

können, weil trotz Erfüllung aller patentrechtlicher Voraussetzungen als solcher das Verfahren doch gegen die bestehenden Bestimmungen verstößt. Schon bei der Problemstellung mußte sich daher der Erfinder klar werden, ob das Ziel, das er sich gesteckt hat, und die Mittel, mit denen er es erreichen will, den Gesetzen nicht zuwiderlaufen. Denn hier handelt es sich um unheilbare Mängel. Während die eigentlichen patentrechtlichen Verstöße häufig beseitigt werden können, ist dies naturge-

mäß ausgeschlossen, wenn entweder das Problem oder die Lösung gesetzwidrig ist oder gegen die guten Sitten verstößt. Gerade hier empfiehlt es sich am wenigsten, sich auf das eigene Gefühl, das man von „Gut“ oder „Böse“ hat, zu verlassen. Denn erfahrungsgemäß ist gerade der Erfinder häufig nicht in der Lage, sozusagen außerhalb des Gesichtskreises der Erfindung zu treten und kritisch die Gesetzmäßigkeit seiner Erfindung abzuwägen.

[A. 84.]

## Fortschritte in der Mikroanalyse.

Von A. BENEDETTI-PICHLER,

Privatdozent an der Technischen Hochschule in Graz.

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Breslau (1929).

(Eingeg. 24. Mai 1929.)

Über die Fortschritte der Mikroanalyse wird derzeit in der Zeitschrift „Mikrochemie“ und in der „Zeitschrift für analytische Chemie“ fortlaufend berichtet. Ich kann mich also zweckmäßig auf die ausführlichere Besprechung einiger weniger, wesentlich mikromethodischer Arbeiten beschränken. Es sei dabei gestattet, die Arbeiten unseres Institutes etwas eingehender zu behandeln.

Hinsichtlich der qualitativen Mikroanalyse, deren Methodik im letzten Jahrzehnt nur mehr wenig Reicherung erfahren hat, seien lediglich einige Gesichtspunkte hervorgehoben.

Bekanntlich nehmen wir an, daß das chemische Verhalten der Stoffe im allgemeinen von der Masse unabhängig ist. Die Reaktionen, die ein Liter einer Lösung gibt, spielen sich auch in jedem Kubikmillimeter derselben ab. Somit muß auch die Empfindlichkeit analytischer Reaktionen unabhängig sein von den absoluten Mengen, mit denen sie ausgeführt werden<sup>1)</sup>. Dasselbe gilt für die Grenzverhältnisse<sup>2)</sup>, welche angeben, neben wie vielen Teilen anderer Substanzen der nachzuweisende Stoff noch erkannt werden kann.

Die Mikroanalyse kann also nicht das Instrument zur Spurensuche sein. Wenn es keine Makromethode gibt, um einen Teil des gesuchten Stoffes in beispielsweise 100 000 Teilen eines Materials nachzuweisen oder zu bestimmen, dann gibt es hierzu im allgemeinen auch keine Mikromethode. Wohl aber wird es sich bei der Aufsuchung oder Bestimmung von Spuren, wenn man die Wahl zwischen Makro- und Mikroverfahren hat, sehr oft vorteilhaft erweisen, mit der Mikromethode oder mit einer Kombination von Makro- und Mikroverfahren zu arbeiten, um dadurch die Menge des zur Untersuchung erforderlichen Ausgangsmaterials auf ein erträgliches Maß herabzusetzen.

Die Bestrebungen verschiedener Forscher<sup>3)</sup>, den Schatz unserer spezifischen und Spezialreagenzien derart zu vergrößern, daß sowohl die Empfindlichkeit

<sup>1)</sup> Zur Sichtbarmachung der Farbreaktionen ist selbstverständlich eine gewisse Schichtdicke erforderlich.

<sup>2)</sup> N. Schoorl, Ztschr. analyt. Chem. 46, 661 [1907].

<sup>3)</sup> Nur wenige Arbeiten aus den letzten Jahren seien angeführt: R. Berg, Journ. prakt. Chem. (2) 115, 178 [1927]; E. Egriev, Ztschr. analyt. Chem. 70, 400 [1927]; F. Feigl, Ztschr. angew. Chem. 39, 393 [1926]; Mikrochemie 1, 4 u. 74 [1923]; 2, 186 [1924]; 7, 10 [1929]; Hellmut Fischer, Wissenschaftl. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern 4, 158 [1925]; Ztschr. analyt. Chem. 73, 54 [1928]; F. L. Hahn, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1394 [1924]; A. Martini, Trabajos al segundo congreso de química, Buenos Aires 1924; Mikrochemie 6, 1, 28 u. 63 [1928]; 7, 30 [1929]; G. Spacu, Ztschr. analyt. Chem. 64, 342 [1924].

der Nachweise wie auch die Grenzverhältnisse günstiger gestaltet werden, wirken sich in gleicher Weise zum Vorteil von Makro- und Mikroanalyse aus.

Wenn man von der Eindeutigkeit, der leichten Ausführbarkeit usf. absieht, ist der mikromanalytische Wert einer Reaktion nicht durch die Empfindlichkeit, sondern durch die Erfassungsgrenze bestimmt. Diese wird nach F. Feigl<sup>4)</sup> als die absolute Menge eines Stoffes angegeben, welche mit Hilfe der Reaktion eben noch erkannt werden kann. Je niedriger die Erfassungsgrenze liegt, mit desto geringeren Mengen Ausgangsmaterial kann natürlich die Mikroanalyse begonnen werden.

Die Erfassungsgrenze wird durch die Empfindlichkeit der Reaktion, durch die Grenzverhältnisse, durch die Ausführungstechnik und die durch die letztere gebotenen Möglichkeiten, den Ausfall der Reaktion in überzeugender Weise kenntlich zu machen, bestimmt. Mit der Ausbildung der Versuchstechnik (Fadenreaktionen, Arbeiten in der Capillare und in Spitzröhrchen) hat F. Emich<sup>5)</sup> ganz allgemein die Wege zur mikrochemischen Auswertung analytischer Reaktionen gewiesen.

