

An Hefe wurden gewonnen:

bei der Hauptgärung 65 g mit 2,45 % N = 1,593 g N
 bei der Nachgärung 71 g mit 1,70 % N = 1,207 g N
 2,800 g N

8% hiervon = 0,2240 g sind die Menge des assimilierten, aber wieder ausgeschiedenen Stickstoffs; sie ist 4,8% des Stickstoffs im Harnstoff.

Bei den beiden Vergärungen sind nur 28,8% des Stickstoffs im Harnstoff assimiliert. Der Harnstoff ist also ein stickstoffhaltiger Hefenährstoff, der unter den Bedingungen des Versuchs nur langsam assimiliert wird. Ob er bei fortgesetzter Vergärung schließlich zum größten Teil assimiliert wird, kann zunächst dahingestellt bleiben, ist aber wahrscheinlich; im Rahmen dieser, praktische Zwecke verfolgenden Abhandlung hatte es keinen Zweck, diese Frage durch fortgesetzte Vergärungen zu lösen.

B. Versuche über die Assimilation der organischen stickstoffhaltigen Bestandteile von Rohstoffen.

Die bei den neueren Verfahren im Hefegewerbe angewandten Rohstoffe sind Melasse und Malzkeime. Über die Versuche mit Melassen verschiedener Herkunft wird in einer besonderen Arbeit berichtet werden; hier folgt nur der Versuch mit Malzkeimen.

Assimilation des Stickstoffs in den Malzkeimen.

200 g Malzkeime wurden mit heißem Wasser wiederholt ausgelaugt, mit 30 g Superphosphat versetzt und abgefiltert. Zu 31 dieses Auszuges wurden zugesetzt 300 g Zucker (invertiert in dem angesäuerten Auszug) und 100 g Stellhefe.

Die Nachgärung wurde unter Zusatz von 150 g Zucker und 50 g Hefe ausgeführt.

Eingeführt in 3000 g Keimauszug

mit 0,0846 % N	= 2,5380 g N
verblieben in 4493 g vergorener Würze	
mit 0,02125 % N	= 0,9548 g N
von der Hefe aufgenommen	= 1,5832 g N = 62,3 %
bei der Nachgärung wurden weiter aufgenommen	= 0,0680 g N = 2,7 %
im ganzen aufgenommener Stickstoff	= 1,6512 g N = 65,0 %

An Hefe wurden gewonnen:

bei der Hauptgärung 227 g mit 1,59 % N = 3,6093 g N
 bei der Nachgärung 117 g mit 1,10 % N = 1,2870 g N
 im ganzen 4,8963 g N

8% von diesen 4,8963 g = 0,3917 g oder 15,4% des Stickstoffs des Malzkeimauszuges wurden von der Hefe außerdem aufgenommen, aber wieder durch den Stoffwechsel ausgeschieden, so daß also durch die beiden Gärungen 65,0 + 15,4 = 80,4% als assimilierbar nachgewiesen sind.

Jedenfalls ist die Menge des assimilierbaren Stickstoffs aber noch größer, da in dem Malzkeimauszug größere Mengen Amide enthalten sind, die, wie die Versuche mit Asparagin gezeigt haben, nur langsam und erst durch weitere Vergärungen allmählich assimiliert werden. Es sei noch erwähnt, daß bei der Hauptgärung eines anderen Malzkeimauszuges 64,3% des Gesamtstickstoffs aufgenommen werden.

Der Stickstoff des Malzkeimauszuges ist daher als fast ganz, jedenfalls über 80% assimilierbar anzusehen.

Aus den Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Bei der Vergärung und dem Wachstum nach dem Lüftungsverfahren nimmt die Kulturhefe nicht nur Stickstoff aus der Nährösung auf, sondern scheidet gleichzeitig auch erhebliche Mengen stickstoffhaltiger Stoffe aus, die von der Hefe nicht mehr assimiliert werden können. Die Menge des so ausgeschiedenen Stickstoffs ist bei gleicher Lüftungsdauer und gesunder Hefe un-

gefähr gleich und beträgt unter den Verhältnissen der Versuche ungefähr 8% des in der Hefe enthaltenen Stickstoffs.

