

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. Zentralbl. 1904, I, 123, 1624. Im übrigen vergl. man z. B. Weinschenk, das Polarisationsmikroskop, Freiburg i. B. 1906. — Über ein vereinfachtes Verfahren vergl. Clerici, Chem. Zentralbl. 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. Zentralbl. 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.

das Mikroskop erschienen, in dem mehrere krystallinische Niederschläge<sup>1)</sup> beschrieben werden, Bořicky's Abhandlung stammt aus dem Jahre 1877 und führt den Titel: »Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral- und Gesteinsanalyse«. Der Autor lässt namentlich gasförmige Reagenzien oder flüchtige Flüssigkeiten, wie Fluorwasserstoff, Chlor, Kieselfluorwasserstoff und Schwefelammonium auf Mineralien und deren Dünnschliffe einwirken; er beschreibt die gewonnenen krystallinischen Abscheidungen und benützt insbesondere die Silicofluoride zum Nachweis von K, Li, Na, Ca, Sr, Ba, Mg, Fe und Mn.

Im Jahre 1881 erschien eine kleine Abhandlung von Reinsch<sup>2)</sup>), in welcher einige mikrochemische Reaktionen beschrieben werden, ferner publizierte Aug. Streng in Gießen in den achtziger Jahren mehrere einschlägige Arbeiten<sup>3)</sup>; er hatte schon im Jahre 1876 mikrochemische Beobachtungen mitgeteilt und empfiehlt nun die mikrochemische Analyse als schätzbares Hilfsmittel bei der Untersuchung der Mineralien, besonders bei der Lötrohranalyse, wobei er allerdings großen Wert auf die optischen und krystallographischen Eigenschaften legt. Im Jahre 1885 gab Haushofer, der schon vorher mehrere Abhandlungen mikrochemischen Inhalts<sup>4)</sup> veröffentlicht hatte, seine »mikroskopischen Reaktionen«<sup>5)</sup> heraus, welchem Werk bereits die Tendenz zugrunde liegt, alle Elemente in den Bereich der mikrochemischen Analyse zu ziehen, eine Tendenz, die auch in dem französischen Werk von Klement und Renard<sup>6)</sup>, das um ein Jahr später erschien, zum Ausdruck kommt.

Wir haben diese Autoren, deren Zahl sich noch vermehren ließe<sup>7)</sup>, vorher erwähnt, um demjenigen Manne nunmehr unsere Aufmerksamkeit ungeteilt zuwenden zu können, der auf dem Gebiet der mikro-

<sup>1)</sup> Z. B. Gips, Natriumfluorosilicat.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 2325 [1881].

<sup>3)</sup> Berichte der Oberhessischen Gesellschaft f. Natur- und Heilkunde 22, 258, 260 [1883]; 24, 56, 58 [1886]; 25, 110 [1887]; Mikrochemische Reaktionen, S. 68—108 in Fuchs-Brauns, Anl. z. Bestimmen d. Mineralien, Gießen 1898; diese Berichte 18, Ref. 84 [1885].

<sup>4)</sup> Sitz.-Ber. der Bayr. Akad. 1884, 690 (diese Berichte 18, Ref. 288 [1885]); 1883, 436 (diese Berichte 17, Ref. 182 [1884]).

<sup>5)</sup> Vieweg, Braunschweig. (Abkürzung: »M. R.«)

<sup>6)</sup> Reactions microchimiques à cristaux . . . Bruxelles 1886.

<sup>7)</sup> Von späteren Werken sei erwähnt: Bourgeois, Artikel »Analyse microchimique« i. Wurtz, Dictionnaire, deuxième supplement, Paris 1892; auch als Separatabdruck erschienen, Paris 1907.

chemischen Analyse wie kein anderer Schule gemacht hat: Theodor Heinrich Behrens<sup>1)</sup>.

Seine in den Jahren 1881 und 1885 erschienenen größeren Arbeiten waren zunächst noch schwer zugänglich; sie enthalten aber bereits die Prinzipien und die wesentlichen Methoden, deren allgemeine Verbreitung durch eine Reihe späterer Publikationen erfolgte. Es sind dies namentlich eine größere Abhandlung in der *Ztschr. f. analyt. Chem.*<sup>2)</sup> (1891), ferner die beiden Auflagen der »Anleitung zur mikrochem. Analyse«<sup>3)</sup> (anorgan. Stoffe, 1894 und 1899), weiter die »Anleitung zur mikrochem. Analyse organischer Stoffe«<sup>4)</sup> (1895—1898), die »mikrochemische Technik«<sup>5)</sup> (1900) und eine Reihe von Abhandlungen.

In Bezug auf die Stoffe, welche bei den mikrochemischen Reaktionen zur Wahrnehmung gelangen, stellt Behrens das Prinzip auf: es müsse

1) Vielleicht sind an dieser Stelle einige biographische Daten angebracht, welche ich dem Nekrolog entnehme, den Hr. Professor Dr. S. Hoogewerff in dem »Recueil des Travaux chimiques des Pays. Bas etc. 24, 147 veröffentlicht und mir gütigst zur Verfügung gestellt hat. — H. Behrens, geboren i. J. 1843 zu Büsum i. Holstein, absolvierte die Universitätsstudien in Kiel, wo er u. a. Physik bei Karsten und Chemie bei Himly hörte. Er promovierte im Jahre 1868 auf Grund einer meteorologischen Arbeit »de aëris calore in Slesvico-Holsatia«. Bald darauf wurde er mit dem naturwissenschaftlichen Unterricht an der nautischen Schule in Kiel betraut. Sein Name war schon damals so sehr auf mineralogischem und petrographischem Gebiete bekannt, daß ihn die Geologische Reichsanstalt in Wien zu ihrem Mitglied ernannte. Die akademische Laufbahn begann Behrens im Jahre 1871 als Privatdozent in Kiel, und drei Jahre später war er bereits Professor an der Polytechn. Schule zu Delft, an der er bis an sein Lebensende wirkte. Sein Lehrauftrag war anfangs ein sehr vielseitiger und umfaßte Mineralogie, Geologie und Bergbau. Erst im Jahre 1897 erhielt Behrens ein mikrochemisches Laboratorium, dem er seine ganze Kraft widmen konnte.

H. Behrens war ein eminenter Lehrer. »Er war von trockner Art und machte infolge seines offenen Charakters nicht den Eindruck eines Weltmannes; aber im kleinen Freundeskreise war er unendlich beliebt, da ein näherer Verkehr mit ihm viel Reiz bot.«

H. Behrens starb am 13. Januar 1905; obwohl schon eine Zeitlang leidend, war er doch bis zum letzten Moment unausgesetzt tätig gewesen.

Tießen Einblick in die Persönlichkeit H. Behrens' bietet die gemütvolle Schrift: *Aus Alt-Büsum, ein Menschenleben von Frau Anna Behrens-Litzmann. Ruhfuß, Dortmund 1907.*

2) Band 30, 125.

3) Hamburg und Leipzig. — In Hinkunft sind für den anorgan. Teil bezw. für den organ. Teil die Abkürzungen »Behrens a.o.« und »Behrens o.« benutzt.

ihrem chemischen Verhalten die erste Rolle zugesprochen werden, der Form die zweite und den optischen Eigenschaften die dritte. Dabei sollen vor allem solche Verbindungen ausgewählt werden, die ein hervorragendes Krystallisationsvermögen und ein möglichst großes Molekularvolumen besitzen. Auf dieser Grundlage trachtet Behrens dreierlei zu erreichen: den geringsten Aufwand an Substanz und Zeit und die größtmögliche Sicherheit in den Resultaten.

1. Zum 1. Punkt ist zu sagen, daß tatsächlich eine Reihe von Reaktionen so empfindlich ist, daß sie mit unseren feinsten Methoden konkurrieren kann. Häufig genügen einige Tausendstel Milligramm, mitunter sogar einige Millionstel. Damit diese Empfindlichkeit erreicht werde, empfiehlt Behrens die Anwendung konzentrierter Lösungen, wenn möglich die Anwendung von Reagenzien in fester Form. Sollte dies nicht angängig sein, oder sollten verdünnte Lösungen den Vorzug verdienen<sup>1)</sup>, so wird man die Tropfen gegen einander diffundieren lassen, wobei es in gewissem Sinne auf dasselbe hinauskommt und wobei — etwa wie bei den Dauerversuchen Becquerels — die Bildung größerer Krystalle begünstigt wird. Man kann sich durch ein einfaches Experiment von der Zweckmäßigkeit dieser Vorschläge überzeugen (Entstehung von Silberchromat, Projektion).

