

Mikrochemisches Praktikum

Eine Anleitung zur Ausführung
der wichtigsten mikrochemischen Handgriffe, Reaktionen
und Bestimmungen mit Ausnahme der quantitativen
organischen Mikroanalyse

Von

Friedrich Emich

Ordentl. Professor an der Technischen Hochschule Graz
Korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften Wien



Mit 77 Abbildungen

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH ♦ 1924

Mikrochemisches Praktikum

Eine Anleitung zur Ausführung
der wichtigsten mikrochemischen Handgriffe, Reaktionen
und Bestimmungen mit Ausnahme der quantitativen
organischen Mikroanalyse

Von

Friedrich Emich

Ordentl. Professor an der Technischen Hochschule Graz
Korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften Wien



Mit 77 Abbildungen

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1924

ISBN 978-3-662-29802-2

ISBN 978-3-662-29946-3 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-29946-3

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1924 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Ursprünglich erschienen bei J.F. Bergmann, München 1924

Meiner lieben Frau

Vorwort.

Das Erscheinen des vorliegenden kleinen Buches dürfte sich von verschiedenen Standpunkten rechtfertigen lassen. Zunächst ganz allgemein von dem des steigenden Interesses, das namentlich Chemie und Biologie den Mikromethoden entgegenbringen und dann im besonderen durch den Umstand, daß die gegenwärtigen Schwierigkeiten in der Materialbeschaffung speziell den Chemiker oft zum Arbeiten mit kleinen Substanzmengen veranlassen. Ich glaube, daß die Zeit nicht mehr ferne ist, wo man von der Mehrzahl unserer jüngeren Fachgenossen eine gewisse Vertrautheit mit diesen Arbeitsweisen verlangen wird müssen. Das bedeutet selbstverständlich nicht, daß die Mikromethoden die Makroverfahren verdrängen sollen. Beide müssen vielmehr zusammenarbeiten, denn es liegt im Interesse der möglichsten Ökonomie, daß jede Methode dort angewendet werde, wo sie besonders am Platz ist. Aber, da die Fälle nicht selten sind, wo man mittels der Mikromethoden Aufgaben lösen kann, die sonst einen unverhältnismäßig großen Aufwand an Material, Zeit und Energie erfordern würden, gibt der Chemiker, der sie außer acht läßt, ein kostbares Werkzeug preis.

Was den Unterricht in der Mikroanalyse anbelangt, so scheint es mir nicht sehr wesentlich, ob man ihn in besonderen Kursen durchführt, oder dem bestehenden Unterrichtsprogramm einverleibt. W. Böttger hat in seiner Qualitativen Analyse (3. Aufl., Leipzig 1913) den zweiten Weg betreten, aber natürlich konnte, der Aufgabe des Buches entsprechend, nur ein kleiner Teil der Mikromethoden berücksichtigt werden. Viele gangbare analytische Werke nehmen auf die Richtung überhaupt kaum Rücksicht und da es (seit mein Lehrbuch¹⁾ vergriffen ist) keine Anleitung gibt, die annähernd das gesamte Gebiet behandeln würde, habe ich dem Wunsche der Verlagsbuchhandlung, ein mikrochemisches Praktikum zu schreiben, gerne Rechnung getragen. Bei dieser Arbeit war mir von vornherein klar, daß sie die Ausfüllung

¹⁾ Wiesbaden 1911.

vieler Lücken erfordern würde. Und natürlich sind im Laufe der Monate noch zahlreiche weitere Lücken aufgetaucht, wie das in solchen Fällen ja immer zutrifft. Namentlich auf organisch-präparativem Gebiet konnte nur eine sehr kleine Zahl von Beispielen ausgewählt werden, da die hier gewiß sehr wünschenswerte systematische Durcharbeitung bei den kleinen Verhältnissen meines Institutes einen ganz erheblichen Zeitaufwand erfordert hätte. Dem Umfang nach wird der anorganisch-qualitative Teil den Anschein einer Bevorzugung gegenüber der organischen Richtung erwecken; es ist aber zu beachten, daß die Anzahl der Arbeitsmethoden gerade auf anorganischem Gebiet eine sehr große ist. Ähnlich steht das Verhältnis gegenüber dem quantitativen Teil, bei dem man außerdem berücksichtigen muß, daß hier die Preglsche Elementaranalyse fehlt.

Wie seinerzeit im Lehrbuch, so habe ich auch im Praktikum die Nachbargebiete unberücksichtigt gelassen, zu deren Behandlung ich mich nicht berufen fühle; hierher gehört insbesondere die botanische, mineralogische, biologische und pharmazeutische Richtung, ferner die Radiochemie und Metallographie.

Der Umfang des Werkchens ist so bemessen, daß das Programm bei Einhaltung der üblichen Tagesleistung etwa in einem Semester bewältigt werden kann. Unerläßliche Vorbedingung ist selbstverständlich die entsprechende Ausbildung in der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse, sowie im präparativen Arbeiten. Ist diese Voraussetzung erfüllt und wird das Programm mit der notwendigen Gewissenhaftigkeit durchgearbeitet, so hoffe ich den Praktikanten so weit zu bringen, daß er sich gegebenenfalls auch in solchen Fällen zurecht finden wird, für die er kein Schema zur Verfügung hat.

Wer indes dem Gegenstand nicht so viel Zeit zu widmen in der Lage ist, mag sich mit einem reduzierten Programm begnügen; um die Auswahl zu erleichtern, wurde zweierlei Druck gewählt.

Auf die quantitative organische Mikroanalyse habe ich, wie gesagt, nicht Rücksicht genommen, da das Preglsche Buch eine erschöpfende Anleitung bietet²⁾.

Beim Durchblättern des Werkchens wird vielleicht mancher Institutsleiter das Empfinden haben, daß er nicht in der Lage sei, mikrochemisch arbeiten zu lassen, weil die notwendigen Behelfe fehlen. Ich glaube, daß diese Sorge im allgemeinen nicht gerechtfertigt ist. Vieles kann (und soll) sich der Praktikant selbst

²⁾ Pregl, Die quantitative organ. Mikroanalyse. Berlin 1923.

herstellen, manches wird der Institutsdiener anfertigen können und so wird man wenigstens im Anfang mit wenigen Ergänzungen des Inventars auskommen. Haben sich nach einiger Zeit die Vorteile der mikrochemischen Arbeitsweisen geltend gemacht, so wird man sich leichter zu weiteren Anschaffungen entschließen und wohl auch mit den in Aussicht stehenden Ersparungen trösten.