2. Der aus einer Nährösung von stickstoffhaltigen Stoffen assimilierbare Stickstoff ist gleich der Zunahme des Stickstoffs in der Hefeausbeute oder gleich der Abnahme der Stickstoffmengen in der Nährösung (eventuell bei mehreren Vergärungen) zuzüglich der nach 1. berechneten Menge des nach der Aufnahme wieder durch den Stoffwechsel ausgeschiedenen Stickstoffs.

3. Bei dem Lüftungsverfahren werden von der Kulturhefe der Stickstoff der Ammoniumsalze und der Amidosäuren leicht, schnell und vollständig assimiliert, der Stickstoff der Amide (Asparagin) wohl auch vollständig, aber erheblich langsamer und erst bei wiederholter Vergärung der Restwürzen, und der Stickstoff des Harnstoffes noch langsamer. Der Stickstoff des Betains und der Salpetersäure wird von Kulturhefen auch bei starker Belüftung nicht assimiliert. Die gefundenen Zahlen für den assimilierten Stickstoff sind als Mindestzahlen anzusehen und gelten nur für die Vergärung mit den einzelnen Stoffen als einziger Stickstoffquelle; bei Gemischen verschiedenartiger stickstoffhaltiger Stoffe besteht die Möglichkeit, daß diese sich gegenseitig günstig oder ungünstig beeinflussen.

4. Der Stickstoff in dem Malzkeimauszug ist mit mehr als 80% assimilierbar gefunden; wahrscheinlich ist die Assimilierbarkeit aber größer, da die im Auszug enthaltenen Amide erst nach weiteren Vergärungen gänzlich aufgenommen werden.

[A. 8.]

Methoden der Mikrochemie.

Von Prof. Dr. F. HENRICH.

Vorgetragen im Bezirksverein Bayern des Vereins deutscher Chemiker am 21. Dezember 1925

(Eingeg. 15. Jan. 1926.)

Wohl vielen in der Praxis stehenden Chemikern ist es schon vorgekommen, daß sie mit einer sehr geringen Menge einer Substanz herausbekommen mußten, aus was sie besteht. Sie kamen bei solchen Untersuchungen von selbst auf die Mithilfe des Mikroskopes und werden das Bedürfnis nach einer mikrochemischen Methodik empfunden haben. Heutzutage verfügen wir über eine solche Methodik, die sich auf die unorganische wie die organische Chemie erstreckt, freilich ist sie noch nicht Gemeingut der Chemiker geworden. Viele Gebiete der Chemie sind bereits abschließend mikrochemisch bearbeitet, andere in der Ausgestaltung, wieder andere harren noch systematischer Behandlung, aber sicher wird man auch hier mit den bekannten Methoden Erfolg haben.

Petrographen und Mineralogen waren mit die ersten, die die Entwicklung der Mikrochemie einleiteten und förderten. Boticky veröffentlichte 1877 eine Arbeit über mikrochemische Verfahren zur chemischen Untersuchung von Gesteinen. In den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts haben die Mineralogen Streng und Haushofe u. a. bereits für eine größere Anzahl von Elementen mikrochemische Reaktionen angegeben, ihnen schlossen sich später Schroeder, van der Kolk u. a. an. Bei ihnen sind naturgemäß charakteristische Kristallform und kristallographisch-optisches Verhalten als wichtigstes Kennzeichen angegeben. Anfangs der achtziger Jahre trat aber schon H. Behrens¹⁾ mit

¹⁾ Mikrochemische Methoden, Amsterdam 1882; Anleitung zur mikrochemischen Analyse anorgan. Stoffe 1894—1899; Anleitung zur mikrochemischen Analyse organischer Stoffe 1895 bis 1897; Mikrochemische Technik 1900. Neuerdings Behrens & Kley, Mikrochemische Analyse, Leipzig-Hamburg 1915.