Nun liefert z. B. eine Kristallfällungsreaktion auch an der Erfassungsgrenze noch immer eine größere Anzahl von Kristallen, von denen jeder einzelne für den Nachweis genügen würde. Wir unterscheiden dementsprechend die theoretische Erfassungsgrenze — Masse des gesuchten Stoffes, die z. B. in einem eben noch einwandfrei zu identifizierenden Kristall enthalten wäre, — von der praktischen Erfassungsgrenze. Das Ideal wäre, die praktische Erfassungsgrenze, die im allgemeinen einige Zehnerpotenzen höher liegt, bis zur Reizschwelle, zur theoretischen Erfassungsgrenze herabzudrücken. Im Falle des spektroskopischen Nachweises von Helium und Neon ist dies neuestens F. Paneth und K. Peters<sup>6)</sup> gelungen. Sie bringen die durch Quecksilber abgesperrte Gasblase am Ende einer einseitig geschlossenen Capillare von etwa 0,1 mm lichter Weite unter Benutzung von Außenelektroden zum Leuchten. Die winzigen leuchtenden Pünktchen, die spektroskopisch untersucht werden, sind mit ausgerulitem Auge eben noch sichtbar. Es wäre aber nicht mehr möglich, einen Teil des ausgesendeten Lichtes abzublenden. Man arbeitet also praktisch bereits an der Reizschwelle und erreicht

<sup>4)</sup> Mikrochemie 1, 6 [1923].

<sup>5)</sup> Wiener Monatsh. f. Chem. 22, 670 [1901]; mit J. Donau ebenda 28, 825 [1907]. F. Emich, Ztschr. analyt. Chem. 54, 493 [1915]; 56, 1 [1917].

<sup>6)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 134, 353 [1928]; Abt. B, 1, 170 u. 253 [1928]. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 175, 383 [1928]. Ztschr. Elektrochem. 34, 645 [1928].

Erfassungsgrenzen von je  $10^{-10}$  cm<sup>3</sup> der beiden Gase, unter Normalbedingungen gemessen. Man könnte also z. B. noch in  $10^{-11}$  g Thorianit das enthaltene Helium nachweisen. Das Verfahren ermöglichte, in Fragen der Elementumwandlung entscheidende Urteile zu fällen, vermehrte unsere Kenntnisse betreffend die große Verbreitung des Heliums in der Erdrinde und gestattete eine eingehende Untersuchung der Fähigkeit des Heliums, durch Glas zu diffundieren. Dabei zeigte sich, daß Helium und Neon mit Hilfe der Diffusion durch Glas bzw. durch Benutzung ihrer selektiven Adsorption an (Lösung in) Glas weitgehend getrennt werden können. Die mit dem besprochenen Nachweisverfahren ausgeführten Studien über das Dichtthalten von Vakuumapparaturen ergaben für die Experimentaltechnik wertvolle Erkenntnisse.

Die älteste quantitative Mikromethode, das Verfahren von Viktor Goldschmidt<sup>7)</sup> zur Bestimmung des Goldes, hat sich in der Bearbeitung von F. Haber und seinen Mitarbeitern<sup>8)</sup> hervorragend bewährt und sehr bemerkenswerte Ergebnisse geliefert. Die bei dem Verfahren schließlich erhaltenen Goldperlen werden bekanntlich mikrometrisch ausgemessen. So konnten Goldmengen von nur  $0,001 \mu\text{g} = 10^{-9}$  g mit einem maximalen relativen Fehler von 50%, Goldmengen von  $0,01 \mu\text{g} = 10^{-8}$  g mit einem maximalen Fehler von 10% bestimmt werden. Anlässlich der Bestimmung von Gold und Silber in Rheinwasser- und Meerwasserproben und besonders bei der Untersuchung der verschiedenen Materialien im Zusammenhange mit der Fage nach der Umwandlung von Quecksilber in Gold lehrte das Verfahren die ungeheure Verbreitung von Goldspuren erkennen und zeigte damit die Notwendigkeit einer peinlichen Reinhaltung der Geräte und Arbeitsräume, die für derartige Untersuchungen benutzt werden sollen.

Von den Methoden der Niederschlagsbehandlung für die Gewichtsanalyse sei nur ein von F. Emich<sup>9)</sup> erdachtes Verfahren erwähnt, das zunächst für das Arbeiten mit der Kuhlmannschen Mikrowaage bestimmt war. Es wurde inzwischen aber auch schon mit vorzüglichem Erfolge von E. J. Hartung<sup>10)</sup> in Melbourne, der mit Steele-Grant-Waagen arbeitet, für die Ausführung von Mikroanalysen mit Einwaagen von nur einigen Zehntelmilligrammen Substanz verwendet.

Das Verfahren basiert auf der „Methode der drei Wägungen“, d. h. die Wägungsform kommt mit denselben Geräten zur Wägung wie die Ausgangssubstanz. Somit entfällt das Überführen des Niederschlags aus dem Fällungsgefäß in das Wägungsgefäß. Zur Trennung von Niederschlag und Lösung benützt man Tauchfilter, die Filter- oder Saugstäbchen<sup>11)</sup> genannt werden.

Vorteilhaft verwendet man jeden Becher mit dem dazu gehörigen Filterstäbchen nur für eine Art von Bestimmungen. Die beiden werden vor Beginn der Analyse gereinigt und getrocknet, hierauf zusammen auf der Mikrowaage gegen ein mit Glasschrott gefülltes Tarafläschchen austariert. Einige Milligramme der zu untersuchenden Substanz kommen in den Becher. Nun wähgt man zum zweiten Male. Dann wird die Analysenprobe im Becher gelöst, die Wägungsform ausgefällt, die überstehende Lösung und später die Waschflüssigkeiten werden durch das Tauchfilter abgezogen, das hierzu mit einer Absaugvorrichtung verbunden wird. Das Filtrat kann, wenn man in ihm einen weiteren Bestandteil zu bestimmen gedenkt, gleich wieder in einem mit dem zugehörigen Filterstäbchen

austarierten Becher aufgefangen werden. Nach beendetem Waschen befindet sich der Niederschlag z. T. auf der Filterschicht im Saugstäbchen, z. T. im Becher. Niederschlag, Becher und Stäbchen werden zusammen getrocknet und gewogen. Man besitzt dann alle für die Berechnung des Gehaltes erforderlichen Daten. Das Trocknen erfolgt neuerdings in einem etwa 3 cm weiten Glasrohr, in das von der einen Seite her ein Glasrohr von 0,3 cm äußerem Durchmesser gasdicht eingeführt werden kann. Das Stäbchen wird durch einen Gummischlauch mit dem inneren Glasrohr, das mit der Vakuumleitung in Verbindung steht, verbunden. Dann führt man Stäbchen und Becher in das weite Glasrohr ein. Letzteres wird mit einem Gummistopfen verschlossen. Der Eintritt der Außenluft ist nur durch ein Luftfilter möglich. Läßt man das Lumen des Luftfilters an einer Stelle zu einer haarfeinen Capillare zusammenfallen, dann erhält man bereits im Innern des weiten Rohres ein Vakuum, wodurch das Trocknen des Bechers beschleunigt wird. Das Erhitzen erfolgt in einem gasgeheizten, dem F. Pregelschen Regenerierungsblock nachgebildeten Aluminiumblock. Die Trocknung kann natürlich in jedem beliebigen Gasstrom vorgenommen werden.