2. Als zweite Forderung stellt Behrens »ein Minimum von Zeit« hin<sup>2)</sup>. Man soll Reaktionen von trügerem Verlauf ausschließen, ebenso solche, welche längere Vorbereitungen erfordern. Man soll deshalb auch, wenn möglich, nicht filtrieren, sondern die Lösungen durch Abziehen (»Abschleppen«) von den Niederschlägen trennen<sup>3)</sup> usw., — wobei der Idealfall erreichbar wird, daß man am Schlusse der Analyse die sämtlich nachgewiesenen Bestandteile auf einem Objektträger neben einander vorweisen kann.

3. Endlich wird als Vorzug der mikrochemischen Methoden ihre Zuverlässigkeit hervorgehoben, — ein Verlangen, das zwar selbstverständlich ist, aber doch nicht nachdrücklich genug gestellt werden kann. Um sie zu erreichen, wird man bei mangelnder Übung selbstverständlich zuerst mit bekanntem Material experimentieren. Ich glaube, daß gerade beim mikrochemischen Arbeiten die Veranlagung des Analytikers eine große Rolle spielt. Natürlich hat Behrens bei seiner enormen Übung und Erfahrung manches leicht und sicher aus-

<sup>1)</sup> Osw. Richter, loc. cit.

<sup>2)</sup> Vergl. hierzu Schoorl, Chem. Zentralbl. 1907, II, 1267.

<sup>3)</sup> Wozu auch eine kleine Pipette dienen kann, vergl. Carnot, Traité d'A., S. 153; auch Pozzi-Escot, Analyse microchimique etc. (Paris, Gauthier-Villars), S. 19.

geführt und im mikroskopischen Bild manches spielend unterschieden, was anderen nicht immer gelingt. Es wird vielleicht auch noch zu entscheiden sein, ob sich einzelne Reaktionen, bei welchen bestimmte Vorschriften besonders ängstlich eingehalten werden müssen, zu ganz allgemeiner Anwendung eignen. Berücksichtigt man z. B. Fälle, wie die Launenhaftigkeit des Caesiumalauns<sup>1)</sup> und des Natriumzinkcarbonats<sup>2)</sup>, oder den Umstand, daß es Huysse, dem wir einen schönen Atlas<sup>3)</sup> für mikrochemische Untersuchungen verdanken, nicht gelungen ist, die Nadeln des Thallochloroaurats zu erhalten<sup>4)</sup>, so dürfte das Gesagte gerechtfertigt erscheinen. In dieses Kapitel gehört auch die gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Bestandteile — ein Kapitel, für welches uns zunächst Behrens eine große Zahl wertvoller Beiträge geliefert hat. Beispielsweise geben reine Cadmiumlösungen mit Oxalsäure recht charakteristische Rhomboide des monoklinen Systems; ein Gehalt von 10 % Zink stört die Krystallisation erheblich, und bei Gegenwart von 30 % dieses Metalls erscheinen fast nur mehr die Formen seines Oxalats.

Soviel zunächst über die von H. Behrens inaugurierte Richtung, die in jüngster Zeit von N. Schoorl Ausbau erfahren hat. Wir danken diesem Forscher eine umfassende Untersuchung<sup>5)</sup>, welche viele Angaben über die Ausführung und Leistungsfähigkeit der mikrochemischen Methoden enthält. Recht beachtenswert erscheinen auch einzelne neue Trennungsmethoden, auf deren Bedeutung wir sogleich kommen.

Man kann das Behrenssche System das der Krystallfällungen nennen; seine Berechtigung ist evident, da ja der Krystall als das Individuum *par excellence* in der leblosen Welt eine Summe von Eigenschaften in sich vereinigt, welche zur Kennzeichnung einzelner Stoffe in hervorragendster Weise berufen erscheinen.

Behrens hat seine Methoden auch zu Trennungen kombiniert, welche freilich für den Fall noch nicht möglich sind, daß ein unbekanntes Gemisch vorliegt, in dem alle wichtigen Elemente vertreten erscheinen. Schoorl wendet deshalb die mikrochemische Analyse nur zur Gruppentrennung an, d. h. er kombiniert sie mit dem gebräuchlichen Verfahren.

Ich glaube, daß man noch einen Schritt weiter gehen und sich überhaupt bemühen kann, die bekannten und bewährten Methoden der

<sup>1)</sup> Schoorl, Ztschr. f. anal. Chem. 48, 215.

<sup>2)</sup> Schoorl, Ztschr. f. anal. Chem. 48, 224.

<sup>3)</sup> Leiden 1900. <sup>4)</sup> Tafel XVI.

<sup>5)</sup> Ztschr. f. anal. Chem. 48, 658; 47, 209, 367, 729; 48, 209, 401, 593, 665.

analytischen Chemie auf möglichst kleine Stoffmengen zu übertragen; man wird hierbei finden, daß die Grenze oft nur durch die Manipulationsmöglichkeit gegeben ist, denn die Beobachtungsmöglichkeit ist bei Färbungen und Niederschlägen unter Anwendung passender Behelfe eine sehr weitgehende. Dieser Tendenz sind einige bei mir ausgeführte Arbeiten entsprungen. Farbstoffe und Niederschläge wurden auf Faserstoffe fixiert, und zur Filtration von kleinen Niederschlagsmengen wurde ein besonderes Verfahren ermittelt, welches gegenüber den Methoden von Streng-Beudant<sup>1)</sup> und Haushofer<sup>2)</sup> den Vorzug aufweist, daß es auch für quantitative Bestimmungen verwendbar ist. Es soll sogleich kurz beschrieben werden. Übrigens kann man kleine Niederschlagsmengen auch mittels der Zentrifuge leicht und vollständig abscheiden<sup>3)</sup>. Sind die einzelnen Elemente auf diese oder jene Weise in reine »Formen und Verbindungen« übergeführt, so können sie als Krystallfällungen noch weiter sicher identifiziert werden. Eine solche Kombination der Methoden gestattet meines Erachtens ein exaktes Trennen, verhindert die Möglichkeit einer gegenseitigen, störenden Beeinflussung der Bestandteile, stellt infolgedessen an die Erfahrung des Analytikers geringere Anforderungen und erleichtert damit die allgemeine Einführung der mikrochemischen Methoden. Man vergleiche hierzu vielleicht auch die Worte von S. Hoogewerff, mit welchen er die Behrenssche Anleitung einführt<sup>4)</sup>.

#### Die quantitative mikrochemische Analyse

liegt noch ganz in den Anfängen. An älteren Methoden, welche mehr auf eine Schätzung, als auf eine quantitative Bestimmung hinauslaufen, dafür aber allerdings sehr geringe Mengen betreffen, erwähnen wir das »Gabelverfahren« von Oswald Richter<sup>5)</sup>. Es setzt voraus, daß man für den betreffenden Stoff über eine Reihe von Reaktionen verfügt, denen eine verschiedene und bekannte Empfindlichkeit eigentüm-

<sup>1)</sup> Ber. d. Oberhess. Gesellsch. f. Natur- u. Heilkunde **24**, 54 [1885/86]; diese Berichte **18**, Ref. 344 [1885]; Behrens, ao. S. 21; vergl. auch Bourgeois, l. c. S. 11; Rosenbusch, Mikroskop. Physiogr. d. Mineralien, Stuttgart 1885.

<sup>2)</sup> Mikr. Reakt. S. 159.

<sup>3)</sup> Das Verfahren wird z. B. von Behrens, Schoorl und Brill empfohlen.

<sup>4)</sup> Vorrede zu Behrens, Anleitung, Hamburg und Leipzig 1895.

<sup>5)</sup> Sitz.-Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss., mathem.-naturw. Kl., Bd. CXI, Abt. I, April 1902; vergl. auch namentlich das umfassende Referat Ztschr. f. wiss. Mikroskopie **22**, 398.

lich ist. Dann kann man feststellen, welche Reaktion eintritt und welche ausbleibt und daraus den Schluß auf die unbekannte Menge ziehen. Ferner führt z. B. H. Behrens eine annähernde Bestimmung des Kohlenstoffgehalts im Eisen aus, indem er die gepulverte Probe mit Salpeter verbrennt, das Carbonat mit Strontium oder Calcium fällt und die Menge des Niederschlags mit der vergleicht, welche Eisenproben von bekanntem Gehalt hervorbringen<sup>1</sup>). Weitere Beispiele von quantitativen Mikroanalysen sind schon vorgekommen<sup>2</sup>).

