DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Herausgegeben von

Dr. Arnold Berliner und Prof. Dr. August Pütter

Vierter Jahrgang.

20. Oktober 1916.

Heft 42.

Über mikrochemische Arbeitsmethoden.

Von Prof. F. Emich, Graz.

Wenn der Naturforscher bemüht ist, an Versuchsmaterial zu sparen, ohne dabei an Genauigkeit und Sicherheit zu verlieren, so verdient ein solches Bestreben die weitestgehende Förderung. Dem gedachten Standpunkt tragen die mikrochemischen Methoden bekanntlich¹⁾ in besonderem Maße Rechnung, denn sie haben die Aufgabe, chemische Versuche mit geringen Mengen von Substanz durchzuführen, mit Mengen, die wesentlich kleiner sind, als man beim gewöhnlichen oder „Makro“-Verfahren benutzt. Wollen wir den Unterschied etwas genauer feststellen, so zeigt sich, daß die Grenze nicht immer scharf zu ziehen ist. Beim gewöhnlichen *qualitativen* Verfahren arbeitet man oft in der Proberöhre mit einem zehntel bis zu etwa zehn Kubikzentimetern; die Mikrochemie bedient sich des „Tröpfchens“, auch wird sie in der Regel Lupe oder Mikroskop zu Hilfe nehmen, um die entscheidende Veränderung zu beobachten. In der *quantitativen* Analyse rechnet man heute alle jene Bestimmungen zu den Mikrobestimmungen, die mit einem Aufwand von einigen Milligrammen oder weniger möglich sind. — Im übrigen wünschen wir ja natürlich keinen Gegensatz zwischen Mikro- und Makromethoden, wir streben eher eine Verschmelzung an, und es ist z. B. ganz belanglos, ob eine Schmelzpunkts- oder eine nephelometrische Bestimmung zu den eigentlichen Mikromethoden gerechnet wird oder nicht²⁾.

¹⁾ Vgl. diese Zeitschrift 1915, S. 693.

²⁾ Vorliegende Darstellung, die ich auf Wunsch der Redaktion dieser Zeitschrift verfaßt habe, lehnt sich im qualitativen Teil an einen vor der Naturforscherversammlung in Königsberg i. Pr. gehaltenen Vortrag an. Vgl. Naturwissenschaftl. Rundschau 1910, S. 585 und 624. — Es würde mich sehr freuen, wenn der Aufsatz einen oder den anderen Naturforscher veranlassen würde, den Mikromethoden näher zu treten. „Die Mikromethoden besitzen den Makromethoden gegenüber ausgesprochene Vorzüge“, und man beobachtet oft, „daß die, die den Mut hatten, sich mit den Mikromethoden zu beschäftigen, die Schwierigkeiten, sofern sie wirklich bestehen, leicht überwinden und, einmal damit vertraut, die Mikromethoden den Makromethoden vorziehen“ (*Ivar Bang*). Von der Ausführung der vollständigen Literatur muß ich, ihres großen Umfanges halber, absehen. Man findet sie u. a. in folgenden Quellen: 1. Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch. 43, S. 10 (1910). 2. F. Emich, Lehrbuch d. Mikrochemie, Wiesbaden 1911. 3. Die Fortschritte der Mikrochemie, Cöthener Chemiker-Zeitung, 1911, S. 637, 1913, S. 1461, 1915, S. 789 u. Fortsetzungen. 4. Als letzte und umfangreichste Neuerscheinung auf dem Gebiete sei noch erwähnt: *Behrens-Kley*, Mikrochemische Analyse von P. D. C. Kley, zugleich 3. Aufl. der Anleitung z. mikrochem. Analyse von H. Behrens. Leipzig und Hamburg 1915.

A. Qualitativer Teil.

Beginnen wir mit dem *qualitativen* Teil, so ist es angebracht, zwei Gruppen von Methoden zu unterscheiden, nämlich erstens speziell mikrochemische und zweitens solche, die sich auf eine Anpassung der Makromethoden zurückführen lassen.

I. Speziell mikrochemische Methoden.

Die Ausarbeitung der speziell mikrochemischen Methoden ist das unsterbliche Verdienst von *Heinrich Behrens*, der in der Zeit von 1874 bis 1905 an der Polytechnischen Schule zu *Delft* gewirkt und das daselbst noch bestehende mikrochemische Laboratorium begründet hat. *H. Behrens* wählt im Anschluß an *K. Haushofer*, *Boricky*, *Streng* u. a. zum mikrochemischen Nachweis der Stoffe hauptsächlich solche „Erkennungsformen“, die ein hervorragendes Kristallisationsvermögen besitzen, und man kann sein System infolgedessen passend das der „Kristallfällungen“ nennen. Daneben wünscht *Behrens* noch, daß die Erkennungsformen ein großes Molekularvolumen aufweisen; wir dürfen hinzufügen, daß sie möglichst *charakteristische* Kristalle bilden sollen und solche, deren Formen nicht allzu sehr vom Milieu und den sonstigen Entstehungsbedingungen abhängen.

Demgegenüber sei daran erinnert, daß man bei den Erkennungsformen der Makroanalyse entweder hervorragende Schwerlöslichkeit oder intensive Farbe verlangt. Diese Verschiedenheit bringt es mit sich, daß Mikro- und Makroanalyse häufig nicht immer mit denselben Erkennungsformen arbeiten, z. B. zieht *Behrens* beim Nachweis des Silbers das Chromat gegenüber dem Chlorid vor. Dabei bringt er, wenn möglich, das feste Reagens in die zu untersuchende Lösung oder umgekehrt¹⁾.