Für die Vorteile der hier skizzierten Arbeitstechnik sei ein Beispiel gebracht. Die von R. Berg<sup>12)</sup> und von F. L. Hahn und K. Vieweg<sup>13)</sup> vorgeschlagene Bestimmung des Aluminiums als 8-Oxychinolinverbindung ist mit einigen Milligrammen Probe leichter durchzuführen als mit der üblichen Einwaage. Mit Hilfe eines Asbestfilterstäbchens läßt sich der Niederschlag sehr gut filtrieren und auswaschen. Das Trocknen erfordert nur fünf Minuten gegenüber einer Trocknungszeit von wenigstens drei Stunden bei der Makroarbeit. Die Ergebnisse lassen nichts zu wünschen übrig. Von Ungeübten wurden in ersten Versuchen mit Alaumengen, die nur wenigen Zehntelmilligrammen Aluminiumoxyd entsprachen, ausnahmslos vorzügliche Resultate erhalten. Das zeigt wohl einwandfrei, daß die geschilderte Arbeitstechnik keinerlei Schwierigkeiten bereitet.

Man könnte nun leicht zu der Ansicht verleitet werden, daß den gravimetrischen Mikromethoden nur eine sehr beschränkte Bedeutung zukomme, da die besonders von amerikanischen Forschern bevorzugten colorimetrischen und nephelometrischen Verfahren einfacher und rascher zum Ziele führen. Dem ist aber entgegenzuhalten, daß bei der quantitativen Auswertung der meisten Farbreaktionen das Beer'sche Gesetz nicht benutzt werden kann<sup>14)</sup>. Das macht die Bestimmungen nicht undurchführbar, bedingt jedoch eine umständlichere Arbeitsweise. Man benötigt Eichkurven oder muß die Vergleichslösungen den Konzentrationen der Proben nahe angleichen.

Handelt es sich um kolloide Färbungen, dann kommt hierzu noch das Problem, die Teilchengröße in Probe und Standard übereinstimmend zu erhalten. Die gleiche Voraussetzung muß auch bei den nephelometrischen Verfahren erfüllt werden. Wenn man nun die Probleme der Dispersoidanalyse, die Schwierigkeit, in kolloiden Lösungen die Teilchengröße konstant zu halten, gründlich überlegt, dann ergibt sich das Bedürfnis, die Ergebnisse derartiger Bestimmungen auf anderem Wege kontrollieren zu können.

Im übrigen haben sich die colorimetrischen und die nephelometrischen Methoden — ich verweise bei dieser Gelegenheit auf den Vortrag von Herrn Dr. E. Naumann in der Fachgruppe für Wasserchemie — besonders im Gebrauch bei täglich zu wiederholenden Analysenserien geeignet.

<sup>7)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 16, 434 u. 449 [1877].

<sup>8)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 147, 156 [1925].

<sup>9)</sup> Mikrochemisches Praktikum, S. 63, München 1924.

<sup>10)</sup> Report of the Australasian Assoc. f. the Advancement of Science 17, 241 [1924]. Journ. chem. Soc. London 1926, 840.

<sup>11)</sup> Zur Unterscheidung von den „Filterröhren“.

<sup>12)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 71, 369 [1927].

<sup>13)</sup> Ebenda Seite 122.

<sup>14)</sup> Man sehe hierzu H. v. Halban u. E. Zimpelmann, Ztschr. Elektrochem. 34, 387 [1928], und K. Jabłoński u. W. Stankiewicz, Chem. Ztrbl. 99, II, 472 [1928].

Auch die Methoden der Mikro-Maßanalyse empfehlen sich in erster Linie für den Fall des häufigen Gebrauches. Dabei muß aber betont werden, daß hier der Erlangung exakter Ergebnisse keine prinzipiellen Hindernisse entgegenstehen, besonders wenn man gegebenen Falles die Methoden der elektrometrischen Äquivalenzpunktbestimmung heranzieht.

Als Mikrobürette beginnt sich die primitivste Form einzubürgern, die sogenannte Bürette mit oberem Hahn: eine Meßpipette mit irgendeiner Vorrichtung, die den Fingerverschluß ersetzt. Die Büretten von J. W. Trenvan<sup>15)</sup>, P. Brandt Rehberg<sup>16)</sup>, L. Pincussen<sup>17)</sup>, E. M. P. Widmark und S. L. Örskow<sup>18)</sup> und von J. Laskin<sup>19)</sup> benutzen sämtlich das von F. Emich<sup>20)</sup> im Jahre 1914 erstmalig herangezogene Prinzip, die Maßflüssigkeit mit Hilfe eines in Quecksilber laufenden Stempels (Schraube) aus der mehr oder minder spritzenartig ausgebildeten Bürette auszudrücken. Das Verfahren ermöglicht die Abmessung kleinsten Volumina. S. Wermuth<sup>21)</sup> konnte mit der in unserem Institut erprobten Konstruktion noch 0,000 005 ccm Maßflüssigkeit abmessen.

Bei weniger extremen Ansprüchen kann man auf die Quecksilberschraube verzichten. Derartige Mikrobüretten mit oberem Hahn wurden in letzter Zeit von E. Schillow<sup>22)</sup> und von P. Fuchs<sup>23)</sup> angegeben. Das einfachste Modell scheint mir aber doch die schon von Friedrich Mohr<sup>24)</sup> 1874 allerdings für die Abmessung größerer Volumina beschriebene Bürette zu sein, wenn man der Bremscapillare am unteren Ende des Schlauches ein Lumen von höchstens einigen Hundertstelmillimetern gibt<sup>25)</sup>. Bei einfacher Handhabung eignet sich diese Bürette hervorragend gut für Mikrotitrationen.