Über die Quellen, aus denen bei der Zusammenstellung des Büchleins geschöpft wurde, kann ich mich kurz fassen, da die bis zum Jahr 1911 vorhandene Literatur im „Lehrbuch“ berücksichtigt erscheint. Viele der betreffenden Zitate sind auch ins Praktikum aufgenommen worden. Von den seither erschienenen Werken ist namentlich Pregls Mikroanalyse herangezogen worden und ich danke dem verehrten Herrn Kollegen auch an dieser Stelle für die Erlaubnis zur Benutzung seines Buches. Meinem Freunde Herrn Prof. Dr. N. Schoorl (Utrecht), dessen „Beiträge“ gleichfalls vielfach verwertet worden sind, bin ich für manchen Hinweis verbunden. Endlich sei noch Herrn Assistenten Dr. Benedetti-Pichler für seine zahlreichen Hilfeleistungen herzlich gedankt.

Graz, April 1923.

F. Emich.

A b k ü r z u n g e n .

- A. = (Liebigs) Annalen der Chemie.
B. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin.
C. = Chemisches Zentralblatt.
Ch. Z. = Cöthener Chemiker Zeitung.
Fr. = (Fresenius) Zeitschr. für analyt. Chemie.
J. pr. = Journal für prakt. Chemie.
M. = Monatshefte für Chemie.
Behrens-Kley, M. A. = Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse, Leipzig und Hamburg 1915.
Behrens-Kley, O. = Behrens-Kley, Organ. mikrochem. Analyse, Leipzig 1922.
Lehrbuch = Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, Wiesbaden 1911.
Mayrhofer Az. = A. Mayrhofer, Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte, Wien und Berlin 1923.
Methoden = Emich, Methoden der Mikrochemie, Abderhaldens Handb. d. biol. Arbeitsmethoden I. 3. Wien und Berlin.
H. Meyer, O. A. = Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung org. Stoffe, 3. Aufl., Berlin 1916.
Pregl, O. M. = Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 2. Aufl. Berlin 1923.
Schoorls B. = N. Schoorl, Beiträge zur mikrochemischen Analyse Wiesbaden 1909. S. A. aus Fr. 46, 47, 48 (1907—1909).

Inhalts-Verzeichnis.

Einleitung	Seite I
----------------------	------------

Erste Hälfte. Apparate und Methoden.

A. Qualitativer Teil.

I. Mikroskop und Zugehöriges.

a) Allgemeines	4
1. Anforderungen der Mikrochemie an das Instrument, 2. Lupe, 3. Binokulares Mikroskop, 4. Wahl der Beleuchtung, 5. Prüfung	
b) Längenmessung unter dem Mikroskop	7
c) Verhalten der Objekte im polarisierten Licht	7
d) Bestimmung der Brechungsindices	12
1. Optisch isotrope Körper, 2. Optisch anisotrope Körper.	
e) Anhaltspunkte für das Krystallsystem	14

II. Die Gefäße.

1. Proberöhren, 2. Spitzröhrchen, 3. Erhitzen der Gefäße, 4. Abkühlen, 5. Beobachtung unter dem Mikroskop, 6. Schalen und Tiegel, 7. Spritzflaschen, 8. Objekträger und Deckgläschen	15
--	----

III. Einige weitere Ausrüstungsgegenstände.

1. Zentrifuge, 2. Pinzetten, 3. Platindrähte	19
--	----

IV. Reagenzien, ihre Aufbewahrung, Reinigung und Dosierung.

a) Feste Reagenzien	21
b) Flüssige Reagenzien	22
1. Aufbewahrung, 2. Vorratslösungen, 3. Reinigung durch Destillation, 4. Dosierung	
c) Gasförmige Reagenzien	26
1. Gasentwicklungsapparat, 2. Gaskammer.	

V. Behandlung der Niederschläge.

a) Das Abschleppen	28
b) Das Absetzen und Ausschleudern im Spitzröhrchen	29
c) Niederschlagsbehandlung im ausgezogenen Röhrchen	30
d) Filtrieren	31
1. Nach H e m m e s, 2. Nach S t r z y z o w s k i.	

VI. Das Umkrystallisieren.

	Seite
1. Nach Pregl, 2. Ohne Wechsel des Gefäßes	33

VII. Siedepunktsbestimmung und Fraktionierung.

1. Siedepunktsbestimmung, 2. Fraktionierung	35, 37
---	--------

VIII. Sublimation.

1. Allgemeines, 2. Sublimation nach Kempf, 3. Nach R. Eder im luftverdünnten Raum	40
---	----

IX. Herstellung mikroskopischer Dauerpräparate . 43

B. Quantitativer Teil.

a) Vorbemerkungen. über Wage und Wägen	46
b) Die mikrochemische Wage von W. H. F. Kuhlmann	48
I. Beschreibung, II. Aufstellung, Behandlung, III. Wagezimmer.	
c) Vereinfachte Salvioniwage für präparative Arbeiten	55
d) Das Trocknen	55
1. Mikrodosenexsiccator, 2. Gewöhnlicher Dosenexsiccator, 3. Pregls Röhrenexsiccator, 4. Trockenschrank, 5. Stählerscher Block, 6. Wägegläschen nach Pregl, 7. Wägegläschen f. Schiffchen nach Pregl.	
e) Rückstandsbestimmungen	59
1. Allgemeines, 2. Pregls Mikromuffel.	
f) Behandlung der Niederschläge	62
I. Arbeiten mit dem Saugstäbchen	63
1. Beschreibung der Apparatur, 2. Gebrauch.	
II. Donauische Filter, Filtriercapillare, Asbest- und Platinschwammfilterschälchen	66
g) Maßanalyse	75
Allgemeines, Alkalimetrie und Acidimetrie nach Pregl.	

C. Hinweise auf weitere mikroanalytische Methoden 77

Zweite Hälfte: Besonderer Teil. Übungsbeispiele.

Vorübungen.

1. Übung. Durchmustern eines Pulvers, Auslesen eines Gemengteils	78
2. „ Nachweis kleiner Wassermengen	79
3. „ Nachweis von Wasserstoff- und Hydroxylionen, Lackmusseide	80
4. „ Neutralisieren	82

Anorganischer Teil.

