

DIE MIKROCHEMIE

auf der 44. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Wien, Pfingsten 1931.

Über Mikrochemie.

Einleitender Vortrag in der allgemeinen Sitzung.

Von Hofrat Prof. Dr. F. EMICH, Graz.

(Eingeg. 15. Juni 1931.)

A. Einleitung.

Das erste, das ich einleitend sagen muß, ist ein herzliches Wort des Dankes an unsere Vortragsleitung für die Einladung, diesen Vortrag zu halten. Sie hat mich in einen kleinen Pflichtenkonflikt gebracht; ein hervorragender Kollege meinte einmal: die Fortschritte in der Wissenschaft werden nicht durch Kongreßreden erzielt, sondern durch die stille Arbeit im Laboratorium. Danach sollte man eigentlich keine Kongreßreden halten. Aber andererseits sagte ich mir, daß man die Pflicht habe, einer derartigen Einladung zu folgen, wenn sie von maßgebender Stelle ausgeht; dieses Moment hat den Ausschlag gegeben.

Es war ein selbstverständlicher Wunsch der Vortragsleitung, den Namen Fritz Pregl¹⁾ auf dem Pro-



Abb. 1. Fritz Pregl.

gramm zu sehen. Der Meister hatte auch schon zugesagt, eine überaus traurige Fügung hat ihn uns bald danach entrissen. Ebenso mußte ein von Prof. Wasicky versprochener Vortrag wegen Erkrankung entfallen. So waren einige Umstellungen erforderlich, und wir haben uns die Aufgaben schließlich so geteilt, daß ich die einführende Vorlesung über Mikrochemie behielt und Herr

Kollege Lieb, der langjährige Mitarbeiter Pregls, den Bericht über die quantitative organische Mikroelementaranalyse übernahm. Damit entfällt für mich die Aufgabe, Pregls Verdienste eingehend zu würdigen. Sie sind ja nicht nur weltbekannt, sondern eben auch in dem Vortrage Prof. Liebs niedergelegt.

Was Pregl der Mikrochemie geleistet hat, legt auch uns, d. h. den Überlebenden, Pflichten auf. Jede gewonnene Höhe erregt den Wunsch nach weiterem Aufstieg, denn in der Naturwissenschaft von heute gibt es keinen Gipfel. Setzen wir also unsere ganze Kraft ein, um weiter Tüchtiges hervorzubringen. Das sei unsere Devise in der gegenwärtigen bitter ernsten Zeit! Um diesem Gedanken Rechnung zu tragen, habe ich einige kleine Hinweise auf noch zu lösende Probleme aufgenommen. Sonst soll der Vortrag einen sehr gedrängten Überblick über die Entwicklung und den gegenwärtigen Stand der Mikrochemie bringen, wobei wir uns an Wilhelm Ostwald erinnern wollen, der seine Leitlinien der Chemie einer Reihe von Querschnitten verglich, wie sie der Morphologe anfertigt, um sich ein gutes Bild von seinem Studienobjekt zu verschaffen. Ich wage nicht, Ihnen die Vorführung einer solchen Reihe zu versprechen. Aber vielleicht ist Ihnen mit einigen Dünnschliffen gedient, von denen ich hoffen will, daß sie passenden Stellen entnommen und zureichend klar ausgefallen sind.

I.

Wenn wir in der Geschichte der Experimentalwissenschaften blättern, begegnen wir immer wieder dem Bemühen nach Vervollkommen der Arbeitsmethoden. Daß heißt, man will eine gegebene Aufgabe mit kleinerem Aufwand an Material und Arbeitskraft oder unter Erreichung eines höheren Grades von Genauigkeit wie bis dahin lösen; oder, was gedanklich ziemlich dasselbe ist, man will die Schwierigkeiten in der Behandlung der Materie, welche Schwierigkeiten uns durch die zeitlichen, räumlichen und stofflichen Verhältnisse diktiert werden, immer besser und besser überbrücken.

Wie weit dies in einem gegebenen Fall möglich ist, kann nur der Versuch entscheiden. Denn, wenn das Können mit dem Wollen immer parallel ginge, brauchten wir keine Experimentalwissenschaft. Da die Chemie zu den grausamen Wissenschaften zählt, in dem Sinne, daß sie kostbarstes Untersuchungsmaterial sehr oft zerstören muß, wenn sie es näher kennenlernen will, hat sie an der Materialersparnis ein hervorragendes Interesse. Und es

¹⁾ Der Stern bedeutet Vorführung eines Projektionsbildes.

besteht kein grundsätzliches Hindernis, sie sozusagen bei jedem Versuche anzuwenden, denn man hat seit Aufindung des Gesetzes der konstanten Proportionen auch das Axiom aufgestellt, daß die chemischen Erscheinungen in quantitativer und wohl auch in qualitativer Hinsicht nicht von den absoluten, sondern nur von den relativen Stoffmengen abhängen. Wenn wir sagen, „Axiom“, so ist damit gemeint, daß die gedachte Annahme nur in einem sehr kleinen Gebiet geprüft werden konnte, die allgemeine Formulierung also eine weitgehende Extrapolation bedeutet. Für die aller kleinsten Dimensionen gilt die Annahme nach heutiger Auffassung wohl nicht, denn man stellt sich z. B. den Elementarwürfel des Chlornatriums aus 13 Natriumatomen und 14 Chloratomen bestehend vor. Daß unsere Annahme für die ganz großen, kosmischen Massen gilt, ist ungeheuer wahrscheinlich, aber experimentell nicht zu prüfen.

Verzeihen Sie diese Exkursion, der praktisch kaum Bedeutung zukommt, es sei denn, daß man etwa an sekundäre Einflüsse, wie die der Gefäßwand, denkt. So hat z. B. Fritz Paneth beobachtet, daß das Boyle'sche Gesetz bei sehr kleinen Gasmengen nicht mehr gilt, ebenso wie auch mäßig kleine Knallgasmengen aus demselben Grund mittels eines Funkens nicht mehr zur Explosion gebracht werden können.

Da also, wie gesagt, ein grundsätzliches Hindernis, die Materialmengen bei chemischen Versuchen zu verkleinern, im allgemeinen nicht besteht, können wir diese Verkleinerung soweit vornehmen, als es die Beobachtungs- und Manipulationsmöglichkeiten gestatten.

Und wir können in allgemeinsten Fassung jedes Bestreben, welches bei chemischen Versuchen eine wesentliche Materialverminderung unter das bisher erforderliche Maß bezweckt, als eine Aufgabe der Mikrochemie bezeichnen. Mit der Materialersparnis geht auch oft der Gewinn an Zeit und Energie parallel. Will man zahlenmäßige Angaben machen, so kann man nach Feigl die Grenze der qualitativen Mikroreaktionen mit etwa $10 \gamma^{1a)}$ nachzuweisender Substanz angeben. Bei den üblichen quantitativen Mikroanalysen arbeitet man mit einigen Milligrammen, bei den präparativen Methoden mit entsprechend mehr. Übrigens verschieben sich die Grenzen selbstverständlich im Lauf des Arbeitsganges; ja gerade eine zweckmäßige Kombination von Makro- und Mikroarbeit bringt die größten Vorteile; eine solche Arbeitsweise hat z. B. Wilhelm Böttger in seinem ausgezeichneten Lehrbuch benutzt.

Jedenfalls erscheint unser Gebiet als ein Teil der allgemeinen Chemie, denn außer der Analyse wird stets auch die präparative Arbeit an den Mikromethoden hervorragend interessiert sein, wie wir gestern in dem schönen Vortrag von E. Späth neuerdings erfahren haben. Überdies braucht man bei dem Bestreben, die Grenzen des experimentellen Könnens festzulegen, nicht unbedingt an die Anwendung zu denken. Sie stellt sich bei einer leistungsfähigen Methode ganz von selbst ein.

II.

Bevor wir auf Weiteres eingehen, ein paar Worte zum Kapitel der Reinheit der Stoffe.