Weiter seien zwei noch im Ausbau befindliche Untersuchungsmethoden besprochen, die radiometrische Mikroanalyse von R. Ehrenberg<sup>26)</sup> und die „Schlierenmethode“.

R. Ehrenberg geht von der von F. Paneth und G. v. Hevesy<sup>27)</sup> eingeführten Verwendung radioaktiver Stoffe als Indikatoren aus und entwickelt die Methodik einer quantitativen Mikroanalyse, bei der die Wägung der Niederschläge durch die elektrometrische Bestimmung der in der Lösung zurückbleibenden Aktivität ersetzt ist. —

Handelt es sich etwa um eine Phosphorsäurebestimmung, so bringt R. Ehrenberg je 2 cm<sup>3</sup> der Probelösungen wie auch mehrerer Phosphatlösungen bekannten Gehaltes in Zentrifugiergläsern und fällt durch Zugabe von je 1 cm<sup>3</sup> einer n/1000-Bleinitratlösung, die zuvor durch Auflösen einer kleinen Menge Thorium B — eines radioaktiven Isotopen von Blei — aktiviert worden war. Nach einem Stehen werden die Proben zentrifugiert, hierauf entnimmt Ehrenberg mit einer Pipette den über den Niederschlägen befindlichen klaren

Lösungen je 2 cm<sup>3</sup>, die auf Uhrläsern zur Trockne eingedampft werden. In den Rückständen wird nach sechs Stunden, in welcher Zeit das radioaktive Gleichgewicht erreicht ist, die Aktivität bestimmt. Die Differenz „Aktivität im Leerversuch minus Aktivität im Hauptversuch“ entspricht der Menge des im Hauptversuch ausgefällten Bleis, mithin der Menge der Phosphorsäure. Die Parallelbestimmungen mit Phosphatlösungen bekannten Gehaltes dienen zur Aufstellung einer Eichkurve, mit Hilfe welcher die Ergebnisse der Bestimmungen ausgewertet werden.

Ähnlich können alle Ionen bestimmt werden, die mit Bleiion schwerlösliche Niederschläge geben (Hydroxyl-, Carbonat-, Sulfat-, Chromat-, Oxalation). Die Bestimmung anderer Ionen ist prinzipiell stets auf dem Umwege über mehrere Umsetzungen zu erreichen, die so geführt werden, daß man den Überschuß an jeweiligem Reagens mit dem folgenden Reagens zurückmißt. Die Reihenfolge der Reaktionen richtet man so ein, daß der letzte Reagensüberschuß durch Fällung mit der aktivierte Bleiösung bestimmt wird.

Die theoretischen Grundlagen der radiometrischen Mikroanalyse werden in R. Ehrenbergs Veröffentlichungen nur zum Teil behandelt. Man könnte im ersten Moment eine Schwierigkeit darin vermuten, daß das den Lösungen zugesetzte Thorium B dem radioaktiven Zerfall unterliegt. In 10,6 Stunden verringert sich die ursprüngliche Menge auf die Hälfte. Doch bedingt der Zerfall, wie an anderer Stelle<sup>28)</sup> auseinandergesetzt wurde, keinen Fehler, der mit der Genauigkeit der Aktivitätsbestimmung (1 Promille) nicht zu vereinbaren wäre.

Da die elektrometrische Aktivitätsbestimmung noch ungeheuer geringe Stoffmengen zu erfassen imstande ist (z. B. 10<sup>-15</sup> g hochaktiver Elemente), berechtigt die radiometrische Methodik im Hinblick auf die quantitative Mikroanalyse mit extrem kleinen Stoffmengen zu großen Hoffnungen. Denn gleichzeitig ist ihre Arbeitstechnik besonders einfach. Die erhaltenen Niederschläge werden für die Messungen nicht benötigt, wodurch ihre Reinigung und Isolierung überflüssig wird und das Auswaschen entfällt. Daher bleiben die durch die Löslichkeit der Niederschläge entstehenden Fehler von vornherein klein. Sie können durch Herabsetzung der Flüssigkeitsvolumina noch verringert werden und eliminieren sich außerdem zur Hauptsache durch den Gebrauch der Eichkurven. Ja, es ist nicht einmal erforderlich, daß die Umsetzungen nach bekannten Gesetzen verlaufen, denn die Eichkurve gestattet eine rein empirische Auswertung der Versuchsergebnisse. —

Schlieren definiert A. Toepler<sup>29)</sup> als Stellen abweichender Refraktion<sup>30)</sup> in einem sonst optisch homogenen Medium. Zur Sichtbarmachung von Vorgängen wurde die Schlierenerscheinung seit Toepler bei ballistischen, physikalischen und physikochemischen Versuchen verwendet.

1928 hat G. Jaeger<sup>31)</sup> Versuche über die Ermittlung der Konzentration von Lösungen durch Schlierenbeobachtung veröffentlicht. Auf breiterer Basis angelegte Untersuchungen, betreffend die analytische Auswertung derselben optischen Erscheinung wurden in unserem Institut etwa gleichzeitig — die ersten orientierenden Versuche wurden mit E. Reichel im Jahre 1925 ausgeführt — mit mehreren Mitarbeitern, H. Alber, H. Häusler, R. Rašin-Streden, M. Renzenberg und E. Schally, unternommen. Mit Erlaubnis

<sup>15)</sup> Lancet 202, 786 [1922].

<sup>16)</sup> Biochemical Journ. 19, 270 [1925].

<sup>17)</sup> Biochem. Ztschr. 186, 32 [1927].

<sup>18)</sup> Ebenda 201, 15 [1928].

<sup>19)</sup> Chem. Ztrbl. 100, I, 110 [1929].

<sup>20)</sup> A. Stähler, E. Tiegel u. F. Richter, Handbuch d. Arbeitsmethoden in d. anorgan. Chem. II, 671.

<sup>21)</sup> Dissertation, Universität Graz, 1914.

<sup>22)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 70, 23 [1927]; 76, 212 [1929].

