻²⁸².

Нитропруссид натрия используется в микробиологических исследованиях для обнаружения и дифференциации некоторых видов бактерий²⁸³⁻²⁸⁵.

Предложенная Легалем¹⁴⁴, реакция была им впервые применена для открытия ацетона в моче. Для этой же цели предлагались различные модификации реакции Легалю²⁸⁶⁻²⁹¹. Часть работ по этому вопросу была подвергнута критическому рассмотрению, суть которого сводится к тому, что присутствие сульфидов приводит к ошибочным результатам при выполнении реакции²⁹²⁻²⁹⁴. Приводится сравнительная оценка методов

обнаружения ацетона в биологических жидкостях при помощи нитропруссид натрия и с хлорным железом²⁹⁵. Цветная реакция Легалья использована для количественного определения ацетона в моче и в других биологических жидкостях²⁹⁶⁻²⁹⁷.

Таким образом, в биохимическом анализе нитропруссид натрия применяется в качестве реактива для обнаружения и количественного определения сульфгидрильных производных, серусодержащих аминокислот, полипептидов и белков. Нитропруссид натрия используется также для микробиологических испытаний и при анализе мочи и крови.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Playfair, *Ann.*, **74**, 317 (1850).
2. А. К. Бабко, *Зав. лаб.*, **25**, 515 (1959).
3. A. Overbeck, *Arch. Pharm.*, **122**, 270 (1853).
4. I. Kyd, *Ann.*, **74**, 340 (1850).
5. R. Wild, *Arch. Pharm.*, **131**, 26 (1855).
6. A. Schafarik, *J. prakt. Chem.*, **90**, 19 (1863).
7. F. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.*, **19**, 23 (1897).
8. E. Hadow, *J. Am. Chem. Soc.*, **2**, 341 (1866), *Ann.*, **141**, 125 (1867).
9. G. Städeler, *Ann.*, **151**, 8 (1869).
10. M. Prud'homme *C. r.*, **111**, 45 (1890).
11. C. Deventer, *Ber.*, **26**, 589 (1893).
12. P. Schwarzkopf, *C.*, **1912**, **11**, 1536.
13. O. Baudisch, *Ber.*, **62**, 2700 (1929).
14. Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, *Чистые химические реактивы*, ГХИ, М., 1955, стр. 391.
15. W. Weith, *Ann.*, **147**, 312 (1868).
16. E. Davy, *J. prakt. Chem.*, **59**, 502 (1853).
17. H. Jensen, *J. pharm. Chim.*, **11**, 315 (1885).
18. Z. Roussin, *Ann. Chim. Phys.*, **52**, 30 (1858).
19. W. Manchot, E. Enk, *Ann.*, **470**, 283 (1929).
20. L. Potsdamer, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 769 (1919).
21. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, **59**, 111, Berlin, 1932, стр. 734, 900.
22. J. Gentile, *J. prakt. Chem.*, **64**, 193 (1858); *C.*, **1858**, 843.
23. O. Pawel, *Ber.*, **15**, 2612 (1882).
24. K. Hofmann *Zeitschr. anorg. Chem.*, **12**, 146 (1896).
25. A. Etard, G. Bémont, *C. r.*, **99**, 1024 (1884).
26. N. Dhar, *Ztschr. anorg. Chem.*, **80**, 43 (1913).
27. K. Hofmann, *Ann.*, **312**, 1 (1900).
28. A. Miolati, *Ztschr. anorg. Chem.*, **25**, 318 (1900).
29. G. Deniges, *Bull. soc. chim.*, **19**, 79 (1916).
30. J. Friend, *J. Chem. Soc.*, **109**, 715 (1916).
31. E. Turner, *там же*, **109**, 1130 (1916).
32. G. Burrows, E. Turner, *там же*, **115**, 1429 (1919).
33. E. Justin-Mueller, *J. pharm. Chim.*, **22**, 496 (1935).
34. L. Cambi, *Ztschr. anorg. Chem.*, **247**, 22 (1941).
35. W. Hieber, F. Seel, *там же*, **249**, 308 (1942).
36. F. Hein, *Chemische Koordinationslehre*, Leipzig, 1954, стр. 255, 363.
37. J. Bailar, *The Chemistry of the coordination compounds*, New York, London, 1956, стр. 531, 538.
38. А. А. Гринберг, *Введение в химию комплексных соединений*, ГХИ, М., Л., 1945, стр. 152.