¹⁾ Die Bildung solcher Kristallisationen gehört zu den schönsten Versuchen mit dem Projektionsmikroskop. Für einen zusammenfassenden Vortrag empfehle ich etwa die folgenden Umsetzungen:

Lösung:	Fester Stoff:	Umsetzungsprodukt:
1. 2 % AgNO ₃ + 10 % HNO ₃ 1:1;	K ₂ Cr ₂ O ₇	Ag ₂ Cr ₂ O ₇
2. Kryst. Aluminiumnitrat 1:3	KHSO ₄	Alaun
3. Goldchlorid + Bromnatrium 1:1:30	Salzs. Guanidin	Guanidindibromaurat
4. Pikolinsäure 1:30	Kupfervitriol	Pikolins. Kupfer

Man nimmt natürlich etwas mehr als bei einer mikrochemischen Analyse, z. B. 1—2 Tropfen Lösung und einige Milligramme festen Stoff. Erstere befindet sich auf einem „Objektträger mit aufgeklebtem Glasring“. Man stellt zuerst auf die Lösung ein und wirft dann die feste Substanz dazu. Ein Deckglas ist unnötig. Vergrößerung etwa 400-fach, also z. B. Objek-

Der kristallisierte Zustand bietet die Möglichkeit, eine Reihe von Merkmalen teils qualitativ, teils quantitativ festzustellen, die beim makrochemischen Verfahren gar nicht oder nur unvollkommen berücksichtigt werden. Denn da man auf relativ große Kristalle hinarbeitet, kann man oft ihre Winkel messen, das Lichtbrechungsvermögen ermitteln und überhaupt das Verhalten im polarisierten Licht zur Charakteristik benutzen. Beispielsweise ist man imstande, die Nadeln des Anthrachinons von vielen anderen dadurch zu unterscheiden, daß sie, in Nitrobenzol eingebettet, im polarisierten Licht *verblassen*, wenn ihre Längsrichtung mit dem Hauptschnitt des Nicols zusammenfällt, während sie in anderen Lagen gut hervortreten. Hübsche Fälle von Pleochroismus, die man mikrochemisch verwerten kann, zeigen bekanntlich das Yttriumplatinocyanür und etwa die Verbindungen von α -Naphthochinon mit Hydrochinon oder von Chloranil mit Dimethylanilin¹⁾.

Natürlich wird die Bildung bestimmter *Kristallformen* oft durch die Entstehungsbedingungen beeinflusst. Dieser Umstand, sowie namentlich auch die Schwierigkeit, die Reagenzien in sehr kleinen Mengen richtig zu dosieren, bringen es mit sich, daß die erfolgreiche Anwendung unserer Methoden im allgemeinen etwas mehr Übung erfordert als die Ausführung der gewöhnlichen Epruvettenreaktionen. Wenn ich trotzdem an dieser Stelle den Wunsch wiederhole, daß die qualitativen mikrochemischen Methoden in Zukunft mehr als bisher in den Unterrichtslaboratorien berücksichtigt werden möchten, so geschieht dies in der festen Überzeugung, daß Lehrer und Schüler für die aufgewendete Mühe reichlich entschädigt werden würden. Denn das Arbeiten mit kleinen Mengen schärft die Fähigkeiten von Hand und Auge in hervorragender Weise.

Der am meisten in die Augen springende Vorteil der mikrochemischen Reaktionen ist ihre Empfindlichkeit. Die früher erwähnte Reaktion gelingt z. B. mit dem fünf- bis zehntausendsten Teil eines Milligramms Silber, und von ähnlicher Größenordnung ist die Empfindlichkeit der meisten mikrochemischen Reaktionen; in einzelnen Fällen gelingen sie sogar noch mit einem millionstel Milligramm und weniger.

Man wird vielleicht einwenden, daß eine derartige weitgehende Empfindlichkeit keinen er-

heblichen Wert habe, weil der Chemiker nur selten in die Lage komme, solch kleine Stoffmengen aufsuchen zu müssen. Hierauf ist selbstverständlich zunächst zu erwidern, daß vom Standpunkt der wissenschaftlichen Forschung keine Methode zu fein sein kann und daß bisher jede Vervollkommnung der Methoden auch die Naturerkenntnis gefördert hat. Die hervorragende Empfindlichkeit der Mikromethoden kann aber auch praktisch von Nutzen sein, wenn es sich darum handelt, Spuren eines Stoffes neben großen Mengen eines anderen aufzufinden. Auf diesen Fall kommen wir noch zurück.

Nächst der Empfindlichkeit werden als weitere Vorteile der mikrochemischen Arbeitsweise ihre Zuverlässigkeit, ferner in vielen Fällen die Schnelligkeit der Ausführung und die Einfachheit des Inventars gerühmt.

Einen besonderen Vorrang wird man den Methoden zuerkennen, wenn es sich um den *lokalisierten Nachweis* einzelner Stoffe handelt. Hiervon haben namentlich die Botaniker, dann aber auch die Mineralogen längst weitgehende Anwendungen gemacht¹⁾. — Bisher haben wir stillschweigend vorausgesetzt, daß der Analytiker nur *einen* bestimmten Stoff aufzusuchen habe. Vermutet er eine größere Anzahl Stoffe, so können die betreffenden Reaktionen mitunter *neben- oder nacheinander* am Objektträger ausgeführt werden. Im ersteren Fall ist es — worauf namentlich *N. Schoorl* aufmerksam gemacht hat — sehr wichtig, das sogenannte „Grenzverhältnis“ zu kennen. Z. B. hat sich gezeigt, daß die tiefbraunen, würfelförmigen Kristalle von Kaliumkupferbleinitrit, welche zum Nachweis von Kupfer und Blei sehr geeignet sind, noch entstehen, wenn das erstere Metall neben der tausendfachen Menge des letzteren vorhanden ist. Dann nennt man die Zahl 1000 das Grenzverhältnis. Häufig war dem genannten Autor die Feststellung des Grenzverhältnisses darum nicht möglich, weil er sich keine genügend reinen Präparate verschaffen konnte, z. B. fand er in allen Handelspräparaten von Blei- oder Wismutsalzen Spuren von Kupfer.

