

einer 0.001-prozentigen Lösung wurden nur 6-mal die charakteristischen Krystalle gewonnen, und bei nochmaliger Verdünnung aufs 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 beschäftigt<sup>1)</sup>. In jüngerer Zeit haben Brill und Evans<sup>2)</sup> das spezifische Gewicht kleiner Körper<sup>3)</sup> 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).

<sup>1)</sup> 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 Goldsilberkugelchen und die quantitative Analyse der letzteren (ohne Wägung).

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

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

Die Schätzung jener überaus kleinen Volumina, bei welchen das Ultramikroskop<sup>1)</sup> von Zsigmondy und Siedentopf verwendet worden ist<sup>1)</sup>, gehört nicht in den Rahmen unserer Aufgabe.

Wohl aber müssen hier die gasanalytischen Methoden von August Krogh<sup>2)</sup> erwähnt werden, welche auf die Messung kleiner Räume hinauslaufen. Sein Apparat (Projektion<sup>3)</sup>) besteht aus einer Glascapillare von  $\frac{1}{4}$  mm Durchmesser, welche über eine Länge von 10 cm in Millimeter geteilt und von einem Wassermantel umgeben ist. Außerdem ist das Röhrchen derart mit Erweiterungen und mit einem seitlichen Ansatz versehen, daß man die Gasblase bequem einführen, messen, mit dem Absorptionsmittel behandeln und wieder messen kann. Die Genauigkeit ist bei Gasen, die vom Wasser wenig aufgenommen werden, ziemlich groß, z. B. 0.2 %; dabei genügen 3–6 cmm für eine Analyse.

Wie mir Hr. Dr. Krogh freundlichst mitteilt, hat ihm der Apparat namentlich bei der Untersuchung von Blutgasen gute Dienste geleistet; auch zu hydrographischen Zwecken soll er Verwendung finden (wobei an die Polar-Expedition gedacht ist, welche demnächst mit der »Frame« stattfinden soll).

Mit noch kleineren als den oben angegebenen Mengen arbeitet Krogh, indem er das zu untersuchende Gasbläschen durch eine Art Mikrometer-Verfahren ausmisst. Er erreicht dabei eine Genauigkeit von rund 1 % (bei Luftanalysen), was mit Rücksicht auf die Einfachheit der Methode bewunderungswürdig erscheint<sup>4)</sup>. Es braucht wohl nicht bemerkt zu werden, daß in derart kleinen Gasmengen wegen des bedeutenden Einflusses der Gefäßwand keine Explosionen mehr möglich sind. Beim näheren Studium dieser Phänomene konnte manche Regelmäßigkeit festgestellt werden<sup>5)</sup>.

Vielleicht kann die Mikrochemie aus ähnlichen Versuchen noch Nutzen ziehen. Um z. B. das Gewicht eines (ultramikroskopischen) Zinkkörnchens abzuschätzen, könnte man es in einer Spur verdünnter Säure auflösen und die Größe des Wasserstoffbläschen messen. Hat

<sup>1)</sup> Zsigmondy, Erkenntnis d. Kolloide, Jena 1905, S. 122.

<sup>2)</sup> Skandinavisches Archiv f. Physiologie **20**, 279. Chem. Zentralbl. **1908**, I, 1085.

<sup>3)</sup> Der Firma Carl Zeiß, Geschäftsstelle Berlin, welche die Vorführung der Projektionsbilder in zuvorkommendster Weise ermöglichte, sei auch an dieser Stelle der wärmste Dank ausgedrückt.

<sup>4)</sup> Bezugsquelle für Kroghs Apparate: F. C. Jacob, Kopenhagen, Hauserplads 14.

<sup>5)</sup> Monatsh. f. Chem. **18**, 6; **19**, 299; **21**, 1061.

dieses einen Durchmesser von 0.001 mm, so wiegt es  $0.5 \times 10^{-10} \mu\text{g}$ <sup>1)</sup>, entsprechend etwa  $1.5 \times 10^{-9} \mu\text{g}$  Zink.