39. F. Sas, *An. Fis. quim.*, **39**, 55 (1943).
40. P. Cooke, *Nature*, **157**, 518 (1946).
41. A. Perret, A. Gislou, *Bull. soc. chim.*, **53**, 283 (1933).
42. K. Shinra, I. Masuda, *J. Chem. Soc. Japan*, **75**, 1211 (1954); *C. A.*, **49**, 10055i (1955).
43. I. Kolthoff, *Ztschr. anal. Chem.*, **62**, 216 (1932).
44. A. Overbeck, *Arch. Pharm.*, **124**, 189 (1853).
45. T. Pavolini, *Giorn. Farmac. Chim.*, **79**, 119 (1930); *C.*, **1931**, **1**, 259.
46. E. Justin-Mueller, *Bull. soc. chim.*, **2**, 1932 (1935).
47. A. Vogel, *N. Rep. Pharm.*, **20**, 520 (1871); *C.*, **1871**, 665.
48. H. Leifmann, C. Pines, *Bull. Wagner Free Inst. Science Philadelphia*, **4**, 41 (1929); *C.*, **1930**, **1**, 3175.
49. R. Bahadur, *Bull. of the College of Agric. Tokyo*, **6**, 177 (1904); *C.* **1904**, **11**, 248, 1904.
50. E. Davy, *Ber.*, **11**, 1834 (1878).
51. M. Qureshi, *J. phys. Chem.*, **35**, 656 (1931); *C.*, **1931**, **1**, 2440.

52. B. Lal, Proc. Ind. Acad. Sci., **14A**, 652 (1941); C. A., **36**, 5429² (1942).
53. S. Clœz, E. Guignet, Ann., **108**, 378 (1858).
54. O. Baudisch, Ber., **52**, 35 (1919).
55. K. Hofmann, H. Arnoldi, Ber., **39**, 2204 (1906).
56. J. Giral, Ann. soc. espanola Fis. Quim., **42**, 236 (1923); C., **1923**, III, 612.
57. K. Bhaduri, Ztschr. anorg. Chem., **84**, 95 (1913).
58. H. Gall, W. Manchot, Ber., **58**, 482, (1925).
59. D. Venditori, Atti Accad. Linc. Roma, **22**, I, 162 (1913); C., **1913**, I, 1501.
60. R. Meissner, Ztschr. exper. Path. Ther., **13**, 293 (1913); C., **1913**, II, 705.
61. K. Hofmann, Ztschr. anorg. Chem., **11**, 278 (1896).
62. S. Reichard, Ztschr. anal. Chem., **43**, 275 (1904).
63. L. Cambi, L. Szegö, Atti Accad. Linc. Roma, **5**, 737 (1927); C., **1927**, II, 1670.
64. В. И. Масальский, А. Т. Черный, ЖОХ, **6**, 37 (1936).