Endlich sind wir imstande, mittels des Mikrofilters viele Bestimmungen auszuführen, welche mit der Wägung eines Niederschlags enden. Denn die Mikrowage genügt den Ansprüchen der quantitativen Analyse. Man kann es dabei als eine günstige Fügung betrachten, daß bei einer Verkleinerung der gesamten quantitativen Apparatur eines nicht wesentlich kleiner wird: das Niederschlagskorn. Das Mikrofilter<sup>3</sup>) ist ein kreisrundes Scheibchen von 6—8 mm Durchmesser und eingefettetem Raud<sup>4</sup>), welches auf die Filtriercapillare aufgelegt wird (Proj.). Diese steht in Verbindung mit einer Filtrierglocke, in der mittels eines Aspirators ein Unterdruck von einigen Dezimetern Wasser erzeugt wird. Ist der Niederschlag aufs Filter gebracht, so wäscht man ihn mit 5—10 Tropfen Wasser aus. Die Wägung (event. auch das Veraschen bzw. Trocknen) geschieht nach dem Einschlagen des Filters in Platinfolie (»in der Mappe«) oder in dem Tiegel der Mikrowage, der zu diesem Zweck ein Deckelchen erhält. Die bisher gewonnenen Resultate weisen Fehler bis zu etwa 1/2 % auf; dabei erfordert das Wägen der Substanz, das Filtrieren, Waschen und Wägen des Niederschlags unter günstigen Umständen zusammen einen Zeitaufwand von rund einer halben Stunde; der Materialaufwand beträgt einige Milligramm<sup>5</sup>). Man könnte das Verfahren darum das »Milligramm-Verfahren« nennen, im Gegensatz zum gewöhnlichen »Dezigramm-Verfahren«. Es wäre noch ein Mittelweg, das »Zentigramm-Verfahren« möglich. Wagen, welche ein bis zwei Hundertstel Milligramm sicher angeben, werden heute mehrfach gebaut (z. B. von Kuhlmann in Hamburg) und sind für eine Belastung von 20 g nicht kostspielig. Man würde so bei etwa gleicher Genauigkeit gegenüber dem gewöhnlichen Analysenverfahren noch immer

<sup>1</sup>) Behrens, a.o., S. 201.

<sup>2</sup>) Über ein besonderes Prinzip (Capillaranalyse) vergl. J. Holmgren, Chem. Zentralbl. 1909, I, 55.

<sup>3</sup>) Emich und Donau, Monatsh. f. Chem. 1909.

<sup>4</sup>) Gavalowski, Ztschr. f. anal. Chem. 26, 51.

<sup>5</sup>) Bezugsquelle von Gerätschaften f. quant. Mikroanalysen: Vereinigte Fabriken f. Lab.-Bed., Berlin N. 39, Scharnhorststr. 22.

sehr an Material und Zeit gewinnen und hätte die Annehmlichkeit, daß man Tiegel, Schalen usw. unmittelbar wägen könnte, was bei der Mikrowage bekanntlich nicht immer angängig ist. Solche Bestimmungen sind ja schon mehrfach ausgeführt, aber vielleicht nicht systematisch durchprobiert worden.

Ich wende mich nun zum letzten Teil meiner Aufgabe, nämlich zu dem Versuch, eine Übersicht über das Detailmaterial zu geben. Hierbei schreckt der außerordentliche Umfang zunächst ein wenig. Tatsächlich müßten ja fast alle mikrochemischen Reaktionen vorgeführt werden, wenn ich dem Prinzip Rechnung tragen wollte, nach welchem in einem zusammenfassenden Vortrag die in den letzten 25 Jahren erzielten Fortschritte verzeichnet werden sollen. Hier ist also weitgehende Beschränkung erforderlich, und ich glaube nicht gegen die Intentionen unseres verehrten Vorstandes zu handeln, wenn ich nur die wichtigsten Stoffe<sup>1)</sup> in gedrängter Übersicht berühre.

Beginnen wir mit dem

#### anorganischen Teil,

so ist die Bemerkung vorauszuschicken, daß relativ selten Elemente, Basen, Säuren und Oxyde zur Abscheidung gelangen.

In diesem Sinne erscheinen als Ausnahmen, die wir vielleicht am besten in Form einiger Beispiele vorweg behandeln:

1. Arsenige Säure, die als krystallisiertes Sublimat auftritt oder durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht<sup>2)</sup>.

2. Die Abscheidung gasförmiger Kohlensäure, wobei unter Anwendung einer Gelatineschicht die lokalisierte Reaktion möglich ist<sup>3)</sup>.

3. Die Bildung krystallisierter Oxyde auf feurigflüssigem Weg, z. B. des Zirkonoxyds oder Zinnoxyds nach Michel Levy und Bourgeois<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Damit soll selbstverständlich nicht gesagt sein, daß wir über die Mikrochemie der selteneren Elemente schlecht orientiert sind. Sie ist ausnaheliegenden Gründen besonders wichtig und mehrfach bearbeitet. Vergl. z. B. Behrens, Chem. Zentralbl. 1902, I, 296; 1905, I, 659, auch Pozzi-Escot und Couquet, ibid. 1900, I, 1199.

<sup>2)</sup> Schoorl, Ztschr. f. anal. Chem. 47, 370.

<sup>3)</sup> Wo kein Zitat angegeben ist, vergl. Behrens Anleitung.

<sup>4)</sup> Bull. soc. min. 5, V, 136 [1882]; diese Berichte 15, 1442 [1882]. Ebenso krystallisiert z. B. Bariumsulfat leicht und schön aus geschmolzenem Kochsalz, in dem es reichlich löslich ist. — Vergl. auch die Abhandlung von Florence, N. Jahrb. f. Min. usw. 1898, II, 102. Ferner Sorby, Ztschr. f.

4. Die Fällung der Selens mittels Magnesium, die Abscheidung des Tellurs in konzentrierter Schwefelsäure<sup>1</sup>).

5. Die Reaktionen, welche auf der Bildung von Jodstärke beruhen<sup>2</sup>).

6. Die Reduktion des Goldes und anderer Edelmetalle zu kolloidalen Lösungen<sup>3</sup>).

7. Die Bildung lebhaft gefärbter Lösungen (wie Übermangan säure), die in der coloriskopischen Capillare beobachtet werden.

8. Die Fällung von Kupfer, Zink, Cadmium, Kobalt und Nickel mittels Kalk nach Pozzi-Escot<sup>4</sup>).

9. Die Oxydation des Zinns zu krystallisierter Metazinnsäure nach Streng<sup>5</sup>).

10. Die Färbung der Kieselsäure mittels Malachitgrün, der Tonerde mittels Congo<sup>6</sup>).

11. Der Nachweis der Borsäure mittels Curcuma<sup>7</sup>), der Alkalien und Säuren mittels lackmusgefärbter Kokonfäden (Lackmusseide, Proj.)<sup>8</sup>) und die Fixierung gefärbter Sulfide und anderer Niederschläge auf Geispinstfasern<sup>9</sup>) (Proj.).

12. Biologische Methoden liegen außerhalb des Rahmens unserer Erörterung, trotzdem sei an dieser Stelle der Sauerstoff-Nachweis

anal. Chem. 9, 245 [1870]; Wunder, Journ. f. prakt. Chem. [2] 1, 452; 2, 206; G. Rose, Berl. Akad. Ber. 1867, 129, 450.

Um Zinkspuren nachzuweisen, setzt man dem zu prüfenden Tröpfchen ein wenig Kobaltlösung zu, saugt mittels einer eben noch sichtbaren Papierfaser auf, verascht und betrachtet bei auffallendem Licht in ca. 50-facher Vergrößerung.

<sup>1</sup>) Strengs, Anleitung S. 97.

<sup>2</sup>) Hierzu J. Justus, Chem. Zentralbl. 1903, I, 405.

<sup>3</sup>) Wobei Fixierung auf Geispinstfasern nützlich sein kann (Projektion), J. Donau, Monatsh. f. Chem. 25, 545; Chem. Zentralbl. 1904, II, 918. Zum sicheren Gelingen der Reaktion werden die mit Zinnchlorür und Pyrogallol vorbehandelten und gewaschenen Seidenfäden nochmals in einer Lösung von Pyrogallol gebadet und vor dem Gebrauch flüchtig gewaschen und abgetrocknet (Privatmitteilung von J. Donau).

<sup>4</sup>) Chem. Zentralbl. 1907, II, 484.

<sup>5</sup>) Ber. d. Oberh. Gesellschaft usw. 25, 113 [1887].

<sup>6</sup>) Vergl. Becke, Chem. Zentralbl. 1888, 1419.

<sup>7</sup>) Ann. d. Chem. 351, 426. Vergl. Ambronn, Wiesner-Festschrift S. 193; Ztschr. f. wiss. Mikr. 22, 349; Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. 48, 613.

<sup>8</sup>) Monatsh. f. Chem. 22, 670, 23, 76; Chem. Zentralbl. 1901, II, 1092, 1902, I, 948.

nach Engelmann bzw. Beijerinck<sup>1)</sup> erwähnt, weil es sich um eine der empfindlichsten Methoden handelt, die wir überhaupt kennen.