Zur Feststellung der Masse dienen die Mikrowagen, deren es etwa drei Arten gibt: erstens solche, bei welchen der Balken in der gewöhnlichen Art, d. h. auf Schneiden spielt, wie die Wage von Warburg und Ihmori<sup>2)</sup>, zweitens Federwagen, wie Salvionis<sup>3)</sup> Instrument, endlich Zeigerwagen, wie die Nernstsche<sup>4)</sup> Mikrowage.

Die Wage von Warburg und Ihmori war mit Spiegelablesung versehen und gab bei 0.6 g Belastung für 0.1 mg einen Ausschlag von 30 Teilstrichen; wurden 50 Teilstriche nicht überschritten, so waren Ausschlag und Übergewicht proportional.

Die damit angestellten Versuche hatten die Adsorption von Wasser auf Glasflächen zum Gegenstande und bestätigten die Richtigkeit der Faradayschen Ansicht, daß die Wasserbindung wesentlich auf chemische Anziehung zurückzuführen ist. Bei frischen Flächen ist sie eine bedeutende, sie geht aber sehr zurück, wenn man das Glas mit heißem Wasser behandelt oder (auf elektrolytischem Wege) mit einer Kieselsäurehaut überzieht.

Salvioni ist es u. a. gelungen, mittels seiner Wage die Flüchtigkeit des Moschus nachzuweisen.

Das meiste Interesse für den Chemiker beansprucht heute die Nernstsche Wage<sup>5)</sup>, welche bekanntlich aus einem leichten Glasbalken besteht, der auf einem Quarzfaden aufgehängt ist. Die Belastungen werden in kleine Kerben eingehängt, der Ausschlag wird mittels eines Fernrohrs an einer spiegelnden Skala abgelesen. In der gegenwärtigen Ausführung gestattet das Instrument die Wägung einiger Milligramme mit einer maximalen Genauigkeit von etwa 0.001—0.002 mg. Will man die Genauigkeit steigern, so kann man in die Kerben ein für allemal passende Kokonfäden oder Wollaston-Drähte einhängen, welche Schalen und Gewichte tragen. Noch weiter geht Brill, welcher Quarzschniden an einem Quarzbalken anbringt und damit und bei Einführung von Spiegelablesung eine Genauigkeit von einem Hunderttausendstel Milligramm erreicht<sup>6)</sup>!

<sup>1)</sup> 1  $\mu\text{g}$  (Mikrogramm) = 0.001 Milligramm.

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. u. Chem. 27, 481 [1886].

<sup>3)</sup> Salvioni, Misura di masse comprese fra g  $10^{-1}$  e g  $10^{-6}$ . Messina 1901. (Im Buchhandel nicht mehr erhältlich.)

<sup>4)</sup> Diese Berichte 36, 2086 [1903].

<sup>5)</sup> Bezugsquelle: Spindler & Hoyer, Göttingen.

<sup>6)</sup> Salzburger Naturforscher-Versammlung 1909. Diskussion anlässlich des Vortrages über »mikrochemische Gewichtsanalyse«. Einer freundlichen Privatmitteilung des Hrn. Dr. Böttger (Leipzig) entnehme ich, daß Hr. Dr. Bä-

Den Anlaß zur Konstruktion der Nernst-Wage gaben bekanntlich die Gasdichte-Bestimmungen, welche nach dem Victor-Meyer-Verfahren bei 2000° ausgeführt werden sollten<sup>1)</sup>. Wegen der Kleinheit der Iridumbirne (2.5 ccm) mußten sehr kleine Substanzmengen angewandt werden. Trotzdem ist die Genauigkeit mit Rücksicht auf die extremen Verhältnisse befriedigend. Die Untersuchung betrifft Kohlensäure, Quecksilber, Wasser, Kochsalz, Chlorkalium, Schwefeldioxyd und Schwefel. Nur beim letzteren wurde eine erhebliche Dissoziation beobachtet, die auf eine reichliche Bildung von Einzelatomen schließen läßt.