65. K. Hofmann, Ztschr. anorg. Chem., **10**, 262 (1895).
66. K. Hofmann, там же, **11**, 31 (1895).
67. W. Manchot, Ber., **45**, 2869 (1912).
68. F. Ephraim, F. Moser, Ber., **53**, 548 (1920).
69. W. Peters, Ztschr. anorg. Chem., **77**, 143 (1912).
70. T. Norton, Am. Chem. J., **10**, 222 (1888); C., **1888**, 920.
71. E. Montignie, Bull. Soc. Chim., **3**, 459 (1936); C. A., **30**, 3348⁷ (1936).
72. E. Vascautau, Ann. sci. univ. Jassy, **27**, 117 (1941); C. A., **37**, 2291⁶ (1943).
73. O. Bernheimer, Wien. Anz., **1879**, 196; C., **1879**, 580.
74. G. Burrows, E. Turner, J. Chem. Soc., **119**, 1450 (1921).
75. L. Cambi, R. Rucci, Atti Accad. Linc. Roma, **11**, 443 (1930); C., **1930**, II, 378.
76. W. Manchot, P. Woringen, Ber., **46**, 3514 (1913).
77. R. Weinland, A. Henrichsen, Ber., **56**, 528 (1923).
78. E. Voyatzakis, C., **203**, 1365 (1936).
79. W. Fearon, Analyst, **62**, 586 (1937).
80. R. Nast, F. Urban, Ztschr. anorg. Chem., **289**, 244 (1957).
81. L. Yanowski, W. Hynes, Mikrochem., **29**, 1 (1941).
82. H. Fonzes-Diacon, P. Carquet, Bull. soc. chim., **29**, 636 (1903).
83. O. Tomicek, Z. Rektorik, Coll. Czechosl. Chem. Comm., **5**, 129 (1933); C. A., **27**, 2907³ (1933).
84. C. Tomicek, J. Kubik, Coll. Czechosl. Chem. Comm., **9**, 377 (1937); C. A., **32**, 81² (1938).
85. P. Rose, Ztschr. anal. Chem., **143**, 195 (1954).
86. P. Lanza, A. Corbellini, Atti Accad. Linc. Roma, **14**, 65 (1953).
87. I. Kolthoff, P. Toren, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1197 (1953).
88. P. Zuman, M. Kabat, Chem. Listy, **48**, 368 (1954).
89. E. Volocek, Chem.—Ztg., **42**, 257 (1918); C., **1918**, II, 560.
90. F. König, Ztschr. anal. Chem., **68**, 385 (1926).
91. A. Laur, Acta et Comment. Univ. Tartuensis, **12**, 50 (1927); C., **1927**, II, 140.
92. O. Tomicek, Sborn. Celostatni Pracovni Konf. Anal. Chem., **1**, 246 (1952); C. A., **49**, 1560^{3b} (1955).
93. S. Vach, F. Horak, Pharmazie, **10**, 596 (1955).
94. I. Napoli, J. Chim. ind. appl., **15**, 125 (1933); C., **1933**, I, 3989.
95. Ф. П. Тредвелл, В. Т. Голд, Курс аналитической химии, т. I, Качественный анализ, ГХИ, М.—Л., 1946, стр. 365.
96. H. Bradley, Am. J. Science, **22**, 326 (1906); C., **1906**, II, 1873.
97. В. Н. Иванов, ЖРФХО, **54**, 701 (1922—1923).