In der weitaus überwiegenden Mehrzahl dsr Fälle läuft der Nachweis eines Anions oder Kations auf die Darstellung eines charakteristischen Salzes hinaus; hierzu ist in statistischer Beziehung bemerkenswert, daß Oxalsäure und Thallonitrat die häufigst angewandten Reagenzien Behrens sind.

Wo ein Metall für sich allein, wie z. B. Natrium, keine passende Krystallfüllung liefert, führt die Kombination mit einem zweiten, z. B. mit Uran, oft zu günstigem Ergebnis<sup>2)</sup> (Proj. von Natrium-uranylacetat).

Beginnen wir mit dem Nachweis der

### I. Kationen,

so sind zu erwähnen: 1. die Oxalate der Einzelmetalle Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Zn Co, Ni, Ce, Th, Cd, Pb, Ag, Sb, Sn, ferner die der Kombinationen: Be-K, Fe-Ba, Zr-K, Bi-K (Proj. von Manganoxalat).

2. Schwefelsäure<sup>3)</sup> wird benutzt zum Nachweis von: Ca, Sr, Ba, Pb und Th, ferner in den Kombinationen: K-Bi, Na-Bi, Na-Ce, Cs-Al, K-Al<sup>4)</sup> (Proj. von Caesiumalaun). Vielleicht sind hier für den Fernerstehenden einige Zusätze gestattet. Der Gips zählt zu den mikrochemisch am ältesten angewandten Salzen, da die Krystalle leicht erkennbar sind<sup>5)</sup>. Auch die (leicht umkehrbare, Proj.) Umwandlung ins Tartrat ist bemerkenswert. Die Sulfate von Barium (Proj.) und Strontium werden aus heißer konzentrierter Schwefelsäure in charakteristischen Krystallen erhalten. Dabei fallen die der Strontiumverbindung unter sonst gleichen Bedingungen erheblich größer aus; doch möchte ich in Übereinstimmung mit Schoorl auf derartige Merkmale nicht allzu großes Gewicht legen, namentlich, weil bei nicht reinen Salzen mannigfache Beeinflussungen vorkommen<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. Richters Referat in der Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie **22**, 194 [1905].

<sup>2)</sup> Die Reaktion wurde zuerst von Streng angegeben. Diese Berichte **22**, Ref. 34 [1889]. Über deren Anwendung bei Gegenwart von viel Kalium s. Schoorl, Ztschr. f. anal. Chem. **48**, 606.

<sup>3)</sup> Über die Anwendung der konz. Säure vergl. auch Haushofer, Chem. Zentralbl. **80**, 488; Münchener Akad. Ber. **XIII**, 436 [1883].

<sup>4)</sup> Schoorl, Ztschr. f. anal. Chem. **48**, 216.

<sup>5)</sup> Vergl. auch Tučan, Chem. Zentralbl. **1908**, I, 64; Berg, daselbst, 1421; über die Oxydation von Schwefel, Sulfiden und Arsen mittels Bromdampfes, Ztschr. f. anal. Chem. **32**, 163; Chem. Zentralbl. **1893**, I, 794.

<sup>6)</sup> Behrens, so. S. 160.

Von den »Doppelsulfaten« dienen die von Kalium und Natrium mit Wismut nach Behrens zum Nachweis der beiden Alkalimetalle neben einander, doch ist dies eine ziemlich subtile Reaktion.

3. Kohlensaure Salze werden mittels Ammonium- oder mittels Natriumhydrocarbonat häufig krystallinisch gefällt; wir verwenden die einfachen Carbonate von Li, Ba, Sr, Ca, Ce, Pb, Cd, weiter die Doppelsalze von Zn und Ca mit Na, ferner das von Tl mit Th.

4. Von den Phosphaten sind die des Li und des Ag zu erwähnen, ferner die Ammoniumdoppelsalze von Mg<sup>1</sup>), Mn, Ni, Co. Bezuglich des ersteren sei auf die Mannigfaltigkeit der Formen aufmerksam gemacht (Proj.), von den übrigen sind die Mangan- und die Kobaltverbindung leicht mittels weiterer Reaktionen zu erkennen<sup>2</sup>).

5. Die Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure begegnen uns beim Zn, Cd und Fe, ferner in den Doppelverbindungen, welche neben Kalium noch Ba, Ca, Ce oder Cu<sup>3</sup>) enthalten.

6. Charakteristische Halogenverbindungen, zumal Jodide, geben Tl, Ag, Pb, Cu<sup>4</sup>), Hg<sup>5</sup>), Pd, As, wobei namentlich die Blei- und die Quecksilberverbindung schöne Krystalle liefern. Bemerkenswert sind auch die Verbindungen, welche durch die Einwirkung von Schwefelbarnstoff entstehen<sup>6</sup>).

Chlorsilber, das in der Behrensschen Mikrochemie keine sehr wichtige Rolle spielt, wird bekanntlich aus Ammoniak oder konzentrierter Salzsäure umkristallisiert<sup>7</sup>).

7. Von den Chromaten erwähnen wir die von Ba, Sr<sup>8</sup>), Ag, Hg, Pb und Cd und heben außer dem schon vorgeführten Silbersalz die basische Bleiverbindung hervor.

8. Sehr bemerkenswert sind einige Sulfocyanate von dem Typus des Quecksilber-Kobalt-Rhodanats (Proj.), in welchem das erstge-

<sup>1</sup>) Vergl. auch Romijn, Ztschr. f. anal. Chem. **87**, 300, ferner Pozzi-Escot, Chem. Zentralbl. **1902**, I, 540, 1175.

<sup>2</sup>) Gössl, Beihete z. Bot. Zentralbl. **18**, I, 119 [1904]; Strengs Anleitung S. 84; s. auch O. Richter, Chem. Zentralbl. **1901**, I, 1340.

<sup>3</sup>) Haushofer, M. R. S. 48.

<sup>4</sup>) Vergl. auch Pozzi-Escot, Chem. Zentralbl. **1900**, I, 399.

<sup>5</sup>) Über Mikro- und Histochemie des Quecksilbers s. auch Lombardo, Chem. Zentralbl. **1908**, II, 1788.

<sup>6</sup>) Vergl. den organischen Teil.

<sup>7</sup>) Von Doppelsalzen sei das Caesiumkupfersalz genannt (Meerburg u. Filippo, Chem. Zentralbl. **1905**, II, 1466), ferner die Rubidiumcadmiumverbindung, Ztschr. f. anal. Chem. **47**, 737.

<sup>8</sup>) Vergl. Autenrieth, diese Berichte **37**, 3882 [1904] und Schoorl, Ztschr. f. anal. Chem. **48**, 404.

nannte Metall durch Gold, das zweitgenannte (teilweise oder ganz) durch Kupfer, Zink, Cadmium ersetzt werden kann. Auch Thallium und Palladium scheinen derartige Verbindungen zu geben<sup>1)</sup>.

9. Eine ähnliche Rolle spielen die schönen Tripelnitrite, welche Kalium und Blei, ferner Kupfer oder Nickel enthalten<sup>2)</sup> (Proj.). Ersetzt man das Kalium durch seine Homologen oder durch Thallium, so wird nach Behrens die Empfindlichkeit der Reaktion beträchtlich erhöht, freilich auf Kosten der Krystalldimensionen, weshalb sich Schoorl diesem Vorschlag nicht anschließt.

Kobaltkaliumnitrit kann auch gelegentlich verwendet werden und zwar zur Abscheidung der beiden darin enthaltenen Metalle.

10. Von den Silicofluoriden kommen heute in erster Linie die von Na (Proj.) und Ba in Betracht.

12. Die Chlороplatinate werden wesentlich in dem sonst üblichen Umfang, d. i. für K, Rb, Cs und Tl (und auch für Natrium)<sup>3)</sup> verwertet.

(Der Ersatz von Chlor durch Brom oder Jod führt zu schwerer löslichen und intensiver gefärbten Salzen, die zum Nachweis der Halogene dienen.)

Als komplexe Säuren erwähnen wir namentlich noch die Phosphormolybdän- und die Silicomolybdänsäure, welche schwer lösliche Alkali- und Thallosalze bilden. Dabei ist manche Kontrollreaktion möglich, indem z. B. die Thalliumverbindung ins einfache Molybdat übergeführt werden kann. Auch der Antimonylweinsäure sei gedacht, welche Barium (und Silber nach H. Traube<sup>4)</sup>) nachzuweisen erlaubt.

Noch zahlreiche Reagenzien sind für eine größere oder kleinere Reihe von Kationen gebräuchlich oder vorgeschlagen worden. So z. B. das Anilin für Nickel-<sup>5)</sup> und Kobaltsalze<sup>6)</sup>, das Dimethylglyoxim für Nickel<sup>7)</sup> (Proj.), die Orthophthalsäure für Zink (und Thallium) (Proj.), Kaliumjodat für Strontium<sup>8)</sup>, Natriumthiosulfat für Kalium<sup>9)</sup>, Helianthin für eine Reihe von Metallen<sup>10)</sup>, Ammoniummolybdat für Nickel<sup>11)</sup>,

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anal. Chem. **30**, 143.