Die Wage eignet sich ferner namentlich zur Ermittlung von Glühverlusten, wie Nernst und Riesenfeld<sup>2)</sup> gezeigt haben. Man kann auf solche Weise die Atomgewichte seltener Metalle mit einer Genauigkeit von 1% bestimmen. Diese Versuche sind von Brill mehrfach fortgesetzt worden<sup>3)</sup>.

Jänecke<sup>4)</sup> hat die Mikrowage benutzt, um kleine Mengen von Quecksilber im Harn zu bestimmen<sup>5)</sup>. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, sei erwähnt, daß dem genannten Autor die Auffindung von 0.01 mg Hg in 2 l Harn gelungen ist.

Auch zwei Arbeiten v. Wartenbergs sind hier anzuführen: die eine<sup>6)</sup> betrifft die Dampfdichte des Silbers, das als einatomic erkannt wurde, die andere<sup>7)</sup> ein Verfahren zur Bestimmung des spezifischen Gewichts kleiner Flüssigkeitsmengen, welche in Glaspipetten gewogen werden.

Zu den Beobachtungen, welche auf die Ermittlung von Gestaltänderungen hinauslaufen, gehören noch die Bestimmung von Härte und Spaltbarkeit. Wie die erstere unter dem Mikroskop festzustellen ist, hat u. a. Behrens bei seinen Untersuchungen der Metalle und Legierungen<sup>8)</sup> gezeigt. Aber auch anderweitig sind derartige

---

deker (Jena) bei seinen Arbeiten mit der Mikrowage ähnliche Erfahrungen gemacht hat. Er arbeitet ganz ohne Kerben und hängt die Belastungen ebenfalls an Kokonfäden auf.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 1903, 622; Chem. Zentralbl. 1903, II, 231.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 2086 [1903].

<sup>3)</sup> Daselbst 38, 140 [1905]; Ztschr. f. anorg. Chem. 47, 464.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. anal. Chem. 48, 830; Chem. Zentralbl. 1904, II, 1760.

<sup>5)</sup> Über mikrochemische Quecksilber-Ermittlung vergl. auch Lombardo, Chem. Zentralbl. 1908, II, 1788.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 39, 381 [1906].      <sup>7)</sup> Diese Berichte 42, 1126 [1909].

<sup>8)</sup> Vergl. Mikrochem. Analyse (anorg. Stoffe), 2. Aufl., S. 178, ferner: das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen, Hamburg und Leipzig 1894.

Bestimmungen öfters ausgeführt worden, z. B. von Moissan<sup>1)</sup>). Die Ermittlung der Spaltbarkeit ist an kleinen Substanzmengen möglich, sie hat aber ebenfalls wesentlich mineralogisches Interesse.

### Über das Kapitel

#### B. Druck

glaube ich mich kurz fassen zu sollen, da es sich um ein vorwiegend physikalisches Gebiet handelt; allerdings scheint mir, daß das Studium des Verhaltens der Gasgemische bei kleinen Drucken für den Chemiker noch manches bemerkenswerte Resultat ergeben wird. Vielleicht darf auf die Arbeiten von Scheel und Heuse<sup>2)</sup> verwiesen und als allgemein interessierend hervorgehoben werden, daß sich das Boylesche Gesetz bis zu den niedrigsten Drucken von etwa 0.0001 mm als gültig erwiesen hat. Dabei waren die erreichbaren Drucke noch etwa zehnmal so klein und die Genauigkeit der Messung etwa 0.000002 mm Quecksilber.

Im Zusammenhang damit sei die Methode der Molekulargewichtsbestimmung von George Barger<sup>3)</sup> erwähnt, welcher seine Versuche auf eine Anregung von Errera zurückführt. Der Autor benutzt eine Capillarröhre, die er abwechselnd mit der zu untersuchenden Lösung und mit einer Vergleichslösung (von bekannter Konzentration) füllt. Die Lösungen sind durch Luftbasen getrennt, die Capillare ist an den Enden zugeschmolzen. Man bestimmt die Lage der einzelnen Flüssigkeitsspiegel mittels des Okularmikrometers und beobachtet, ob nach einiger Zeit eine Änderung erfolgt, d. h. ob die beiden Lösungen isotonisch sind oder nicht. Durch öftere Wiederholung des Versuchs mit passend abgeänderten Lösungen gelingt es, eine Vergleichslösung von identischem Dampfdruck zu finden. Die Resultate sind auf 5—10% genau.

