

federwaage oder manche organische Reaktionen, endlich ist das Arbeiten mit explosivem Material oder unter hohem Druck wegen Gefahrlosigkeit 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 werben 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 Pregls Lebenswerk, wie sie zum größeren Teil Pregl in seinem Buche über die quantitative organische Mikroanalyse niedergelegt hat. In Anbetracht der Fülle des Materials, 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 aufraten, 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 Preglsche 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 „Wiederriegelsetzen“ der Apparatur oft mit Schwierigkeiten verbunden. Unter den zahlreichen Autoren, welche auf diesem Gebiete Fortschritte erzielen, wie z. B. durch die Reinigung der zugeführten Gase (Luft, Sauerstoff), ferner Schaffung verschließbarer 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 Chlorcalcium 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 Naphthoxychlorophosphin 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 Änderungswünsche werden durch die eingehende Untersuchung von Böck und Beaumont, welche die Richtigkeit der Preglschen 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 Kippischen 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 Erfolg 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 Parناس und Wagnér 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 Neßlers 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 Carrius oder nach einer modifizierten Denstedt-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

eine maßanalytische Bestimmung von Friedrich verbessert. Bei dieser Bestimmung wird das Gemisch der Säuren, welches bei der Verbrennung entsteht und in verdünntem Perhydrol aufgefangen wird, in eine Quarzschale gespült und mit $n/15$ Lauge titriert. Dann wird die äquivalente Menge $n/45$ Schwefelsäure zugefügt und eingedampft. Die flüchtigen Säuren werden aus ihren Salzen verdrängt unter Bildung von Natriumsulfat, während das ursprünglich vorhandene Natriumsulfat mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure Bisulfat bildet, welches titriert wird.

Unter den quantitativen Methoden zur Phosphorbestimmung hat sich die von Lieb beschriebene Methode (Fällung als Ammoniumphosphormolybdat) behauptet; bei der Arsenbestimmung wurde durch Wintersteiner ein weiterer Fortschritt erzielt; die bei der Zerstörung der organischen Substanz entstehende Arsensäure wird (bei Gegenwart von Salzsäure) direkt mit Kaliumjodid umgesetzt, welches die äquivalente Menge Jod in Freiheit setzt (Titration).

Von den Methoden zur quantitativen Bestimmung von Atomgruppen hebt der Vortragende die altbewährte Mikro-Methoxylbestimmung von Pregl (Zeisl-Methode) als erste hervor. Von den maßanalytischen Methoden zur Methoxylbestimmung wird besonders auf die Methode nach Vieböck hingewiesen, bei welcher das gebildete Jodalkyl in eine Lösung von Brom und Eisessig (welche Natriumacetat enthält) eingeleitet wird, wobei sich das Jodalkyl rasch zersetzt und Jodsäure gebildet wird, welche nach Entfernung des Broms (Zerstörung mit Ameisensäure) in der üblichen Weise titriert wird. Diese Methode ist sehr genau und eignet sich besonders für Serienuntersuchungen.

Auf die Mikrobestimmung von Methoxyl- neben Athoxylgruppen weist der Vortragende hin, Erfahrungen über die Verwendbarkeit derselben liegen noch nicht vor.

Bezüglich der Bestimmung von Alkylgruppen am Stickstoff (Methode von Herring und Meyer) verfolgte der Vortragende die Entwicklung der Preglschen Mikroapparatur bis zum modifizierten Apparat von Friedrich, welcher die bequeme und sichere Durchführung der Mikro-Methylimidbestimmung ermöglicht.

Eingehend wurde die Mikro-Acetylbestimmung behandelt, mit deren Ausarbeitung sich Pregl durch eine Reihe von Jahren beschäftigte, und die schließlich von Pregl und Soltis beschrieben wurde (Verseifung mit Toluolsulfosäure, Anwendung von primärem Kaliumphosphat zur Absorption von Schwefeldioxyd, Titration der Essigsäure in Quarzkölbchen).