98. G. Zuccari, Ann. chim. appl., **3**, 277 (1915); C., **1917**, II, 247.
99. G. Joret, Ann. de Falsificat., **15**, 354 (1922); **16**, 47 (1923); C., **1923**, II, 295; IV, 42.
100. I. Kolthoff, Ztschr. anal. Chem., **62**, 209 (1922).
101. E. Voyatzakis, D. Jannakoudakis, C. r., **247**, 1590 (1958).
102. A. Gutmann, Ber., **55**, 3007 (1922).
103. A. Gutmann, Ztschr. anal. Chem., **66**, 224 (1925).
104. J. Virgili, там же, **45**, 409 (1906).
105. L. Rossi, Quimica e Industria, **3**, 289 (1926); C., **1927**, I, 633.
106. W. Manchot, J. Düsing, Ber., **63**, 1228 (1930).
107. H. Kral, Ztschr. anal. Chem., **36**, 696 (1897).
108. L. Filhol, C. r., **66**, 1155 (1869).
109. A. Bechamp, C. r., **62**, 1087 (1866).
110. A. Bechamp, Ztschr. anal. Chem., **9**, 77 (1870).
111. C. Reichard, там же, **43**, 222 (1904).
112. G. Scagliarini, P. Pratesi, Atti Accad. Linc. Roma, **7**, 75 (1928); C., **1929**, I, 737.
113. G. Scagliarini, P. Pratesi, Atti Accad. Linc. Roma, **13**, 199 (1931); C., **1931**, II, 472.
114. G. Scagliarini, F. Gentile, Atti Accad. Linc. Roma, **17**, 398 (1933); C., **1933**, II, 356.
115. G. Scagliarini, F. Monforte, Atti Accad. Linc. Roma, **20**, 41 (1934); C. A., **29**, 3622³ (1935).

116. G. Scagliarini, Atti IV Congr. chim. pura appl., **1933**, 597; C. A., **29**, 2872⁹ (1935).
117. F. Sas, An. Soc. espan. fis. quim., **34**, 419 (1936); C. A., **30**, 5900⁹ (1936).
118. G. Scagliarini, Gazz. chim. ital., **66**, 693 (1936); C. A., **31**, 2955⁷ (1937).
119. V. Brustier, H. Garcia-Fernandes, Bull. soc. chim., **1950**, 1262.
120. G. Scagliarini, P. Pratesi, Atti Accad. Linc. Roma, **11**, 193 (1930); C., **1930**, **1**, 3812.
121. R. Dworzak, K. Becht, L. Reitter, E. Ruf, Z. anorg. Chem., **285**, 143 (1956).
122. C. Boedeker, Ann., **117**, 193 (1861).
123. J. Fages, C. r., **134**, 1143 (1902).
124. E. Eegriwe, Ztschr. anal. Chem., **65**, 182 (1924).
125. Л. М. Кульберг, Н. И. Чеченев, Зав. лаб., **14**, 790 (1948).
126. G. Scagliarini, Atti Accad. Linc. Roma, **22**, 155 (1935); C. A., **30**, 6670⁴ (1936).
127. В. Г. Беликов, Научн. докл. высш. школы, хим. и химич. технология, **1959**, № 1, 108.