Auch für den Fall, daß die Reaktionen *nacheinander* am Objektträger ausgeführt werden sollen, sei ein Beispiel angeführt. Es liege eine Mischung vor, in der man Calcium, Aluminium und Magnesium vermutet; dann setzt man zuerst etwas Schwefelsäure zu, die gegebenenfalls die Abscheidung von Gipsnadeln hervorbringt. Man trennt die Lösung mittels der Platinnadel von ihnen („schleppt ab“) und bringt hierauf ein Körnchen Cäsiumchlorid hinzu. Das Auftreten einer Kristallisation von *Cäsiummalaun* beweist die Gegenwart des zweitgenannten Ions. In der dritten Abschleppung wird endlich mittels

tiv A (3) und Okular 1 von *Zeiß (Reichert)* bei 2 m Schirmabstand. Die Kristallisation soll zuerst ganz ungestört vor sich gehen. Sind nach einigen Minuten große, hübsche Kristalle entstanden, so kann man z. B. bei Nr. 2 einen Störungsversuch durch Kratzen mit der Platinnadel machen.

¹⁾ Man macht fast nur von schwachen und mittleren Vergrößerungen Anwendung und kommt daher in der Regel mit einem relativ einfachen Mikroskop aus. Drehbarer Objekttisch und Polarisationsvorrichtung sind allerdings nicht zu entbehren. Für viele Zwecke leistet außerdem ein binokulares Instrument ausgezeichnete Dienste.

¹⁾ Über botanische Mikrochemie vergl. *H. Molisch*, Mikrochemie der Pflanze, Jena 1913, und *O. Tunmann*, Pflanzenmikrochemie, Berlin 1913. Über mineralogische Mikrochemie etwa *E. Weinschenk*, Die gesteinsbildenden Mineralien, Freiburg 1907.

Ammoniak und Phosphorsalz auf Magnesium geprüft. — Nicht in allen Fällen ist eine Trennung in so einfacher Weise möglich; ein systematischer Gang, bei dem nur Behrenssche Reaktionen zur Anwendung kämen, fehlt noch und wird auch kaum je gefunden werden.

Im übrigen hat *Behrens* nicht nur für die anorganischen Ionen schöne Reaktionen angegeben, sondern auch für zahlreiche *organische Stoffe*¹⁾. Bei der Fülle des Materials darf es nicht wundernehmen, daß dieser Teil der Mikrochemie noch sehr ausbau- und, sagen wir es offen, auch verbesserungsfähig ist. An dieser Stelle könnten die Arbeiten von *Bolland*, *Grutterink*, *G. van Iterson jr.* und *Kley* erwähnt werden.

II. Die Anpassung der Makromethoden an die Forderungen der Mikrochemie.

Da, wie eben erwähnt, die Behrensschen Reaktionen für verwickelte Fälle oft nicht ausreichen, ist man genötigt, eine andere Arbeitsweise zu Hilfe zu nehmen. Es ist dies die *Verkleinerung der makrochemischen Behelfe* oder die Anpassung der Makromethoden an die Forderungen des Mikrochemikers.

Hier kommt in erster Linie die Behandlung der Niederschläge durch Filtrieren und Dekantieren in Betracht, denn auf solche Weise können wir die gebräuchlichen Trennungsmethoden auf entsprechend kleine Mengen anwenden.

Das *Dekantieren* der Niederschläge kann bekanntlich mittels der Zentrifuge sehr beschleunigt werden. Man bedient sich dabei kleiner Hand- oder elektrischer Apparate, die bei einem wirksamen Halbmesser von rund 10 Zentimetern zwei- bis dreitausend Umdrehungen in der Minute machen. Die betreffenden Lösungen kommen entweder in kleine Probe- oder Spitzröhrchen oder man arbeitet mittels „ausgezogener Röhrchen“, d. h. mittels Kapillaren von etwa einem Millimeter Durchmesser²⁾. Sie eignen sich besonders für ganz kleine Flüssigkeitsmengen und gestatten fast alle Manipulationen, die in der qualitativen Niederschlagsbehandlung notwendig sind. Zahlreiche Vorschläge beziehen sich auf das *Filtrieren* kleiner Flüssigkeitsmengen, die älteren Methoden rühren von *Haushofer* und *Streng* her, die neueren von *Kley*³⁾, *Strzyzowski*⁴⁾ und mir⁵⁾. Von den Methoden der Ultrafiltration wird man ebenfalls gelegentlich Gebrauch machen⁶⁾.

Auch an dieser Stelle müssen wir die Untersuchungen von *N. Schoorl* hervorheben, welcher gezeigt hat, wie sich durch passende Kombination der Makro- und Mikromethoden *alle* metallischen

Bestandteile eines anorganischen Gemisches systematisch auffinden lassen. *Schoorl* hat dabei nicht nur auf den einfacheren Fall Rücksicht genommen, daß die aufzusuchenden Elemente in relativ großen Mengen vorliegen, sondern auch auf den viel schwierigeren, daß Spuren eines Elements neben großen Mengen eines anderen auszumitteln sind¹⁾.

In das Kapitel der Anpassung der Makromethoden gehört auch die Verwendung von Gespinnstfasern zu mikrochemischen Versuchen. Färbt man z. B. Kokonfäden mit Lackmus, so kann die erhaltene „Lackmusseide“ zum Nachweis von weniger als einem millionstel Milligramm Säure oder Alkali dienen.