mikrochemischen Arbeiten hervor, die auf eine Ausgestaltung der Mikrochemie um ihrer selbst willen, ohne Rücksicht auf benachbarte Wissenschaftsgebiete, angelegt waren und weitergeführt wurden. Behrens stellte auch bereits Überlegungen an über die günstigsten Bedingungen, unter denen man geringe Mengen von Elementen sicher erkennen könne und empfahl die Elemente möglichst in Verbindungen von geringer Löslichkeit, großem Molekularvolumen (Vergrößerung desselben durch die Bildung von Doppelsalzen) und Neigung zur Kristallisation überzuführen. Auf solchen Grundlagen wurde von einer Reihe von Forschern weitergearbeitet und bereits eine große Anzahl von charakteristischen mikrochemischen Reaktionen und guten Abbildungen der Kristallisationen angesammelt²⁾.

Seit der Wende des Jahrhunderts haben besonders F. E m i c h und seine Schüler³⁾ zahlreiche systematische mikrochemische Untersuchungen durchgeführt und auch die quantitative Mikrochemie mit wertvollen Neuerungen bereichert. Dann hat F. P r e g l⁴⁾ die organische Elementaranalyse in mikrochemischer Richtung hin reformiert und eine Reihe von quantitativen Bestimmungen organischer Atomgruppen, ferner Molekulargewichts-Kjeldahl-Bestimmungen auf mikrochemischer Basis ausgearbeitet, die den Chemikern und Biologen bereits große Dienste geleistet haben. Vor allem hat aber F. E m i c h⁵⁾ in einer Reihe von Werken auf Grund eigener Arbeiten und der anderer Forscher die Mikrochemie in extenso dargestellt und so ein Bild von ihrer Anwendbarkeit gegeben. Auf diese Werke sei hier besonders hingewiesen.

Die Vorteile, welche die Bearbeitung, Erkennung und Analyse sehr kleiner Mengen bringt, sind mannigfacher Art. In erster Linie findet eine große Materialersparnis statt, dann gebraucht man erheblich weniger Zeit, wenn auch eine gewisse Geschicklichkeit und Übung in der Ausführung mikrochemischer Operationen erst erlangt werden muß bis ein sicheres und zugleich rasches Arbeiten möglich ist. Dann kann man durch die Eigenart der Methodik die Menge der zuzusetzenden Reagenzien viel besser dosieren als in der Makroanalyse. Auch ist es so möglich, explosiven Stoffen mit weit weniger Gefahr als bisher beizukommen.

Während man in der gewöhnlichen Analyse vorzugsweise Lösungen von Reagenzien verwendet, operiert man in der Mikroanalyse auch öfters mit festen Materialien, wobei dann meist kleine Körnchen, ja Stäubchen genügen.

Was nun die Utensilien anbetrifft, so benötigt der Mikrochemiker z. T. anderes Werkzeug als der Makrochemiker. Ein Mikroskop mit Vergrößerungen zwischen 80 und 250 dürfte in den meisten Laboratorien vorhanden sein, und ebenso besitzt jeder Chemiker eine Lupe. Sehr wünschenswert und bequem für viele Untersuchungen ist ein binokulares Mikroskop von 20—50 facher Vergrößerung, das aufrechte, plastische Bilder gibt. Außer der Beleuchtung mit durchfallendem, gebraucht man auch solche mit auffallendem Licht, für die sich kleine Bogenlampen (am besten mit Wärmefilter) vortrefflich eignen.

Neben den gewöhnlichen Objekträgern, gebraucht man auch solche von halber und drittel Breite, weil sie beim Erwärmen weniger leicht springen. Objekträger mit den Vertiefungen wie sie bei bakteriologischen Untersuchungen gebraucht werden, lassen sich oft wie Uhr-

²⁾ s. Behrens-Kley, I. c.

³⁾ Lehrbuch der Mikrochemie, Wiesbaden 1911; Methode der Mikrochemie in Abderhaldens Handbuch; Mikrochemisches Praktikum, München 1924 und viele Abhandl. in den Monatsheften für Chemie.

⁴⁾ Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1922.