Barger hat seinerzeit gegen hundert Bestimmungen ausgeführt; als empfehlenswerte Lösungsmittel erscheinen: Alkohol, Aceton, Essigsäure, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleum, ferner Pyridin und Äthylacetat, nicht aber Wasser. Die Methode ist namentlich angebracht, wenn man nur zwischen einigen bestimmten Formeln zu entscheiden hat, weil sich dann die passenden Vergleichslösungen ohne weiteres ergeben. Ich verdanke diese letzteren Angaben einer

<sup>1)</sup> Der elektrische Ofen, deutsch von Zottel, Berlin 1897, S. 161.

<sup>2)</sup> Vergl. hierüber das Referat in der Naturw. Rundschau 1909, 169; ferner Dewar, Naturw. Rundschau 1909, 10 (Anwendung des Radiometers).

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 1754 [1904]; Chem. Zentralbl. 1904, I, 623, 1051, 1629. Ferner Journ. Chem. Soc. 85, 286 [1904]; 87, 1043, 1756 [1905].

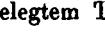
freundlichen Privatmitteilung des Hrn. Dr. Barger, für welche ich ihm auch an dieser Stelle verbindlichst danke<sup>1)</sup>).

Zu einer Bestimmung genügen 50 mg Substanz, das Lösungsmittel braucht nicht rein zu sein. Die Dauer einer kompletten Bestimmung beträgt oft nur 1 $\frac{1}{2}$ , Stunde.

Auch über die Anwendung

### C. höherer Temperaturen

können wir rasch hinweisen. In der Regel wird man mittels des primitiven Erwärmens am Objektträger oder Deckglas über dem Mikro-brenner oder dem Strengschen Wasserbad<sup>2)</sup> sein Ziel erreichen; man kann auf diese Weise umkristallisieren, destillieren und sublimieren. Bei flüchtigen oder kriechenden Flüssigkeiten möchte ich die Anwendung von Capillarröhrchen empfehlen, die für gewöhnlich beiderseits offen sind und etwa die Dimensionen der Schmelzpunktsröhren besitzen. Zugeschmolzen und etwas vergrößert, dienen sie bekanntlich nach E. Drechsel<sup>3)</sup> zu orientierenden Vorversuchen. Destillationen werden nach H. Behrens<sup>4)</sup> auch in einem kleinen Doppelkugelapparat oder in einer Miniaturretorte vorgenommen.

Die Betrachtung von heißen Perlen, welche Krystalle enthalten, ist bei umgelegtem Tubus in einer elektrisch glühenden Platinöse von der Form:  leicht möglich; näheres hierüber werde ich in Kürze mitteilen.

Die in großer Zahl gemachten Vorschläge über heizbare Objektische<sup>5)</sup> haben bisher in der Mikrochemie wenig Eingang gefunden.

<sup>1)</sup> Hr. Dr. Barger war zugleich so liebenswürdig, mir das folgende Verzeichnis von Substanzen zu übermitteln, deren Molekulargewicht nach seiner Methode ermittelt worden ist:

Gynocardin: Power und Lees, Journ. Chem. Soc. **87**, 1756; Substanz X: Haas, daselbst **89**, 390; Saponarin und sein Derivat: Barger **89**, 1214; Vitexin: Barger, **89**, 1217; Ergotinin: Barger und Carr, **91**, 343; Calmatabin: Pyman, **91**, 1230; Substanz X: Barger und Ewins, **93**, 737; Apocynamarin: Moore, **95**, 745; Substanz X<sub>2</sub>: Pyman, **95**, 1270; Substanz X<sub>3</sub>: Gilling, Pharm. Journ. (IV), **26**, 510 [1908]; Adrenalin: Barger und Erwins, Proceedings Chem. Soc. **1906**, S. 38; Clavin: Barger und Dale, Biochem. Journ. **2**, 260 [1907]. — Über die Anwendung des Verfahrens bei höherer Temperatur vergl. Barger und Ewins, Chem. Zentralbl. **1906**, I, 206; Journ. Chem. Soc. **1905**, 87, 1756.

