

2. F. Emich: Über Mikrochemie, mit besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von H. Behrens.

(Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft
am 27. November 1909.)

Sehr verehrte Anwesende!

Indem ich mich anschicke, an dieser Stelle über Mikrochemie zu sprechen, ist es mir eine warm empfundene Pflicht, dem verehrten Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft meinen tiefstgefühlten Dank für die Einladung auszusprechen, welche zum heutigen Vortrag geführt hat. Ich schulde den Herren diesen Dank vor allem in zweifacher Hinsicht: erstens, weil es mir eine sehr große Ehre und Freude ist, vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft über ein Gebiet vorzutragen zu dürfen, zu welchem ich einige kleine Beiträge geliefert habe, und zweitens, weil ich beim Zusammenstellen des Vortrages vieles gelernt habe.

Was zunächst das Wort »Mikrochemie« anlangt, so dürften mir die Fachgenossen Recht geben, wenn ich darunter schlechthin das Studium chemischer Erscheinungen bei Anwendung kleiner Stoffmengen verstehe. Diese Auffassung ergibt sich aus den Werken, welche »mikrochemische Analyse« und »mikrochemische Reaktionen« zum Gegenstande haben und deren wir eine ziemliche Anzahl besitzen. Wilh. Ostwald hat neuestens ¹⁾ das Wort »Mikrochemie« bekanntlich auch als zusammenfassenden Begriff für diejenigen Gebiete benutzt, welche durch eine maßgebende Beeinflussung der Erscheinungen von Seite der Oberflächenenergie gekennzeichnet sind. Ich glaube, daß es besser wäre, den Ausdruck bloß im ursprünglichen Sinne zu gebrauchen, und ich habe deshalb an Hrn. Geh. Rat Prof. Ostwald in diesem Sinne geschrieben. Die Antwort, welche mir von Seite des Meisters zuteil geworden ist, hat zustimmend gelautet.

Das Bestreben der Mikrochemie entspringt zweierlei Tendenzen. Zunächst einem rein praktischen Zwecke; denn die Fälle sind ja nicht selten, in welchen von bestimmten Substanzen nur sehr kleine Mengen zur Verfügung stehen. Des weiteren gelangt hier aber auch selbstverständlich das Prinzip der Ökonomie zum Ausdruck, dem ja bekanntlich in allem, was wir erstreben, die größte Bedeutung zukommt.

Die kleinste Stoffmenge, mit welcher eine bestimmte Erscheinung eben noch zur Wahrnehmung gebracht werden kann, muß subjektiv

¹⁾ Grundriß der allgem. Chemie [1909], S. 530.

und objektiv Interesse beanspruchen: subjektiv, weil sie mir Aufschluß über die Leistungsfähigkeit meiner Sinne gibt, und objektiv, weil sie zur Kennzeichnung der Erscheinung beiträgt. Im allgemeinen arbeitet der Chemiker bekanntlich aus Gründen der Sicherheit und Bequemlichkeit mit Mengen, die von dieser Grenze sehr weit entfernt sind; wir gelangen in das Gebiet der Mikrochemie, wenn wir unter Anwendung passender Hilfsmittel die Stoffmengen soweit als möglich verkleinern. Das Mikroskop, welches — worauf mich Hr. Geh. Rat Prof. Dr. Emil Fischer gütigst aufmerksam machte — durch Marggraf in den Dienst der Chemie eingeführt wurde ¹⁾, bildet hierbei nur eines von den möglichen Behelfen, der Natur der Sache nach allerdings das am öftesten benutzte und wohl auch dasjenige, welches uns die Beobachtung der einschlägigen Vorgänge zuerst vermittelt hat.

Aus dem Gesagten ist ersichtlich, daß die Mikrochemie unser ganzes Erscheinungsgebiet umfaßt; das ihr Eigentümliche sind lediglich die Methoden, und zwar kann es sich sowohl um die qualitative wie um die quantitative Seite der Prozesse handeln. Im allgemeinen wird die erstere um so mehr hervortreten, je mehr wir uns der Grenze der Wahrnehmbarkeit nähern; denn jede Messung erfordert ja die wiederholte Beobachtung der sogenannten Einheit. — Außer diesem, dem messenden Weg ist allerdings in der Chemie noch ein anderer möglich: indem wir nämlich bei bekannten Substanzen zunächst von bekannten Mengen ausgehen und diese nach und nach teilen, bis das betreffende Phänomen eben noch beobachtet werden kann, gelangen wir mittels vergleichender Versuche auch in jenen Fällen zu Vorstellungen über die Mengen, in welchen wir von ihnen zunächst nichts wissen. Indes ist diese Methode bekanntlich nur zu Schätzungen geeignet und überdies mit einer Fehlerquelle behaftet, auf welche bald aufmerksam gemacht werden soll.

Vorher wollen wir vielleicht einen Augenblick bei dem Begriff der Empfindlichkeit ²⁾ einer Reaktion verweilen. Ich glaube nämlich, daß man eine »theoretische« und eine »praktische« Empfindlichkeit unterscheiden soll. Die erstere wird mit der kleinsten Stoffmenge zusammenhängen, an welcher die für den betreffenden Fall charakteristischen Kennzeichen wahrnehmbar sind, und sie stellt zugleich die äußerste erreichbare Empfindlichkeitsgrenze dar; die letztere hängt von der Stoffmenge ab, mit welcher das Experiment tatsächlich noch durchgeführt werden kann. Wenn ich z. B. von einer mit

¹⁾ E. O. v. Lippmann, Zur Geschichte d. Naturwissenschaften (Leipzig 1906), S. 295.

²⁾ Vergl. hierzu Wilb. Böttger, Festschrift Wallach, S. 282. Göttingen 1909.