⁵⁾ I. c.

gläser verwenden. Für Arbeiten mit etwas größeren Mengen gebraucht man die sogenannten „Spitzrörchen“ von beistehender Form (Fig. 1). Sie sind oben etwa 6 mm weit und 40—50 mm lang, sollen aber keine zu enge Spitze haben. Durch die Spitze ist es möglich, den Niederschlag auf ein kleines Volumen zusammenzudrängen, so daß er leichter wahrge nommen wird und bequemer von der Mutterlauge abgetrennt werden kann. Das Erhitzen der Spitzrörchen geschieht in einer oben passend verjüngten Röhre, die man, in einen Korkring eingefasst, auf den passenden Ring eines Wasserbades setzt (Fig. 2).

Tropfen oder kleine Flüssigkeitsmengen bringt man nicht durch Ausgießen aus den Standgefäß oder den Lösungsvorräten in das Reaktionsgefäß oder auf den Objekträger, sondern vermittelst kleiner Pipetten oder Capillaren.

Fig. 1.

Erstere wiegt man sich zu passender Menge aus, letztere zieht man sich aus gereinigten Glasröhren aus und hält sie vorrätig. Um bestimmte Mengen von Reagens- oder Prü-

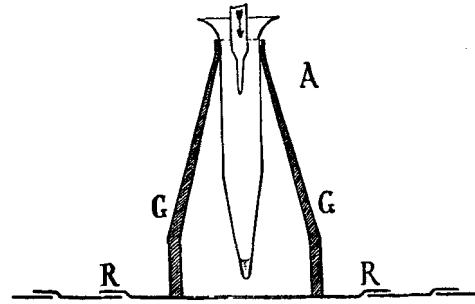


Fig. 2.

fungslösigkeit in ein Spitzrörchen oder auf einen Objekträger zu bringen, benutzt man Platindrähte mit Ösen, die in bestimmter Weite fixiert sind. Es sind besonders solche vom Durchmesser 3 mm, 1,5 mm und 0,7 mm in Gebrauch. Erfahrungsgemäß gehen beim kunstgerechten Abstreichen von Tropfen, die in solchen Ösen hängenbleiben, praktisch gleiche Flüssigkeitsmengen ab.

Als Heizquelle genügt für die meisten mikrochemischen Reaktionen die Sparflamme eines Bunsenbrenners. Oft nötig ist in der Mikrochemie, wie in der Makrochemie die Trennung eines Niederschlags von der Mutterlauge und von Waschwasser. Mit einem gewöhnlichen kleinen Papierfilter ist das meist für die Flüssigkeit eine verlustreiche Operation. Man hat darum mannigfache andere Trennungen von fest und flüssig eingeführt: Zentrifugieren des Niederschlags in die Spitze eines Spitzrörchens und nachheriges Abheben der überstehenden Flüssigkeit oder Aufsteigenlassen in Capillaren, die unten ein Asbestpfröpfchen oder einen kleinen Filterpapierverschluß haben. Auch besondere Trichter mit einfachen Filterpapierscheibchen sind in Gebrauch (Fig. 3). Besonders gerne angewandt ist das sogenannte „Abschleppen“ einer Flüssigkeit von einem Niederschlag auf einem Objekträger. Hier werden durch geschicktes Operieren die um eine Fällung befindliche geringe Menge Mutterlauge oder die zum Auswaschen darauf gebrachten Tropfen Waschwasser vermittelst eines Glasfadens oder einer Platinnadel von dem Niederschlag abgetrennt. Doch ist das Abschleppen nicht bei allen Niederschlägen anwendbar und erfordert Übung.

Zum Neutralisieren von alkalischen oder sauren Flüssigkeiten gebraucht man oft sehr geringe Mengen von Säuren oder Basen. Man entnimmt sie einem Tropfen derselben mit dem sogenannten „Rührhähkchen“ (Fig. 4), einem Platindräht von etwa 0,3 mm Dicke und etwa 5 cm

Länge, von dem unten etwa 1 mm Länge spitz abgebogen ist. Zur bequemeren Handhabung ist der dünne Platinendraht an einem dickeren, gerauhten angelötet oder an ein