Von den weiteren Atomgruppenbestimmungen wurde die von Flaschenträger geschaffene Mikro-modifikation zum Nachweis der aktiven Wasserstoffatome in organischen Substanzen (Methode Tschugaeff-Zerwittinoff) erwähnt und auf die besonderen Schwierigkeiten hingewiesen. Ferner wurde die von Van Slyke geschaffene Mikroapparatur zur Bestimmung des aliphatischen Aminostickstoffes, welche nur 5–10 mg Substanz erfordert, angeführt.

Die älteste der zahlreichen Modifikationen der Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen ist die Methode von Barger, welche auf dem osmotischen Ausgleich der Substanzlösung mit einer bekannten Vergleichslösung beruht. Die Methode erfordert kein reines Lösungsmittel und läßt sich mit geringsten Substanzmengen durchführen. Von den zahlreichen Modifikationen dieser genialen Methode bringt jede neben einem Vorteil irgendwelchen Nachteil mit sich.

Von kryoskopischen Methoden steht die von Rast (Schmelzpunktdepression des Camphers) an erster Stelle. Besonders wertvoll sind die Versuche von Heinrich Jörg, welcher zur Vermeidung von Wärmeverlusten bei kryoskopischen Bestimmungen mit kleinsten Substanzmengen Thermoelemente benutzt, deren Lötstelle sich in der Schmelze befindet. Als Meßinstrument dient ein Schleifengalvanometer nach Zeiß.

Von ebullioskopischen Methoden werden die Mikro-Molekulargewichtsbestimmung nach Pregl und der Apparat von Riecke erwähnt, welch letzterer das Prinzip von Swietoslawski und Romer anwendet, bei welchen mit Hilfe der Dampfentwicklung ein Strahl der im Apparat siedenden Flüssigkeit gegen die Kugel des Thermometers getrieben wird.

Das große Gebiet der quantitativen Bestimmung kleinster Mengen bestimmter organischer Stoffe, welche für die Biochemie und die Klinik ein unentbehrliches Rüstzeug geworden ist, wird in Anbetracht der ungeheuren Zahl solcher Methoden im einzelnen nicht besprochen. Der Vortragende betont die großen Verdienste von Ivar Bang, welcher diese Methoden in die medizinische Chemie und Klinik eingeführt hat. Allerdings bestehen hier neben hervorragenden Leistungen auch eine Reihe unvollkommen ausgearbeiteter Methoden, die in viel benutzte Laboratoriumsbücher übergegangen sind und als Grundlage wissenschaftlicher Untersuchungen verwendet wurden. Mit dem Wunsche, daß diese sogenannten „klinischen Methoden“ mit dem Fortschritt der quantitativen Mikroanalyse allmählich durch exaktere Bestimmungen verdrängt werden, schließt der Vortragende.

Prof. Dr. Josef Lindner berichtet über Versuche, die früher erwähnte maßanalytische Bestimmung von Kohlendioxyd und Wasser zu verfeinern, um bei der Verbrennungsanalyse auf kleinere Substanzeinwagen herabgehen zu können. Während die Bestimmung des Wassers durch Umsatz mit Naphthyl-oxy-chlorphosphin glatt gelingt, ergaben sich Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Kohlendioxydes. Um die Methode zu verfeinern, wurden an Stelle von $n/10$ Barytläugen $n/20$ Barytläugen in Anwendung gebracht. Die früheren Befürchtungen, daß es bei solchen Titrationen zur Bildung von basischem Carbonat kommen kann, wodurch für die Hydroxylwerte zu kleine, für die Carbonatwerte zu hohe Zahlen gefunden werden, haben sich bei Anwendung der $n/10$ Läugen nicht bewahrheitet. Mit Anwendung von $n/20$ Barytläugen kamen diese Erscheinungen zur Geltung. Der Vortragende nimmt an, daß der Niederschlag in der alkalischen Lösung basische Bestandteile (Hydroxyl oder basisches Carbonat) und außerdem Silicat aus dem Glasgefäß aufgenommen hat und dieselben nach Neutralisation wieder abgibt. Auch ein langsames Eindringen der Säure in den Niederschlag wird in Erwähnung gezogen.