Bekanntlich reichen die quantitativen Analysen oft nicht entfernt aus, um selbst ziemlich bedeutende Mengen von Verunreinigungen zu entdecken, denn der Einfluß der letzteren auf die Bruttozusammensetzung ist (z. B. bei homologen Verbindungen) oft sehr klein. In solchen Fällen haben namentlich die optischen Methoden dem Chemiker sehr wertvolle Dienste geleistet. Es sei an das Interferometer von Haber und

Löwe erinnert, das winzige Unterschiede im Brechungsindex verrät, und an die berühmten Arbeiten von Windaus und Pohl über das Cholesterin, bei welchen Arbeiten namentlich das Spektroskop herangezogen wurde. In meinem Laboratorium ist die Schlierenmethode neuestens als ein brauchbares Mittel für den Vergleich von Flüssigkeiten und Gasen erkannt worden. Sie kann u. a. namentlich auch bei refraktometergleichen Flüssigkeiten Unterschiede anzeigen. Statt längerer Ausführungen nur ein paar einfache Bei-

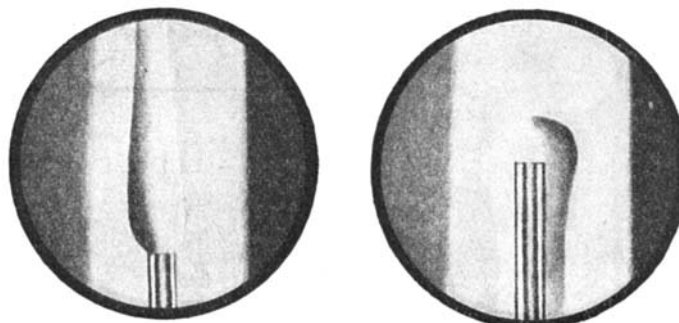


Abb. 2. Fallende positive Schliere. Steigende negative Schliere.

spiele: zuerst eine gewöhnliche Schliere* (Abb. 2), wie sie sich z. B. bei verschiedenen brechenden Lösungen eines und desselben Stoffes einstellt, und weiters eine

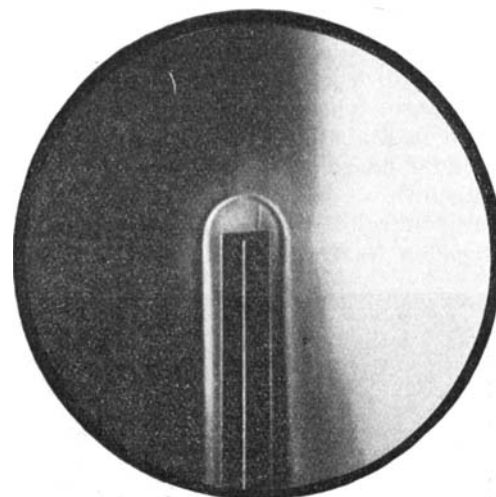


Abb. 3. D-Schliere.

sog. D-Schliere* (Abb. 3), wie man sie bei refraktometergleichen Flüssigkeiten erhält.

Die experimentelle Vorführung von Schlieren würde den Rahmen unseres Vortrags überschreiten. Es besteht aber — dank dem Entgegenkommen von Prof. E. Haschek — die Möglichkeit, einige einfache Schlierenversuche vorgeführt zu bekommen, die mein Assistent Dr. Schally zeigen kann. Ich glaube, daß das Gebiet weitere Bearbeitung verdient. Teilweise ist sie schon erfolgt.

Bleiben wir noch einen Augenblick beim Reinheitsproblem, so braucht wohl nicht gesagt zu werden, daß die Erzielung einer vollkommenen Reinigung unerreichbar ist. U. a. hat Wilh. Ostwald auf diesen Zustand als einen Grenzzustand hingewiesen.

Ja, man kann geradezu von einer Abneigung der Natur gegen die reinen Stoffe sprechen. Denn die un-reinen Stoffe sind im allgemeinen ungleich leichter zugänglich als die reinen. Keplers Ansicht, an die Paneth kürzlich erinnerte, daß die Natur die Einfachheit liebt, kann im chemischen Sinne, nämlich, was die chemisch einheitlichen Stoffe anbelangt, wohl nicht gelten. Oder, sollte die Mischung das einfachere sein?

^{1a)} $1 \gamma = 0,001 \text{ mg.}$

Sicher ist sie in den meisten Fällen der wahrscheinlicheren Zustand.

Praktisch interessiert sind wir natürlich vor allem an den „reinen“ Reagenzien. Hierbei kommt aber nicht die „absolute Reinheit“ in Betracht, d. h. ein Freisein von allen Verunreinigungen, sondern nur eine „relative Reinheit“, d. h. ein Armsein an schädlichen Bestandteilen, welche relative Reinheit verhältnismäßig leicht zu erreichen ist. Man sollte sich dabei aber nicht mit qualitativen Bezeichnungen, wie das sinnlose Wort „chemisch-rein“ eine darstellt, abfinden, sondern den Reinheitsgrad nach Möglichkeit zahlenmäßig angeben, was ja auch schon mehrfach geschieht. Zweckdienlich erscheinen die Vorschläge von Franz Mylius, der den negativen Exponenten einer Zehnerpotenz zur Angabe des Reinheitsgrades benutzt, z. B. ein Metall vom zweiten Reinheitsgrad nennt, wenn der Nebenbestandteil (die „Verunreinigung“) in einer maximalen Menge von 10^{-2} (d. h. von 0,1–1%) vorhanden ist²⁾.

Die Vollkommenheiten der verschiedenen Methoden laufen natürlich nicht immer parallel, und wie in vielen Fällen, wird auch hier durch einen Wettstreit zu immer größerem Fortschritt angeeifert. Ich meine dies so: Einmal werden die präparativen Methoden die höhere Leistungsfähigkeit haben, d. h. Präparate liefern, in denen die Analyse keine Verunreinigung mehr nachweisen kann, ein andermal wird die Analyse Verunreinigungen auffinden, wo die präparative Methode schon die Grenze der Leistungsfähigkeit erreicht hat. Man wird dabei unwillkürlich an den weniger edlen Wettkampf zwischen Geschossen und Panzerplatten erinnert.

Beispielsweise hat N. Schörl in Utrecht, dem wir umfangreiche Untersuchungen auf qualitativ-mikrochemischem Gebiet verdanken, in allen ihm zugänglichen Kadmiumpräparaten Spuren von Kupfer gefunden. Die Feststellung des Grenzverhältnisses ist an diesem Umstand gescheitert.

Indem wir nun zu einigen Einzelheiten übergehen, sei nochmals vorausgeschickt, daß es bei der Fülle des Materials unmöglich ist, alles Wichtige zu streifen oder gar alle Namen zu nennen, die es verdienen würden.

B. Qualitativer und präparativer Teil.

I.

Beginnen wir mit dem qualitativen und präparativen Teil, so interessiert vor allem die Frage nach der Empfindlichkeit einer Reaktion. Fritz Feigl kann das große Verdienst für sich in Anspruch nehmen, für jeden Teilbegriff der Empfindlichkeit eine eindeutige Bezeichnung vorgeschlagen zu haben, nämlich:

Erfassungsgrenze für die Mengeneempfindlichkeit,

Empfindlichkeitsgrenze für die Konzentrationsempfindlichkeit,

Grenzverhältnis für die Nachweisbarkeit von X neben A.

F. L. Hahn und Feigl schlagen neuestens vor, statt „Empfindlichkeitsgrenze“ von nun ab „Konzentration“ zu sagen, was den Vorteil bietet, daß der Ausdruck „Empfindlichkeit“ zur Kennzeichnung des Gesamtbildes einer Reaktion vorbehalten bleibt. Auf welchen Teilwert der Empfindlichkeit besonders Gewicht zu legen ist, richtet sich nach dem gegebenen Fall.

Die Erfassungsgrenze gibt man zweckmäßig in γ an; das Grenzverhältnis ist definitionsgemäß eine un-

benannte Zahl. Die Grenzkonzentration kann man entweder als tatsächliche Konzentration angeben (Bezeichnung: $\gamma \cdot \text{cm}^{-3} = \gamma \text{ pro cm}^3$) oder man kann sie als Grenzverhältnis gegen das Lösungsmittel deuten (wobei die Anzahl der Gramme der Anzahl der Kubikzentimeter gleichgesetzt wird).