128. A. Gutmann, Ber., **41**, 300 (1908).
129. R. Brunner, Ztschr. anorg. Chem., **190**, 384 (1930).
130. N. Tarugi, Ann. chim. appl., **16**, 407 (1926).
131. L. Cambi, там же, **17**, 55 (1927).
132. N. Tarugi, Ann. chim. appl., **17**, 519 (1927).
133. G. Heppel, Arch. Pharm., **139**, 57 (1856).
134. L. Simon, L. Piaux, Bull. Soc. Chim. Biol., **6**, 477 (1924); C., **1924**, **II**, 1490.
135. G. Scagliarini, E. Lucchi, Boll. sci. facolta chim. ing., Bologna, **1940**, 58; C. A., **34**, 2287⁷ (1940).
136. R. Carpignano, Ann. chim., **45**, 81 (1955).
137. M. Passerini, P. Papini, A. Longo, Sperimentale, sez. chim. biol., **2**, 70 (1951); C. A., **46**, 1084c (1952).
138. K. Lasch, Report. anal. Chem., **4**, 376 (1884); C., **1884**, 893.
139. H. Ishidate, M. Akatsuka, Kagaku no Ryoiki, **3**, 600 (1949); C. A., **46**, 4463h (1952).
140. O. Baudisch, Science, **108**, 443 (1948).
141. E. Rimini, Ztschr. anal. Chem., **42**, 451 (1903).
142. C. Goldschmidt, J. prakt. Chem., **72**, 536 (1905); C., **1906**, **I**, 402.
143. P. Pratesi, Giorn. chim. ind. appl., **13**, 513 (1931); C., **1932**, **I**, 846.
144. E. Legal, Ztschr. anal. Chem., **22**, 464 (1883).
145. B. Bitto, Ann., **267**, 372 (1892).
146. G. Deniges, Bull. Soc. Chim., **15**, 1058 (1896).
147. G. Deniges, там же, **17**, 381 (1897).
148. L. Cambi, Atti Accad. Linc. Roma, **22**, 376 (1913); C., **1913**, **I**, 1756.
149. L. Cambi, Atti Accad. Linc. Roma, **23**, 812 (1914); C. **1914**, **II**, 1099.
150. F. Sas, An. soc. espan. fis. quim., **32**, 985 (1934); C. A., **29**, 1355³ (1935).
151. J. Zwickler, Pharm. Weekbl., **67**, 560 (1930).
152. T. Pavolini, Boll. chim. farm., **69**, 713 (1930); C., **1931**, **I**, 1172.
153. H. Urk, Ztschr. anal. Chem., **70**, 252 (1927).
154. C. Neuberg, Biochem. Ztschr., **71**, 154 (1915).
155. W. Küster, Ztschr. physiol. Chem., **155**, 157 (1926).
156. T. Stanley, Chemist-Analyst, **47**, 91 (1958).
157. L. Rosenthaler, Pharmac. acta helv., **33**, 269 (1958).
158. Танабаэ, Камия, Annual Rept. Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., **6**, 12 (1956); РЖХим., **1957**, 48362.
159. В. Г. Беликов, Мед. пром. СССР, **1958**, № 6, 31.
160. В. Г. Беликов, Изв. высш. школы, Хим. и химич. технология, **1960**, № 1, 78.
161. M. Simon, Ztschr. anal. Chem., **38**, 457 (1899).
162. H. Leffmann, C. Pines, Bull. Wagner. Free Inst., Science Philadelphia, **4**, 39 (1929); C., **1930**, **I**, 3218.
163. L. Lewin, Ber., **32**, 3388 (1899).
164. G. Heyl, Apoth.-Ztg., **28**, 165 (1913).
165. G. Gough, H. King, J. Chem. Soc., **1928**, 2426.
166. T. Higasi, Chem. News, **139**, 244 (1929); C., **1931**, **I**, 302.
167. J. Sanchez, Semana med., **33**, 640 (1926); C., **1927**, **I**, 1622.
168. L. Rosenthaler, G. Vegazzi, Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyd., **44**, 475 (1953); РЖХим., **1955**, 29243.
169. Ф. М. Шемякин, О. С. Лобахина, Ж. анал. хим., **10**, 65 (1955).
170. C. Leuken, Apoth.-Ztg., **20**, 609 (1905).
171. E. Lückel, там же, **20**, 725 (1905).
172. F. Barth, там же, **20**, 758 (1905).
173. J. Ziegler, там же, **20**, 779 (1905).
174. G. Fendler, C. Mannich, там же, **20**, 788 (1905).
175. T. Jona, Ztschr. anal. Chem., **52**, 230 (1913).
176. F. Feigl, C. Stark, Mikrochim. Acta, **1955**, 996.
177. F. Feigl, D. Goldstein, Analyt. Chem., **29**, 1521 (1957).
178. F. Feigl, E. Silva, Analyst, **82**, 582 (1957).
179. F. Feigl, C. Stark, Chemist-Analyst, **45**, 39 (1956).

180. F. Feigl, C. Stark, там же **45**, **46** (1956).
181. И. М. Коренман, Я. Б. Резник, Гигиена, безопасность и патология труда, **1930**, № 8—9, 108.
182. И. М. Коренман, М. Г. Тененбаум, Ф. С. Форум, Лаб. практ., **1933**, № 9—10, 18.
183. J. Rae, Ztschr. anal. Chem., **72**, 392 (1927).
184. E. Comanducci, там же, **60**, 424 (1921).
185. F. Sas, An. Soc. espan. fis. quim., **33**, 247 (1935); C. A., **29**, 4740^s (1935).
186. G. Deniges, Ztschr. anal. Chem., **60**, 426 (1921).
187. К. Бауер, Анализ органических соединений, ИЛ, М., 1953, стр. 162, 248, 312, 408, 440.