Anorganische Kationen.

5. Übung. Blei, Tripelnitrit, Sulfid, Jodid, Sulfat, Fadenreaktionen	83
6. „ Einwertiges Quecksilber, Chlorür, Sublimation, Metall, Jodid	86

	Seite
7. Übung. Silber, Chlorid, Bichromat	87
8. „ Trennung von Blei, Quecksilber, Silber	88
9. „ Arsen, Bettendorff- Probe, Sulfid, Ammoniummagnesium- arsenat	89
10. „ Antimon, Cäsiumjodostibit	90
11. „ Zinn, Rubidiumchlorostannat	90
12. „ Trennung von Arsen, Antimon, Zinn	91
13. „ Analysen	91
14. „ Ultramikroskop. Untersuchung einer kolloiden Goldlösung	92
15. „ Nachweis von Goldspuren in einer Kochsalzlösung . .	94
16. „ Kupfer, Axiale Durchleuchtung einer Capillare, Ferro- cyanid (künstl. Zelle)	95
17. „ Wismut, Lumineszenzreaktion nach Donau	96
18. „ Trennung von Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium, Quecksilber	97
19. „ Analysen	100
20. „ Kobalt, Mikro-Boraxperle, Mercurikobaltrhodanid . . .	100
21. „ Nickel, Dimethylglyoximverbindung (Sublimation, Pleo- chromismus)	100
22. „ Trennung von Kobalt und Nickel	101
23. „ Eisen, Berlinerblau	101
24. „ Aluminium, Alaune, Fluoreszenzreaktion, Tonerdelacke .	102
25. „ Chrom, Chromatschmelze	104
26. „ Zink, Sulfid, Ferricyanid, Rinmanns Grün	105
27. „ Mangan, Manganatschmelze, Mischkrystalle von Permanga- naten mit Perchloraten, Absorptionsspektrum, Weiteres über Mikrospektroskopie	106
28. „ Calcium, Gips, Gaylussit	107
29. „ Magnesium, Ammonphosphat, Calcium und Magnesium nebeneinander	108
30. „ Kalium und Natrium, Kaliumchloroplatinat, Natriumuranyl- acetat, Kalium und Natrium nebeneinander.	109
31. „ Ammonium, Nachweis in der Gaskammer, Sublimation .	111
32. „ Analysen	111

Anorganische Anionen.

33. Übung. Sulfate, Prüfung von BaSO ₄ nach Denigés	112
34. „ Phosphate	112
35. „ Borate, Prüfung von Glas und Turmalin	112
36. „ Fluoride	113
37. „ Carbonate	113
38. „ Silicate. Aufschließen mit HCl. Färbung der Kieselsäure, Aufschließen mit HF; mit PbO; mit Soda	114
39. „ Chloride, Bromide, Jodide	115
40. „ Sulfide	116
41. „ Nitrate und Nitrite, Nitron, Cinchonamin, Diphenylamin, Eisenvitriol, Jodkaliumstärke	117
42. „ Unlösliche Rückstände	117
43. „ Analysen	119

Organischer Teil.

A. Qualitative Elementaranalyse.

	Seite
44. Übung. Kohlenstoff, Verkohlung, Verbrennung im zugeschmolzenen Röhrrchen	119
45. „ Stickstoff, L a s s a i g n e s c h e Probe, Nachweis als Ammoniak	124
46. „ Schwefel, Soda-Chlorat-Schmelze, Einfacher Nachweis im Leuchtgas	126
47. „ Halogene, B e i l s t e i n -Probe	126
48. „ Molekulargewichtsbestimmung nach B a r g e r - R a s t	127

B. Besondere Reaktionen. Präparative Versuche.

49. Übung. Äthylalkohol, Siedepunkt, Fraktionierung, Jodoformreaktion	132
50. „ Äthylamin, Freie Base, Isonitrilreaktion, Senfölbildung	133
51. „ Acetaldehyd, Reaktionen mit Metadiaminen, Fuchsin-schwefeliger Säure, Diazobenzolsulfosäure, alkalische Silberlösung, Formaldehyd	133
52. „ Ameisen- und Essigsäure, Ceroformiat, Reduktion von Sublimat, Oxydation von Alkohol zu Essigsäure, Uranyl-natriumacetat, Notizen über höhere Fettsäuren, Verseifung der Fette nach M o l i s c h	134
53. „ Nitroglycerin-Darstellung	136
54. „ Oxalsäure, Darstellung aus Holz am Objektträger, Nachweis	136
55. „ Cyanion, Berlinerblau, Rhodanbildung, Nachweis nach Brunswik, Sodapikrinpapier	137
56. „ Harnstoff, Darstellung aus Harn, Schmelzpunkt, Brechungsindex, Chemische Reaktionen: Zersetzung in der Hitze, Prüfung mit Salpetersäure, PdCl ₂ , Xanthhydrol	138
57. „ Traubenzucker, Gärversuch	140
58. „ Nitrobenzol, Darstellung	141
59. „ Anilin, Darstellung, Verhalten: Siedepunkt, Spez. Gewicht, chemische Reaktionen mit Platinchlorid usw.; Kaliumbichromat usw., Fichtenholz, Brom, Jod	141
60. „ Acetanilid, Darstellung und Umkrystallisieren im Schmelzpunktröhrrchen, Mischprobe	143
61. „ Symmetrischer Diphenylharnstoff, Darstellung, Schmelzpunkt	145
62. „ Umwandlung von Nitrobenzol in Hydrazobenzol und Benzidin	146
63. „ Phenole und Chinone, Kalischmelze, Tribromphenol, Pikrinsäure, Fluorescein. Chinhydrone	147
64. „ Flüssige Krystalle, Vorübung mit Benzamid, Übung mit Paraazoxyanisol	148
65. „ Aromatische Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Benzaldehyd und p-Nitrophenylhydrazin, Oxydation von Toluol zu Benzoesäure, Verseifung von Estern und Cyaniden, Weitere Reaktionen	149

	Seite
66. Übung. Anthracen, Anthrachinon, Alizarin, Reinigung von Rohanthracen im Schmelzpunktröhrchen. Umwandlung in Dianthracen, Fluoreszenzmikroskop, Bildung von Anthrachinon, Reaktionen mit Chrysamminsäure, Ausziehen von Alizarin aus gefärbten Fasern	150
67. „ Indigo, Sublimation	151
68. „ Alkaloide, Allgemeine Reagenzien, Beispiele besonderer Reaktionen, Vakuumsublimation	152