<sup>2)</sup> Über Palladiumkaliumnitrit s. Pozzi-Escot und Couquet, Chem. Zentralbl. **1900**, I, 1092.

<sup>3)</sup> Haushofer, M. R. S. 99.

<sup>4)</sup> Streng, S. 94.

<sup>5)</sup> Schröder v. d. Kolk, Chem. Zentralbl. **1894**, 694.

<sup>6)</sup> Streng, S. 84, 89.

<sup>7)</sup> Schoorl, Ztschr. f. anal. Chem. **48**, 213. <sup>8)</sup> Dasselbst S. 408.

<sup>9)</sup> Huysse, Atlas, vorletzte Tafel: Chem. Zentralbl. **1900**, I, 317.

<sup>10)</sup> Pozzi-Escot, Chem. Zentralbl. **1909**, II, 656, 753.

<sup>11)</sup> Dasselbst **1907**, II, 1356.

Mellithsäure für Magnesium<sup>1)</sup>, Hämatoxylin für Kupfer und Nitroprussidnatrium für Zink<sup>2)</sup>.

Zum Nachweis der

## II. Anionen<sup>3)</sup>

bedarf man entsprechend ihrer kleineren Zahl einer kleineren Reihe von Reagenzien. Die hervorragendste Rolle nimmt, wie schon bemerkt,

1. das Thallium ein. Es bildet Krystallfällungen mit den Anionen:  $\text{Au}'\text{Cl}_4$  (Proj.),  $\text{Pt}'\text{Cl}_6$ ,  $\text{Vd}'\text{O}_3$ ,  $\text{Mo}''\text{O}_4$ ,  $\text{Wo}''\text{O}_4$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$  u. a.<sup>4)</sup>. Überhaupt ist hier eine große Mannigfaltigkeit möglich, da in die Verbindungen von der Art des Thallochloroaurats auch  $\text{Br}$  und  $\text{J}$  eintreten können.

2. Auch Kalium, sowie Rubidium und Caesium werden häufig benutzt. Wir erwähnen die Anionen  $\text{Cl}'\text{O}_4$ <sup>5)</sup> (Proj. der Mischkristalle mit  $\text{RbMnO}_4$ ),  $\text{Pt}'\text{Cl}_6$ ,  $\text{Ir}'\text{Cl}_6$ ,  $\text{Sn}''\text{Cl}_6$ <sup>6)</sup> (Proj.),  $\text{Ti}''\text{F}_6$ ,  $\text{Zr}''\text{F}_6$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{Sb}''\text{Cl}_5$  (Proj. von  $\text{Cs}_2\text{SbJ}_5$ ).

3. Ammonium verwenden wir in Verbindung mit den Resten  $\text{Al}''\text{F}_6$ ,  $\text{Fe}''\text{F}_6$ <sup>7)</sup>,  $\text{Vd}'\text{O}_3$ , ferner in dem Ammonium-magnesium-phosphat<sup>8)</sup> und -arsenat.

4. Silber gelangt zum Gebrauch beim Nachweis der Anionen  $\text{Cr}'\text{O}_4$ ,  $\text{Vd}'\text{O}_3$ ,  $\text{As}''\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  und  $\text{J}$ ,

5. Natrium im Silicofluorid, Niobat und Antimonat,

6. Barium endlich als Silicofluorid, Sulfat und Nitrat<sup>9)</sup>.

Schließlich benutzen wir in vereinzelten Fällen Blei, Calcium, Palladium, Quecksilber, ferner organische Basen wie Anilin (für

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1902, I, 1175.

<sup>2)</sup> Bradley, daselbst 1906, II, 1873.

<sup>3)</sup> Eine genaue Systematik stößt aus bekannten Gründen auf Schwierigkeiten, denn streng gonomimen, müßte ja in vielen der oben genannten »Doppelsalze« das zweite Metall, z. B. Uran im Natriumuranylacetat, zum negativen Komplex gerechnet werden usw.

<sup>4)</sup> z. B. Antimonyleinsäure, Behrens, so. 111.

<sup>5)</sup> Event. in isomorpher Mischung mit  $\text{Mn}'\text{O}_4$ ; vergl. H. Fresenius und Bayerlein, Ztschr. f. anal. Chem. 87, 501.

<sup>6)</sup> Auch  $\text{Sn}''\text{Cl}_4$ : Streng, diese Berichte 22, Ref. 34 [1889].

<sup>7)</sup> Vergl. Schoorl, Ztschr. f. anal. Chem. 48, 215.

<sup>8)</sup> Über Phosphorreaktionen s. a. Solla, Naturw. Rundschau 1906, 599, Arcangeli, Chem. Zentralbl. 1907, II, 1268 u. a.

<sup>9)</sup> Brauns, Chem. Zentralbl. 1897, I, 434; Schröder v. d. Kolk, daselbst 1173.

Spuren von Brom<sup>1)</sup>), Benzidin (als Chromat, Proj.), Nitron (als Nitrat<sup>2)</sup>), Proj.), Cinchonamin (als Nitrat) usw.

Aus diesem hier nur flüchtig skizzierten Material hat Behrens, wie schon bemerkt, für eine Reihe von Fällen, welche dem Analytiker begegnen können, systematische Anleitungen ausgearbeitet. Wir könnten hervorheben, daß er z. B. bei der Prüfung komplizierter Gemenge großen Wert auf die Untersuchung der Sublimate legt. Sie erfolgt entweder ohne weitere Vorbereitung oder nachdem die Substanz mit Salpetersäure oxydiert oder mit Salzsäure behandelt worden ist. Man kann auf diese Weise z. B. S, Se, As, Te, Tl, Cd, Bi, Sn, Cu und Pb auffinden.

Behrens beschreibt noch eine große Zahl von Anwendungen seiner Methoden, z. B. auch ein einfaches Verfahren zur Analyse natürlicher Wässer<sup>3)</sup>), wobei man mit 40 ccm innerhalb zweier Stunden K, Na, Ca, Mg, Fe, Pb, NH<sub>4</sub>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> und NO<sub>2</sub><sup>-</sup> auffinden kann. Ich glaube, daß unser Autor damit in erster Linie einen Beweis für die Leistungsfähigkeit der mikrochemischen Methoden beibringen wollte; denn mit den gebräuchlichen, calorimetrischen Verfahren arbeitet es sich gewiß auch schnell, und sie gestatten überdies eine relativ gute Schätzung der Menge jeder einzelnen Verunreinigung, worauf es doch vor allem ankommt.

Besondere Methoden verlangen die Untersuchung von Erzen und die Aufsuchung von Edelmetallen. Hierbei kann eine Kombination mit der Lötrohranalyse in der Weise angebracht sein, daß die Beschläge der mikrochemischen Prüfung zugeführt werden<sup>4)</sup>). Für Gold und Platin führende Erze gelingt der Nachweis des Edelmetalls, wenn 1 g Substanz angewandt wird und der Gehalt 30 g beziehungsweise 3 g in der Tonne beträgt. Eine Reihe von Kapiteln betrifft die Untersuchung der Dünnschliffe<sup>5)</sup>); den Chemiker dürften die lokalisierten Reaktionen auf Phosphorsäure, Chlor, Kalium und Aluminium am meisten interessieren. Man wendet im ersten Fall Molybdänlösung<sup>6)</sup> an, im zweiten Silbernitrat mit darauffolgender Be-

<sup>1)</sup> Pozzi-Escot, Chem. Zentralbl. 1907, II, 1355.

<sup>2)</sup> Visser, Chem. Zentralbl. 1907, I, 302. <sup>3)</sup> Behrens, ao. 162.

<sup>4)</sup> Auch z. T. vorgeschlagen von N. Goldschmidt, Ztschr. f. anal. Chem. 88, 448.

<sup>5)</sup> Ein Gebiet, womit sich auch Streng mehrfach beschäftigt hat; vergl. dessen Anleitung, ferner Berichte der Oberhessischen Gesellschaft usw. 22, 260 [1883].

<sup>6)</sup> Streng, diese Berichte 18, Ref. 84 [1885].

lichtung. Behufs Prüfung auf Kalium und Aluminium werden die Schlässe, beiläufig gesagt, oberflächlich mit Fluorwasserstoff aufgeschlossen; das Kalium kann dann mittels Platinchlorid, das Aluminium mittels Ammoniak und Kongorot nachgewiesen werden<sup>1)</sup>.