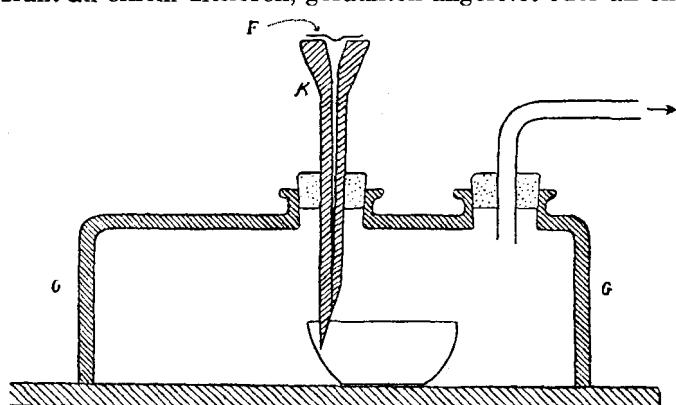


Fig. 3.

kurzes Glasstäbchen angeschmolzen. Vermittelst der umgebogenen Spitze kann man ein kleines Tröpfchen Säure oder Base dem Vorrat entnehmen und durch quirlende Bewegung vermittelst Daumen und Zeigefinger innig mit der zu neutralisierenden Flüssigkeit mischen. Als Indicator verwendet man außer den üblichen Indicatorflüssigkeiten sehr zweckmäßig auch Seide, die mit Lackmusfarbstoff gefärbt ist (sogenannte Lackmusseide).

Bei Reaktionen, bei denen Gase frei werden, die nachgewiesen werden müssen, benutzt man die sogenannte „Gaskammer“, ein Stückchen Glasrohr von etwa 15 mm Weite und 5–15 mm Höhe, das beiderseits gut abgeschliffen ist, bei dem Versuch auf einen Objektträger gestellt und mit einem solchen bedeckt wird.

Auch für die Beobachtung von Absorption und Drehung der Polarisationsebene, genügen winzige Mengen Flüssigkeit, die in besonders gestalteten kurzen Capillaren aufgesaugt, zur Beobachtung kommen.

Was nun die Genauigkeit der mikroanalytischen Reaktionen anbetrifft, so ist sie eine sehr große. Nur bei quantitativen und einigen qualitativen Trennungen gebraucht man ein oder mehrere Milligramm Substanz. Zu den meisten qualitativen Reaktionen genügen kleine Bruchteile davon. Man hat in der Mikrochemie das Mikrogramm = 0,001 mg als Einheit eingeführt und bezeichnet es teils mit γ , teils mit μg . Bei den Reaktionen auf die einzelnen Elemente sind die Grenzzahlen der nachweisbaren kleinsten Mengen in dieser Einheit angegeben⁶⁾. Diese Empfindlichkeitsgrenzen schwanken von 0,0001 μg bis 1 μg . Meist bewegen sie sich in Zehntel und Hundertstel μg .

Was nun die Reaktionen anbetrifft, so hat man für alle Elemente und Elementgruppen mehrere Reaktionen, gewöhnlich ist aber eine besonders charakteristisch und empfindlich. Dabei sind die charakteristischsten mikrochemischen Reaktionen oft andere als die in der Makrochemie, weil man, wie gesagt, in der Mikrochemie möglichst kristallisierte Derivate erhalten will. Darum erzeugt man zum Nachweis des Silbers das kristallisierende Silberbichromat ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) statt des amorphen Chlor-silbers. Ebenso zum Nachweis des Calciums statt des Oxalats das ungemein charakteristisch kristallisierende Sulfat (Zwillingskristalle). Hier ist die Empfindlichkeitsgrenze beim Sulfat sogar noch etwas größer (0,04 μg) als beim Oxalat (0,06 μg). Auch beim Blei wird das Sulfat

zum Nachweis vorgezogen. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt hier 0,04 μg , beim Chlorid nur 0,3 μg , beim Chromat 0,1 μg . Noch empfindlicher ist beim Blei der Nachweis als Kalium-Kupfer-Bleinitrit $\text{K}_2\text{CuPb}(\text{NO}_3)_6$ (0,003 μg). Die letztere, charakteristisch kristallisierende Verbindung dient natürlich auch zum Nachweis von Cu oder K. Sehr fein kann man Natrium mit Uranylacetat als $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (0,8–0,1 μg) nachweisen, das charakteristische Tetraeder bildet, doch muß man hier beachten, daß Na auch aus dem Glase in die Reaktion übergehen kann. Man führt die Reaktion darum besser auf Quarz aus und bewahrt auch das Reagens am besten in einem Quarzgefäß auf.