<sup>23)</sup> Ebenda 76, 166 [1929].

<sup>24)</sup> Titriermethode, Braunschweig 1874.

<sup>25)</sup> A. Benedetti-Pichler, Ztschr. analyt. Chem. 73, 200 [1928].

<sup>26)</sup> Biochem. Ztschr. 164, 183 [1925]; 172, 10 [1926]; 183, 63 u. 68 [1927] und 197, 467 [1928].

<sup>27)</sup> Man siehe auch etwa O. Hahn, Naturwiss. 17, 295 [1929]: Die Emaniermethode als Hilfsmittel bei chemischen und physikalisch-chemischen Untersuchungen.

<sup>28)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 77, 141 [1929].

<sup>29)</sup> Vgl. Ostwalds Klassiker, 157 u. 158. Band.

<sup>30)</sup> Sind zur Hauptsache nur Dispersionsunterschiede vorhanden, dann werden farbige Schlieren erhalten.

<sup>31)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1654 [1928].

von Prof. E mich darf ich auch über einige bisher noch nicht veröffentlichte Ergebnisse berichten<sup>32)</sup>.

In möglichst gedrängter Form sei zunächst die Arbeitsweise beschrieben. Zum Vergleich zweier Flüssigkeiten kommt die eine, die „Standprobe“, in eine geeignete kleine Küvette (Abb. 1), die für viele Zwecke aus

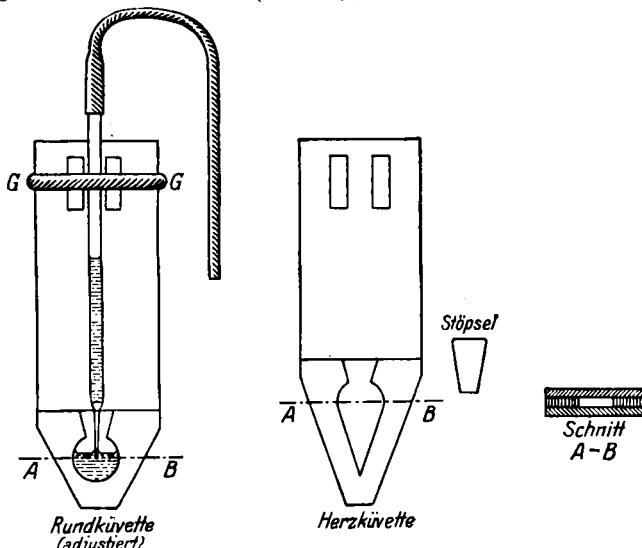


Abb. 1.

Objektträgern durch entsprechendes Zusammenkitten hergestellt werden kann. Die Firma C. Zeiss, Jena, liefert auch ganz aus Glas verschmolzene Küvetten, ferner kitterlose Küvetten, bei welchen die einzelnen Teile — Grundplatte, Mittelstück und Deckplatte — derart eben geschliffen sind, daß sie bei mäßigem Druck dicht aufeinander passen. Die andere Flüssigkeit, die „Fließprobe“, läßt man aus einer unten auf etwa 0,1 mm Lumen ausgezogenen Capillare, die im übrigen etwa 1 bis 2 mm lichte Weite besitzt, in die Standprobe einströmen. Um den Beginn des Ausströmens bequem auslösen zu können, trennt man zunächst Fließ- und Standprobe, indem man vor dem Eintauchen in die Standprobe ein Luftbläschen in die Auslaufspitze der Capillare einsaugt. Ein Fingerdruck auf den Gummischlauch treibt dann die Luftblase aus und das Einströmen der Fließprobe beginnt.

Zur Beobachtung der Schlierenerscheinung wird meist ein modifiziertes Schlierenmikroskop nach A. Toepler verwendet. Abb. 2 zeigt eine Ansicht desselben. Man sieht den Beleuchtungsspalt B, den um die Tubusachse drehbaren Tisch H, an dem die Küvette in aufrechter Lage eingespannt wird, und das um die Vertikalachse A drehbare Horizontalmikroskop, in dessen Tubus sich ein zweiter Spalt, der „Tubusspalt“, befindet. Beleuchtet wird am besten mit einer mattierten Glühbirne, die nahe vor dem Beleuchtungsspalt angebracht wird. Die Anordnung der beiden zueinander parallel gestellten Spalte bewirkt, daß zur Abbildung hauptsächlich die Randstrahlen herangezogen werden. Dadurch treten die optischen Inhomogenitäten des abgebildeten Objektes deutlich hervor.

<sup>32)</sup> Bisherige Veröffentlichungen: Anzeiger d. Akad. d. Wiss. i. Wien 1927, math. naturw. Kl. Nr. 6 vom 4. 2. 1927, und Wiener Monatsh. f. Chem. 50, 745 [1928]. Für die gütige Beratung bei der Abfassung des Vortrages sei es mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. F. E. mich den ergebensten Dank auszusprechen. Auch Herrn Dr. Edgar Schally bin ich für seine Hilfe bei der Zusammenstellung der für den Vortrag bestimmten Schlierenversuche zu Dank verpflichtet.

Das Gesichtsfeld des Schlierenmikroskopes zeigt drei Zonen (Abb. 3 u. 4). Die Mitte ist hell erleuchtet, die beiden Seiten sind dunkel. Der eine (linke) seitliche Schatten mit verwaschenem Rand röhrt von der Abblendung am Tubusspalt her. Der schärfer begrenzte dunkle Teil auf