Das vom Vortragenden in einer früheren Arbeit beschriebene Absorptionsgefäß für Kohlendioxyd, welches eine Kombination von Absorptionsröhren und Titriergefäß in einem Stück darstellt, hat sich auch bei einer wesentlichen Verkleinerung der Dimensionen gut bewährt.

Prof. Hans Lieb berichtet über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff durch nasse Verbrennung. Das Prinzip der Methode ist folgendes: Die Substanz wird in einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure, Kaliumbichromat und Silverbichromat bei 130° oxydiert, die entweichende Kohlensäure in $n/10$ Barytlauge aufgefangen und titriert.

Was diese Methode, von schon bekannten Methoden dieser Art wie die von Messinger, Niclaux und Boivin unterscheidet, sei hier kurz hervorgehoben: Der zugeführte Sauerstoff wird vorher (durch Anwendung des Katalysatorröhrlchens von Böck-Beaucourt) gereinigt, so daß von dieser Seite jeder Fehler ausgeschlossen wird. Das bei der Oxydation entstehende Gas wird, ehe es zur Barytlauge kommt, noch über einen glühenden Platinstern geleitet, um Kohlenoxyd in Kohlendioxyd überzuführen. Gleichzeitig ist Silberwolle vorgelegt, um Halogen zurückzuhalten. Das in die Barytlauge eintauchende Gaseinleitungsrohr trägt am Ende eine Schottische Filterplatte, welche den Gasstrom in feinste Bläschen verteilt und trotz des einfachen zylindrischen Absorptionsgefäßes die restlose Absorption ermöglicht. Die Ausflußröhren der beiden Büretten, desgleichen das Einleitungsrohrchen gehen durch die Bohrungen eines Gummistopfens, welcher das Titrationskölbchen verschließt. Ein weiterer elastischer Gummischlauch sorgt für die Verbindung des Titrationsgefäßes mit dem Stopfen während der Titration, so daß volle Bewegungsfreiheit bei der Titration herrscht, ohne das Luft Zutritt hat. — Grundsätzlich wichtig ist, daß die gesamte Apparatur ein geschlossenes System vorstellt, bei welchem an keiner Stelle kohlensäurehaltige Luft von außen einströmen kann. Obwohl diese Methode in erster Linie für die quantitative Kohlenstoffbestimmung in biologischem Material (Harn, Blut usw.) bestimmt ist, wurde sie durch die erwähnten Bedingungen so exakt gestaltet, daß der Kohlenstoffgehalt organischer Substanzen mit einer Genauigkeit von 0,1 bis 0,2% bestimmt werden kann. Der Autor hat auf die, für biologisches Material zulässigen Fehlergrenzen verzichtet, von vornherein die maximale Genauigkeit erstrebt und schließlich auch erreicht, womit die Methode vor Verbesserungsvorschlägen geschützt ist.

Dr. A. Friedrich berichtet über eine neue Apparatur zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes auf mikroanalytischem Wege. Diese Apparatur wurde in der Absicht geschaffen, von vornherein alle Fehlerquellen auszuschließen und die größtmögliche Einfachheit und Bequemlichkeit anzustreben. Die wesentlichsten Punkte sind folgende: Es wurden neue, verschließbare Absorptionsapparate geschaffen, welche die bewährte Form der Preglschen Apparate haben und durch einfache Drehung der an beiden Enden befindlichen Glasstopfen geschlossen werden können. Bei einem Modell dieser Apparate ist in den Stopfenhohlraum eine doppelt wirkende Federsicherung eingebaut, um ein Lockern oder Herausfallen des Stopfens zu verhindern. Beim zweiten Modell wird diese Sicherung durch ein zähes Schmiermittel ermöglicht. Die Verbrennung wird nur im Sauerstoffstrom durchgeführt. Die Zuleitungsapparatur, welche Gasometer und Verbrennungsrohr verbindet, besteht aus drei aneinander geschalteten Apparaten, welche ein für allemal fix montiert sind. Der erste Apparat ist ein neugeschaffener Gasregulator, welcher nach dem Prinzip der Gasströmungsmesser gebaut ist und zwei Hähne (mit Feineinstellung) besitzt. Mit dem ersten Hahn wird der Apparat einmal genau geeicht, dann die Hahnstellung fixiert. Der zweite Hahn dient zur Einstellung der jeweils gewünschten Gasgeschwindigkeit. Das handliche Apparaten enthebt den Experimentator jeder besonderen Aufmerksamkeit und gestattet, die Gasgeschwindigkeit direkt abzulesen.