In dem bisherigen ist auf den sogenannten „nassen Weg“ Rücksicht genommen worden, der bekanntlich am häufigsten benutzt wird. Das Bestreben der Mikrochemie muß aber dahin gerichtet sein, *alle* Merkmale des Stoffes zu verwerten, die zu seiner Kennzeichnung dienen; wie dies gedacht ist, dürfte aus den folgenden Andeutungen hervorgehen. Da die *Schmelzpunktbestimmungen* und das Verhalten der Kristalle im *polarisierten Licht* schon gestreift wurden, erwähnen wir zunächst die Bestimmung der *Dichte*; es sind hierbei sowohl Wägungsmethoden (*Brill*, v. *Wartenberg*, *Kley*) wie auch das Schwebeverfahren (*Retgers*) anwendbar²⁾. *Farbe* und *Absorptionsspektrum* können an kleinen Flüssigkeitsmengen gleichfalls ermittelt werden. Von großer Wichtigkeit sind die *Sublimationsmethoden*, die beim anorganischen Arbeiten namentlich bei der Vorprüfung, dann aber auch zu Trennungen dienen. Man benutzt teils einfache Hilfsmittel (Sublimation von Objektträger zu Objektträger³⁾, S. im ausgezogenen Röhrchen⁴⁾, teils besondere Apparate (*Joly's* Apophorometer, *Fletcher's* Mikroofen). Ähnliches gilt für die Mikrosublimation organischer Stoffe (*O. Tunmann*, *Rob. Eder* u. a.). Wir erwähnen, daß es zahlreiche *Erhitzungsmikroskope* und *Erhitzungsvorrichtungen* gibt (*Doelter*, *Jentzsch*, *Siedentopf* u. v. a.), auch ein *Mikropyrometer* (*G. K. Burgeß*) ist kürzlich erfunden worden. Viele prächtige und zum Teil wertvolle Beobachtungen gestattet das *H. Lehmannsche Fluoreszenzmikroskop*. Wir können *Elektrolysen* unter dem Mikroskop beobachten und die Beobachtungen qualitativ (und quantitativ) verwerten usw. Nicht zuletzt verdienen an dieser Stelle noch *Ultramikroskop* und *Tyndallmeter* (*W. Mecklenburg*) angeführt zu werden.

Neben dieser Fülle von Behelfen sind einige

¹⁾ Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen, 4 Hefte. Hamburg und Leipzig 1895—1897 bzw. 1908.

²⁾ Vergl. Z. f. analyt. Chemie 54, 493.

³⁾ *Behrens*, Mikrochem. Analyse, 3. Aufl., S. 17.

⁴⁾ Österr. Chem.-Ztg. 1913, S. 123.

⁵⁾ Lehrbuch d. Mikrochemie, S. 52.

⁶⁾ Vgl. etwa *Bechhold*, Kolloide in Biologie und Medizin. Dresden 1912.

¹⁾ Vergl. namentlich *Schoorl*, Beiträge zur mikrochemischen Analyse. Wiesbaden 1909. (Sonderabdruck aus der Z. f. analyt. Chemie.) Auch die oben zitierte, von *Kley* herausgegebene dritte Auflage des Behrensschen Buches bringt die Schoorlschen Methoden; ich glaube nur, daß der Anteil dieses Forschers dabei etwas deutlicher hätte hervorgehoben werden sollen.

²⁾ Vgl. etwa *Behrens*, Mikrochem. Analyse, 3. Auflage, S. 258.

³⁾ Lehrbuch d. Mikrochemie, S. 20; *Behrens*, Mikrochem. Analyse, 3. Aufl., S. 188, 195.

⁴⁾ Z. f. analyt. Chemie 54, S. 493.

Beobachtungen bemerkenswert, die mit den denkbar einfachsten Mitteln zustande kommen; es sei erinnert an die Glühreaktion von *Curtmann* und *Rothberg* und an die merkwürdige Lumineszenzreaktion auf Wismut und Mangan von *Jul. Donau*.

Wir schließen den qualitativen Teil mit dem Hinweis auf einige Arbeiten, in denen die Mikroanalyse zur Lösung technisch-chemischer Probleme mitherangezogen wurde. Ich meine damit hauptsächlich die Untersuchungen von *Hemmes* und von *Mylius* und *Groschuff* über *Glas*, von *Keisermann* über *Portlandzement*, von *Gino Gallo*, *R. Grengg* und *Cavazzi* über *Gips*, endlich von *Wilhelm Ostwald* und *E. Raehlmann* über *Farbstoffe* und *Bindemittel*.

B. Quantitativer Teil.

Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß schon das mikroskopische Bild im allgemeinen eine gewisse *Schätzung* der Menge erlaubt. Dies bedeutet einen Vorteil, der namentlich gegenüber dem Arbeiten mit dem Spektroskop hervorgehoben werden muß; denn, wenn dieses auch bekanntlich einen der allervollkommensten Behelfe der Mikroforschung darstellt, so macht sich bei seiner Anwendung doch die sehr verschiedene Empfindlichkeit der einzelnen Reaktionen mitunter unangenehm geltend. Man kann die Schätzung durch die *Messung* ersetzen und gelangt dann zu Methoden, die auf Kügelchen von Quecksilber und Edelmetallen und auch auf *zentrifugierte Niederschläge* angewandt worden sind. Die letztere Methode hat *H. J. Hamburger*¹⁾ zur Bestimmung des Kaliums ausgebildet und verwertet; es ist bemerkenswert, daß man hierbei das Waschen des Niederschlags erspart.

Des weiteren sind auch die sonst noch gebräuchlichen Methoden der quantitativen Analyse in das Mikrogebiet übertragen worden; in geschichtlicher Beziehung kann ich dabei zum Teil auf den kürzlich in dieser Zeitschrift²⁾ erschienenen Aufsatz über Mikrowagen verweisen.