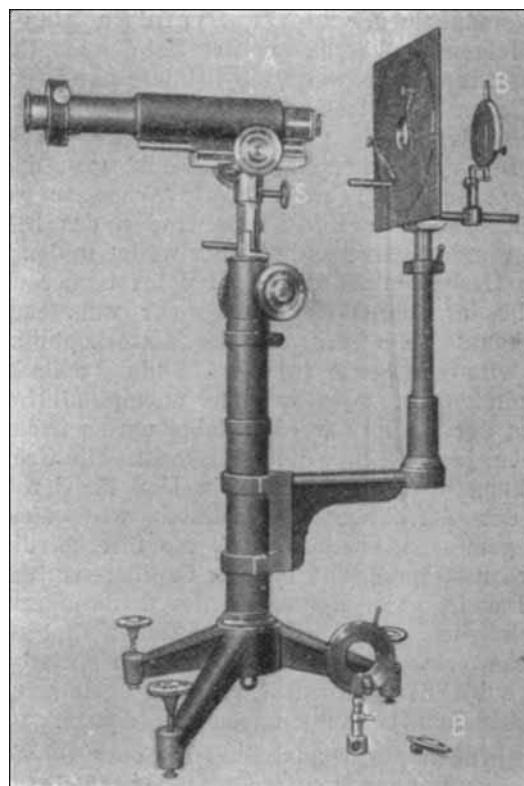
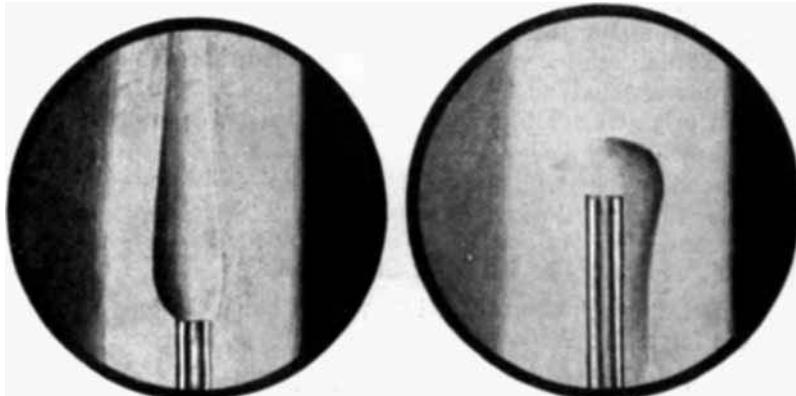


Abb. 2.

der gegenüberliegenden Seite stellt die etwas unscharfe Abbildung der einen Hälfte des Beleuchtungsspaltes dar. Die Schliere wird am deutlichsten sichtbar, wenn ihr Bild am Rande des verschwommenen Schattens erscheint.

Ist der Schatten der Schliere dem verschwommenen Schatten zugewendet, dann besitzt die Fließprobe bei der



Fallende positive Schliere. Steigende negative Schliere.  
Abb. 3. Abb. 4.

hier gewählten Anordnung die höhere Refraktion. Die Schliere wird als positiv bezeichnet. Ist die Fließprobe schwächer brechend als die Standprobe, dann ist der Schlierenschatten von verwaschenen Schatten abgewendet: Wir nennen die Schliere negativ.

Das Schlierenphänomen zeigt aber nicht nur den Unterschied der Refraktionen, sondern auch — und zwar in sehr empfindlicher Weise — die Verschiedenheit im spezifischen Gewichte der beiden Flüssigkeitsproben. Je nachdem die Fließprobe spezifisch schwerer oder leichter

als die Standprobe ist, wird die Schliere als „fallend“ oder „steigend“ bezeichnet.

Es ist weiter gelungen, in Fällen, in denen sich die Refraktionen von Fließ- und Standprobe nicht stark unterscheiden, auch eine Art Messung des Refraktionsunterschiedes, der „Schlierenstärke“, in einfacher Weise vorzunehmen. Rašin-Streden ging dabei von der folgenden Überlegung aus: Bei der empfindlichsten Einstellung, also wenn die Schliere am Rande des verwaschenen Schattens abgebildet wird, sind noch Brechungsunterschiede von etwa einer Einheit in der vierten Dezimale erkennbar. Schwenkt man nun den Mikroskopkopftubus um seine vertikale Achse, so weichen die beiden Schattengrenzen auseinander, das Bild der Schliere wandert gleichzeitig immer weiter in den hellen Teil des Gesichtsfeldes und wird dabei immer undeutlicher, bis es schließlich nicht mehr wahrgenommen werden kann. Beim Verdrehen des Mikroskopkopftubus wird die Einstellung in bezug auf die Abbildung optischer Inhomogenitäten des Objektes immer unempfindlicher. Die Konturen der Schliere werden dabei um so früher verschwinden, je schwächer die Schliere ist. Die Größe des Schwenkungswinkels gibt also ein Maß für den Unterschied der Refraktionen. Praktisch wird nicht der Winkel gemessen, sondern z. B. die Strecke, die vom Bild der Ausströmungsöffnung der Capillare zurückgelegt wird. Das ist unter Benutzung des Ocularmikrometers einfach möglich. — Die erhaltenen Zahlen sind lediglich Vergleichswerte. Doch bedeutet es einen Fortschritt, an Stelle subjektiver Ausdrücke, wie „starke“ oder „schwache“ Schliere, Zahlen setzen zu können.

Hinsichtlich der analytischen Verwendung der Schlierenerscheinung liegt am nächsten, an die Bestimmung der Konzentration von Lösungen zu denken. Man läßt die zu prüfende Lösung in verschiedene Standproben von bekanntem Gehalt einfließen. Beim Übergang von der zunächstliegenden Vergleichslösung höherer Konzentration zur Vergleichslösung nächstniedrigeren Gehaltes wird das Schlierenbild eine zweifache Veränderung aufweisen. Die im ersten Versuch negative steigende Schliere geht über in eine positive fallende Schliere. Mit Hilfe der Schlierenmessung kann man durch Interpolation auf die Konzentration der zu prüfenden Lösung schließen. Mit diesem Problem hat sich, wie bereits erwähnt, auch G. Jaeger (l. c.) beschäftigt; auf sein originelles Titrationsverfahren sei ausdrücklich hingewiesen.

Besonders wertvoll erweist sich die Schlierenmethode für die Reinheitsprüfung, besonders wenn man dabei auch an die Feststellung der Gleichartigkeit erst malig isolierter Stoffe denkt.