C. Quantitative Übungen.

69. Übung. Prüfung von Wage und Gewichten	153
70. „ Rückstandsbestimmung mittels Chlorbarium	154
71. „ „ „ Weinstein	154
72. „ „ „ Chloroplatinaten	154
73. „ Herstellung des Donauschen Filtrierschälchens	155
74. „ Eisenbestimmung im Mohrschen Salz nach Donau	155
75. „ Chlorbestimmung in Chlornatrium	} Anwendung des Saugstäbchens .
76. „ Quecksilberbestimmung in Sublimat	
77. „ Bariumbestimmung in Chlorbarium	
78. „ Magnesiumbestimmung in Bittersalz	155
79. „ Trennungen	156
80. „ Elektrolytische Kupferbestimmung nach F. Pregl	159
81. „ Molekulargewichtsbestimmung nach Rast	162
82. „ Titrierversuche	164
Liste einiger Behelfe	165

Anhang.

Einige sehr einfache Behelfe: Ersatz für Okularmikrometer, drehbaren Objektisch, Nicolsche Prismen, Käufliche Gipsplättchen, Dunkel- feldkondensator, Zentrifuge	168
Register	171

Einleitung.

Aufgabe der Mikromethoden ist das Arbeiten mit kleinen Massen. Was man unter „klein“ zu verstehen habe, richtet sich nach dem besonderen Fall. In der botanischen Mikrochemie (die nicht Gegenstand vorliegender Darstellung ist) wird fast nur mit mikroskopisch kleinen Mengen gearbeitet; in der qualitativen Mikroanalyse bedienen wir uns vorwiegend der „Tropfen“ oder „Tröpfchen“, deren Gehalt an wirksamer Substanz sich z. B. in den Tausendstelmilligrammen bewegt; die quantitative Mikroanalyse geht gewöhnlich von zwei bis zehn Milligrammen Substanz aus und noch höher liegen die Grenzen bei den präparativen Mikromethoden, bei denen man in der Regel die Gewinnung einiger Zentigramme anstreben wird.

Die Gründe, die den Chemiker zum Arbeiten mit geringen Stoffmengen veranlassen können, sind von verschiedener, z. T. sehr naheliegender, nämlich rein ökonomischer Art. Statt längerer Auseinandersetzung sei nur auf das oft wiederkehrende Beispiel verwiesen, daß man bei einer Analyse auf „Spuren“ stößt, für die die Makromethoden versagen; da muß eben dann die Mikroarbeit einsetzen. — Übrigens kommen auch Fälle vor, wo die Mikromethoden wegen ihrer Einfachheit und Zuverlässigkeit den Makromethoden überlegen sind. Neuestens haben Riesenfeld und Schwab auf den Wert der Mikromethoden bei der Untersuchung gefährlicher Stoffe hingewiesen. Man ist oft in der Lage, „Substanzen zu meistern, deren Explosivität bisher alle Wissenschaftler vor ihrer Untersuchung zurückschreckte ¹⁾.“

Das Werkchen ist in zwei Teile gegliedert: Im ersten, allgemeinen Teil werden die Apparate und Methoden geschildert, im zweiten, besonderen, sind Anwendungen auf eine Reihe spezieller Fälle gezeigt. Ich stelle mir vor, daß der Praktikant das Allgemeine aufmerksam durchlesen wird, bevor er sich an die Übungsaufgaben wendet. Das kostet zwar einige Tage Zeit, verschafft aber einen Überblick und ge-

¹⁾ B. 55, 2088 (1922).

währt damit eine Basis, die man haben soll, bevor man sich zum Arbeitstisch begibt.

Um diesen Überblick bieten zu können, mußte ich im allgemeinen Teil eine gewisse Vollständigkeit anstreben.

Anders im speziellen Teil. Hier soll der Praktikant im einzelnen in die verschiedenen Arbeitsweisen eingeführt werden, er soll ein Gefühl dafür erhalten, was man auf dem Gebiete der Mikroarbeit erreichen kann, er braucht aber selbstverständlich nicht alle oder auch nur den größten Teil der bekannten Reaktionen zu üben.

Aus diesen Gesichtspunkten ergab sich die Notwendigkeit einer etwas verschiedenen Behandlung der einzelnen Abschnitte.

Auf anorganisch-qualitativem Gebiet will man in erster Linie Spuren auffinder können²⁾, d. h. also analysieren lernen. Dazu müssen unter anderem auch Trennungen geübt werden und diese setzen eine gewisse Vertrautheit mit den Einzelreaktionen voraus. Damit ist ein größerer Umfang von vornherein notwendig gemacht.

Im organisch-qualitativen Teil überragt derzeit noch die Wichtigkeit der Einzelreaktionen die der Trennungen. Daneben gewinnen — namentlich dank der Möglichkeit der vollständigen Mikro-Elementaranalyse — die präparativen Methoden täglich an Bedeutung und ich habe deshalb geglaubt, ihnen einen entsprechenden Raum zuweisen zu sollen; freilich ist auf diesem Gebiet noch viel Pionierarbeit notwendig. — Wer sich für Trennungsmethoden interessiert, wird aus dem eben erschienenen kleinen Buch von H. Staudinger^{2a)} auch für das Gebiet der Mikroanalyse manche Anregung schöpfen.

Auf quantitativem Gebiet glaubte ich mit einigen Übungsbeispielen das Auslangen zu finden, bei denen die wichtigsten Methoden der Gewichts-, Maß- und Elektroanalyse, so wie die Rastchen Molekulargewichtsbestimmungsmethoden zur Vorführung gelangten. Die organisch-quantitative Analyse ist, wie schon im Vorwort bemerkt, nicht berücksichtigt worden.

Ebenso sind die Methoden, die nur ganz speziellen Zwecken dienen, wie die zahlreichen, namentlich für den Mediziner und Biologen wichtigen Bestimmungsarten von Harnstoff, Aceton, Zucker usw. nicht aufgenommen worden, weil ich glaube, daß derlei der Spezialliteratur vorbehalten bleiben soll.

Bei den Übungsbeispielen muß selbstverständlich Wert darauf gelegt werden, daß jeder Versuch tadellos gelinge. Es ist besser, eine Reaktion gründlich, d. h.