Welch außerordentlich verschiedene Erfassungsgrenzen einzelnen Reaktionen zukommen, zeigt die folgende Zusammenstellung.

Tabelle der Erfassungsgrenzen*).

Substanz bzw. Bestandteil	Art der Reaktion	Erfassungsgrenze	
		in Gramm	Zahl der Atome (Molek.)
	Makroreaktionen im Proberöhrchen**)	10^{-6} – 10^{-1}	10^{16} – 10^{21}
	Kristallfällungen**)	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{16}$
	Tüpfelreaktionen**)	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{16}$
OH'	Lackmusseide	3×10^{-10}	10^{13}
Na	Spektroskop	10^{-10}	3×10^{12}
Merkaptan .	Geruch	2×10^{-12}	2×10^{10}
Jodoform .			
He	Spektroskop	10^{-14}	4×10^7
H ₂	Spektroskop	10^{-15}	2×10^9
Au-Teilchen	Ultramikroskop	10^{-18}	3×10^8
Ra Em . . .	Elektroskop	6×10^{-20}	$1,8 \times 10^2$
Fluorescein***)	Fluoreszenz im U. M.	5×10^{-20}	10^2
α -Teilchen .	Spinthariskop	$6,6 \times 10^{-24}$	1

*) Eine wertvolle Ergänzung enthält die Mitteilung von F. L. Hahn über die heutigen Grenzen mikrochemischen Erkennens und Messens. Forschungen und Fortschritte, VII, Nr. 18, S. 254 (1931).

**) Mittleres Molekulargewicht 100.

***) Vergl. hierzu S. Dutt, C. 1930, II, 3001.

II.

Von einer qualitativen Mikroanalyse kann man insofern seit langer Zeit sprechen, als das Mikroskop schon



Prof. H. Behrens.

Abb. 4. Prof. H. Behrens.

²⁾ Vgl. auch J. Timmermans, La Notion d'Espèces en Chimie, Gauthier-Villars; ferner Helv. chim. Acta XIV, 445 [1931].

durch Marggraf im 18. Jahrhundert zu chemischen Zwecken herangezogen worden ist. Freilich war die An-

wendung dieses Instruments eine seltene, und auch die Untersuchungen zahlreicher Forscher, wie Teichmann, Helwig, Hartung, Wormley, Bořický, Reinsch, Streng, O. Lehmann, K. Haushofer u. a., vermochten bei der Mehrzahl der Chemiker kein weitergehendes Interesse für diese Arbeitsweisen zu erwecken. Erst Theodor Heinrich Behrens* (Abb. 4), dessen erste Arbeiten um 1880 erschienen, gelang es, das gedachte Interesse wachzurufen. Behrens trachtet z. B. durch Einführung eines Körnchens Reagens in den auf dem Objektträger befindlichen Tropfen Kristallfällungen zu erzielen, wofür einige einfache Beispiele* (nämlich Kalium-Kupferbleinitrit, Silberbichromat und Cäsiumchlorostibit) vorgeführt seien

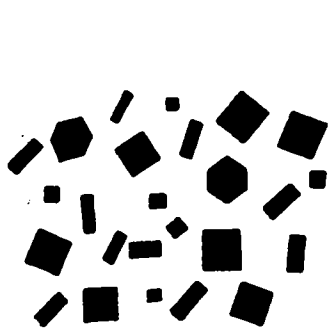


Abb. 5. Kaliumkupferbleinitrit.

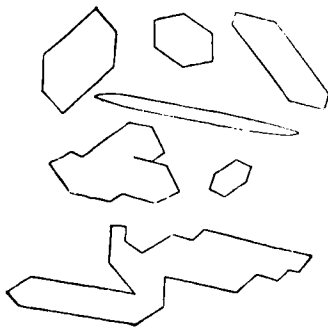


Abb. 6. Silberbichromat.

(vgl. die Abb. 5, 6, 7). In diesem Zusammenhang bedeutet bei Behrens das Wort „Mikrochemie“ eine Abkürzung

für „Analytische Chemie unter besonderer Anwendung des Mikroskops“^{2a)}.

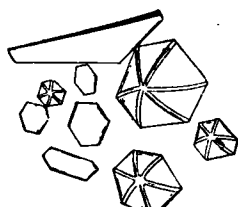


Abb. 7.

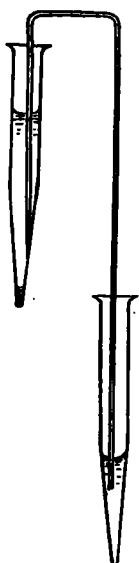
Cäsiumchloroantimonit.

Obwohl nicht in den Rahmen meines Berichts gehörend, sei doch hier hervorgehoben, daß zu Behrens' Zeiten auch schon Botaniker und Mineralogen eifrig mikrochemische Studien betrieben, ist doch die „Histochemie der pflanzlichen Genußmittel“ von Hans Molisch schon im Jahre 1891 erschienen; rund zwei Dezennien später hat derselbe Meister die erste Auflage seiner „Mikrochemie der Pflanze“ herausgegeben.

Um einige weitere qualitative Arbeitsweisen zu skizzieren, mögen folgende Hinweise genügen:

1. Sehr nützlich ist in vielen Fällen das Durchmusternd des Prüfungsobjekts unter dem Mikroskop, wobei namentlich ein binokulares Instrument gute Dienste leistet. Man kann dabei z. B. einzelne Bestandteile aus Pulvern auslesen (mechanische Analyse) und auch evtl. polarisiertes und ultraviolettes Licht anwenden, wobei auf die Haitinger'sche Anordnung aufmerksam gemacht sei.

2. Eine große Zahl von zum Teil schon von Behrens benutzten Arbeitsweisen betrifft die Niederschlagsbehandlung; besonders einfach ist das Arbeiten mit dem capillaren Heber³⁾ (Abb. 8).

Abb. 8.
Capillarer Heber.

^{2a)} Besonders zu erwähnen sind hier die Veröffentlichungen aus der Schule von E. M. Chamot.

³⁾ Viele Abbildungen sind meinem Mikrochemischen Praktikum (München 1931) entnommen.

3. Ein umfangreiches Kapitel bilden die Destillations- und Sublimationsmethoden, in welches Kapitel auch unsere Mikrosiedepunktsbestimmungen und -fraktionierungen einzureihen sind. Wir sehen: a) das

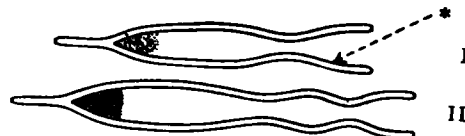


Abb. 9. Fraktionierröhrchen.

Fraktionierröhrchen*; b) die Siedepunktcapillare*; c) das Fraktionierkölbchen* (vgl. die Abb. 9, 10, 11).

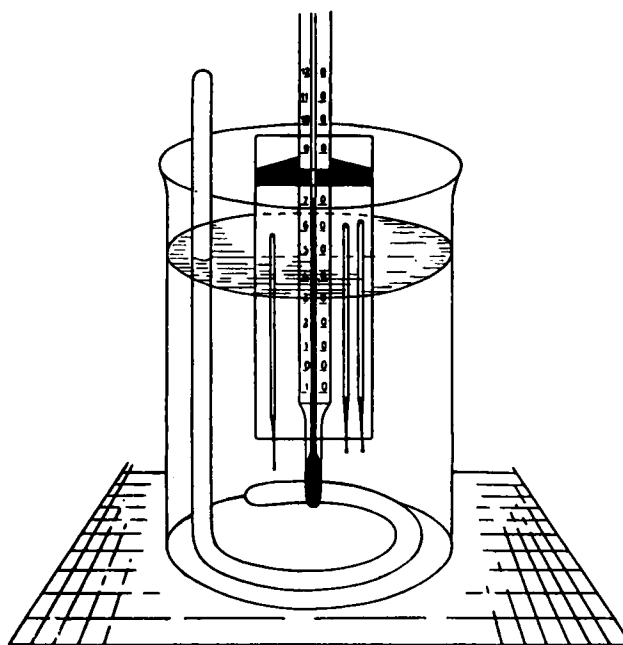


Abb. 10. Siedepunktcapillaren.