Man führt solche Kristallfällungen so aus, daß man die zu untersuchende Probe in Gestalt eines kleinen Tropfens Lösung nahe an den schmalen Rand eines Objektträgers bringt und das fest gepulverte Reagens vermittelst eines Platindrahtes einträgt. Je nachdem die Kristallisation gleich oder später erfolgt, bringt man die Probe sofort oder nach einiger Zeit unter das Mikroskop.

In den Lehr- und Übungsbüchern der Mikrochemie findet man die charakteristischen Reaktionen der Kationen und Anionen aufgeführt und die charakteristischen Kristallisationen abgebildet⁷⁾. Doch empfiehlt es sich natürlich, besonders für den wenig Geübten, stets Vergleichsreaktionen auszuführen.

Selbstverständlich gibt es auch einen mikrochemischen qualitativen Analysengang⁸⁾, der dem makrochemischen angepaßt ist, sich aber in Einzelheiten davon unterscheidet. Bei der Trennung des Salzsäureniederschlags ($\text{Hg}^{\text{I}}\text{Cl}$, AgCl , PbCl_2) entfernt man das Bleichlorid nach N. Schöörl durch mehrmaliges Waschen mit heißem Wasser, trocknet den Rückstand und sublimiert das Mercurochlorid von dem Objektträger, auf dem sich das Gemisch befindet, auf einen zweiten darüber gehaltenen, um mit diesem Sublimat die Reaktionen auf Quecksilber auszuführen. Das zurückgebliebene Chlorsilber löst man in etwas wässrigem Ammoniak und läßt langsam verdunsten. Das Chlorsilber scheidet sich dann in Form von Tetraedern wieder ab. Bei der Scheidung der Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn, trennt man das Arsensulfid durch Kochen mit Salzsäure ab. Die salzaure Lösung wird dann konzentriert und in zwei Teile geteilt. Im ersten Teil weist man das Zinn als Rubidium-chlorostannat Rb_2SnCl_6 , im zweiten Teil das Antimon als Cäsiumchloroantimonit $\text{Cs}_2\text{SbCl}_5 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ nach. Mit dem in Schwefelammonium unlöslichen Teil des Schwefelwasserstoffniederschlags verfährt man anfangs wie in der Makroanalyse. Nach der Abscheidung des Bleis mit Schwefelsäure, scheidet man das Wismut mit Kaliumsulfat als $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{K}_2\text{SO}_4$ ab, dampft die Lösung davon zur Trockene und erhitzt in einem kleinen Platinlöffel schwach zum Glühen. Das Kupfersulfat geht dann in Kupferoxyd über, das in Wasser unlöslich ist, während das unveränderte Cadmiumsulfat darin löslich ist und so abgetrennt werden kann. Wie hier finden auch bei der Trennung der Niederschläge mit anderen Gruppenreagenzien passende Änderungen des Ganges der Makroanalyse statt.

Wie es eine qualitative anorganische, so gibt es auch eine qualitative organische Mikroanalyse, bei der man die organischen Elemente mit sehr geringen Substanzmengen nachweisen kann⁹⁾.

Was nun die quantitative Mikroanalyse anbetrifft, so konnte sie sich erst gedeihlich entwickeln, als genügend empfindliche Wagen konstruiert waren. Die Konstruk-

⁷⁾ S. Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse 1915.

⁸⁾ S. Emich, Mikrochem. Praktikum und Behrens-Kley, 1. c.