<sup>2)</sup> Fuchs, Anleitung zur Bestimmung der Mineralien (Gießen 1907) S. 63.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **27**, 422.

<sup>4)</sup> Behrens, Anleitung, S. 140.

<sup>5)</sup> Z. B. Siedentopf, Chem. Zentralbl. **1906**, II, 1029.

H. Behrens wendet gelegentlich<sup>1)</sup> — wie vor ihm schon O. Lehmann — ein Gasflämmchen an, welches in die Schiebhülse des unteren Nicols eingesetzt wird, zieht aber ausdrücklich einer Bestimmung der Schmelzpunkte unter dem Mikroskop das Vergleichen derselben, also beiläufig das Verfahren von Lehmann, vor. Die beiden Proben werden möglichst nahe neben einander in zwei Wassertöpfchen gebracht, am Wasserbad getrocknet, mit einem Uhrglas bedeckt und wiederholt zum Schmelzen und Erstarren veranlaßt.

Aus Lehmanns<sup>2)</sup> Methoden, welche den Forschern wiederholt gute Dienste geleistet haben<sup>3)</sup>, könnte vielleicht das Folgende kurz herausgegriffen werden.

a) Die Schmelzprobe. Von den zu vergleichenden Substanzen wird je ein Körnchen unterm Mikroskop zwischen Objektträger und Deckglas erhitzt, so daß die Schmelzen zusammentreten; hierauf wird die Schmelze recht langsam abkühlen gelassen, eventuell wieder erwärmt und hierbei das gegenseitige Verhalten beobachtet, wie noch angegeben werden soll.

b) Die Lösungsprobe. Die gepulverte Substanz wird auf dem Objektträger mit dem Lösungsmittel versetzt und unter einem Uhrglas (konkave Seite nach oben) erhitzt, bis Sieden eintritt. Dann kommt die Vergleichssubstanz hinzu, und nun wird namentlich beobachtet, ob die Krystalle der einen Substanz durch die Mischzone hindurch in die Lösung hineinwachsen, aus welcher schließlich die andere Substanz auskrystallisieren kann, ferner, ob die optischen Eigenschaften übereinstimmen oder nicht.

Bei der Schmelzprobe sind folgende Fälle möglich:

1. Die Mischung bleibt länger flüssig als die Bestandteile, erstarrt dann entweder trüb oder amorph, und es gelingt nicht, die Krystalle durch die Kontaktzone hindurch wachsen zu lassen.

2. Die Krystalle wachsen bis zur Be- rührung und verfilzen sich schließlich.

3. In der Kontaktzone erfolgt eine kry- stallinische oder gasförmige Ausscheidung.

4. Die Schmelzen sind nicht oder nur beschränkt mischbar.

In allen diesen Fällen sind die Substanzen chemisch ver- schieden.

<sup>1)</sup> Mikrochem. Analyse organischer Verbindungen, I. Heft, S. 39.

<sup>2)</sup> Lehmann, Krystallanalyse, Leipzig 1891, S. 9 ff.

<sup>3)</sup> Daselbst, S. 66.

5. Die Krystalle wachsen unverändert aus der einen Zone in die andere. } Die Substanzen sind identisch oder isomorph und bilden Mischkrystalle in allen Verhältnissen.

6. Die Krystalle wachsen in das andere Gebiet, schließen sich aber dort nicht dicht an, sondern bleiben flüssigkeitserfüllte Zwischenräume. } Die Substanzen sind wesentlich identisch, aber von verschiedenen Reinheitsgraden.