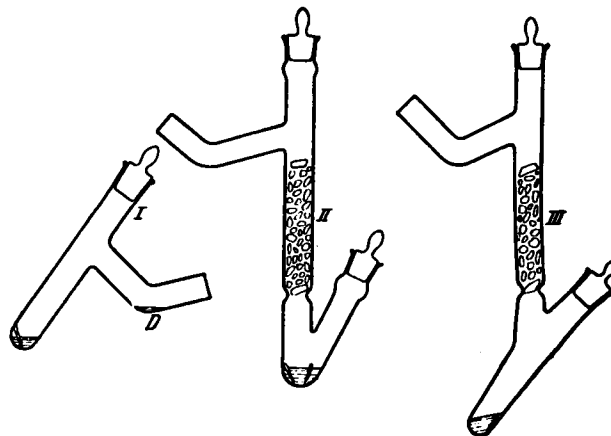


Abb. 11. Fraktionierkölbchen.

4. Für Zwecke der qualitativen Elektrolyse dienen u. a. elektrolytische Objektträger; eine neuere Form, die z. B. den Nachweis von 10^{-9} g Cu gestattet, ist im Kongreßheft der „Mikrochemie“ von meinem Mitarbeiter Brenneis beschrieben.

5. Eine mehrfach durchgearbeitete, ältere Technik betrifft die gefärbten und imprägnierten Fasern, z. B. die Lackmuseide, den Sulfidfaden u. a.

6. Um gewisse Nachteile auszuschalten, die das Arbeiten auf dem Objektträger mit sich bringt, benutzen wir vielfach Capillarröhrchen, die evtl. zugeschmolzen werden. Sie leisten z. B. gute Dienste beim Umkristallisieren* (Abb. 12), ebenso, wenn unter höherem Druck (flüssige Kohlensäure) gearbeitet werden

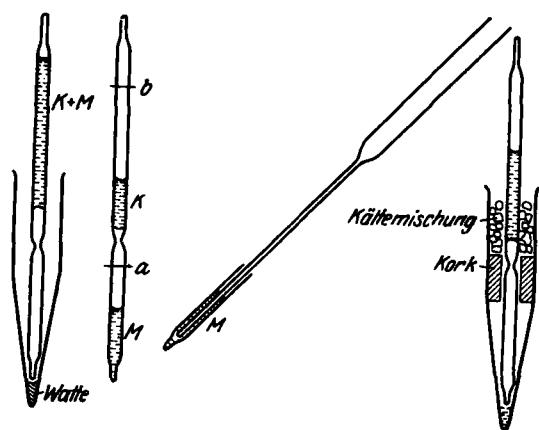


Abb. 12. Umkristallisieren im zugeschmolzenen Röhrchen.

muß. Auch bei der Beobachtung von Farbe und Absorptionsspektrum sind (axial durchleuchtete) Capillarröhrchen nützlich.

III.

Vielen qualitativen Mikromethoden ist neuestens durch die Feigl'schen Tüpfelreaktionen scharfe Konkurrenz erwachsen. Sie arbeiten schnell, empfindlich und mit den einfachsten Behelfen. Wir sind damit in das Gebiet der Gegenwartsfragen gelangt, bei dem besser auf die Vorträge verwiesen wird, die in der Fachgruppe für analytische Chemie auf dem Programm stehen. Hierher gehört namentlich die Lehre von den spezifischen und Spezialreaktionen, Gebieten, von denen man sich noch viel versprechen muß und an denen jetzt emsig und erfolgreich gearbeitet wird. Ob wir auf diesem Weg das Ziel, die qualitative Trennung ganz entbehrlich zu machen, erreichen werden, wissen wir heute nicht.

Daß noch in den verschiedensten Richtungen weitgehende Kleinarbeit zu leisten ist, braucht nicht gesagt zu werden, z. B. wäre bei vielen Reaktionen eine Feststellung der Erfassungsgrenzen sehr erwünscht. Ein Thema, das noch wenig bearbeitet ist, betrifft die Grenzflächen zwischen zwei Flüssigkeiten; die sicher vielfach rätselhaften Kräfte, welche in diesem Gebiet zur Geltung kommen, könnten dem Analytiker vermutlich weiter nützlich sein.

C. Quantitativer Teil.

I.

Die quantitative Arbeit läuft bekanntlich in der Regel auf die Bestimmung von Massenverhältnissen hinaus; natürlich ist damit nicht gesagt, daß gerade die Masse selbst immer bestimmt werden müsse, es kann sich ja auch um andere Eigenschaften handeln, die sich quantitativ erfassen lassen und die zu ihr in gesicherter Beziehung stehen.

Man kann gewöhnliche quantitative Bestimmungen unterscheiden und Spurensuche. Bei den ersteren liegen die Bestandteile in vergleichbaren Mengen vor, bei der Spurensuche ist der gefragte Bestandteil in sehr kleiner Menge zugegen.

II. Waagen.

Es gibt bekanntlich eine sehr große Anzahl von Instrumenten, die kleine Massen zu wägen gestatten. Als Nernst vor rund 30 Jahren die bekannten Gasdichtebestimmungen in seinem Iridiumröhrenofen ausführte, war die (Salvionische) Glasfederwaage zwar schon bekannt, der Meister konstruierte sich aber selbst ein Instrumentchen*, dessen leichter Glasbalken auf einem feinen Quarzfaden aufgehängt war. Die Gesamtbelastung kann man maximal etwa mit einem Dezi-

gramm angeben, das Wägegut darf aber nur einige Milligramm schwer sein; es kann auf etwa ein Tausendstel genau gewogen werden. Wir haben also eine „Gamma-Milligramm-Waage“ vor uns.

Die Nernstwaage ist später mehrfach abgeändert, z. B. auch kleineren Gewichtsmengen angepaßt worden. Jedenfalls hat sie zu vielen Hunderten, vielleicht zu Tausenden von Bestimmungen gedient. Neuestens hat Dr. Donau eine Nernstwaage mit aperiodischer Einstellung und proportionalen Ausschlägen erdacht, wodurch sich beim Arbeiten eine erhebliche Zeitersparnis ergibt.

Immerhin ist die Benützung der Nernstwaage mit einigen Übelständen verknüpft, wobei namentlich die Unmöglichkeit in Betracht kommt, Belastungen von z. B. einigen Gramm anzuwenden.

Es war deshalb ein hervorragendes Verdienst Pregls, der sich bekanntlich 1910 die Aufgabe stellte, die quantitative organische Elementaranalyse auf kleine Substanzmengen anzuwenden, daß er in der Probierwaage* für Edelmetalle von Wilh. H. F. Kuhlmann, die im Jahre 1906 zum erstenmal für mich gebaut wurde, ein Instrument entdeckte, das bei geeigneter Behandlung nicht nur — wie ursprünglich vereinbart — die Hundertstel-, sondern auch die Tausendstelmilligramme angibt.

Und da auch hier das Gute dem Besseren Platz machen mußte, werden seither die Analysen nach dem Zenti- und dem Milligrammverfahren in der Regel mittels der Kuhlmannwaage durchgeführt. (Für manche Zwecke, z. B. Serien von Rückstandsbestimmungen, ziehe ich heute noch die Nernstwaage vor. Auch wird anscheinend oft ganz darauf vergessen, daß das Arbeiten mit kleiner Tara den großen Vorteil mit sich bringt, daß die Gewichtskonstanz außerordentlich leicht zu erreichen ist.) Neuere Erfahrungen mit der Kuhlmannwaage verdanken wir u. a. meinem Mitarbeiter Schwarz-Bergkampff, Boëtius u. a.

Ein weiteres Vordringen bis zu einer Genauigkeit von 10^{-8} bis 10^{-9} g, also bis zu einem „Nanogramm“, liegt durchaus im Bereich des Möglichen, denn Waagen von dieser Leistung sind seit Dezennien bekannt; wir brauchen nur auf Ramsay's Schule, ferner auf die Namen Hans Pettersson, Strömberg u. a. zu verweisen. Auch in Amerika werden jetzt solche Instrumente gebaut, wobei McBain und Tanner an Stelle von geschliffenen Schneiden Carborundumkristallkanten benutzen.