I. Gasanalyse.

Die Gasanalyse ist namentlich von *Aug. Krogh* bearbeitet worden³⁾. Er wendet zweierlei Methoden an, bei der einen werden *Gasbläschen*, bei der anderen *Gassäulen* gemessen. Das erstere Verfahren gestattet Luftanalysen mit einer Genauigkeit von 1—2 %, beim letzteren betragen die Fehler bloß 0,1—0,2 %. Da Explosionen bei so kleinen Gasmengen — es handelt sich um einige Kubikmillimeter — nicht in Betracht kommen, so arbeitet man nur mit Absorptionsmitteln. Die Methoden haben für Versuche an kleinen Tieren (z. B. Raupen) gute Dienste geleistet, die Anwendbarkeit ist aber noch eine beschränkte, da die Gasgemische nicht immer über Quecksilber, sondern zum Teil über Wasser gemessen bzw. aufge-

fangen werden müssen. In das Gebiet der Mikrogasanalyse gehören auch noch die berühmten Versuche *W. Ramsays* über die Radiumemanation⁴⁾. Weiter sei noch ein Apparat von *Ph. A. Guye* und *Germann*⁵⁾ erwähnt, der mit etwas kleineren Mengen arbeitet als der (zweite) Kroghsche Apparat und sehr exakt zu sein scheint. Auch *Brodie* und *Cullis*⁶⁾ haben Apparate zur Mikrogasanalyse angegeben.

II. Maßanalyse.

Die Maßanalyse mit kleinen Substanzmengen ist grundsätzlich in zweierlei Weise möglich: man kann entweder die Maßflüssigkeiten stark verdünnen und die gewöhnliche Bürette benutzen oder die gewöhnlichen Maßflüssigkeiten in kleinere Büretten einfüllen⁷⁾. Beide Wege sind betreten worden, obwohl man beim ersteren sehr bald auf eine Grenze stößt, wo die weitere Verdünnung keinen Nutzen mehr bringt. So haben *Mylius* und *Förster* kleine Alkalimengen mittels $\frac{1}{1000}$ -Lösungen unter Anwendung von ätherischem Jodeosin als Indikator titriert. Kleine Büretten werden teils von der üblichen Form benutzt, teils sind besondere Apparate, z. B. die *F. Pilch*sche Titriervorrichtung (abgeändert von *A. V. Sahlstedt*) angegeben worden. Die kleinste schätzbare Menge ist z. B. $\frac{1}{2000}$ mg Schwefelsäure, d. h. man erreicht noch etwas mehr, als die Genauigkeit der gebräuchlichen Mikrowagen beträgt. Übrigens sind nicht nur alkali- und acidimetrische Bestimmungen möglich, sondern auch Titrationen mit Jod und neuestens mit Formaldehyd⁸⁾.

III. Gewichtsanalyse.

1. Rückstandsbestimmung.

Unter Rückstandsbestimmungen sollen jene einfachsten gewichtsanalytischen Bestimmungen verstanden werden, bei welchen das Ausgangsmaterial durch bloßes Erhitzen (eventl. unter Anwendung besonderer Reagentien, z. B. Schwefelsäure) in die Wägeform übergeführt wird. Sie erfordern keine Manipulationen auf nassem Weg, d. h. keine Fällung und kein Waschen, und sind infolgedessen oft so gut wie frei von grundsätzlichen Fehlern. Man kann diese Bestimmungen dann geradezu zur Prüfung und Eichung der Mikrowage benutzen. Ihr Anwendungsbereich erscheint ziemlich weitgehend, wenn man bedenkt, daß zahlreiche Salze organischer Säuren und ebenso z. B. die Chloroplatinate, Chloroaurate und Chromate der organischen Basen in solcher Weise analysierbar sind. Indem ich bezüglich einiger weiterer Daten wieder auf den Aufsatz über Mikrowagen (l. c.) verweise, möchte ich nur hervor-

¹⁾ Proc. Roy. Soc. London 84, A, 1911, 536.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1914, II, 1179.

³⁾ Siehe etwa *Abderhaldens* Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden III, S. 658 (Berlin und Wien 1910).

⁴⁾ Vergl. auch den Absatz über Kjeldahlbestimmungen weiter unten.

⁵⁾ *A. Clementi*, Chem. Zentralbl. 1916, I, 1267, 1268.

¹⁾ Biochem. Z. 71, 416. und 74, 414.

²⁾ Diese Zeitschrift 1915, S. 693.

³⁾ Vgl. *Abderhaldens* Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden VIII, S. 495—560. Berlin und Wien 1915.

heben, daß z. B. W. Gray und W. Ramsay¹⁾ das Atomgewicht des Radiums durch eine Serie von derartigen mikroanalytischen Bestimmungen ermittelt haben.

2. Fällungsanalyse.

Zum Sammeln der Niederschläge benutzt man jetzt an Stelle der ursprünglich angewandten Papier-(Mikro-)Filter entweder *Platinfilterschälchen*, die dem Goochtiegel der Makroanalyse nachgebildet sind, oder kleine *Neubauertiegel* oder endlich *Asbestfilterröhrchen*.

a) Die *Filterschälchen* von Jul. Donau werden aus Platinfolie durch ein einfaches Preßverfahren hergestellt; sie besitzen einen doppelten, durchlöcherten Boden, der Zwischenraum ist mit Platinschwamm ausgefüllt, ihr Gewicht (ca. 0,05 g) gestattet, sie auf der modifizierten Nernstwaage auszutrieren. Das Filterschälchen wird, wie aus Fig. 1 ersichtlich, auf die ebengeschliffene „Fil-

Fig. 1.

trierkapillare“ aufgelegt, an die es sich dicht anschmiegt. Die Fällung wird bei dem Verfahren, das der Abbildung entspricht, in dem mit der Kugel versehenen Röhrchen vorgenommen, aus dem die Lösung mit dem Niederschlag unten austritt. In anderen Fällen tariert man Fällungsgefäß und Filterschälchen zusammen aus usw.²⁾

b) Fritz Pregl nimmt die Fällung z. B. in einer gewöhnlichen Proberöhre vor und bringt den Niederschlag mittels eines Hebers in ein Asbest-Filterröhrchen, wie es in Fig. 2 abgebildet ist.