Sehr einfach gestaltet sich nach Behrens die Untersuchung des salzsauren Auszugs von Silikaten, in welchen wesentlich nur K, Na, Ca, Al und Mg enthalten sein können; man prüft mittels Platinchlorid auf Kalium, scheidet Calcium und Aluminium mittels Ammoniumcarbonat ab und prüft nach Vertreibung der Ammoniumsalze mittels Uranacetat auf Natrium. In einer besonderen Probe werden der Reihe nach Calcium (mittels Natriumsulfat), Aluminium (als Caesiumalaun) und Magnesium (als Ammoniumphosphat) nachgewiesen. In manchen Fällen wird man überhaupt mit der Untersuchung des salzsauren Auszugs auskommen, da z. B. bei Gläsern die Zusammensetzung des Rückstandes nicht wesentlich verschieden ist von der des gelösten Anteils<sup>2)</sup>.

Weitere Anwendungen der Mikrochemie beziehen sich namentlich auf die Untersuchung von Legierungen. Behrens hat Methoden angegeben, welche die Prüfung von technischem Eisen, von technischem Kupfer, von Kupferlegierungen betreffen usw. Auch die Untersuchung der Edelmetalllegierungen und namentlich die des Platinerzes ist möglich. Es ist wohl ganz ausgeschlossen, daß wir über das in diesen Kapiteln angehäufte, überreiche Material genauer berichten. Zudem gehört es vielleicht auch nur teilweise in das engere Gebiet der Mikrochemie. Namentlich muß ich die Mikrographie gänzlich unberührt lassen, die in den letzten Jahren bekanntlich enorm an Umfang gewonnen hat. Die Behandlung der hierher gehörigen Erscheinungen ist in übersichtlicher Weise nur im Zusammenhang mit den Schmelz- und Erstarrungsphänomenen möglich, ein Gebiet, für das ich nichts weniger als berufen bin<sup>3)</sup>).

Es bleibt noch der

#### organische Teil

zu erledigen. Auch hier ist es, wenn von den Anwendungen in den »beschreibenden« Naturwissenschaften abgesehen wird, worüber mir

<sup>1)</sup> Über mikrochem. Mineralanalyse vergl. namentlich auch J. Lemberg, Chem. Zentralbl. 1901, I, 278.

<sup>2)</sup> Behrens, a. 189/90. Über mikrochem. Glasanalyse s. Hemmes, Chem. Zentralbl. 1898; I, 415; Original: Recueil de trav. chim. des Pays-Bas etc. 16, 369.

<sup>3)</sup> Ebenso konnte aus naheliegenden Gründen der in die Radiumforschung einschlagende Teil der Mikrochemie wegbleiben.

ein Bericht nicht zusteht, vor allem H. Behrens gelungen, die Methoden der Krystallfällung auszubilden. Natürlich hat man sich gelegentlich auch anderer Prinzipien bedient, und es könnten hier z. B. Wilh. Ostwalds ikonoskopische Studien<sup>1)</sup> erwähnt werden. Die Arbeit Behrens', welche teils in der Anleitung zur mikrochemischen Analyse organischer Stoffe, teils in einigen Nachträgen<sup>2)</sup> niedergelegt ist, umfaßt die Kapitel: Kohlenwasserstoffe, Phenole, Nitroverbindungen, Chinone, Ketone, Aldehyde, Basen, Kohlensäurederivate und Carbonsäuren. In Bezug auf die übrigen Stoffe ist man zurzeit auf die Erfahrungen der botanischen Mikrochemie und auf die Anpassung der makrochemischen Reaktionen angewiesen<sup>3)</sup>.

Ein besonderer Teil der Behrensschen Untersuchung betrifft die Gespinnstfasern; wir müssen ihn übergehen, da er wesentlich in die technische Mikroskopie und Warenkunde gehört.

Die anderen (drei) Teile enthalten eine erdrückende Fülle von Beobachtungen; Behrens selbst klagt über die Größe des Materials, das der einzelne nicht zu bewältigen vermöge; sie zwang ihn, eine gewisse Auswahl zu treffen. Gegenüber dem anorganischen Teil tritt das quantitative Moment sehr zurück. Zahlenmäßige Angaben über die Empfindlichkeit, welche hier bei keinem Element fehlen, finden sich bei den Kohlenstoffverbindungen nur selten. Vielleicht hängt dies nicht bloß mit der Größe der Aufgabe zusammen, die unser Pfadfinder zu bewältigen hatte, sondern auch mit dem Umstände, daß hier dem eingangs erwähnten »Gebiet der unsicheren Reaktion« mitunter ein größerer Umfang zuzukommen scheint<sup>4)</sup>.

Von einer Trennung der aliphatischen und der aromatischen Verbindungen glaube ich in der Mehrzahl der Fälle absehen zu sollen, weil die sonst in der Systematik betonten Unterschiede hier wohl nicht so ins Gewicht fallen.

<sup>1)</sup> Ber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1905, I, 167; über einige Eiweißreaktionen u. a. s. Raciborski, Anz. d. Akad. d. Wissensch. Krakau 1906, 553; über Tannin s. Cavazza, Chem. Zentralbl. 1909, II, 1386.

<sup>2)</sup> Zitate s. u.

<sup>3)</sup> Vielleicht dürfen hier als für den Chemiker besonders empfehlenswert genannt werden: Molisch, Histochemie der pflanzlichen Genussmittel, Jena 1891; Zimmermann, botanische Mikrotechnik, Tübingen 1892, Richter, die Fortschritte d. botanischen Mikrochemie, Ztschr. f. wissensch. Mikroskopie, 22, 194; Poulsen, Botan. Mikrochemie, Cassel 1881. W. Behrens, Hilfsbuch, Braunschweig 1883.

<sup>4)</sup> Vergl. die Vorrede zum I. Teil.

Beginnen wir mit den

### I. Kohlenwasserstoffen<sup>1)</sup>),

so ist zu bemerken, daß die der Benzolreihe in der üblichen Weise, d. h. durch Nitrieren, Amidieren usw. nachzuweisen sind. Ausführlicher beschäftigt sich Behrens mit den »kondensierten Benzolkernen«, doch ist man auch bei diesen vielfach auf physikalische Methoden angewiesen und auf solche, welche, wie die Schmelzpunktsbestimmung, nicht in den Rahmen des Vortrags gehören. Behrens wendet namentlich Sublimation und Behandlung mit Lösungsmitteln an (Projektion von Anthracen und Naphthalin). Außer diesen gelangen an Reagenzien etwa noch zur Anwendung: Säuren, um basische Bestandteile, wie Acridin, aus Gemischen auszuziehen, Mischungen von Chromsäure mit Schwefelsäure und Essigsäure, um Chinone zu gewinnen, endlich  $\alpha$ -Dinitrophenanthrenchinon und Chrysaminsäure, welch letztere z. B. eine schöne Anthracenreaktion gibt (Projektion).

Bei den

### II. Phenolen

können wir unterscheiden<sup>2)</sup>:

1. Allgemeine Kennzeichen, von welchen die Reaktionen mit *p*-Diazobenzolsulfosäure und mit den Chinonen hervorzuheben sind; die letzteren liefern bekanntlich oft prachtvoll dichroitische Chinhydrone, welche sich mikrochemisch gut verwerten lassen (Projektion: Hydrochinon +  $\alpha$ -Naphthochinon,  $\alpha$ -Naphthol und  $\alpha$ -Naphthochinon).

2. Gruppenkennzeichen, wobei namentlich in Betracht kommt:  $\alpha$ ) das Reduktionsvermögen, welches mittels Soda + Chlorsilber oder mittels Chinolin + Ferricyankalium beurteilt wird, ferner  $\beta$ ) das Verhalten zu besonderen Fällungsmitteln, wie Pikrinsäure, Bleiacetat, Kalk.

Trennungen gelingen auch mikrochemisch durch Behandeln mit Lösungsmitteln und durch Anwendung der üblichen Fraktionierverfahren, wobei allerdings das Gefühl und die Kunst des Experimentators an die Stelle des Thermometers treten müssen.

Nitrophenole werden als Kalium-, Ammonium- oder Thalliumverbindungen nachgewiesen (Projektion: Thalliumpikrat).

<sup>1)</sup> Behrens, o. I, S. 1 ff.; ferner Chem.-Ztg., Rep. 1901, 114; Chem. Zentralbl. 1901, I, 796; 1902, II, 540.

<sup>2)</sup> Behrens, o. I; ferner Ztschr. f. analyt. Chem. 42, 141.

### III. Chinone<sup>1)</sup>

werden erkannt an dem Aussehen der Sublimate, an dem der Kry-stalle, die aus Lösungsmitteln anschießen (z. B. Phenanthrenchinon aus Schwefelsäure, Anthrachinon aus Nitrobenzol; Projektion) und namentlich an den schon erwähnten Chinhydronen. Als weitere Reagenzien könnten erwähnt werden: *o*-Phenyldiamin, salzaures Semicarbazid, Phenylhydrazin (dieses zumal für mehrkernige *o*-Chinone) u. a. (Projektion: Phenanthrenchinon + Carbazol).