Sehen wir im Sinne des oben Gesagten zunächst vom rein praktischen Standpunkt ab, so muß man sich trotzdem gegenwärtig halten, daß

a) die technischen Schwierigkeiten mit abnehmenden Mengen immer größer werden, und daß

b) chemische Wägungen eine gewisse Einfachheit des Verfahrens verlangen.

Aus diesem letzten Grund benutzt man Vakuumwaagen nicht gern. Auch dürfte z. B. bei den Waagen mit veränderlichem Vakuum (System von Steele und Grant) die veränderliche Oberflächenbeladung eine Fehlerquelle beinhalten. Dazu kommt noch, daß die Vakuumwägung gar nicht notwendig ist, wenn man genügend kleine Objekte anwendet — und große verbieten sich ja ohnedies, weil man bei ihnen die notwendige Gewichtskonstanz nicht erreicht, die normalerweise nicht leicht unter 10^{-6} bis 10^{-7} zu bringen ist.

Weiter hat man zu erwägen, welche Maßnahmen zu ergreifen sind, um die Deformation eines genügend leichten Balkens zu verhindern bzw. unschädlich zu

machen. Man hat die Wahl zwischen einer genügend starren Konstruktion (Steele und Grant) und einem einfachen geraden Stäbchen, dessen Biegeeffekt durch ein Kompensationsverfahren unschädlich gemacht wird. Diesen Gedanken haben wir bei unserer elektromagnetischen Mikrowaage* (Abb 13) benutzt⁴⁾. Auch die Frage, ob der auf Schneiden spielende Balken den Vorzug verdient, oder der auf Fäden aufgehängte, muß

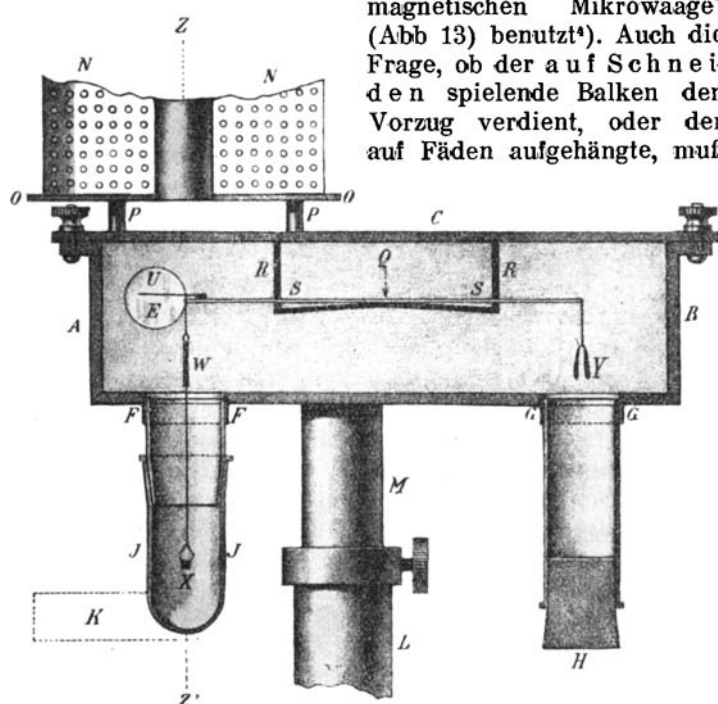


Abb. 13. Elektromagnetische Mikrowaage.

erwogen werden. Wir haben uns vorläufig für den letzteren entschieden und uns hierbei u. a. auch an die einschlägigen Arbeiten von Wilhelm Weber erinnert, die zwar schon 90 Jahre alt, aber, wie es scheint, nicht so bekannt sind, wie sie es verdienen würden⁵⁾.

Jahr	Instrument Methode	Maximale Belastung in g	Genauigkeit in g		Zahl der Mole- küle ⁶⁾
			absolut	relativ	
—	Gew. Analysen- waage	200	10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁷	10 ¹⁸
1912	Projektions- federwaage . . .	5×10 ⁻²	3×10 ⁻⁵	6×10 ⁻⁴	3×10 ¹⁷
1912	Waage v. Hart- mann & Braun .	6×10 ⁻³	5×10 ⁻⁶	8×10 ⁻⁴	5×10 ¹⁶
1906	Kuhlmann- waage	20	10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁸	10 ¹⁶
1902	Nernstwaage . .	10 ⁻¹	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ¹⁶
1912	Radiumwaage .	2×10 ⁻²	10 ⁻⁸	5×10 ⁻⁷	10 ¹⁴
1916	Elektromagne- tische Waage . .	5×10 ⁻³	5×10 ⁻⁹	10 ⁻⁶	5×10 ¹³
1929	Waage von Mc Bain u. Tanner	3×10 ⁻¹	3×10 ⁻⁹	10 ⁻⁸	3×10 ¹³
1909	Waage v. Steele und Grant . . .	—	10 ⁻⁹	—	10 ¹³
1914	Waage von H. Pettersson .	2×10 ⁻¹	2×10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁹	2×10 ¹²
1925)	Instrument von P. P. Koch . . .	3×10 ⁻¹¹	~10 ⁻¹³	3×10 ⁻³	10 ⁹
1920	Instrument von Ehrenhaft und Konstantinow- sky (Schweb- kondensator) .	—	~10 ⁻¹⁵	—	10 ⁷

* Bezogen auf die absolute Genauigkeit. Mittleres Molekulargewicht 100, N ~ 10²⁴.

⁴⁾ Wobei unveröffentlichte Untersuchungen von Dr. Benedetti-Pichler zu erwähnen sind. Beschreibung in Abderhaldens Handbuch, Abt. I, T. 3, S. 259 [1921].

⁵⁾ Ges. Werke, Berlin 1892, I, 499.

Anstatt weiterer Auseinandersetzungen bringe ich vorstehend eine tabellarische Übersicht, die das mit der Waage jeweils beherrschbare Gebiet angibt.

III. Über gewöhnliche quantitative Bestimmungen.

1. An die Waagen schließen sich die Gewichtsanalysen an, wobei vor allem Rückstandsbestimmung und Niederschlagswägung zu unterscheiden ist. Über die erstere Bestimmungsart ist grundsätzlich wenig zu sagen, anzustreben wäre eine möglichst häufige Anwendung dieser Methodik, da sie sich durch größte Einfachheit auszeichnet. Der leider so früh verstorbene Kollege Ludwig Moser hat gezeigt, daß hier noch manch schönes Ergebnis zu finden ist. An dieser Stelle sind auch am besten die quantitativen Elektrolysen einzufügen; sie gehören zu den ältesten Mikroverfahren, wobei die Namen Jäneckes, Riesenfeld u. v. a. erwähnt werden könnten. Den handlichsten und infolgedessen verbreitetsten Apparat verdanken wir bekanntlich Pregl. Feinere Mikroelektrolysen und Rückstandsbestimmungen sind jüngst von meinem Mitarbeiter Ernst Wiesenberger mit einem Materialaufwand von rund 10 γ ausgeführt worden, also mit Substanzmengen,

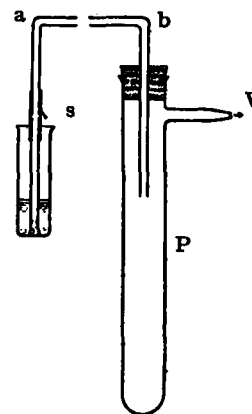


Abb. 14. Filtration mittels des Stäbchens.

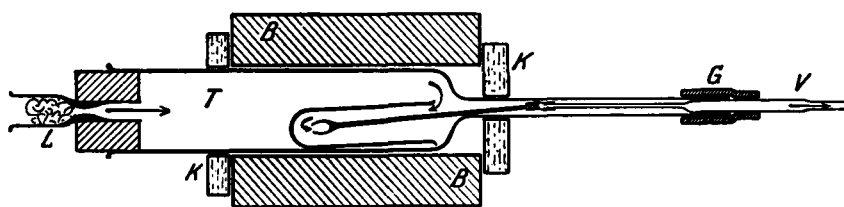


Abb. 15. Benedetti-Pichlers Trockenblock.

die die gewöhnliche Analysenwaage überhaupt nicht mehr angibt.