An diesen Gasregulator schließt als zweiter Apparat das Katalysatorröhrlchen von Böck und Beaucourt

an, welches durch Anfügen einer Kühlspirale ergänzt wurde, und schließlich (dritter Apparat) ein U-Rohr mit Natronkalk und Chlorcalcium, dessen Schenkel (jeder für sich) vollkommen abgeschlossen werden können. Diese Zuleitungsapparatur führt den Sauerstoff in der gewünschten Geschwindigkeit und in vollkommener Reinheit dem Verbrennungsrohre zu.

Bei Versuchen, die Fehlerquellen des Bleisuperoxydes zu studieren, benützte der Vortragende ein Verbrennungsrohr mit Platinkontaktestern, um das Bleisuperoxyd austauschen zu können. Durch die Anwendung des Preglschen Bremspfropfes und eines Platinkontaktesternes von 10 cm Länge wurde im Rohr ein Überdruck an Sauerstoff hervorgerufen, ferner die Beührungszeit der Verbrennungsgase mit dem Platinkontaktester auf 70 s ausgedehnt. Unter diesen optimalen Bedingungen erwies sich die Kontaktverbrennung als leistungsfähiger gegenüber der früher verwendeten Kupferoxydfüllung. Da die Untersuchung über das Bleisuperoxyd zur Auffindung der Fehlerquelle führte, und es sich als erforderlich erwies, das Präparat unmittelbar vor der Verbrennung durch Erhitzen zu reinigen, wurde die Verbrennungsmethode mit Platinkontaktestern beibehalten. Zwei Mikroschiffchen mit Bleisuperoxyd reichen für mehrere nacheinander ausgeführte Verbrennungen aus. Die Methode gestattet die richtige Analyse jeder Art organischer Substanz, ermöglicht die Verbrennung bis zu 1,5 mg Einwaage und stellt an den Experimentator keine nennenswerten Anforderungen in bezug auf Schulung und mikroanalytische Vorkenntnisse. Über die Verwendung von Askarit und Phosphorperoxyd an Stelle von Natronkalk und Chlorcalcium liegen noch keine Erfahrungen vor.

Dr. A. Friedrich berichtet weiter über Erfahrungen bei der Mikro-Dumas-Bestimmung. Die einzige Fehlerquelle, welche gefunden wurde, bildet das drahtförmige Kupferoxyd. Um die Luft aus diesem Material zu entfernen, wurde das zur Verbrennung vorbereitete Rohr mit einem Vakuumexsikkator verbunden, dann die Hahnspindel geschlossen und das Vakuum durch Öffnen des Kippischen Apparates wieder aufgefüllt. Nach zweimaliger Wiederholung dieses Vorganges wurde das Azotometer angeschaltet und nach kurzem Ausspülen des Verbindungsstückes mit der Bestimmung begonnen. Das Größerwerden der Mikroblasen während des Erhitzens wird nur mehr in geringem Maße beobachtet. Bei Anwendung dieser Vorbehandlung und Verwendung reinster Kohlensäure werden nach Abzug von 2% (für die raumbeschränkende Wirkung der Lauge) die Werte zu tief gefunden.

Um einen ständig luftfreien Kippischen Apparat zu erhalten, wurde auf denselben ein Manometer angebracht, welches mit einer Hahnspindel in Verbindung steht. Sinkt in der obersten Kugel der Druck, so wird durch das Manometer der Hahn automatisch geöffnet, wodurch Kohlendioxyd aus der mittleren Kugel in die obere Kugel nachströmt. Nach Auffüllung des Unterdruckes schließt sich wieder automatisch der Hahn. Trotz dieser Einrichtung zeigte der Kippische Apparat nach einigen Wochen wieder vergrößerte Mikroblasen. Durch Anwendung erbsengroßer Marmorstücke, welche vorher im Vakuum (unter Wasser) behandelt wurden, läßt sich diese Erscheinung größtenteils beheben.