Für

### IV. Aldehyde und Ketone<sup>1)</sup>

benutzt man vor allem Phenylhydrazin und *p*-Nitrophenylhydrazin als gemeinsames Reagens. Zur Prüfung auf das Reduktionsvermögen dient die erwähnte Chinolinmischung; weiter ist Urethan ein Mittel, um Aldehyde von Ketonen zu unterscheiden. In einer kleinen Zahl von Fällen benutzt Behrens noch *o*- und *p*-Phenyldiamine, Semicarbazid (Projektion), Carbamid und Anilin, endlich eine Reihe spezieller Reaktionen.

### V. Carbonsäuren.

A. Die aliphatischen Säuren können keine sehr große Zahl von mikrochemischen Reaktionen aufweisen. Am häufigsten werden die Kupfer- und Silbersalze benutzt; auch das Mercuro-, das Calcium- und das Zinksalz gelangen zur Anwendung. Besonders hervorheben könnten wir die Pentagondodekaeder von Ceroformiat (Projektion), die dichroitischen Rauten von Kupferacetat (Projektion) und die kleinen Täfelchen des Kobaltbleilactats. Von den Derivaten werden die Aminosäuren besonders berücksichtigt<sup>2)</sup>.

B. Die aromatischen Säuren bieten bei ihrem eminenten Krystallisationsvermögen eine Reihe schöner Merkmale für die Mikrochemie, viele können z. B. sublimiert werden. Sind die so erhaltenen Krystalle unscheinbar, so gewinnen sie (wie bei den Alkaloiden) oft beim Auhauchen oder Umkrystallisieren aus heißem Wasser. (Projektion vor sublimierter Salicylsäure.) Durch starke Säuren abgeschieden, erleiden sie oft nach kurzer Zeit charakteristische Umwandlungen (Salicylsäure, Protocatechusäure<sup>3)</sup>). Von den zur Kennzeichnung

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1902, 1125, 1152; 1903, 1105; Chem. Zentralbl. 1903, I, 94 und 1903, II, 1471.

<sup>2)</sup> Über Asparagin vergl. auch C. O. Müller, Ztschr. f. analyt. Chem. 29, 105.

<sup>3)</sup> Über den Nachweis der Benzoësäure mittels Sublimation vergl. Nestler, Chem. Zentralbl. 1909, I, 1439.

benutzten Verbindungen stehen wieder die Silbersalze oben an, wir erwähnen die der Benzoe-, Anthranil-, Hippur-, Phthal- und Cinchoninsäure (Projektion von hippursaurem Silber). Als Neutralisationsmittel kann Natriumacetat gute Dienste leisten. Auch Doppelsalze werden verwendet, wie nicotinsaures Silbermagnesium, chinolinsaures Silbercalcium, carbocinchomeronsaures Silbermagnesium. Charakteristische Kupfersalze liefern u. a. Anthranil-, Picolin-, Chinolin- und Cinchoninsäure.

Krystallisierte Thallosalze erhielt Behrens bei Cumar-, Terephthal-, Pyromellith-, Mellith- und Pyridinpentacarbonsäure, wovon sich die letztere wieder besonders geeignet zur Bildung von Doppelverbindungen erwies.

Bei den Säuren, welche auch basische Eigenschaften zeigen, leisten die Chlor- und Jodplatinate gute Dienste, daneben auch Quecksilber- und Goldverbindungen. Beim Phthalimid wird eine gut krystallisierende Rubidiuni- und Thalliumverbindung beschrieben (Projektion).

## VI. Basen.

A. Für die Basen der Fettreihe<sup>1)</sup> werden die folgenden Gruppenkennzeichen angegeben:

1. Monamine, einschließlich quaternäre Basen, geben Verbindungen vom Charakter des Ammoniummagnesiumphosphats und Doppelsalze mit Uranylacetat.

Diamine bilden derartige Salze nicht, wohl aber solche von der Art des Natriumammoniumphosphats.

2. Ferrocyanalkalium und Salzsäure liefern Krystallfällungen mit den tertiären (»E. Fischer'sche Reaktion«) und quaternären Basen.

3. Als weitere Gruppenreagenzien kommen zur Anwendung: Platinchlorid für sich oder gemischt mit Jodnatrium, Platinchlorür, Palladiumchlorür, Chloranil.

Zur Gruppenscheidung benutzt Behrens vor allem Benzolsulfochlorid und Dinitro- $\alpha$ -naphthol; bei der weiteren Trennung nochmals Platinchlorid.

B. Aromatische Basen werden nach Behrens<sup>2)</sup> von ihren aliphatischen Verwandten mittels Jodjodkalium unterschieden, welches in neutraler oder schwach saurer Lösung mit jenen »gut wahrnehmbare Reaktionsprodukte« liefert. Hier scheint indes ein Irrtum

<sup>1)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem. 41, 269; s. auch Bolland, Monatsh. f. Chem. 29, 965, wo eine große Zahl spezieller Reaktionen angegeben ist.

<sup>2)</sup> Behrens, o. III; ferner Ztschr. für analyt. Chem. 43, 333.

vorzuliegen, da nach Bolland<sup>1)</sup> doch auch aliphatische Basen Kry-  
stallfällungen oder amorphe Niederschläge liefern. Mit Jod und Na-  
triumsulfat erhält Behrens herapathitartige Fällungen, weiter sollen  
die aromatischen Basen niemals Verbindungen von der Art des Am-  
moniummagnesiumphosphats bilden. Zur Unterscheidung der Orts-  
isomeren kann Brechweinstein dienen. Eine weitere Gruppierung der  
Reaktionen könnte man, wie folgt, versuchen:

1. Abscheidung im freien Zustand liefert mehr oder weniger char-  
akteristische Krystalle bei: *p*-Toluidin, Acetanilid<sup>2)</sup>, Benzidin,  $\beta$ -Na-  
phthylamin, Carbostyrol, Carbazol, Acridin, Kairin.

Charakteristische Salze bilden namentlich:

2. Ferrocyanwasserstoff, zumal mit tertiären Basen (s. o.); beson-  
ders erwähnen wir: Acridin, Antipyrin, Pyridin, Chinolin (Projektion),  
Carbostyrol, Thallin, Orexin.

3. Platinchlorwasserstoff für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin, Benzidin,  
Chinolin (Projektion), Piperidin, Piperazin, Tetrahydrochinolin, Orexin.

4. Wenn die Mischung von salzaurem Salz und Platinchlorid  
nicht krystallisiert, so hilft in sehr vielen Fällen der Zusatz von Jod-  
natrium, wodurch die intensiver gefärbten, schwerer löslichen und  
oft charakteristischen Jodplatinate entstehen. Wir erwähnen hier-  
zu: Anilin (Projektion), *o*- und *p*-Toluidin, *m*-Xylidin, Methyl- und  
Dimethylanilin, Diphenylamin, Aeetanilid,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin,  
Pyridin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Picolin, Kollidin, Carbostyrol, Piperidin, Piperazin.

4a. Ähnlich kann Goldchlorid, eventuell nach Zusatz von  
Bromkalium verwendet werden, so u. a. zur Unterscheidung von Py-  
ridin (Projektion),  $\alpha$ - und  $\beta$ -Picolin und  $\beta$  Kollidin.

5. Schwefelsäure, zumal für  $\gamma$ -Diamine.

6. Viele Basen bilden gut krystallisierende Quecksilberchlorid-  
doppelverbindungen, so etwa: Benzidin, Acridin, Pyridin, Chinolin,  
 $\alpha$ -Picolin,  $\beta$ -Picolin, Lepidin, Piperidin, Piperazin, Kairin, Thallin,  
Orexin.

7. Kaliumwismutjodid fällt Pyridin und Chinolin.

8. In einzelnen Fällen können Chinone oder Chloranil an-  
gewendet werden, erstere z. B. bei Benzylamin, *o*-Phenyldiamin und  
*p*-Amidodimethylanilin, letzteres bei Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, *m*-Xy-  
lidin, Dimethylanilin (Projektion),  $\alpha$ -Naphthylamin, Piperidin, Tetra-  
hydrochinolin und Thallin.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Über Trennung von Acetanilid, Exalgin, Phenacetin und Methacetin  
siehe Schoepp, Ztschr. für analyt. Chem. 88, 64. Über Pyramidon siehe  
Weehuizen, Chem. Zentralbl. 1906, II, 1628.