Die Methoden der Niederschlagswägung sind teils adaptierte Makroverfahren, wie die von Pregl verkleinerte Stritarische Filtrerröhrenapparatur, teils besondere Anordnungen, wie sie unsere Stäbchenmethodik benutzt. Die Fällung erfolgt hierbei im Mikrobecher* (Abb. 14), das Trocknen z. B. im Benedetti-Pichlerschen Trockenblock* (Abb. 15). Übrigens hat sich auch Hartung in Melbourne des Verfahrens bedient.

Wir wollen hoffen, daß es auch bei der Niederschlagsbehandlung möglich sein wird, in das Gebiet der oben erwähnten ganz kleinen Materialmengen vorzudringen! Vielleicht hilft ein kürzlich von Dr. Donau erdachtes Verfahren wenigstens in einzelnen Fällen über die Schwierigkeiten hinweg⁶⁾.

2. Der Fall, daß die Bestimmungsform nicht gewogen, sondern titriert, als Gas gemessen, auf optischem Weg oder sonstwie ermittelt wird, umfaßt eine so große Zahl von Möglichkeiten, daß nur eine kleine Reihe von Beispielen herausgegriffen werden kann.

a) Sehr groß ist die Zahl der maßanalytischen Methoden; man erreicht auch hier leicht eine Genauigkeit von der Größenordnung von 1 γ , d. h. die durch die Kuhlmannwaage gegebene Grenze. Da die Mehrzahl der Mikromaßanalysen den Zwecken des Organikers

⁶⁾ Siehe Mikrochemie VIII, 257 [1930].

und Biologen dient, sei auf das folgende Referat von Lieb verwiesen. Auf einen Umstand möchte ich aber aufmerksam machen, den ich einer Abhandlung von Friedrich L. Hahn entnehme. Es ist im allgemeinen nützlicher, mit kleinen Mengen von stärkeren als mit größeren Mengen von verdünnten Maßflüssigkeiten zu arbeiten. Deshalb mag eine noch wenig bekannte Mikrobürette erwähnt werden, die von meinem Mitarbeiter Dr. S. Wermuth beschrieben worden ist und z. B. $\frac{1}{500000}$ cm³ abzulesen erlaubt.

Auch potentiometrische Methoden erfreuen sich zunehmender Beliebtheit.

b) Nephelometrische, colorimetrische und sedimentrische Verfahren sind ebenfalls vielfach im Gebrauch, von den neueren Apparaten sei das Stufenphotometer von Pulfrich erwähnt.

c) Weiter führen wir noch die Methoden der quantitativen Spektralanalyse an, die, allerdings mehr der Physik als der Chemie angehörend, unserem Referat fernliegen, es genüge ein kurzer Hinweis auf die Werke von Fritz Löwe, von Gerlach und Schweitzer, von Lundegårdh u. a.

d) Über Methoden, die sich der mikrometrischen Ausmessung bedienen, folgen später noch Andeutungen.

e) Die gasanalytischen Verfahren gehören bekanntlich seit August Krogh zu den ältesten Mikromethoden. Später haben sich namentlich Dewar, Ramsay, Travers, Soddy und Strutt mit kleinen Gasmengen befaßt. In jüngster Zeit hat Paneth bewundernswürdige Erfolge bei der Messung sehr kleiner Heliummengen erzielt. Interessant ist hierbei u. a. die Meßgenauigkeit, die folgender Zusammenstellung zu entnehmen ist.

Genauigkeit der Messungen in Abhängigkeit von der Heliummenge nach F. Paneth.

Heliummenge in 10 ⁻⁶ cm ³	Maximaler Fehler in Prozenten
0,007	50
0,05	10
0,5	2
1,0	1,5
10,0	1,0
100,0	1,0

f) Zu den originellsten Methoden der quantitativen Mikroanalyse gehören die radiometrischen Bestimmungen nach Rud. Ehrenberg, die auf dem von Paneth und v. Hevesy eingeführten Prinzip der „radioaktiven Indikatoren“ beruhen*).

Zu kurzer Erläuterung entnehme ich Ehrenbergs Zusammenstellung, die er für das Abderhaldensche Handbuch verfaßt hat, die folgenden Sätze:

„Die außerordentliche Empfindlichkeit der elektrometrischen Strahlungsmessung macht es möglich, den mikroanalytischen Nachweis bis an die Grenzen zu führen, die durch die Definitheit des Ausgangsmaterials und die Reinheit der Reagenzien und Gefäße gesetzt werden. Das Bestimmungsverfahren hat außerdem den Vorzug einfacher Handhabung und großer Störungsfreiheit und enthält keine subjektiven Momente wie das Arbeiten mit Indikatorumschlägen, Farbvergleichen usw. Ein weiterer Vorteil ist der Fortfall vieler sonst erforderlicher Operationen im Analysengang, wie Trennungen, Filtrationen usw., und in den meisten Fällen die Durchführung der ganzen Analyse in einem Glase. Außerdem können spezielle Verfahren empirisch ausgearbeitet werden, ohne daß die einzelnen Reaktionen des Analysenganges für sich ganz aufgeklärt zu sein brauchen.“

*) Vgl. diese Ztschr. 42, 189 [1929].

Als Beispiel sei erwähnt, daß Ehrenberg bei einer Zuckerbestimmung $4,88 \times 10^{-3}$ mg Glucose in 0,004 cm³ Blut, entsprechend 0,122 mg in 0,1 cm³ Blut, gefunden hatte; denselben Betrag hatte unter Verwendung von 0,1 cm³ Blut die Hagedorn-Jensen-Methode ergeben.

3. Am Schluß dieses Abschnittes heben wir zweierlei hervor. Erstens sei festgestellt, daß eine vor zwei Dezennien ausgesprochene Hoffnung in Erfüllung gegangen ist; die Hoffnung, daß die damals erst vor kurzer Zeit inaugurierten Methoden der quantitativen Mikroanalyse auf grundsätzlich alle Probleme der quantitativen Analyse mit Erfolg ausgedehnt werden mögen⁷⁾. Zweitens will ich die wirtschaftliche Bedeutung der quantitativen Mikroanalyse unterstreichen⁸⁾. Liegt sie auch vorwiegend auf dem Teil, über den Kollege Lieb berichten wird, so müssen wir uns doch auch auf anorganischem Gebiet der Tatsache bewußt sein, daß nicht nur an Material, sondern oft auch erheblich an Zeit und Mühe gespart wird. Die folgende

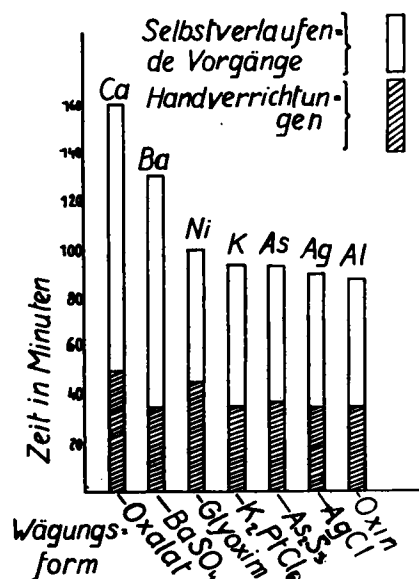


Abb. 16. Zeitaufwand bei einigen quantitativen Bestimmungen, zusammengestellt von H. Alber.

kleine Zusammenstellung veranschaulicht den Zeitaufwand bei einigen Bestimmungen* (Abb. 16).

Trotz fleißiger bisheriger Arbeit bleibt noch viel zu tun übrig. Zahlreiche Methoden harren der Durcharbeitung auf größerem Anwendungsgebiet, namentlich fehlt es noch vielfach an Trennungsrezepten. Aber auch in mehr methodischer Hinsicht wird sich noch vieles finden lassen. Vielleicht könnten die Multiplikationsverfahren durchgeprüft werden, worunter man Methoden verstehen kann, bei denen z. B. besonders schwere Niederschläge von der Art des leider nicht ganz konstant zusammengesetzten phosphormolybdänsauren Ammoniums gewogen werden. Ein analoger Fall liegt vor, wenn z. B. ein zu bestimmendes Metall in Säure aufgelöst und der entwickelte Wasserstoff gemessen wird.