Wasserstoff gefüllten Geißler-Röhre soviel abblende, daß die Linie H_2 im Spektroskop gerade noch als winziges Sternchen sichtbar bleibt, so entspricht die wirksame Wasserstoffmenge der »theoretischen« Empfindlichkeit; sie wird von der Größenordnung eines Billiontel Milligramms gefunden ¹⁾. Die praktische Empfindlichkeit ist hingegen durch die kleinste Gasmenge gegeben, welche zur Füllung der ganzen, möglichst klein dimensionierten Spektralröhre erforderlich erscheint. Mit Wasserstoff hat man Versuche letzterer Art vielleicht noch nicht gemacht, wohl aber wissen wir aus den Arbeiten von Soddy ²⁾, daß etwa 10^{-10} g Helium zum spektroskopischen Nachweis erforderlich sind.

Ebenso werden wir bei mikrochemischen Krystall-Fällungen stets eine große Zahl von Individuen erhalten, von denen doch in der Regel ein einziges anreichen müßte, um die Gegenwart des fraglichen Stoffes darzutun. Wir erkennen, daß die theoretische und die praktische Empfindlichkeit meist um einige Zehnerpotenzen aus einander liegen werden.

Um nun auf die früher angedeutete Fehlerquelle zurückzukommen, möchte ich an eine bekannte Erfahrungstatsache anknüpfen. Wenn wir eine bestimmte analytisch-chemische Reaktion mit immer kleineren Mengen ausführen, so werden wir bei häufiger Wiederholung des Versuches in ein Gebiet gelangen, wo er unter scheinbar identischen Umständen teils gelingt, teils fehlschlägt. Wir können es »das Gebiet der unsicheren Reaktion« nennen. Natürlich kommen dabei die individuellen Eigentümlichkeiten des Beobachters sehr in Betracht. Beim makrochemischen Arbeiten ist das erwähnte Gebiet im allgemeinen so klein, daß man nicht darauf Rücksicht nimmt. Anders in der Mikrochemie, wo man die Versuchsbedingungen nicht so vollkommen beherrscht. Wir müssen hier namentlich eine Arbeit von Oswald Richter ³⁾ erwähnen; dieser Forscher hat mehr als 26 000 Versuche über die mikrochemischen Reaktionen des Magnesiums ausgeführt, und wir können deshalb wohl annehmen, daß die Beobachtungen an subjektiven Fehlern so arm waren als nur irgend möglich.

Wenn Richter nun z. B. 40 cmm einer 0.05-prozentigen Magnesiumlösung mit derselben Menge einer ebenso konzentrierten Phosphorsalzlösung zur Reaktion brachte, so gelang der Versuch bei 40-maliger Wiederholung stets. Wurden 10-mal verdünntere Lösungen genommen, so war das Resultat nur in 24 Fällen ein günstiges; mit

¹⁾ Wiener Akad.-Ber. math.-naturw. Kl. 109, IIa, Mai 1900.

²⁾ Fortschr. d. Chemie, Physik usw. 1, 11.

³⁾ Untersuchungen über das Magnesium in seinen Beziehungen zur Pflanze, Wiener Akad.-Ber. math.-naturw. Kl. 111, I, April 1902.

einer 0.001-prozentigen Lösung wurden nur 6-mal die charakteristischen Krystalle gewonnen, und bei nochmaliger Verdünnung auf Doppelte versagte die Reaktion völlig. — Es wäre sehr lehrreich, wenn wir auch bei anderen mikrochemischen Reaktionen über eine ähnliche Statistik verfügten. Sie mahnt zu großer Vorsicht bei der Ermittlung der Grenzzahlen und erklärt die Tatsache, daß die Resultate, welche vertrauenswürdige Forscher angeben, mitunter von einander abweichen.

Zur Erleichterung der Übersicht kann man eine allgemeine und eine spezielle Mikrochemie unterscheiden. Die erstere wird sich mit den Methoden zu beschäftigen haben, welche dazu dienen, um die Stoffsysteme zu vergleichen, die uns bei chemischen Prozessen interessieren: das System vor der Reaktion und das System nach derselben. Man kann in dieser Beziehung feststellen, daß sich sehr viele der für den Chemiker wichtigen Eigenschaften der Materie an sehr kleinen Stoffmengen wahrnehmen lassen. Der speziellen Mikrochemie wird die Anwendung dieser Methoden auf die einzelnen Stoffe vorbehalten bleiben.

Erster Teil: Allgemeine Mikrochemie.

A. Volumen und Masse.

Wenn wir in diesen Richtungen auf Einzelheiten eingehen, so könnte zuerst die Messung kleiner Längendimensionen erwähnt werden, welche allerdings den Chemiker relativ selten beschäftigt¹⁾. In jüngerer Zeit haben Brill und Evans²⁾ das spezifische Gewicht kleiner Körper³⁾ so bestimmt, daß diese mikrometrisch ausgemessen und hernach auf der Mikrowage gewogen wurden.

Die Resultate waren von sehr befriedigender Genauigkeit, z. B. für Zinn 7.18—7.39 (anstatt 7.33) oder für $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 3.09 (3.07).

¹⁾ Hier wären die Arbeiten von V. Goldschmidt (Ztschr. f. anal. Chem. 16, 434, 449 und 17, 142) zu erwähnen; sie betreffen die mikroskopische Messung von Gold- oder Goldsilberkügelchen und die quantitative Analyse der letzteren (ohne Wägung).

²⁾ Journ. Chem. Soc. 93, 1442 [1908]; Chem. Zentralbl. 1908, II, 1760.

³⁾ Über ein Schwimmverfahren vergl. Streng, Ber. d. Oberhess. Ges. f. Nat.- u. Heilkunde 25, 110. Auch die allgemein bekannte Schwebemethode gehört hierher.