9. Brenztraubensäure mit *o*-Phenylendiamin, Phenylhydrazin, Naphthylhydrazin, Diphenylhydrazin.

C. Die natürlichen organischen Basen haben Behrens besonders eingehend beschäftigt<sup>1)</sup>. Bei der allgemeinen Besprechung ihrer Reaktionen legt er Wert darauf, daß die Reaktionsprodukte, wenn möglich, von dauerhafter Art seien, so daß sie in gerichtlichen Fällen als Belegstücke beliebig lange aufbewahrt werden können. Weiter sollen sich mit denselben noch andere Reaktionen anstellen lassen. (Man wird Dauerpräparate ohne Einschlußmittel herstellen.) Es ist also die Abscheidung der Basen im freien Zustand vor allem wünschenswert, die man, wenn möglich, nach Form und optischen Verhalten bestimmen wird. (Vergl. das oben beschriebene Verfahren von Kley.) Von den Metallsalzverbindungen verdienen die des Quecksilbers den Vorzug vor jenen des Platins, weil das erstere Metall leichter abzuscheiden ist. Ebenso ist das Jod aus seinen Additionsprodukten unschwer zu eliminieren.

Aus demselben Grunde soll die Anwendung von Phosphormolybdän- oder -wolframsäure vermieden werden, und Ähnliches gilt von den Färbungen, welche z. B. Oxydationsmittel hervorrufen.

In vielen Fällen ist es Behrens gelungen, verwandte Alkaloide zu trennen, und es werden solche Methoden angegeben für Coniin-Nicotin, für Strychnin-Brucin, für die Opium-, für die China-Alkaloide usw. Endlich wird auch ein komplettes Trennungsverfahren beschrieben (für denjenigen, der von diesen Methoden Gebrauch machen will, empfiehlt sich außer eingehendem Studium auch namentlich das Anlegen einer Vergleichssammlung von Dauerpräparaten). All das zu schildern, würde sehr ermüden und wenig Überblick gewähren; vielleicht genügt es, wenn wir angeben, daß Behrens für eine Opium-Untersuchung höchstens zwei Milligramme Substanz benötigte<sup>2)</sup>.

In Bezug auf Einzelreaktionen noch Folgendes:

1. Werden die freien Alkaloide aus reinen Lösungen oder durch Sublimation gewonnen, so ergeben sich häufig charakteristische Krystalle, so etwa bei Cocain, Atropin<sup>3)</sup> (Projektion), Strychnin,

<sup>1)</sup> Behrens, o. III, S. 46 ff.; Ztschr. für analyt. Chem. 48, 347; siehe ferner Bolland, loc. cit.

<sup>2)</sup> Gegenüber dem gewaltigen Tatsachenmaterial, welches namentlich Behrens und Kley beigebracht haben, dürfte der Standpunkt von Pozzi-Escot nicht gerechtfertigt erscheinen, welcher die mikrochemische Analyse der Alkaloide »für gänzlich aussichtslose erklärt (Chem. Zentralbl. 1902, I, 1177). Vergl. auch ibid. 1901, I, 1117, 1245; 1901, II, 744.

<sup>3)</sup> Über die Abspaltung von Tropin: Schoorl', Chem. Zentralbl. 1901, II, 560.

Brucin, Morphin, Kodein, Thebain, Narkotin, Narcein, Papaverin, Chinidiu, Cinchonin, Cinchonidin u. v. a.

2. Quecksilberchlorid liefert Verbindungen mit Nicotin, Strychnin, Brucin, Morphin, Kodein und namentlich mit Papaverin.

3. Platinchlorid reagiert mit: Nicotin, Pilocarpin, Cocain, Cytisin, Strychnin, Brucin, wobei der Zusatz von Jodnatrium ähnlich wie oben nützlich sein kann (z. B. bei Ecgonin).

3a. Goldchlorid (event. unter Zusatz von Bromkalium) wird angewandt bei: Nicotin (Projektion), Cocain, Cytisin, Chinidin, Cinchonin.

4. Jod benutzen wir zum Nachweis von Atropin, Berberin, Morphin, Kodein, Narcein und Chinin (Herapathit-Reaktion).

5. Ferrocyanalkaliuni fällt Piperidin, Coniin, Spartein, Pilocarpin, Cocain, Berberin, Strychnin, Brucin, Papaverin, Chinin, Chinidin, Cinchonin (eine »schöne, aber launenhafte Reaktion«).

6. Besondere Reaktionen führen z. B. zu den Verbindungen: Aconitin-Silbernitrat, Strychninbitrat, Strychninchromat, Brucinchromat, Thebaintartrat, Chininsulfat. Mit Phenol gibt Cinchonidin eine Verbindung, mit Chloranil Coniin<sup>1)</sup>.

Bei der Analyse komplizierter Gemische kann u. a. ein Mikrodialysator gute Dienste leisten.

## VII. Koblensäure-Derivate.

Aus der Mikrochemie des Harnstoffs ist wenig hervorzuheben; außer den bekannten schwer löslichen Säureverbindungen und der Umwandlung in Cyanursäure wird noch die Überführung in eine anscheinend von Drechsler<sup>2)</sup> zuerst dargestellte Palladiumchlorürverbindung (Projektion) empfohlen<sup>3)</sup>.

Der Schwefelharnstoff fällt durch die Mannigfaltigkeit seiner Metallderivate auf; man kann unter anderem Palladiumjodür damit zur Reaktion bringen und bernsteingelbe Stäbchen und Rauten erhalten (Projektion). Für die Harnsäure wird außer den populären Reaktionen noch das Thallosalz in Vorschlag gebracht<sup>4)</sup> (Projektion). Das Guanidin gibt außer den von Behrens hervorgehobenen Kristallfällungen, dem Nitrat und dem Silbernitratdoppelsalz, noch nament-

<sup>1)</sup> Über Pikrinsäure als Alkaloidreagens s. Popoff, Rec. d. Travaux du Laboratoire de Toxicologie, 1891.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 20, 469 [1879].

<sup>3)</sup> Vergl. übrigens auch W. v. Sehröder, Ztschr. f. analyt. Chem. 22, 138.

<sup>4)</sup> Saint-Hilaire schlägt das Kupferoxydsalz vor (Chem. Zentralbl. 1898, II, 1217), Offer das Phosphormolybdat (Zeitschr. f. analyt. Chem. 85, 118).

lich die A. W. Hofmannsche Goldverbindung und ein charakteristisches Pikrat<sup>1)</sup> (Projektion). Kreatin und Kreatinin scheiden sich leicht in Krystallen ab, von welchen die des ersteren schön prismatisch ausfallen.

Guanin, Xanthin, Hypoxanthin, Theobromin und Kaffein werden aus saurer Lösung mittels Lauge, Natriumacetat oder Ammoniumcarbonat gefällt, teilweise in charakteristischen Krystallen, welche übrigens in einzelnen Fällen auch durch Sublimation und nachheriges Anhauchen erhalten werden. Gemeinsam ist den genannten Stoffen die Fähigkeit, mit Silbernitrat Krystallfällungen zu geben<sup>2)</sup>.

Damit bin ich am Ende meiner Betrachtung angelangt. Es würde mich freuen, wenn es mir gelungen wäre, bei einigen von Ihnen, meine sehr verehrten Anwesenden, das Interesse für eine Arbeitsweise gefördert zu haben, welche der Chemie bestimmt noch manchen Nutzen bringen wird.

### 3. A. Hantzsch und Robert Robison: Über die pantochromen Dimethyl- und Diphenyl-violurate.

(Eingegangen am 15. November 1909.)

Die Salze der Violursäuren und anderer ringförmiger  $\alpha$ -Oximidoketone mit verschiedenen farblosen Metallen können, wie der eine von uns<sup>3)</sup> gezeigt hat, pantochrom sein, also in allen Farben auftreten; außerdem kann ein und dasselbe Salz auch bisweilen »chromotrop« sein, also in zwei oder mehr verschiedenfarbigen Formen von verschiedener Stabilität auftreten. Endlich kann die Farbe der Salze im festen Zustand durch Anlagerung verschiedener Lösungsmittel und die Farbe ihrer Lösungen in indifferenten Medien durch die Natur der Lösungsmittel verändert werden. Über die Abhängigkeit der Pantochromie und Chromotropie dieser Salze ein und desselben Anions von der Natur der Kationen und Lösungsmittel ist bisher Folgendes festgestellt worden:

Die Violurate und verwandte Oximidoketonsalze bzw. ihre Lösungen vertiefen meist die Farbe sowohl mit Zunahme der posi-

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 12, 23; Chem. Zentralbl. 1891, I, 659. Vergl. von Cordier, Monatsh. f. Chem. 27, 697; Chem. Zentralbl. 1906, II, 1487.

<sup>2)</sup> Über Kaffein s. auch Kley, Chem. Zentralbl. 1901, II, 1275.

<sup>3)</sup> A. Hantzsch, diese Berichte 42, 966 [1909].