7. Die Krystalle wachsen durch die Mischzone hindurch, zeigen aber auf der anderen Seite Änderungen im Habitus. } Die zweite Substanz ist mit einer dritten verunreinigt, welche Mischkrystalle mit der ersten bildet.

Bei der Lösungsprobe sind folgende Fälle möglich:

1. Die Krystalle sind zu beiden Seiten der Kontaktzone und wachsen in derselben unbeeinflußt neben einander. } Die Substanzen sind verschieden.

2. Es bildet sich in der Kontaktzone ein Niederschlag oder ein Gas. }

3. Die Krystalle wachsen unverändert aus einem Bereich in den anderen. } Substanzen sind identisch oder isomorph.

4. Auf der einen Seite scheiden sich neben den vorherrschenden Krystallen noch andere aus. } Die Lösung ist verunreinigt.

5. Die Krystalle wachsen durch die Kontaktzone nicht ganz unverändert hindurch. } Es liegt eine, wahrscheinlich isomorphe Verunreinigung vor.

Wenn möglich, wird man die beiden Prüfungsmethoden vereinigen und wie gesagt, namentlich auch die optischen und krystallographischen Eigenschaften der Ausscheidungen zum Vergleich heranziehen. Auf die weitere Einzelheiten der Lehmannschen Schrift kann hier nicht eingegangen werden<sup>1)</sup>. Schließlich sei noch das Doelter'sche Krystallisations-Mikroskop<sup>2)</sup> erwähnt. — Übrigens hat man gelegentlich auch tiefe Temperaturen benutzt, um Spuren von Reaktionsprodukten nachzuweisen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Über Versuche mit dem Lehmannschen Mikroskop s. auch noch Mügge, Chem. Zentralbl. 1908, I, 883.

<sup>2)</sup> Doelter, Petrogenesis (Braunschweig 1906), S. 140. — Über Beobachtungen im luftleeren Raum s. Oberhoffer, Ztschr. f. Elektrochem. 15, 634 [1909].

<sup>3)</sup> Moissan, Chem. Zentralbl. 1903, II, 1103; vergl. Monatsh. f. Chem. 23, 79.

### D) Die elektrischen Eigenschaften

haben die Mikrochemiker bisher noch wenig beschäftigt.

Wie man Elektrolysen unterm Mikroskop ausführt, hat u. a. ebenfalls Lehmann<sup>1)</sup> gezeigt. Auch viele andere Vorschläge laufen auf denselben Zweck hinaus<sup>2)</sup>. Ich glaube, daß sich die elektrolytische Oxydation und Reduktion für die Fälle empfehlen würden, in welchen man keine fremden Bestandteile einführen will; man hätte den zu oxydierenden (reduzierenden) Tropfen mit einer Platinanode (-kathode) zu versehen und als Kathoden-(Anoden-)Raum einen zweiten Tropfen zu verwenden. Die beiden wären durch ein Papierstreifchen zu verbinden.

Wird eine sehr kleine Menge eines hygroskopischen Salzes, z. B. Chlorlithium, zwischen die Enden zweier feinen Platindrähte gebracht, welche aus einem Glasstäbchen hervorragen, während die anderen Enden mit Stromquelle und Galvanometer verbunden sind, so kann man den Augenblick, in dem die Probe zerfließt, leicht feststellen, und es dürften sich so 0.01 mg Wasser nachweisen lassen<sup>3)</sup>.

Quantitative Versuche, bei welchen Salzlösungen behufs Ermittlung des elektrochemischen Äquivalents elektrolysiert worden sind, haben Brill und Evans<sup>4)</sup> ausgeführt. Die Zellen befanden sich in einer Wasserstoff-Atmosphäre, die Niederschläge wurden mittels der Mikrowage gewogen; die Genauigkeit war eine sehr befriedigende, indem bei sechs Versuchen mit Silber und Kupfer die Abweichung des Mittelwertes vom berechneten 0.15% betrug.