Zur Untersuchung von Flüssigkeiten bieten sich die folgenden Wege:

- 1 Der Vergleich mit einem Standardpräparat.
2. Man unterwirft die Probe der fraktionierten Destillation und vergleicht das Destillat mit dem Rückstand; auch kann man das Destillat oder den Rückstand zur Originalprobe fließen lassen. Treten dabei Schlieren auf, so zeigt dies, falls eine Zersetzung bei der Siedetemperatur ausgeschlossen erscheint, daß ein Gemisch vorliegt und durch die Destillation eine wenigstens teilweise Trennung der Bestandteile stattgefunden hat.
3. Man versucht eine Zerlegung des Gemisches durch fraktioniertes Schmelzen: Eine etwa 10 cm lange Capillare ist durch einen Asbestpropfen im ersten Drittel und durch eine Verengung im zweiten

Drittel der Länge nach in drei Räume, I, II und III, unterteilt. 75 bis 100 cm<sup>3</sup> der Flüssigkeit werden im Raume I der allseitig verschlossenen Capillare durch Eintauchen in ein Kältebad zum Erstarren gebracht. Dann wird die Capillare in einer Handzentrifuge kurze Zeit ausgeschleudert, wodurch die zu Beginn des Auftauns entstehende Mutterlauge durch den Watte- oder Asbestpropfen nach III gedrückt wird. Man schneidet die Capillare jetzt zwischen II und III unterhalb der Verengung durch. Die in III befindliche Flüssigkeit wird einstweilen in eine Capillarpipette eingesaugt. II schmilzt man an der Verengung zu. Dann bringt man den Rest der Substanz in I wieder zum Erstarren und wiederholt das Zentrifugieren derart, daß der größte Teil der Substanz in geschmolzenem Zustand nach II gebracht wird. Die Capillare wird abgeschnitten. Die in I hinterbliebenen Kristalle sind inzwischen geschmolzen, die gebildete Flüssigkeit wird mit einer Capillarpipette entnommen und zur ersten Mutterlauge fließen gelassen. Das Auftreten einer Schliere zeigt das Vorhandensein von Verunreinigungen an.

Handelt es sich um die Prüfung fester Stoffe, so stellt man durch fraktioniertes Lösen und Kristallisieren eine Reihe von Lösungen her, die bei der gleichen Temperatur gesättigt sind. Diese werden dann entweder nur untereinander oder auch mit der Lösung eines Standardpräparates verglichen. Bei reinen Stoffen findet man die Lösungen selbstverständlich identisch, während im Falle der Gegenwart löslicher Verunreinigungen die ersten Lösungsfractionen bzw. Mutterlauen, welche die Fremdstoffe angereichert enthalten, erhöhte Refraktion und erhöhtes spezifisches Gewicht zeigen.

Zur Ausführung der fraktionierten Destillation bedient man sich einfacher Destillierröhren, die nach Bedarf eine z. B. mit Glasperlen gefüllte Rektifizierstrecke erhalten. Die Destillate werden im knieförmig gebogenen Teil der Ansatzröhren gesammelt.

Systematische Versuche wurden mit einer ganzen Reihe von binären Flüssigkeitsgemischen ausgeführt, darunter waren auch solche, die azeotrope Mischungen gaben. Hier sei ein Versuch mit einem Benzol vorgeführt, das sich bei refraktometrischer Prüfung rein erweisen würde. Es besitzt die vorgeschriebene Refraktion  $n_D \cdot 20^\circ = 1,5014$ . Man bringt einige Zehntelkubikzentimeter des Benzols mit einer Pipette in ein Destillierröhren einfacher Form, in dem sich bereits mehrere Siedecapillaren befinden. Erhitzen kann man direkt mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners. Die erste Fraktion wird als Fließprobe in eine Capillarpipette aufgenommen, die Pipette mit einem Gummischlauch versehen und eine Gasblase eingesaugt. Die Fortsetzung der Destillation liefert eine Mittelfraktion, die für den Versuch nicht benötigt wird. Den Rückstand überträgt man als Standprobe in eine Küvette. Nun führt man die Pipette mit der ersten Fraktion in die Küvette ein. Ein Fingerdruck treibt die Luftblase aus der Capillare aus. Es erscheint nun eine kräftige, negative, aufsteigende Schliere, die zeigt, daß das Benzol stark verunreinigt ist.

Ein Gehalt von 1% Toluol in Benzol kann durch die Elementaranalyse nicht mehr erkannt werden. Dieser Toluolgehalt erhöht ferner den Siedepunkt des Benzols nur um etwa  $0,2^\circ$ , erniedrigt den Schmelzpunkt um etwa  $0,5^\circ$  und vermindert die Refraktion um zwei Einheiten der vierten Dezimalstelle. Die Refraktionsänderung ist also mit dem A b b e - Refraktometer nicht mehr einwandfrei feststellbar. Prüft man ein derartiges Benzol

nach den drei erwähnten Methoden, so erhält man eine eben noch erkennbare Grenzschiere beim Zufließen zu reinem Benzol. Das Verfahren der fraktionierten Destillation liefert eine schwache Schiere; die Fraktionierung durch partielle Schmelzen des erstarren Benzols gibt starke Schlieren. Alle drei Methoden lassen also die Verunreinigung deutlich erkennen. Am geeignetsten erweist sich in diesem speziellen Fall die fraktionierte Schmelzung. Beispielsweise mußte ein Benzol „zur Analyse und zur Molekulargewichtsbestimmung“ fünfmal umkristallisiert werden, um es für diese Prüfmethode „schlierenrein“ zu erhalten.

Weiter eignet sich die Schlierenmethode u. a. für den Nachweis von Fermenten. Zum Beispiel wird in einer sonst mit Wasser gefüllten Küvette ein Stückchen einer Oblate mit Kanadabalsam befestigt. Auch bei langem Stehen zeigen sich an der Oblate keine wesentlichen Veränderungen. Setzt man nun dem Wasser mit Hilfe einer Platinöse eine Spur Speichel zu, so beginnt nach einiger Zeit das Ptyalin die Stärke abzubauen. Es treten fallende positive Schlieren auf, die von der Oblate heruntersinken.

Oder man bringt eine Fibrinflocke in eine Küvette mit  $\text{n}/_{10}$ -Salzsäure. Ist die Fibrinflocke bereits in Säure derselben Konzentration vorgequollen, so zeigt sie keinerlei Veränderungen mehr. 10 Minuten nach Zusatz der Lösung eines Pepsinpräparates<sup>33)</sup> macht sich der Eiweißabbau bereits bemerkbar; von der Fibrinflocke ausgehend, sinken kräftige positive Schlieren zur Tiefe.

Die beiden Beispiele zeigen, wie man in einfacher und doch eindringlicher Weise Fermentprozesse demonstrieren kann. Der Weg zu einem systematischen Fermentnachweis bietet sich insofern, als man die zu prüfenden Lösungen der Reihe nach auf Stärke, Eiweiß usw. einwirken lassen kann.