²⁾ Hier liegt noch ein weites Gebiet brach!

^{2a)} Organische qualitative Analyse, Berlin (Springer) 1923. Vgl. auch N. Schoorl, Organische Analyse (holländisch), Amsterdam 1920 u. 1921.

bis zur vollständigen Beherrschung zu üben, als eine große Zahl von Reaktionen oberflächlich. Der Praktikant muß die Überzeugung gewinnen, daß die Methoden brauchbar sind, d. h. daß sie, entsprechendes Wissen und Können vorausgesetzt, unfehlbar zum Ziel führen. Wer in dieser Hinsicht nicht die notwendige Ausdauer besitzt, taugt nicht zum Naturwissenschaftler. Daß ein solcher Lehrgang die Einübung an bekanntem Material voraussetzt, braucht nicht gesagt zu werden; ebenso nicht, daß an passenden Stellen Übungsanalysen mit Material von unbekannter Zusammensetzung eingefügt werden müssen.

Der Mangel an einzelnen Behelfen schränkt das Programm zwar ein, macht aber die Mikroarbeit nicht unmöglich: Jeder Chemiker, der ein Mikroskop besitzt, kann qualitativ-mikrochemisch arbeiten und wo eine Mikrowage vorhanden ist, sind quantitative Bestimmungen möglich. Denn fast alles übrige kann mehr oder weniger leicht improvisiert werden.

Zwischen diesen Grenzfällen und einer ideal vollständigen Einrichtung werden natürlich alle möglichen Zwischenstufen vorkommen. Um sie in ein Schema zu bringen, können wir drei Fälle herausgreifen: Erstens eine Ausrüstung, die vorausgesetzt wird, wenn das dem Praktikum zugrunde gelegte Programm in der Hauptsache absolviert werden soll; zweitens eine Ausrüstung für etwas strengere Anforderungen, wie sie mir z. B. in einem mittelgroßen Hochschulinstitut als wünschenswert vorschwebt und drittens eine Ausrüstung, die weitgehenden Anforderungen entspricht. Diese Dreiteilung ist im Text durch die Prädikate „unbedingt notwendig“, „sehr wünschenswert“ und „wünschenswert“ angedeutet³⁾.

³⁾ Von Faraday wird berichtet, daß er keine Untersuchung als abgeschlossen betrachtete, bevor er nicht die vollkommensten, zur Verfügung stehenden Mittel angewandt hatte. Für den Forscher ist dieser Grundsatz gewiß ausgezeichnet, im gewöhnlichen Laboratoriumsbetrieb verbietet er sich oft aus äußeren Gründen und aus Gründen der Ökonomie, d. h. weil der Mehraufwand an Mühe und Zeit in keinem Verhältnis zum Wert der gewonnenen Resultate stünde. Silvanus P. Thompson, Michael Faradays Leben und Wirken, deutsch von Schütte und Daneel, (Halle 1900) S. 94.

Erste Hälfte. Apparate und Methoden.

A. Qualitativer Teil.

I. Mikroskop und Zugehöriges.

a) Allgemeines.

Ein gutes Mikroskop ist für die qualitative Mikroanalyse unbedingt notwendig; sehr wünschenswert sind ferner eine Lupe und ein binokulares Instrument.

1. Wenn auch Einrichtung und Gebrauch des „zusammengesetzten“ Mikroskops im allgemeinen als bekannt vorausgesetzt werden⁴⁾, so dürften doch folgende Winke angebracht sein.

Der Mikroanalytiker benötigt vor allem schwache und mittlere Vergrößerungen; bei ersteren ist ein möglichst großer Objektstand erwünscht. Man wird danach z. B. mit den Objektiven A und D von Zeiß in Jena oder 3 und 6 von Reichert in Wien in Verbindung mit den Huygens-Okularen 2 und 4 auskommen. Damit stehen bei 160 mm Tubuslänge die Vergrößerungen (von rund) 50, 100, 200 und 400 (bzw. 300) zur Verfügung. Das eine Okular soll mit einem (herausnehmbaren) Mikrometerplättchen versehen sein; beim zweiten Okular ist ein Fadenkreuz erwünscht. Das Mikroskop soll eine Polarisierungseinrichtung (S. 7) besitzen. Sehr wünschenswert sind noch ein stärkeres Okular, ferner ein ganz schwaches und ein starkes Objektiv, ebenso der drehbare Objektstisch. Ein ausschaltbarer Kondensator und eine Irisblende vervollständigen die notwendige Ausstattung.

⁴⁾ Vgl. etwa: A. Zimmernann, Mikroskop, Leipzig und Wien 1895, W. Scheffer, Wirkungsweise und Gebrauch des Mikroskops, Leipzig und Berlin 1911, Hager-Metz, Mikroskop, Berlin 1920, Kraus-Uhlenhuth, Handbuch d. mikrobiolog. Technik Bd. I, Berlin und Wien 1923. Eventuell ist ein gutes Lehrbuch der Physik zu Rate zu ziehen.

Den erwähnten Anforderungen wird in den „kleinen mineralogischen“ Stativen leidlich Rechnung getragen⁵⁾. Wo die Mittel halbwegs reichen, ist die Anschaffung eines größeren Stativs sehr wünschenswert, insbesondere, weil dann auch alle späteren Nachschaffungen ohne weiteres dazu passen. Ein solches Stativ hat selbstverständlich grobe und feine Einstellung und vor allem einen vollkommenen Abbe'schen Beleuchtungsapparat; es gestattet damit die Anwendung der stärkeren Systeme, die z. B. auch bei ultramikroskopischen Untersuchungen erwünscht sind. Ferner sind die größeren Stative für Mikroprojektion und Photographie geeignet. Die Anschaffung eines Objektivrevolvers ist aus Gründen der Zeitersparnis sehr wünschenswert. Überhaupt ist davon abzuraten, daß gerade beim Mikroskop allzuweitgehende Sparsamkeit walten gelassen werde, u. a. sei vor Firmen minderen Ranges gewarnt.