⁹⁾ F. Emich, Mikrochemisches Praktikum, S. 119 ff.

tionen von N e r n s t u. a. leisteten darum auch der quantitativen Mikrochemie gute Dienste. Heutzutage ist die mikrochemische Wage von Wilh. H. F. K u h l m a n n in Hamburg viel in Gebrauch und nach einiger Übung nicht allzu schwer zu handhaben. Freilich muß man bei Mikrowagen erheblich mehr Rücksicht auf zweckmäßige Aufstellung, Temperatur, Aufenthalt von Personen im Zimmer u. a. nehmen, wie bei den gewöhnlichen analytischen Wagen, und es ist nötig, diese Einflüsse nach der regelrechten Aufstellung der Wage zu prüfen. Bei sachgemäßem Arbeiten ist der Unterschied zweier aufeinander folgender Wägungen nicht größer als 0,002 mg.

Bei den quantitativen Bestimmungen gehen sogenannte Rückstandsbestimmungen (Kristallwasser, Platinbestimmung aus Chloroplatinaten, Bestimmung des Kaliums im Weinsteine als Kaliumsulfat u. a.) sehr leicht und rasch. Bei den Fällungsanalysen ist oft die Methode mit dem sogenannten Saugstäbchen¹⁰⁾ sehr bequem. Man kann es leicht selbst herstellen, indem man ein Glasröhrchen kurz vor seinem Ende verdickt, so sein Lumen verengt und dann das Ende trichterartig erweitert. In diese Erweiterung bringt man erst einen pörösen Platinpropf und dann feinen Goochtiegelglasbest hinein bis er den Niederschlag gut zurückhält. Dann wird er durch Umlegen eines Teils des Glasrandes befestigt. Dieses Saugstäbchen wird zusammen mit einem passenden Mikrobecher aus Glas oder Porzellan erst gewogen und dann eine Fällung von z. B. Silberchlorid darin vorgenommen. Ist die vollenet, so saugt man bei passender Versuchsanordnung erst die Mutterlauge, dann nachgegebenes Waschwasser ab, bis das Fällungsprodukt rein ist. Nun wird getrocknet, und Mikrobecher, Saugstäbchen und Niederschlag werden von neuem gewogen. Die Differenz gibt das Gewicht des Niederschlages. Diese Stäbchenmethode stellt geringere Anforderungen an die Geschicklichkeit des Arbeitenden als andere quantitative Filtrierverfahren und wird besonders im E m i c h schen Laboratorium weiter ausgebaut.

„Über andere quantitative mikroanalytische Verfahren möge man in E m i c h s Praktikum nachlesen. Hier sind auch die mikro-maß-analytischen Verfahren beschrieben¹¹⁾. Jedenfalls liegt hier noch ein aussichtsreiches Arbeitsgebiet vor uns.

Aber nicht nur auf unorganischem, sondern auch auf organischem Gebiete haben mikrochemische Methoden große Erleichterungen gebracht und sich gut eingebürgert. Man kann mit einem Kubikmillimeter Flüssigkeit in einer einfachen Capillare genaue Siedepunktsbestimmungen ausführen¹²⁾. In kleinen, unschwer aus Glasrohr herstellbaren Fraktionierrörchen¹³⁾, kann man fraktionierte Destillationen vornehmen. Ebenso ist die Mikrosublimation¹⁴⁾ schon weitgehend ausgearbeitet und die Molekulargewichtsbestimmung nach K. R a s t¹⁵⁾ oft verwendet. Eine ganze Reihe eleganter und praktischer quantitativer Mikromethoden verdanken wir aber Fritz P r e g l und seinen Schülern¹⁶⁾.

Am bekanntesten sind seine Methoden zur Mikroelementaranalyse. Man kann danach mit einigen Milligrammen (zur Not genügt auch eines) Substanz je eine Kohlenwasserstoff- oder Stickstoffbestimmung ausführen, wobei man es mit einfachen Apparaten und nicht sehr schwer zu erlernenden Prozessen zu tun hat. Dabei spart man viel Gas und Material und nach der nötigen Übung

auch Zeit. Besonders bequem gestaltet ist die Stickstoffbestimmung nach D u m a s (Mikro-Dumas), bei der nur zwei Wägungen auszuführen sind und die in so kurzer Zeit fertig ist, daß man evtl. an einem Tag eine ganze Reihe davon ausführen kann.