Es soll natürlich nicht behauptet werden, daß die Schlierenmethode den refraktometrischen Verfahren unter allen Umständen überlegen ist. Jedenfalls aber ist sie geeignet, bei Reinheitsprüfungen die Ergebnisse der refraktometrischen Untersuchung zu kontrollieren und zu ergänzen. Wertvoll ist sicher, daß die Schlierenbeobachtung den Unterschied der Refraktionen und gleichzeitig die Verschiedenheit des spezifischen Gewichtes zweier Flüssigkeitsproben unmittelbar in sinnfälliger Weise anzeigt.

Auch darf nicht vergessen werden, daß man die Schlierenbeobachtung ohne jeden optischen Apparat ausführen kann. Man beobachtet mit unbewaffnetem Auge, indem man die Küvette vor einen helldunklen Hintergrund, z. B. vor ein Fenster mit Ausblick auf eine hell erleuchtete Gebäudewand, bringt. Die Einstellung von Auge und Küvette ist derart zu wählen, daß man neben der Schiere die Trennungslinie zwischen heller und dunkler Hälfte des Hintergrundes erblickt. So kann man mit primitiven Mitteln positive und negative Schlieren

<sup>33)</sup> Das Pepsinpräparat wird auch in  $\text{n}/_{10}$ -Salzsäure gelöst.

unterscheiden. Bei einiger Übung läßt sich sogar die Schlierenstärke schätzen. Dazu ist die Empfindlichkeit bei visueller Beobachtung nur wenig geringer als bei Beobachtung im Schlierenmikroskop.

Zum Schlusse sei auf die Gründe hingewiesen, die zu immer weiterer Verfeinerung der Methoden aneifern. Abgesehen von dem theoretischen Interesse, das die Erkenntnis der Grenzen unserer Versuchstechnik und des durch die Instrumente gesteigerten Wahrnehmungsvermögens unserer Sinne beansprucht, gibt es viele wichtige Probleme, für deren Bearbeitung die Methoden nicht empfindlich genug sein können. So sei erinnert, daß jeder Nachweis des Nichtauftretens einer Elementumwandlung nur innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der angewendeten Analysenmethoden geführt werden kann.

Jede Steigerung der Empfindlichkeit der Untersuchungsmethoden wird eine Erweiterung unserer Kenntnisse nach sich ziehen. So wurde durch die Anwendung der Methoden der Mikroelementaranalyse die Erforschung von Körperklassen möglich, deren Vertreter nur in beschränkten Mengen zugänglich sind. Dann sei auf die mit Mikromethoden ausgeführten Untersuchungen von Th. v. Fellenberg<sup>34)</sup>, G. Lunde<sup>35)</sup>, K. Scharrer<sup>36)</sup> und anderen über die Biochemie des Jods, über den Jodgehalt von Umwelt und Nahrung und seine physiologischen Auswirkungen hingewiesen. Auch können die Arbeiten erwähnt werden, die sich mit der Untersuchung der Verteilung der Edelmetalle, besonders der Platinmetalle, in den Gesteinen beschäftigen. G. Lunde<sup>37)</sup> hat hierzu unter Benutzung des Verfahrens von F. Haber mikrodokimastische Methoden ausgearbeitet. In der Biologie sind die mikrochemischen Untersuchungsmethoden unentbehrlich geworden. Und gerade im Hinblick auf die Anwendung auf diesem Gebiete wird die Forderung nach einer weiteren Verfeinerung des Verfahrens laut. So sagt G. Brunswick<sup>38)</sup>:

Die mikrochemischen Methoden von heute können hinsichtlich des Studiums der Vorgänge in der Zelle „wegen zu geringer Empfindlichkeit und zu wenig subtiler Lokalisation bei der Lösung der Stoffwechselprobleme und weiterhin der Formwechselfragen nicht entscheidend mitwirken. Versuche in dieser Richtung müssen aus theoretisch errechenbaren Gründen zu völligem Mißerfolge führen.“ Eine Submikrochemie steht jedoch noch aus. An die schrittweise Verwirklichung dieser hypothetischen Methodik „könnte dann wiederum ein prinzipieller großer Fortschritt der Biologie geknüpft sein.“

[A. 85.]

<sup>34)</sup> Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods. München 1926.

<sup>35)</sup> mit Th. v. Fellenberg, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 165, 225 [1927]. G. Lunde, Wien. klin. Wechschr. 1927, Nr. 49, und 1928, Nr. 1; Verhandl. d. Schweiz. Naturforsch. Ges. Basel 1927, II, 129; Gerlands Beitr. z. Geophysik 16, 413 [1927] und Veröffentlichungen in norwegischen Zeitschriften.

<sup>36)</sup> Chemie und Biochemie des Jods. Stuttgart 1928.

<sup>37)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 161, 1 [1927]; Mikrochemie 5, 16 u. 102 [1927].

<sup>38)</sup> Naturwiss. 11, 881 [1923].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Ordentliche Hauptversammlung des Deutschen Kältevereins.

Dresden, 6. bis 8. Juni 1929.

Vorsitzender: Geheimrat Prof. Dr. Dr.-Ing. H. Lorenz, Danzig.

Geh. Hofrat Prof. Dr. Dr.-Ing. R. Mollier, Dresden: „Rückblicke auf die Entwicklung der Kältetechnik.“ — Oberveterinärrat Direktor Dr. H. A. Heiß, Straubing: „Bau, Einrichtung und Betrieb öffentlicher Schlachthöfe, ein Arbeitsfeld für einen Forschungsausschuß für Schlachthofwissenschaft.“ —

### Berichte der Ohmänner der Arbeitsabteilungen.

Den Bericht über die Arbeiten der Arbeitsabteilung I für wissenschaftliche Arbeiten erstattete Oberreg.-Rat Prof. Dr. F. Hennig, Berlin. Im Kältelelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ist es gelungen, die Zahl der supraleitenden Metalle und Legierungen von sechs auf acht zu erhöhen. Durch Messungen an Gasen bei tiefen Temperaturen konnte die Genauigkeit, mit der der Nullpunkt ermittelt werden kann, erhöht werden. Der richtige Wert dürfte demnach bei  $-273,15^\circ$  liegen. Weiter wurden die Dichten organischer Stoffe bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs untersucht; in