Daß das Mikroskop vor den sauren Dämpfen des Laboratoriums geschützt und überhaupt mit größter Sorgfalt behandelt werden muß, versteht sich. Am gefährlichsten sind bekanntlich Fluorwasserstoffdämpfe, da sie die Linsen unbrauchbar machen. Bei Präparaten, die derlei Dämpfe entwickeln, wird empfohlen, die (dem Präparat zugekehrte) „Frontlinse“ zu schützen, indem man mittels eines Tropfens Wasser oder Glycerin ein Deckgläschen an sie anlegt. Das stärkere System wird bei solchen Versuchen am besten ganz entfernt und in Sicherheit gebracht.

2. Als Lupe kann nötigenfalls eine einfache Taschenlupe dienen, besser ist eine Brückesche mit 5—10facher Vergrößerung. Pregl⁶⁾ empfiehlt die nach Art eines Monokels einklemmbare Uhrmacherlupe, welche zumal dem Fernsichtigen gute Dienste leisten wird. — Über die Fernrohrlupe s. S. 52.

3. Die Anschaffung eines binokularen Mikroskops, das nach dem Greenough'schen Prinzip konstruiert ist, d. h. aus zwei unter einem spitzen Winkel gegeneinander geneigten Tuben besteht, ist sehr wünschenswert. Das aufrechte, plastische Bild erleichtert viele Arbeiten außerordentlich. Man kommt mit einem Objektiv- und evtl. zwei Okularpaaren aus und begnügt sich mit den Vergrößerungen zwischen 20- und 50fach. Neuestens werden „Stereoaufsätze“ für das gewöhnliche Mikroskop gebaut, die auch ein plastisches Bild liefern^{6a)}. Einen Vorteil bieten sie aber wohl nur bei den stärkeren Vergrößerungen, die bei Präparierarbeiten ohnedies kaum in Betracht kommen. Angenehm ist es, wenn man den Stereoaufsatz für sich allein als stark vergrößernde binokulare Lupe benutzen kann.

4. Sehr wichtig ist bei jedem Vergrößerungsinstrument die richtige Wahl der Beleuchtung, die der Natur des Objekts angepaßt sein muß.

⁵⁾ Diese Stative haben in der Regel keine feine Einstellung, was beim Arbeiten mit der starken Vergrößerung unbequem ist und die Anwendung sehr starker Systeme natürlich ausschließt.

⁶⁾ Pregl, O. M. 15.

^{6a)} Vgl. E. Remenovskij, Österr. Ch.-Z. 26, 131 (1923).

Bei Tag benutzt man einen hellen Fensterplatz, als künstliche Lichtquelle dient entweder eine Tischlampe oder Bogenlicht.

Beim Mikroskop wird in der Regel im „durchfallenden“ Licht beobachtet; zu diesem Zweck wird der Planspiegel so gestellt, daß das Licht einer weißen Wolke (Wand) oder Himmelslicht möglichst voll auf den Kondensator fällt. [Bei künstlichem Licht (unter Umständen genügt eine Kerzenflamme!) kann eine „Schusterkugel“ oder ein mit Wasser gefüllter Rundkolben von etwa 2 Liter Inhalt zwischen Lichtquelle und Mikroskopspiegel gebracht werden.] Das Objekt befindet sich auf einem Objektträger; je nach der Natur des Objekts wird es entweder frei oder eingebettet in einer passenden Flüssigkeit untersucht. Bei den starken Vergrößerungen ist stets ein Deckglas aufzulegen, damit eine Berührung des Objektivs mit dem Objekt vermieden und ein möglichst klares Bild erzielt werde. Bei den schwachen Vergrößerungen ist das Deckglas meist entbehrlich. Die Einstellung geschieht bei den starken Systemen vorsichtshalber am besten so, daß man den Tubus mittels der groben Einstellung oder aus freier Hand bis fast zur Berührung mit dem Deckglas senkt und dann mittels der Einstellschraube so lange hebt, bis das Bild möglichst deutlich ist.

Sollen Konturen, feine Linien, Zeichnungen wahrgenommen werden, so versucht man durch Veränderung der Blendenöffnung die größte Deutlichkeit zu erzielen. Farbige Objekte werden in der Regel mit großer Blendenöffnung und stets mit eingeschaltetem Kondensator betrachtet.

Bei der Untersuchung von Pulvern, die zum Zwecke des Auslesens einzelner Partikel durchmustert werden (siehe Übung 1) ist auffallendes Licht in der Regel vorzuziehen. Da hierbei nur die schwachen Vergrößerungen zur Anwendung kommen, genügt helles Tageslicht oder das Licht einer Tischlampe. In einzelnen Fällen ist eine Mikrobogenlampe mit zwischengeschalteter Sammellinse empfehlenswert. Am einfachsten wird der Wechsel zwischen durch- und auffallendem Licht erreicht, indem man die eine Hand einmal vor den Beleuchtungsspiegel, einmal zwischen Objekt und Lichtquelle hält. Man soll sich angewöhnen, alle Objekte, die bei schwachen Vergrößerungen betrachtet werden, in solcher Weise zu prüfen.

Bei starken Vergrößerungen kommt auffallendes Licht für unsere Zwecke nicht zur Anwendung, hierzu sind besondere Vorrichtungen (Vertikalilluminator) notwendig. Oft kann ein passend gewählter Hintergrund, schwarzes oder weißes Papier, das man unter den Objektträger legt, die Beobachtung erleichtern.

5. Bei der Prüfung des Mikroskops in bezug auf Optik und Mechanik wird man am besten einen erfahrenen Mikroskopiker zu Rate ziehen. Will man sie selbst vornehmen, so kann das Auflösungsvermögen des schwachen Systems mittels der Schuppen des Kohlweißlings, das des starken mittels *Pleurosigma angulatum* untersucht werden ⁷⁾.

b) Längenmessung unter dem Mikroskop.

Wenn die reelle Größe eines mikroskopischen Objektes bestimmt werden soll, benutzt man ein „Mikrometer“, deren es verschiedene Arten gibt. Am häufigsten angewandt und für unsere Zwecke ausreichend ist das „Okularmikrometer“ in Verbindung mit dem „Objektmikrometer“.