Das Mikrovoltmeter von Bose und Conrat<sup>5)</sup> steht schon etwas abseits von dem hier zu behandelnden Gebiet, ebenso der elektrolytische Wellen-Detektor, wenn auch gerade bei diesem die eine Elektrode den Schauplatz von Vorgängen abgibt, welche im besten Sinne des Wortes »mikro« sind.

### E. Die optischen Eigenschaften

spielen bekanntlich in der Mikrochemie eine besonders wichtige Rolle, denn alles, was wir von der Gestalt der krystallinischen Ausscheidungen, von der Farbe, dem Spektrum, der Lichtbrechung und dem Verhalten der Stoffe im polarisierten Lichte wissen, gehört hierher<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Krystallanalyse, S. 30. <sup>2)</sup> Vergl. Dippel, das Mikroskop.

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. 22, 670; Chem. Zentralbl. 1901, II, 1092.

<sup>4)</sup> loc. cit. <sup>5)</sup> Chem. Zentralbl. 1908, I, 1018.

<sup>6)</sup> Damit die Beobachtungen möglich sind, empfiehlt sich die Ausrüstung des Mikroskops mit Kondensor, Nicolschen Prismen und drehbarem Objektisch. Starke Vergrößerungen (über 300) werden nicht gebraucht. — Über Krystallbestimmung vergl. etwa Schröder v. d. Kolk, Ztschr. f. analyt. Chem. 37, 525 (auch als Separatabdruck erschienen, Wiesbaden 1898).

1. Um die Farbe von kleinen Mengen schwach gefärbter Flüssigkeiten beurteilen zu können, kann man die sog. »coloriskopischen Capillaren« verwenden<sup>1)</sup>). Es sind dies farblose, dickwandige Glasröhren von z. B.  $\frac{1}{3}$  mm Lumen, die man mit der zu prüfenden Flüssigkeit (blasenfrei) füllt und zwischen Objekträger und Deckglas bei schwacher Vergrößerung betrachtet<sup>2)</sup>). Die Anordnung ist vor allem für Lösungen gedacht, welche nicht oder nur begrenzt konzentriert werden können<sup>3)</sup>.

2. Werden die Capillaren aus dunklem Glas fertigt, so können sie zu spektroskopischen und polarimetrischen Versuchen dienen. Im ersteren Fall verfährt man, wie eben angegeben, und betrachtet die Capillare mittels des Abbeschen Spektralokulars oder mittels Engelmanns Mikrospektralphotometers. Auch können die Capillaren mittels kleiner Deckgläschchen verschlossen und horizontal vor den Spalt des gewöhnlichen Spektroskops gebracht werden<sup>4)</sup>. Ähnlich bei polarimetrischen Versuchen<sup>5)</sup>.

Emil Fischer, welcher bekanntlich bei den Untersuchungen über die Polypeptide sehr häufig genötigt war, derartige Versuche anzustellen, benützt zur »Mikropolarisation« eine Capillare von  $1\frac{1}{2}$  mm Durchmesser<sup>6)</sup>, die ebenfalls in den gewöhnlichen Polarisationsapparat eingesetzt werden kann. Das spezifische Gewicht wird in einem kleinen Pykuometer ermittelt. Derartige Bestimmungen erfordern nur 0.1 ccm Lösung oder etwa 5—10 mg feste Substanz, d. h. wenig mehr als eine Schmelzpunktsermittlung<sup>7)</sup>.

3. Behufs Feststellung des Lichtbrechungsvermögens verfährt der Mikrochemiker in der Weise, daß er durch systematisches Probieren eine Flüssigkeit von gleichem Brechungsexponenten sucht, d. h. eine solche, in welcher die Umrisse des (farblosen) Krystals verschwinden. Es ist dies z. B. annähernd der Fall bei Gips in Nitrobenzol, bei Kochsalz in Äthylenbromid, bei Bariumsulfat in

---

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. **28**, 825; Chem. Zentralbl. **1907**, II, 1443.

<sup>2)</sup> Bezugsquelle: Carl Zeiß, Jena.