188. A. Viala, H. Grignon, Trav. Soc. pharmac. Montpellier, **17**, 154 (1957); РЖХим., **1959**, 50722.
189. C. Ward, J. Chem. Soc., **123**, 2207 (1923).
190. B. Merck, Pharm.—Ztg., **48**, 894 (1903).
191. F. Sas, An. soc. espan. fis. quim., **32**, 1187 (1934); C. A., **29**, 3312^r (1935).
192. F. Feigl, V. Anger, Mikrochim. Acta, **1**, 127 (1937).
193. Л. М. Кульберг, Г. С. Альтерзон, Р. П. Вельтман, Капельный анализ, ГХИ, М.—Л., 1951, стр. 397.
194. F. Brown, J. Wolt, Proc. Louisiana Acad. Sci., **18**, 95 (1956); РЖХим., **1957**, 19697.
195. I. Bertetti, Ann. chimica, **43**, 351 (1953); **44**, 313 (1953); РЖХим., **1955**, 26527, 26528.
196. Окума, Якугаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, **75**, 232 (1955); РЖХим., **1955**, 32527.
197. Нагасава, Окума, Якугаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, **74**, 773 (1954); РЖХим., **1956**, 10171.
198. E. Biesalsci, O. Hauser, Ztschr. anorg. Chem., **74**, 384 (1912).
199. W. Parri, Giorn. Farm. Chim., **73**, 153 (1924); C., **1924**, II, 1788.
200. A. Oppenheim, J. prakt. Chem., **81**, 305 (1860).
201. R. Fleming, C. r., **104**, 831 (1930).
202. J. Jimenez, L. Bermejo, An. Soc. espan. fis. quim., **31**, 267 (1933); C., **1933**, II, 418.
203. А. Н. Обоймакова, С. А. Малыхина, Аптечное дело, **6**, № 2, 92 (1957).
204. L. Bermejo, J. Herrera, An. Soc. espan. fis. quim., **31**, 48 (1933); C., **1933**, II, 418.
205. L. Cambi, Atti Accad. Linc. Roma, **24**, 434 (1915); C., **1916**, I, 1141.
206. I. Grote, J. Biol. Chem., **93**, 25 (1931).
207. I. Grote, J. Barnett, J. Chem. Educat., **10**, 43 (1933); C., **1933**, I, 3153.
208. Окума, Якугаку дзасси, J. Pharm. Soc. Japan, **74**, 220 (1954); C. A., **48**, 7482 (1954).
209. В. Г. Беликов, Зав. лаб., **25**, 931 (1959).
210. В. Г. Беликов, Мед. пром. СССР, **1959**, № 4, 52.
211. В. Г. Беликов, Ж. анал. хим., **15**, 612 (1959).
212. L. Jirousek, Chem. listy, **52**, 1553 (1958).
213. T. Weyl, Ber., **11**, 2175 (1878).
214. E. Salkowski, Ztschr. physiol. Chem., **4**, 133 (1880); C., **1880**, 421.
215. G. Scagliarini, P. Pratesi, Atti Accad. Linc. Roma, **10**, 261 (1929); C., **1930**, I, 2888.
216. P. Zimmet, J. Perrenoud, Bull. Soc. Chim. Biol., **18**, 1704 (1936).
217. O. Tieg, Ber. ges. Physiol., **36**, 383 (1926); C., **1926**, II, 3103.
218. L. Ekkert, Ztschr. anal. Chem., **78**, 235 (1929).
219. J. Sivadjian, J. pharm. Chim., **13**, 528 (1931).
220. S. Ohkuma, J. Pharm. Soc. Japan, **72**, 872 (1952); C. A., **46**, 9473b (1952).
221. В. Г. Беликов, Зав. лаб., **23**, 1437 (1957).
222. В. Г. Беликов, Ученые записки Пятигорского фарм. ин-та, **2**, 266 (1957).