Dr. J. B. Niederl berichtet über gemeinsam mit D. O. Götter ausgeführte Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung kleinster Mengen Äthylalkohol in menschlichen und tierischen Organen. Alle bisherigen Methoden, welche fast ausschließlich Oxydations-

methoden sind, können als nicht spezifisch gelten, und die erhaltenen Resultate sind als Grenzwerte zu betrachten. Es wurde daher die Mikromethoxylbestimmung angewendet, welche für diese Verbindungen spezifisch ist. Der Vorgang bei der Bestimmung ist folgender: die Organe wurden einer Wasserdampfdestillation unterworfen (in sauren und alkalischen Medien), und das Destillat konzentriert. 5 cm³ des letzteren wurden in einer Verdampfungseprouvette mit 5 g entwässertern Kaliumcarbonat beschickt und erhitzt. Der vom Gasstrom mitgeführte Äthylalkohol wird direkt in die kochende Jodwasserstoffäure des Methoxylbestimmungsapparates geleitet, wobei die Umsetzung zu Äthyljodid erfolgt. Die weitere Bestimmung ist gleich wie die Mikromethoxylbestimmung. Zum Nachweis, daß tatsächlich Äthyljodid vorlag, wurde in einem besonderen Versuch das bei der Alkoxybestimmung entstehende Äthyljodid in einem mit Kältemischung gekühlten Spitzrörchen kondensiert, das winzige Tröpfchen mit Wasser gewaschen und schließlich sein Siedepunkt bestimmt, welcher die Gegenwart von Äthyljodid bestätigte.

A. A. Benedetti - Pichler berichtet über gemeinsam mit A. O. Gettler ausgeführte Untersuchungen zur direkten Isolierung kleinsten Mengen Äthylalkohol aus Organen. Von der Auffassung ausgehend, daß bei so komplizierten Gemischen wie

Organextrakten nur die direkte Isolierung und Identifizierung des Alkohols beweisend ist, ferner da das gemeinsame Verarbeiten der Organe mehrerer Individuen (wegen der minimalen Mengen) die Kontrolle sehr erschwert, wurde versucht, mit Hilfe von Mikromethoden den Alkohol in Organen einzelner Individuen zu fassen. Die Isolierung des Alkoholes erfolgte unter ausschließlicher Verwendung von Destillationsmethoden. Die ursprünglichen Wasserdampfdestillate des Organs wurden durch abwechselnde Destillation mit Alkali und Säuren von flüchtigen basischen und sauren Anteilen befreit. Schließlich wurden bei jeder Destillation die ersten 40% als alkoholführendes Destillat aufgefangen und so das Volumen allmählich auf 5 cm³ gebracht, dessen Alkoholgehalt 0,02 bis 2% betrug. Die weitere Destillation erfolgte in einem besonderen Apparaten, welches im Prinzip an das Mikroverfahren zur fraktionierten Destillation kleinsten Flüssigkeitsmengen von F. Emich anschließt. In den reinen Alkoholfraktionen wurde derselbe durch Siedepunktsbestimmung und quantitative Bestimmung des Kohlenstoff-Wasserstoff-Gehaltes nachgewiesen. In einem Falle wurde der Benzoesäureester dargestellt. Die gefundenen Mengen Alkohol stehen in demselben Verhältnis wie die von Niederl für dieselben Destillate bestimmten Mengen.

[A. 136.]

Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Mikroanalyse.

(Unter besonderer Berücksichtigung der in der allgemeinen Sitzung und in der Fachgruppe für analytische Chemie gehaltenen Vorträge.)

Von Dr. WILHELM SCHRÖTER,
Physikalisch-technische Reichsanstalt, Photochemisches Laboratorium, Berlin.

(Eingeg. 26. August 1931.)