Das Filterröhrchen wird (ebenso wie der Neubauertiegel) mittels der Kuhlmannwaage gewogen. Vgl. auch den Absatz über organische Elementaranalyse.

3. Elektroanalyse.

Die ersten quantitativen Elektrolysen rühren von O. Brill und Miss Evans her, die unter Benützung einer sehr empfindlichen Nernstwaage das elektrochemische Äquivalent von Kupfer und

Antimon bestimmten. Später hat Dr. Donau elektrolytische Kupferbestimmungen ausgeführt; ferner liegen Arbeiten von E. H. Riesenfeld und Möller¹⁾, sowie von R. Heinze²⁾ über das Gebiet vor und endlich ist mit dem Gegenstand auch Prof. Fr. Pregl beschäftigt, dessen Gesamterfahrungen über Mikroanalyse demnächst veröffentlicht werden werden³⁾. Nach all dem Bekanntgewordenen ist den Mikroelektrolysen eine gute Prognose zu stellen.

4. Organische Elementaranalyse.

Die organische Mikroelementaranalyse nach Fritz Pregl erfreut sich, wie einer der besten Kenner der organisch-chemischen Arbeitsmethoden kürzlich hervorhob⁴⁾, „schon vielfach begeisterter Anwendung und ist zweifellos in absehbarer Zeit berufen, alle anderen Methoden aus dem Feld zu schlagen“⁵⁾. Natürlich müssen wir uns auch auf diesem Gebiete mit einer knappen Übersicht begnügen.

a) *Stickstoffbestimmungen* sind sowohl nach dem Prinzip der Dumasschen, wie nach dem der Kjeldahlschen Methode möglich.

Beim Dumasschen Verfahren benutzt Pregl ein Verbrennungsrohr aus Hartglas oder Quarz von 8–9 mm Durchmesser und 42 cm Länge. Es ist an einem Ende zu einer Kapillare ausgezogen, an die das „Mikroazotometer“ angeschlossen wird. Am anderen Ende tritt die Kohlensäure aus einem Kippschen Apparat ein, in dem unter Anwendung einiger einfacher Kunstgriffe ein möglichst luftfreies Gas erzeugt wird. Die Beschickung des Rohrs ist aus der Skizze Fig. 3 zu entnehmen. Das Mikroazotometer ist dem Schiffschens Aufangapparat nachgebildet, es faßt 1,2 bis 1,5 cm³, gestattet 0,01 cm³ abzulesen und 0,001 cm³ zu schätzen. Eine Bestimmung erfordert je nach dem Stickstoffgehalt der Substanz 3–8 mg. Von dem ganzen Apparat gibt Fig. 4 eine Vorstellung.

Stickstoffbestimmungen nach einem Mikro-Kjeldahlverfahren hat zuerst F. Pilch ausgeführt; da das Preglsche Verfahren etwas einfacher ist, soll es allein besprochen werden. Pregl erhitzt die Substanz mit der Schwefelsäure in einer birnförmig erweiterten Hartglasproberöhre, aus der auch das Abdestillieren des Ammoniaks (im

¹⁾ Vergl. den Aufsatz über Mikrowagen.

²⁾ Vergl. Böttger, Z. f. Elektrochemie 1916, H. 3/4.

³⁾ Privatmitteilung.

⁴⁾ Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen (3. Aufl., Berlin, Springer, 1916), S. 981. Die erste ausführliche Beschreibung der Preglschen Methoden (Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden V, 1307, Berlin und Wien 1912) ist durch neuere Erfahrungen Pregls vielfach überholt. Den folgenden Zeilen ist deshalb die H. Meyersche Darstellung zugrunde gelegt.

⁵⁾ Man beachte den Gegensatz, in dem diese Worte zur Ansicht P. D. C. Kleys stehen, der S. 8 in der im vorigen Jahre erschienenen 3. Aufl. von Behrens' Mikrochemischer Analyse schreibt: „Die Zeit ist jedoch noch nicht da, auch die quantitative mikrochemische Analyse für allgemeine Anwendung empfehlen zu können!“

¹⁾ Proc. Roy. Soc. London, 86, A, 1912, 278.

²⁾ Vergl. J. Donau, Monatshefte f. Chemie Bd. 36 (1915), S. 381, und Bd. 34 (1913), S. 553.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Dampfstrom) vorgenommen wird. Hierbei benutzt man den in Fig. 5 abgebildeten Apparat. Als Maßflüssigkeiten dienen $\frac{1}{70}$ normale Lösungen von Säure und Lauge, die von vornherein eine kleine Menge des Indikators (Methylrot) enthalten. Die Büretten fassen 10 cm³ und sind in $\frac{1}{20}$ cm³ geteilt. — Neuestens hat übrigens auch *Ivar Bang* ein Mikrokjeldahlverfahren angegeben¹⁾.

b) Die Bestimmung von *Kohlenstoff* und *Wasserstoff* nach *Pregl* erfordert natürlich auch verschiedene Vorsichtsmaßregeln, die beim Makroverfahren nicht in Betracht kommen. Beispielsweise müssen neue Kautschukschläuche einem künstlichen Alterungsverfahren unterworfen werden. — Die Beschickung des Verbrennungsrohrs, das die Abmessungen des oben erwähnten Dumasrohrs besitzt, ist aus Fig. 6 zu entnehmen.