223. В. Г. Беликов, там же, **2**, 261 (1957).
224. A. Roux, Ann. pharm. franc., **6**, 107 (1948); C. A., **42**, 7488i (1948).
225. M. Filho, E. Aichinger, Tribuna farm. (Brazil), **21**, 25 (1953); C. A., **47**, 9572c (1953).
226. С. И. Бурмистров, Фармация, **1946**, № 2, 29.
227. В. Г. Беликов, Ученые записки Пятигорского фарм. ин-та, **3**, 113 (1959).
228. G. Scagliarini, Atti Accad. Linc. Roma, **24**, 294 (1936); C. A., **31**, 7421^r (1937).
229. M. Schuyten, C., **1901**, II, 1362.
230. J. Fouery, J. Pharm. Chim., **17**, 432 (1933).
231. С. И. Гусев, Р. Г. Бейлес, ЖОХ, **21**, 1971 (1951).
232. J. Dubsky, E. Krametz, J. Trtilek, Pub. faculte sci. univ. Masaryk, **223**, 7 (1936); C. A., **30**, 5901^s (1936).
233. H. Laubie, Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, **91**, 109 (1953).
234. H. Laubie, там же, **93**, 67 (1955).
235. S. Slack, W. Mader, J. Am. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., **46**, 742 (1957).
236. G. Travagli, Ann. chim. appl., **29**, 479 (1939).
237. A. Schoberl, M. Kawohl, R. Hamm, Ber., **84**, 571 (1951).
238. H. Wachsmuth, J. pharm. Belg., **8**, 561 (1953).
239. А. Н. Обоймакова, С. А. Малыхина, Аптечное дело, **5**, № 5, 62 (1956).

240. W. Czerwinski, *Chem. analit.*, **3**, 47 (1958).
241. Какэми, Уно, Сэдзакки, Якугаку дзасси, *J. Pharm. Soc. Japan*, **76**, 273 (1956); *РЖХим.*, **1957**, 4857.
242. Аналогуйдис (C. Analoguidis), *Практика тис академиас Афинон*, **31**, 273 (1957); *РЖХим.*, **1959**, 65404.
243. J. Levine, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 408 (1944).
244. M. Greshoff, *Pharm. Weekbl.*, **40**, 541 (1903).
245. M. Wagenaar, там же, **66**, 1073 (1929).
246. M. Wagenaar, там же, **66**, 1070 (1929).
247. J. Zwikker, там же, **66**, 445 (1929).
248. F. Feigl, E. Silva, *J. Am. Pharmac. Assoc. Scient. Ed.*, **47**, 460 (1958).
249. H. Wachsmuth, *J. pharm. Belg.*, **5**, 300 (1950).
250. Государственная фармакопея, Медгиз, М., изд. 8, 1952.
251. O. Angeles, O. Vivina, *Bol. Soc. quim. Peru*, **21**, 189 (1955); *РЖХим.*, **1958**, 12253.
252. M. Ishidate, T. Sakaguchi, *J. Pharm. Soc. Japan*, **70**, 308 (1950); *C. A.*, **45**, 971e (1951).
253. H. Schwechten, *Ber.*, **65**, 1734 (1932).
254. F. Feigl, V. Anger, O. F. Frehden, *Mikrochem.*, **15**, 181 (1934).
255. F. Feigl, V. Anger, R. Zappert, там же, **15**, 192 (1934).
256. Кикүти, Якугаку дзасси, *J. Pharm. Soc. Japan*, **76**, 1290 (1956); *РЖХим.*, **1957**, 48361.