Aber auch seine mikroanalytischen Bestimmungen der Halogene, des Schwefels und die besonders von seinem Schüler, Prof. L i e b , ausgearbeiteten quantitativen Bestimmungen des Phosphors und Arsens haben sich als sehr vorteilhaft erwiesen. P r e g l hat auch eine Apparatur für Mikroelektroanalyse angegeben und gezeigt, wie man sie bei der quantitativen Bestimmung des Kupfers in Gemüsekonserven anwenden kann. Von seinen Mikrobestimmungen organischer Atomgruppen sind besonders die titrimetrische für Carboxyl, ferner die für Methoxyl, Äthoxyl und von an Stickstoff sitzendem Methyl zu erwähnen. Einen weiteren Fortschritt bedeutet dann die Bestimmung des Molekulargewichts mit kleinen Mengen organischer Substanz nach der Methode der Siedepunkterhöhung. Die Mikrobestimmung des Stickstoffs nach K j e l d a h l (Mikro-Kjeldahl) ist jetzt apparativ so vollendet, daß sie im Betrieb teilweise automatisch arbeitet. Sie dürfte den Praktikern große Ersparnisse an Zeit und Material bringen.

Die mikroanalytischen Methoden sind, wie gesagt, noch nicht in die Lehrpläne der Hochschulen aufgenommen worden. Es dürfte sich aber empfehlen, die heranzubildenden Chemiker auch auf sie einzustellen, denn ihnen gehört die Zukunft.

[A. 16.]

„Über Isolieröle.“

(Eingeg. 14. März 1926.)

In der Nr. 9 der Z. ang. Ch. schreibt Dr. S t ä g e r in seinem Bericht über Isolieröle auf Seite 308 bei der Erwähnung der Sitzung der Fachgruppe Brennstoff- und Mineralölchemie über mein Referat folgende Sätze: „In dem einleitenden Referate betonte B a u m , daß gerade auf diesem Gebiete in letzter Zeit von verschiedenen Seiten sehr viel gearbeitet wurde. Es sei aber nach seiner Auffassung fraglich, ob sich all die Mühe lohne.“

Aus diesen Sätzen könnte der Schluß gezogen werden, als ob ich überhaupt von der wissenschaftlichen Bearbeitung der Fragen hinsichtlich der Untersuchung von Transformatoren- und Turbinenölen abraten wollte. Ich habe seinerzeit gesagt, daß die vielen Arbeiten, welche sich mit der Klärung der Frage befassen, ob man die Verteerungszahl der genannten Öle mit Natriumsuperoxyd, durch die Methode nach S c h w a r z - M a r c u s s o n ohne Sauerstoff, oder nach der sogenannten Schiedsmethode mit Sauerstoff richtig erfaßt, nicht der angewandten Mühe lohne, da Öle mit sehr guten Verteerungszahlen durchaus nicht die Gewähr bieten, daß sie sich auch im Betriebe bewähren. Ich habe dann direkt zur Weiterarbeit, aber auf anderen Wegen, aufgefordert.

Dr. G. B a u m , Wattenscheid.
[A. 53.]

Nochmals die Rolle des Bicarbonats im Trockenlöscher.

Von Dr. C. G E N T S C H , Berlin.

(Eingeg. 3. März 1926.)

Meine in Nr. 43, Jahrg. 1925 dieser Zeitschrift unter gleicher Überschrift veröffentlichten Ausführungen finden in Nr. 6, Jahrg. 1926 durch B i e s a l s k i eine Besprechung, der ich noch einiges gegenüberstellen möchte:

Die länger als ein halbes Jahrhundert bekannte leichte Zersetzung des Natriumbicarbonats in der Hitze, wie sie auch in dem verbreiteten Lehrbuch der anorganischen Chemie

¹⁰⁾ F. E m i c h , ebenda, S. 63.

¹¹⁾ S. 75 ff.

¹²⁾ ebenda, S. 36.

¹³⁾ ebenda, S. 38.

¹⁴⁾ ebenda, S. 40 ff.

¹⁵⁾ ebenda, S. 127.

¹⁶⁾ Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1922.