Der mit der „Granate“ umgebene, vordere Teil des Rohrs wird durch sie auf 170—180 ° C erhitzt. In einem derart beschickten Rohr können alle Substanzen verbrannt werden. Die Absorptionsapparate, Chlorcalciumrohr und Kali- (bzw. Natronkalk-) Rohr, sind von 15 bzw. 18 cm Länge, von 7—8 mm Durchmesser und aus sehr dünnwandigem Glas gefertigt. Die Enden sind ausgezogen und eben geschliffen, einige weitere Einzelheiten mögen aus den Fig. 7 und 8 entnommen werden; von der ganzen Zusammenstellung gibt Fig. 9 ein Bild. Bemerkt sei noch, daß sich die feste Substanz in einem Platinschiffchen befindet und daß die Verbrennung im Sauerstoffstrom vorgenommen wird. Bei der Verbrennung von Flüssigkeiten ist eine besondere, aber einfache Vorrichtung zum Abwägen der Substanz erforderlich. Die eigentliche Verbrennung dauert nur 20—25 Minuten.

c) Bestimmung von *Halogen* und *Schwefel*. Die ersten Bestimmungen dieser Art führte Dr. *J. Donau* aus; dabei wurde die Substanz nach dem Verfahren von *Carius* oxydiert. Auch *Pregl* wandte dieses Prinzip ursprünglich an, ging aber dann zu einem neuen Weg über. Hierbei befindet sich die Substanz in einem Schiffchen, das in einem Verbrennungsrohr liegt. Die Verbrennung erfolgt im Sauerstoffstrom unter Verwendung eines „Platinsterns“ als katalytischen Mittels. Das frei gewordene *Halogen* wird mittels einer etwas Sulfit enthaltenden Sodalösung im kalten Teil des Rohrs absorbiert; die Lösung ist zu diesem Zweck auf Porzellanschrot verteilt. Nach der Verbrennung wird das Chlor aus der mit Säure übersättigten Sodalösung mittels Silbernitrat gefällt und am Filterröhrchen (Fig. 2) gesammelt.

Bei der *Schwefel*bestimmung wird ähnlich verfahren, das Porzellanschrot ist aber in diesem Fall mit *Perhydrol* benetzt. Die entstandene Schwefelsäure titriert man bei Abwesenheit von Halogen und Stickstoff unmittelbar nach der Zerstörung

des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds; sonst muß mittels Chlorbarium gefällt werden. — Wir bemerken schließlich, daß *Pregl* auch Methoxyl- (und verwandte) Bestimmungen sowie Bestimmungen des Molekulargewichts nach der Siedemethode ausgeführt hat²⁾.

5. Einige weitere Bestimmungsmethoden.

Schließlich wollen wir noch einige Methoden erwähnen, die im Rahmen des Vorhergehenden nicht Platz gefunden haben. An manchen dieser Methoden hat namentlich die physiologische Chemie Interesse, da das Analysenmaterial, z. B. bei Blutuntersuchungen, aus verschiedenen Gründen oft ein sehr beschränktes ist; auch der dem Gebiet Fernerstehende ahnt, daß eine Fülle von Problemen in dem Augenblick lösbar wird, wo man leicht und an kleinen Substanzmengen feststellen kann, welche chemischen Veränderungen sich unter bestimmten Bedingungen im gesunden oder kranken Organismus vollziehen. Die Methoden sind teils physikalischer, teils chemischer Art.

a) Zu den physikalischen Methoden gehört vor allem die *Mikropolarimetrie*. Die ersten einschlägigen Versuche führte *J. Donau* aus. Wir benutzten Kapillaren aus undurchsichtigem Glas, die 0,4 mm lichte Weite besitzen und bei 5 oder 10 cm Länge weniger als 0,1 cm³ fassen. Sie können in das Wildsche Polaristrobometer eingelegt werden. Mit etwas mehr Flüssigkeit arbeitet man nach dem Verfahren von *Emil Fischer*, bei dem der gewöhnliche, große Polarisationsapparat mit dreiteiligem Feld benutzt werden kann. Die Kapillaren besitzen 1,5 mm lichte Weite, fassen 0,1 bis 0,2 cm³ und gestatten die Ablesungen mit einer Genauigkeit von 0,02 °. Da *Emil Fischer* auch eine Methode zur Bestimmung der Dichte von so kleinen Flüssigkeitsmengen ausarbeitete, genügt sein Verfahren allen Ansprüchen. Es hat dem Meister namentlich bei den Untersuchungen über die Polypeptide gute Dienste geleistet. — Wir erwähnen noch die refraktometrischen Methoden³⁾ sowie die Methoden von *J. Traube*⁴⁾ zur Bestimmung der Oberflächenspannung.

b) Die chemischen Methoden beziehen sich namentlich auf die Untersuchung von Blut und Serum. Ohne die Arbeiten von *Folin*, *Kober*, *D. D. van Slyke* u. a. zu berücksichtigen, sei nur auf die Methoden von *Ivar Bang* hingewiesen, die in dem schon erwähnten Werkchen⁴⁾ genau beschrieben werden. Danach ist die Bestimmung folgender Bestandteile des Blutes möglich: Chloride, Reststickstoff, Harnstoff, Gesamteiweiß,

¹⁾ Eine ältere Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts rührt von *G. Barger* her.

²⁾ Vergl. *Robertson*, Chem. Zentralbl. 1915, II, 1058. Nach einem Vortrag, den Prof. *Pregl* kürzlich im hiesigen ärztlichen Verein hielt, können die refraktometrischen Methoden der Mikrochemie auch ohne Mikrorefraktometer wertvolle Dienste leisten.

³⁾ Vergl. Z. f. analyt. Chemie 55 (1916), 138.

⁴⁾ Methoden zur Mikrobestimmung einiger Blutbestandteile. Wiesbaden 1916.

¹⁾ Mikrobestimmung einiger Blutbestandteile. Wiesbaden 1916, S. 14.

Blutzucker, Fett, Wasser, Trockenmasse. Endlich sei an dieser Stelle das Mikrosaccharimeter von H. J. van Lutsenburg Maas und G. van Itersson Jr.¹⁾ angeführt.