IV. Spurensuche.

Unter Spurensuche wird bekanntlich die Ermittlung eines in sehr kleiner Menge vorhandenen Bestandteils verstanden. Aber, was ist „sehr klein“? Diesmal sind Zahlenangaben, auf die wir sonst den größten Wert legen, leider nicht möglich, da die Schwierigkeit der Trennung den einzigen Maßstab darstellt. Diese

⁷⁾ Chem.-Ztg. 1913, Nr. 148.

⁸⁾ Ebenda 39, 839 [1915].

Schwierigkeit hängt aber von der Verschiedenheit der Eigenschaften ab. Stellen wir die Trennung der Isotopen auf die eine Seite, die Trennung eines leichtflüchtigen oder sehr schwer löslichen Gemengteils von einem schwerflüchtigen oder leichtlöslichen auf die andere Seite, so ist der Kontrast offenkundig.

In allgemeiner Hinsicht darf bemerkt werden, daß man bei der Spurensuche oft einen „Spurenfänger“ benutzt. So können wir ein Reagens benennen, daß die fragliche Spur an sich reißt und damit Auffindung und Bestimmung erleichtert. In Wahrheit kommt es natürlich stets auf ein Differenzverfahren hinaus, da eine absolute Sicherheit nicht besteht, daß der Spurenfänger wirklich von vornherein frei von der Spur ist. Auch läßt sich kaum entscheiden, ob das Trennungsverfahren in gleicher Weise funktioniert, wenn die Spur einmal zugegen ist und einmal nicht. Natürlich kommt diesen Gedanken praktisch dann keine Bedeutung zu, wenn die Methodik, wie dies bei der gleich zu erwähnenden Goldspurensuche gilt, durch eine genügende Zahl von Kontrollversuchen unter weitgehender Variation der Versuchsbedingungen geprüft worden ist.

Zu den Schulbeispielen für die Spurensuche gehören die Untersuchungen von Fritz Haber über das Gold, von Lunde über verschiedene Edelmetalle, von Stock über Quecksilber, von Paneth über Helium, von v. Fellenberg, Lunde, Scharrer u. a. über das Jod. Wir müssen es uns versagen, den sinnreichen Kombinationen von Makro- und Mikroarbeit nachzugehen, die die genannten Forscher eingeschlagen haben. Die Edelmetalle werden — mit Blei als Spurenfänger — nach dem Abtreiben des letzteren zu Kügelchen geschmolzen, deren Masse man — ebenso wie beim Quecksilber — durch mikrometrische Messung ermittelt. Dieses Meßverfahren rührt bekanntlich von dem Heidelberger Mineralogen Victor Goldschmidt her, der damit im Jahre 1877 wohl die ersten quantitativen Mikrobestimmungen ausgeführt hat. — Aus dem, wie gesagt, sehr bedeutenden und, wie ich glaube, ziemlich allgemein bekannten Material der Haberschen Untersuchungen*) vielleicht nur das Hauptresultat: daß der Goldgehalt des Meerwassers weit geringer ist, als man bis dahin meinte; er bewegt sich z. B. um 10γ im Kubikmeter. Wenn wir bedenken, daß diese Feststellung unter Anwendung von zwei Litern Wasser möglich ist, so erkennen wir die Notwendigkeit und die Leistungsfähigkeit der Mikromethodik, denn wie viele Tonnen Wassers müßten verarbeitet werden, wollten wir etwa das Gold auf der gewöhnlichen Analysenwaage wägen! Nebenbei bemerkt ist die obige Zahl ein Durchschnittswert für das offene Meer; im Polareis und auch in gelegentlichen Proben von Oberflächenwasser wurden auch erheblich größere Goldmengen gefunden, z. B. zwei bis acht Milligramm pro Tonne. Bemerkenswert ist die große Genauigkeit der Haberschen Messungen von etwa 15×10^{-10} g, entsprechend 5×10^{12} Goldatomen.

Der Spurensuche kommt eine besondere Bedeutung insofern zu, als die auf diesem Gebiet gewonnenen Erfahrungen wesentlich zur Vertiefung unserer allgemeinen Einstellung beigetragen haben, wobei auch noch z. B. auf die Arbeiten von Lucas und Grassner, von Feigl, Nießner u. v. a. hinzuweisen ist. Nicht nur der Techniker, sondern auch der Biologe erscheint an diesen Fragen hervorragend interessiert. Die auswählenden Fähigkeiten der Organismen gegenüber einzelnen Elementen sind allgemein bekannt. So wie die Tange

Jod speichern, könnten andere Elemente von anderen Organismen gespeichert werden. Bei systematischer Durcharbeitung des Gebiets würden sich vielleicht schöne Möglichkeiten für die Anwendung in der Analyse ergeben. Das wäre eine herrliche Revanche des Biologen dem Mikroanalytiker gegenüber.

Mit großer Hartnäckigkeit wird man im Laboratorium von Kupferspuren verfolgt. Es ist uns z. B. bisher nicht möglich gewesen, ein kupferfreies destilliertes Wasser herzustellen. Ob daran der Laboratoriumstaub (den wir natürlich tunlichst ferngehalten haben) oder flüchtige Kupferverbindungen die Schuld tragen, ist noch nicht entschieden. Wir haben uns bemüht, die Kupferspuren durch langsames Vorbeiführen an Elektroden abzuscheiden; das niedergeschlagene (unsichtbare) Kupfer wurde hierauf durch Umpolen auf eine Mikroelektrode übertragen.

Überschauen wir das Gebiet der Spurensuche, so fällt die reiche Mannigfaltigkeit der Methoden auf: von Hevesy hat mittels des Röntgenspektroskops einen Teil Kupfer in 300 000 Teilen Zink nachgewiesen oder einen Teil Niob oder Tantal in 10 000 000 Teilen Gestein. „Es wäre hoffnungslos, solche Spuren auf dem Wege der chemischen Analyse zu suchen.“ Und dabei ist eine Genauigkeit von einem Prozent erreicht worden. Oder Paneth hat Helium, das mit dem billionenfachen Volumen Wasserstoff gemengt war, von diesem mittels Palladium getrennt, das als quasi-auswählendes Filter diente. Und wieder in anderen Versuchsreihen ermittelte auch Paneth das Neon-Helium-Verhältnis nach dem (technischen) Verfahren von Pirani-Stern auf dem Wege der Bestimmung des Wärmeleitvermögens, wobei bei einem Druck von 6×10^{-6} mm Hg Gasmengen von 10^{-5} cm³ zur Anwendung gelangten. Wo schon soviel Gedankenreichtum vorliegt, können wir bestimmt erwarten, daß uns die Zukunft noch vieles bringen wird.

Vielleicht ist es aussichtsvoll, die Spurenfänger möglichst zu variieren? Viele Arbeiten, welche aufzuzählen der Mangel an Raum verbietet, z. B. die über Adsorption, ermutigen hierzu. Eine besondere Art von Spurennachweis bilden die Verstärkungsmethoden, bei denen Keimwirkungen angewandt werden. So hat z. B. mein Mitarbeiter Dr. Scheucher unsichtbare Spiegel von Arsen, Antimon und Wismut mittels einer Art photographischen Entwicklers sichtbar gemacht. Die Methodik gestattet vielleicht mancherlei Variationen.

D. Schluß.

Unser Bild von der Mikroarbeit wäre unvollständig, wenn wir nicht mit einem Wort auf die Bedeutung der mikrochemischen Technik für den Unterricht eingehen würden; und zwar gewinnt der Empfangende sowohl wie der Gebende.