Nachden über die allgemeinen Probleme des mikrochemischen Arbeitens in dieser Zeitschrift von F. Emich ausführlich berichtet worden ist, sollen hier aus der Fülle der für die anorganische Mikroanalyse vorgeschlagenen Verfahren einige wichtige, spezielle Arbeitsmethoden an Hand der Wiener Vorträge besprochen werden.

Über die „Empfindlichkeit“ der mikrochemischen Reaktionen hat Emich ebenfalls in seinem einleitenden Vortrag berichtet. Demnach unterscheidet man, wie auch von Hahn ausgeführt worden ist, die Erfassungsgrenze, das ist die Menge einer Substanz, die überhaupt noch mit einer bestimmten Reaktion nachgewiesen werden kann; dann die Grenzkonzentration, als die geringste Konzentration, in der ein Stoff noch nachweisbar ist, und das Grenzverhältnis, als das Verhältnis eines Stoffes zu einem andern, in größerer Menge vorhandenen, bei welchem der Nachweis des in geringerer Menge vorhandenen Stoffes noch möglich ist. Was das Grenzverhältnis angeht, so sind in der Regel physikalische Methoden (z. B. Bogen- oder Röntgenspektroskopie) den rein chemischen überlegen, umgekehrt ist es aber bei Erfassungsgrenze und Grenzkonzentration. Die Tendenz in der Mikrochemie geht nun dahin, Erfassungsgrenze und Grenzkonzentration möglichst herabzusetzen, z. B. durch Arbeiten in sehr feinen Prüfcapillaren mit wenigen $1/100$ mm³ Lösung, wobei sich sehr niedrige Erfassungsgrenzen selbst bei nicht allzu niedrigen Grenzkonzentrationen erreichen lassen, oder etwa beim Tüpfelverfahren, wo man die Grenzkonzentration durch adsorptive Bindung der Probelösung im Tüpfelpapier bedeutend herabsetzen kann. Es gelingt so, z. B. beim Nachweis von Nickel mit Diacetylldioxim bei 10 mm³ Lösung eine Grenzkonzentration von 10⁻⁷

(gegenüber von 10⁻⁶ beim gewöhnlichen Tüpfelverfahren) zu erreichen; so daß bei dieser Reaktion eine Erfassungsgrenze von 10⁻⁹ g vorliegt.

Die klassische Methode, die Kristallfällung unter dem Mikroskop, hat für das neueste Element, das Rhenium, eine neue Anwendung gefunden. Es gelingt nach dieser Methode, noch 0,13 bis 0,25 γ Re als Rubidium- oder Cäsiumperrhrenat sicher nachzuweisen¹⁾. Eine charakteristische, genügend empfindliche Farbreaktion ist für das neue Element bisher nicht bekannt.

Über einige neue Tüpfelreaktionen hat P. Krumholz berichtet. Das p-Dimethylaminobenzylidenrhodamin, das nach Fiegl als Silberfarbreagens dient, gibt auch mit Palladium eine empfindliche Reaktion (Holzer und Krumholz), wenn man einen Tropfen der Probelösung auf das mit dem Reagens getränkten und getrockneten Papier bringt. Es entsteht ein Niederschlag, der nach außen wandert und durch allmähliche Verstopfung der Poren des Papiers einen violetten Ring bildet. $1/100000$ mg Palladium können an der Ringbildung noch erkannt werden. Von den anderen Platinmetallen reagiert lediglich Platin in zweiwertiger Form, die aus der Lösung langsam durch Reduktion durch das Papier entsteht. Es können deshalb noch sehr geringe Mengen Palladium neben Platin erkannt werden.

Ebenfalls von Krumholz stammt ein Tüpfelnachweis von Zirkon mit p-Dimethylaminoazophenylarsinsäure. Tantale reagieren ähnlich wie Zirkon. Entfernt man mit Salzsäure den Überschuß des rot gefärbten Reagens, so bleibt das braune Zirkonsalz zurück. Es läßt sich so noch 0,1 γ Zirkonsalz nachweisen. Wolfram,

¹⁾ Geilmann u. Brünger, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 199, 77 [1931].