<sup>3)</sup> Natürlich wird durch die Capillare eine große Reihe von Reaktionen dem Mikrochemiker zugänglich. Vergl. z. B. Emil Nickel, Farbenreaktionen, Berlin 1890.

<sup>4)</sup> Donau, Monatsh. für Chem. **29**, 333; Chem. Zentralbl. **1908**, II, 475.

<sup>5)</sup> Donau, Monatsh. für Chem. **29**, 959; Chem. Zentralbl. **1908**, II, 2035.

<sup>6)</sup> Bezugsquelle: Schmidt & Haensch, Berlin S. 42, Prinzessinnenstr. 16.

<sup>7)</sup> Sitzungsberichte der Kgl. Preuß. Akad. der Wiss., physik.-math. Kl. **XXVIII**, 541 [1908]; Chem. Zentralbl. **1908**, II, 314.

Chinolin. Das Verfahren ist nach Behrens sehr geeignet, um die Homogenität von Pulver zu prüfen<sup>1)</sup>.

Einen bemerkenswerten weiteren Schritt auf diesem Gebiet verdanken wir dem Nachfolger von H. Behrens am mikrochemischen Institut zu Delft, P. D. C. Kley<sup>2)</sup>. Das Verfahren, welches dieser Forscher erdacht hat, ermöglicht es, eine Reihe von Alkaloiden auf Grund ihrer Brechungsindices aufzufinden. Kley bestimmte — ebenfalls mittels eines Einbettungsverfahrens — den Brechungsexponenten sowohl für den ordinären, wie auch für den extra-ordinären Strahl (isotrope Alkaloide gibt es unter den untersuchten nicht). Die Resultate wurden zu einer graphischen Übersicht vereinigt, bei welcher die Abszissen die Indices für den einen Strahl darstellen, die Ordinaten die für den anderen. So bekommt jedes Alkaloid seinen bestimmten Platz, und bemerkenswerterweise sind gerade die Basen einer Gruppe so weit von einander entfernt, daß ihre Unterscheidung keine Schwierigkeiten macht<sup>3)</sup>.

4. Von den Fluorescenzerscheinungen hat die Mikrochemie bisher wenig Anwendung gemacht; vielleicht darf bemerkt werden, daß W. Spring<sup>4)</sup> 10<sup>-15</sup> mg Fluorescein bei Anwendung passender Beleuchtungsverhältnisse (ohne Mikroskop) wahrgenommen hat.

### Zweiter Teil: Spezielle Mikrochemie und mikrochemische Analyse.

#### Historischer Überblick<sup>5)</sup>.

Die Anfänge der Mikrochemie werden auf Harting und Bořicky zurückgeführt. Von ersterem<sup>6)</sup> ist 1866 ein Werk über

<sup>1)</sup> Mikrochemische Analyse (anorganische Stoffe), S. 144. Hier könnte vielleicht, wenn auch nicht unmittelbar hierher gehörig, die Borodinsche Methode (Behandlung mit der gesättigten Lösung des fraglichen Stoffes) erwähnt werden; Bot. Zeitung 1878, 805.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anal. Chem. 48, 160; Chem. Centralbl. 1904, I, 123, 1624. Im übrigen vergl. man z. B. Weinschenk, das Polarisationsmikroskop, Freiburg i. B. 1906. — Über ein vereinfachtes Verfahren vergl. Clerici, Chem. Centralbl. 1909, I, 1959.

<sup>3)</sup> Über weitere Bestimmungen des Brechungsexponenten s. Bolland, Monatsh. f. Chem. 29, 965.

<sup>4)</sup> Bull. Acad. roy. Belgique 1905, 201; Chem. Centralbl. 1905, II, 378.

<sup>5)</sup> Vergl. Carnot, Traité d'Analyse I, 144; P. D. C. Kley, »De Microchemie«, Antrittsrede (holländisch), Rotterdam 1905.

<sup>6)</sup> Separatabdruck aus dem Archiv der naturwissenschaftlichen Landes-durchforschung von Böhmen, Prag 1877.