Selbst wenn man davon absieht, daß sich heute viele Probleme ohne Beherrschung der Mikromethoden überhaupt nicht lösen lassen, sind Versuche im kleinen Maßstab für den Studierenden nützlich, denn er lernt ganz besonders sauber arbeiten, sorgfältig dosieren, aufmerksam beobachten und sparsam mit dem Material umgehen. Auch hat er Gelegenheit, sich mancherlei Fertigkeiten anzueignen, die ihm bei der gewöhnlichen Laboratoriumsarbeit zustatten kommen. Aber auch für den Dozenten sind mikrochemische Versuche von Wert. Manche Experimente packen durch ihre Schönheit und Eigenart, wie die über flüssige Kristalle, andere bringen die Vorliebe der Materie für den kristallinen Zustand eindrucksvoll zur Geltung, wie die über Behrensche Kristallfällungen, wieder andere überraschen durch die Schnelligkeit der Ausführung, so die mit der Projektions-

*) Vgl. diese Ztschr. 40, 303 [1927].

federwaage oder manche organische Reaktionen, endlich ist das Arbeiten mit explosivem Material oder unter hohem Druck wegen Gefährlichkeit zu empfehlen. —

In diesem Vortrag glaube ich nicht grau in grau gemalt zu haben und nicht mit schreienden Farben, sondern so, wie ich die Dinge sehe. Aber, hat man nicht oft die Wahl zwischen einem helleren und einem dunkleren

Ton? In einem solchen Fall habe ich den helleren gewählt; wer werden will, muß Optimist sein.

Ich würde meine Aufgabe wesentlich als erfüllt betrachten, wenn das Bild, das hier entworfen wurde, einem oder dem anderen Fachgenossen Anlaß geben würde, sich selbst näher in der mikrochemischen Landschaft umzusehen.
[A. 107.]

Fortschritte der Mikrochemie auf organischem Gebiete.

(Die wichtigsten Ergebnisse aus den Vorträgen in der Sondersitzung „Mikrochemie“ und der Fachgruppentagung für analytische Chemie.)

Von Dr. A. FRIEDRICH, Wien.

(Eingeg. 4. August 1931.)

Über die Entwicklung und die Fortschritte auf dem Gebiete der quantitativen organischen Mikroanalyse sprach Prof. Dr. Hans Lieb in einem allgemein gehaltenen Vortrag.

Der erste Teil des Vortrages galt den wichtigsten Arbeiten aus Pregl's Lebenswerk, wie sie zum größeren Teil Pregl in seinem Buche über die quantitative organische Mikroanalyse niedergelegt hat. In Anbetracht der Fülle des Materiales, welches die wissenschaftliche Arbeit der letzten 15 Jahre auf diesem Gebiete angehäuft hat, konnte der Vortragende in seinen weiteren Ausführungen nur die wesentlichsten Punkte berühren und mußte sich in den meisten Fällen mit einem kurzen Hinweis begnügen.

In der Besprechung der einzelnen Methoden nahm die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes eine besondere Stelle ein. Die Schwierigkeiten, welche gerade bei dieser wichtigen Bestimmung auftraten, haben zu vielen neuen Arbeiten und Beobachtungen Anlaß gegeben. Diese Bestimmung ergibt in allen Betrieben, in welchen die Apparaturen Tag für Tag in Betrieb sind, sehr gute Resultate (dasselbe gilt für das Pregl'sche Institut, in welchem durch viele Jahre die Methode durch Schüler kontinuierlich geübt wurde), dagegen ist an Stellen, wo nur zeitweise solche Bestimmungen ausgeführt werden, das „Wiederingangsetzen“ der Apparatur oft mit Schwierigkeiten verbunden. Unter den zahlreichen Autoren, welche auf diesem Gebiete Fortschritte erzielten, wie z. B. durch die Reinigung der zugeführten Gase (Luft, Sauerstoff), ferner Schaffung verschleißbarer Absorptionsapparate und dergleichen, somit die wesentlichsten Fehlerquellen ausgeschaltet haben, haben besonders Lindner und Boëtius das Verdienst, für die verschiedenen schädlichen Einflüsse auf Grund eingehender Untersuchungen zahlenmäßige Angaben gemacht zu haben.

Von allgemeinem Interesse sind Versuche, an Stelle von Chlorkalk und Natronkalk Askarit und Phosphor-pentoxyd zu Absorption von Kohlendioxyd und Wasser zu verwenden. Dasselbe gilt für ein von Lindner beschriebenes Verfahren, in welchem die Kohlensäure und das Wasser maßanalytisch bestimmt werden. Das entstehende Wasser wird mit Naphthyloxychlorphosphin umgesetzt, welches für 1 Molekül Wasser 2 Moleküle Salzsäure abspaltet, die dann titriert werden. Die Titration der Kohlensäure erfolgt in Barytlauge.

Der Bericht über die quantitative Stickstoffbestimmung (Dumas) läßt erkennen, daß hier die von Pregl geschaffene Apparatur und Methodik unverändert weiterbestehen wird; die von verschiedenen Seiten gemachten Verbesserungsvorschläge und Abänderungswünsche werden durch die eingehende Untersuchung von Böck und Beaucourt, welche die Richtigkeit der Pregl'schen Versuchsanordnung be-

stätigt, abgetan. Eine einzige Fehlerquelle, das drahtförmige Kupferoxyd (welches in seinen capillaren Kanälen Luft eingeschlossen enthält), kann, nach einem Vortrag Flaschenträgers, durch Evakuieren und Auffüllen mit Kohlendioxyd behoben werden. Auf die Bestrebungen zur Verbesserung des Kipp'schen Apparates, um aus diesem ständig luftfreie Kohlensäure entnehmen zu können, wurde hingewiesen.

Die quantitative mikroanalytische Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl, welche als erster Fr. Pilch mit gutem Erfolge ausgeführt hat (Emich-Laboratorium 1910), wurde von Pregl neuerlich bearbeitet und in vereinfachter und abgeänderter Form beschrieben, welche bis heute beibehalten wurde. Ein weiterer Fortschritt wurde hier von Parnas und Wagner durch einen sinnreichen Ausbau der Apparatur erzielt, welche jetzt fast automatisch funktioniert und an den Experimentator nicht mehr Anforderungen stellt, als daß er mit dem Wesen einer Titration vertraut ist. Auf die Mikro-Kjeldahl-Methode von Ivar Bang, bei welcher die überschüssige Salzsäure jodometrisch bestimmt wird, desgleichen eine Methode, bei welcher das gebildete Ammoniak colorimetrisch mit Neßler's Reagens zur Messung gelangt, wurde hingewiesen.

Auf dem Gebiete der quantitativen Halogen- und Schwefelbestimmung sind wesentliche Fortschritte erzielt worden. Die Mikrobestimmung für Halogen und Schwefel wird entweder nach der Methode von Carius oder nach einer modifizierten Dennstedt-Methode ausgeführt, bei welcher die Substanz im Rohr verbrannt und die über einen glühenden Platinstern gehenden Verbrennungsgase, bei Halogenbestimmungen in Sodalösung, bei Schwefelbestimmungen in verdünntem Perhydrol, aufgefangen werden (Perlenrohr). Unter den Halogenbestimmungen war die Bestimmung des Jods mit Schwierigkeiten und Unsicherheiten behaftet. Durch eine einfache Abänderung, bei welcher diese Bestimmung schließlich maßanalytisch zu Ende geführt wird, konnte Th. Leipert diese Methode erfolgreich verbessern und sie zu einer einwandfrei funktionierenden Bestimmung gestalten.

Unter den Methoden zur Bestimmung der Halogene nebeneinander wurde eine Methode von L. Moser hervorgehoben, welche die indirekte Bestimmung von Chlor neben Brom gestattet. Das Gemisch der Silberhalogenide, deren Gewicht bekannt ist, wird in einem Mikrotiegel mit der sechsfachen Menge Ammoniumjodid versetzt, und wird im Muffelofen so lange auf 250 bis 300° erhitzt, bis alles Ammonsalz verflüchtigt und die Silberhalogenide in Silberjodid übergeführt sind. Auf Grund dieser zweiten Angabe kann der Gehalt an Chlor und Brom indirekt berechnet werden.

Die quantitative Mikro-Schwefelbestimmung, welche dem Ungeübten Schwierigkeiten bereitet, wurde durch