Es ist sehr naheliegend, die vorstehenden Zeilen mit einem Wunsche zu beschließen. Wenn nach dem heute noch tobenden Ringen wieder die rein wissenschaftliche Arbeit in den Instituten mit voller Kraft einsetzen wird, so wird man aller Voraussicht nach der ökonomischen Ausnützung von Material, Zeit und Energie noch mehr Wert beilegen als vor dem Kriege. Dann mögen die Mikromethoden aber auch voll zur Geltung kommen!

Eine mögliche Erklärung für die scheinbare Flachheit des Himmelsgewölbes.

Von Dr. Wilhelm Schmidt, Wien.

Die physiologischen Ursachen der im folgenden beschriebenen Erscheinung sind sicherlich schon bekannt, doch wurden, scheint es, noch nicht alle Schlüsse daraus gezogen, wenigstens nicht jener, der die *scheinbare Flachheit* („*Depression*“) des Himmelsgewölbes zu erklären erlaubt.

Bei gewöhnlichem Schauen, d. h. den Kopf senkrecht gehalten, den Blick geradeaus gerichtet, decken sich die Gesichtsfelder beider Augen gut; das ist natürlich, da dies die häufigst gebrauchte Richtung ist. Anders aber beim Aufwärts- oder Abwärtsblicken — immer auf die Stellung zum Kopf bezogen —: da drehen sich die Augäpfel nicht nur um ihre horizontale Verbindungslinie als Achse, sondern dazu noch jeder etwas um seine Sehachse. Immer so, als wären von den beanspruchten Muskeln die inneren, der Nase zugekehrten, stärker. Die beiden Gesichtsfelder decken sich dann von vornherein bloß für einen Punkt, und nur der Geübte könnte das gleiche für größere Felder erreichen. Daher strengt starkes Abweichen von der gewöhnlichen Blickrichtung so an.

Das Gesagte läßt sich wohl am einfachsten dadurch bestätigen, daß man die Gesichtsfelder beider Augen so weit beschneidet, bis sie einander gerade ergänzen, ohne jedoch Teile gemeinsam zu haben. Etwa indem man ein nicht zu breites Lineal (schmäler als der Augenabstand) mit seiner Mitte flach an die Nasenwurzel anlegt und um diese aus der senkrechten Stellung allmählich in eine geneigte dreht. Dadurch werden die Gesichtsfelder eingengt, bis sie schließlich nur mehr in einer geneigten Geraden aneinanderstoßen. Beim Weiterdrehen würde sie schon ein breiterer schwarzer Streifen trennen.

Betrachtet man nun bei dieser Grenzstellung eine Gerade, etwa eine Kante des Fensterkreuzes, so werden sich ihre zwei mit nur je einem Auge

gesehenen Teile zu einer einzigen Geraden ergänzen, sobald die Blickrichtung normal ist, das heißt geradeaus, vielleicht sogar etwas abwärts in bezug auf den Kopf. Das ist bei abweichender Blickrichtung nicht mehr der Fall: die beiden Teile scheinen dann mit einem Knick zusammenzustößen, der in den äußersten Lagen bis gegen 15° anwächst. Beim Aufwärtsblicken z. B. wäre das vom linken Auge gesehene Bild scheinbar in gleichem Sinn mit dem Uhrzeiger verdreht, das vom rechten entgegengesetzt. Der Versuch gelingt auch bei Ungeübten in überzeugender Weise.

Dieses unregelmäßige Arbeiten des Auges (denn so ist es doch wohl zu bezeichnen) verursacht aber Schwierigkeiten beim räumlichen Sehen. Es wird dafür zwar in erster Linie der Muskelsinn in Anspruch genommen: der Maßstab für den Abstand des gerade fixierten Gegenstandes liegt in dem Winkel, den beide Augenachsen miteinander bilden, und der kommt durch verschiedene Anspannung der Muskeln zum Bewußtsein. Die räumliche Lage einer Linie gewinnt man danach durch Einstellen der Augen auf eine Reihe ihrer Punkte.

Außer vermittelt dieser Muskelempfindungen können wir aber schon allein durch die Verschiedenheit der Bilder beider Augen körperlich sehen. Der eine fixierte Punkt deckt sich in beiden; was andere Entfernung hat, nicht mehr. Nun ist zwar das Feld scharfen Sehens eng begrenzt; dennoch überzeugt man sich leicht, daß auch die verschwommenen Umrisse in dessen Nachbarschaft die Tiefe gut abschätzen lassen. Man halte z. B. einen Ring nicht zu nahe frei vor sich, blicke unverrückt auf einen leicht zu behaltenden Punkt auf ihm und trachte nun, von der Seite her mit einem Bleistift in den Ring zu treffen. Der Versuch wird gelingen, die Gegenprobe auf den möglichen Einfluß der Akkommodation des Auges auf das Schätzen der Entfernung, leicht mißlingen: beim Sehen mit bloß einem Auge entsteht sofort große Unsicherheit.

Neben der Stellung der Augenachsen erlaubt also schon die bloße Verschiedenheit der beiden Gesichtsbilder ein Unterscheiden in der Tiefe. Es wird hier zwar wegen der unscharfen Umrisse unsicherer sein als dort, sich dabei immer noch — für den fixierten Punkt — auf den Muskelsinn stützen können, der ja sicher die ursprünglichen Vorstellungen vermittelt hat. In einem Falle wird auch die Beschränktheit des Gebietes scharfen Sehens nicht von Nachteil sein: dort, wo es eben nur auf engen Bereich ankommt, beim Bestimmen der räumlichen Lage, insbesondere der Richtung einer Linie um den betrachteten Punkt. Aus dem Winkel, den hier ihre beiden Teilbilder miteinander einschließen, folgt eben nach den Gesetzen des räumlichen Sehens sofort, nach welcher Seite sie sich uns nähert usw.

Alle so gewonnenen Raumbilder müssen sich nun mit den gleichzeitigen aus der Augenstellung

¹⁾ Verslag van de Gewone Vergadering der Wis- en Natuurkundige Afdeeling van 26 Juni 1915, Deel XXIV.