257. R. Williams, B. Jandorf, G. Kay, *J. Lab. Clin. Med.*, **29**, 329 (1944).
258. H. Genderen, K. Lier, *J. Biochem. Biophys. Acta*, **2**, 482 (1948).
259. J. Hollman, T. de Jonge, *Pharm. Weekbl.*, **83**, 1 (1948).
260. V. Anger, *Mikrochem. Acta*, **2**, 3 (1937).
261. E. Herington, *Nature*, **176**, 80 (1955).
262. E. Herington, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2747.
263. E. Herington, там же, **1958**, 4683.
264. S. Ohkuma, *J. Pharm. Soc. Japan*, **72**, 1101 (1952); *C. A.*, **47**, 448h (1953).
265. A. Heffter, *Mediz.-Naturwiss. Archiv*, **1**, 81 (1907); *C.*, **1907**, II, 823.
266. G. Scagliarini, *Atti V Congr. naz. chim. pura appl.*, **1936**, 546; *C. A.*, **31**, 3407⁹ (1937).
267. E. Abderhalden, E. Wertheimer, *Arch. Physiol.*, **198**, 122 (1923).
268. T. Carthy, M. Sullivan, *J. Biol. Chem.*, **141**, 871 (1941).
269. G. Scagliarini, G. Avoni, *Atti Accad. Linc. Roma*, **24**, 215 (1936); *C. A.*, **31**, 4276⁵ (1937).
270. P. Mattei, F. Dulzetto, *Accad. Linc. Roma*, **8**, 317 (1928); *C.*, **1929**, I, 1118.
271. E. Kennaway, I. Hieger, *Biochem. J.*, **21**, 751 (1927).
272. V. Arnold, *Ztschr. physiol. Chem.*, **70**, 300 (1910).
273. K. Besk, H. Urack, *Z. Unters. Lebensmit.*, **65**, 399 (1933); *C.*, **1933**, II, 467.
274. O. Ripa, *Textile Research J.*, **23**, 776 (1953); *C. A.*, **48**, 1008h (1954).
275. J. Lewin, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3906 (1951).
276. E. Goodpasture, *J. Lab. Clin. Med.*, **4**, 442 (1919).
277. M. Strumia, *Arch. Pathology* **5**, 447 (1928).
278. W. Semco, *Am. pat.* 2529886, Nov. 14, 1950 *C. A.*, **45**, 830d (1951).
279. V. Arnold, *Ztschr. physiol. Chem.*, **49**, 397 (1906).
280. V. Arnold, там же, **70**, 317 (1910—1911).
281. V. Arnold, там же, **83**, 304 (1913).
282. H. Janagawa, *Biochem. Ztschr.*, **61**, 256 (1914).
283. A. Callow, M. Robinson, *Biochem. J.*, **19**, 19 (1925).
284. F. Sander, *Zbl. Bakteriол. Parasit. Infektion.*, **132**, 465 (1934); *C.*, **1934**, II, 3152.
285. R. Hoffling, *Zentr. Bakteriол. Parasit. Infektion.*, **133**, 113 (1934); *C. A.*, **29**, 1455⁹ (1935).
286. W. Stepp, *Biochem. Ztschr.*, **127**, 13 (1922).
287. H. Schaeffer, *Am. J. Pharm.*, **98**, 643 (1926).
288. P. Horkheimer, *Süddtsch. Apoth.—Ztg.*, **69**, 596 (1929).
289. P. Horkheimer, там же, **69**, 798 (1929).
290. F. Leti, *Итал. пат.* 354174; *C.*, **1940**, I, 609.
291. F. Sas, *Rev. acad. cienc. Madrid*, **31**, 185 (1934); *C. A.*, **29**, 1845⁵ (1935).
292. G. Rodillon, *J. Pharm. Chim.*, **25**, 57 (1922).
293. H. Otto, H. Kaiser, *Süddtsch. Apoth.—Ztg.*, **69**, 601 (1929).
294. P. Fischer, там же, **69**, 611 (1929).
295. E. Bigwood, W. Ladd, *J. Biol. Chem.*, **58**, 347 (1923).
296. N. Engfeldt, *Biochem. Ztschr.*, **159**, 257 (1925).
297. M. Sitsen, *Pharm. Weekbl.*, **62**, 622 (1925).