Ersteres ist bekanntlich ein rundes Glasplättchen, das in seiner Mitte eine eingeritzte Teilung besitzt, meist 5 mm in Zehntelmillimeter geteilt. Es kann zwischen Augen- und Kollektivlinse (den beiden Linsen des Okulars) eingelegt werden. In der Regel ist bei den Okularmikrometern die erstere verschiebbar eingerichtet, damit ihre Stellung der Sehweite des Beobachters angepaßt werden kann. Man lege es mit der Teilung nach unten ein. Der Wert eines Teilstriches wird meist von der Firma angegeben, doch gelten diese Angaben nur annähernd; man soll ihn selbst bestimmen und legt dazu ein Objektmikrometer (Objektträger mit eingeritzter Skala) auf den Objektisch und beurteilt, wie die beiden Skalen miteinander übereinstimmen. Da das Objektmikrometer eine Teilung von genau bekannten Werten enthält, z. B. ein Millimeter in 10 oder 100 Teile geteilt, so ergibt der unmittelbare Augenschein, welcher Wert einem Intervall des Okularmikrometers zukommt. Man legt für die in Betracht kommenden Objektive (und evtl. Tubuslängen) eine kleine Tabelle an. Als Maßeinheit ist ein Tausendstelmillimeter („1 Mikron“ = 1μ) üblich ^{9a)}.

Über Gewichtsbestimmung durch mikrometrische Messung gibt es mehrere Arbeiten ⁸⁾, auf die verwiesen sei.

c) Das Verhalten der Objekte im polarisierten Licht.

Die Doppelbrechung.

1. Zum Studium der hierher gehörigen Erscheinungen ⁹⁾ ist das Mikroskop mit zwei Nicolischen Prismen und einem Gipsplättchen ausgerüstet ^{9a)}. Der eine Nicol, „Polarisator“,

⁷⁾ Vgl. z. B. Dippel, Mikroskop.

⁸⁾ Lehrbuch 7, Delesse und Rosiwal, Verh. d. Geolog. Reichsanstalt Wien 1898, 143; W. A. Richardson, C. 1923. IV. 42 u. a.

⁹⁾ Es sei ausdrücklich betont, daß zum Verständnis der Polarisations-Erscheinungen das Studium entsprechender Spezialwerke erforderlich ist, von welchen wir z. B. Weinschenk, das Polarisationsmikroskop, Freiburg i. B. 1910, H. Ambronn, Polarisationsmikroskop, Leipzig 1892, Rinnes Element. Anleitung, Leipzig, 1912, erwähnen wollen, woselbst auch weitere Literatur zu finden ist. Wir müssen uns hier darauf beschränken, eine knappe Anleitung zum Gebrauch der Polarisations-Einrichtungen für die Zwecke der Mikrochemie zu geben.

^{9a)} Über einfache Behelfe vgl. Anhang.

befindet sich unter dem Objektisch, der andere, „Analysator“, wird entweder zwischen Objektiv und Okular eingeschoben oder (drehbar) auf das letztere aufgesetzt. Die Gipsplatte kann ebenfalls an verschiedenen Stellen zugeschaltet, z. B. unmittelbar über dem Objektiv oder unter dem Analysator eingeschoben werden. —

Für die folgenden Versuche ist zunächst vorausgesetzt, daß die Beleuchtungslinse (der Kondensator) entfernt worden sei, d. h. daß mit sogenanntem parallelem Lichte gearbeitet werde.

Schalten wir zuerst die beiden Nicolschen Prismen ein und drehen wir das eine um die Achse des Instrumentes, so wechselt die Helligkeit des Gesichtsfeldes; wenn sie am größten ist, nennt man die Stellung der Nicols „parallel“, wenn sie am kleinsten ist, „gekreuzt“. Wir wollen dabei noch die Annahme machen (die bei den meisten Instrumenten zutreffen wird oder sich leicht verwirklichen läßt), daß bei gekreuzten Nicols die Polarisationssebene des einen Nicols von vorn nach rückwärts verläuft und infolgedessen die des anderen von rechts nach links¹⁰⁾. Bringt man zwischen die gekreuzten Nicols einen Krystall, so können zunächst zwei Fälle eintreten:

a) Das Gesichtsfeld bleibt dunkel; Krystalle, welche diese Eigenschaft in allen Lagen besitzen, werden einfach brechend genannt, sie gehören dem tesserale System an (Kochsalz). Dasselbe Verhalten zeigen die amorphen Substanzen¹¹⁾.

b) Das Gesichtsfeld wird im allgemeinen durch den Krystall aufgehellt: der Krystall ist ein „doppelbrechender“; er kann nicht dem tesserale, wohl aber irgendeinem anderen Krystallsystem angehören. Es sind nun zwei Fälle möglich, welche darauf Bezug haben, daß sich die Krystalle dieser Art in bestimmten Lagen (in der Richtung der sogenannten „optischen Achsen“) unter den bestehenden Voraussetzungen

¹⁰⁾ Um die Orientierung eines Nicols rasch festzustellen, kann man folgenden Versuch ausführen: man bringt einige Nadeln von Anthrachinon in ein Tröpfchen Nitrobenzol, legt ein Deckglas auf und betrachtet unter dem Mikroskop bei Einschaltung des fraglichen Nicols (Analysator oder Polarisator). Wird das Objekt (oder der Nicol) gedreht, so verblasen die Nadeln, wenn ihre Längsrichtung mit dem Hauptschnitt des Nicols zusammenfällt (bzw. auf dessen Polarisationssebene senkrecht steht), in der darauf senkrechten Lage treten sie kräftig hervor.

¹¹⁾ Es wird dabei angenommen, daß die Körper nicht etwa durch Druck oder Zug in dem Lichtbrechungsvermögen beeinflusst werden, wodurch eine Art künstlicher Doppelbrechung zustande kommen kann. Auch unter den Gespinnstfasern findet man derartige, an die Doppelbrechung der Krystalle erinnernde Erscheinungen sehr häufig.

wie einfach brechende Körper verhalten, d. h. das Gesichtsfeld nicht aufhellen.

α) Es gibt im Krystall nur eine einzige Richtung, in welcher er zwischen gekreuzten Nicols nicht aufhellt: der Krystall ist „optisch einachsig“, er gehört dann entweder dem hexagonalen oder dem tetragonalen System an. Die Richtung der optischen Achse stimmt in diesem Fall mit der der krystallographischen Hauptachse überein.

β) Es gibt im Krystall zwei Richtungen, welchen die erwähnte Eigenschaft zukommt: der Krystall ist „optisch zweiachsig“, er gehört dem rhombischen, monoklinen oder triklinen System an.

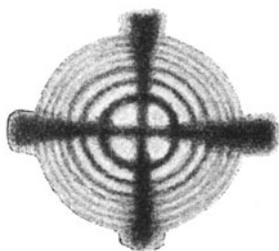


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

Die Unterscheidung eines optisch einachsigen von einem optisch zweiachsigen Krystall ist unter Umständen mittels „konvergenten polarisierten Lichtes“ möglich. Wie in einem solchen Fall verfahren werden kann, ist aus folgendem Versuch ersichtlich: Man bringt über dem Polarisator, d. h. unmittelbar unter dem Objekt, einen Kondensator an, setzt ein möglichst starkes Objektiv ein und entfernt das Okular (die Nicols befinden sich in gekreuzter Lage). Sieht man jetzt durch den Tubus, so zeigen sich Interferenzfiguren, wobei wieder zwei typische Fälle unter der Voraussetzung in Betracht kommen, daß die optische Achse, bzw. die Mittelnie mit der Mikroskopachse parallel läuft:

1. Es erscheinen farbige konzentrische Kreisringe, durchschnitten von einem schwarzen Kreuz, dessen Balken sich beim Drehen des Präparats nicht trennen (Fig. 1). Es liegt ein optisch einachsiger Körper vor. Übungspräparat: Jodoform (käufliche Krystalle).

2. Man sieht kreisförmige oder elliptische Ringe (Fig. 2) und ein schwarzes Kreuz, welches sich beim Drehen des Präparats in zwei Hyperbeln auflöst (Fig. 3). Es liegt ein optisch zweiachsiger Körper vor. Übungspräparat: Spaltstücke von Muskovit.

Sehr oft sieht man von diesen Achsenbildern nur einzelne Teile, z. B. bei den zweiachsigen Körpern nur einen Hyperbelast mit den zugehörigen Ringen (oder wohl auch ohne dieselben). Übungspräparat: Spaltstücke von Rohrzucker.

Bei den mikrochemischen Reaktionen wird man selten Gelegenheit zur Wahrnehmung von guten Achsenbildern haben, weil die Krystalle zu klein sind.

Wir fügen noch hinzu, daß man ein schwarzes Kreuz (ohne farbige Ringe) auch bei Krystallaggregaten, die sich zwischen gekreuzten Nicols befinden, häufig zu sehen bekommt (Kugeln von Cerformiat u. v. a.) In diesem Fall ist ein Rückschluß auf die Anzahl der optischen Achsen natürlich nicht möglich.

2. Wir besprechen weiter noch einige Kennzeichen, welche einerseits die „Auslöschungsrichtungen“ betreffen, andererseits mit dem „Charakter“ der Doppelbrechung zusammenhängen.

Wenn man einen doppelbrechenden Krystall nach und nach in den verschiedenen Lagen zwischen gekreuzten Nicols betrachtet, welche er einnimmt, während man dem Objektisch langsam eine volle Umdrehung gibt, so wird der Krystall meist in vier Lagen dunkel erscheinen, von welchen je zwei aufeinander senkrecht stehen. Man nennt diese Richtungen, in welchen sich der Krystall also wie ein einfach brechender verhält, die „Auslöschungsrichtungen“. Um sie festzuhalten, kann man sie mit den Strichen des Fadenzokulars in Übereinstimmung bringen. Nun sind wieder zwei Fälle möglich:

a) Die gerade Auslöschung. Wenn die Auslöschungsrichtung einer Krystallkante parallel läuft, bzw. auf ihr senkrecht steht, so nennt man die Auslöschung mit Bezug auf diese Kante eine „gerade“. Bei nadelförmigen Krystallen ist dieser Fall sehr häufig. Übungspräparat etwa Manganoxalat (zu erhalten durch Einlegen eines Körnchens Oxalsäure in einen Tropfen Manganchlorürlösung, Fig. 4).

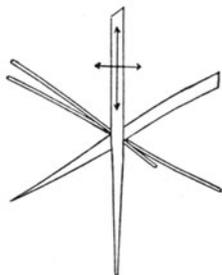


Fig. 4. Manganoxalat.

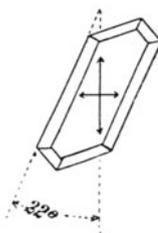


Fig. 5. Natriumchloroplatinat.

b) Die schiefe Auslöschung. Wenn die Auslöschungsrichtungen mit einer Krystallkante Winkel einschließen, welche von 0° und 90° verschieden sind, so nennt man die Auslöschung mit Bezug auf diese Kante eine „schiefe“.

Auch hier werden gewöhnlich die Hauptkanten berücksichtigt, d. h. die, nach welchen der Krystall vorwiegend entwickelt ist. In diesem Sinne sagt man wohl auch kurz: „der

Krystall“ habe gerade oder schiefe Auslöschung. Unter der „Auslöschungsschiefe“ versteht man den Winkel, den die Auslöschungsrichtung mit der fraglichen Krystallkante einschließt. Übungspräparat für schiefe Auslöschung: Natriumchloroplatinat, Fig 5. Das Kreuz bedeutet die Auslöschungsrichtungen.

3. Zu weiterer Charakteristik der doppelbrechenden Krystalle benützt man das Gipsplättchen. Dieses ist von einer solchen Dicke und Orientierung, daß es zwischen gekreuzten Nicols eine ganz bestimmte Interferenzfarbe, das „Rot erster Ordnung“ zeigt, welche die Eigentümlichkeit besitzt, daß sie sehr leicht in andere Farben übergeht, wenn auch nur ganz schwach doppelbrechende Krystalle zusammen mit dem Gipsplättchen betrachtet werden. Die Farben, die hierbei entstehen, sind entweder „Additionsfarben“ oder „Subtraktionsfarben“^{11a)}, d. h. das Objekt wirkt auf das polarisierte Licht entweder im selben Sinne wie das Gipsplättchen (Addition) oder im entgegengesetzten (Subtraktion).

Um das Maximum der Wirkung zu erzielen, werden die Krystalle in einer Lage geprüft, welche sich um 45° von derjenigen unterscheidet, bei welcher Auslöschung stattfindet; man dreht also zuerst den Objektisch bis zum Dunkelwerden des Krystalls und hierauf noch um 45° .

Um ferner das Manipulieren mit der Gipsplatte und ihre Orientierung kennen zu lernen (welche bei verschiedenen Instrumenten eine verschiedene sein kann), breitet man am Objektträger etwa 10 mg einer 1%igen Harnstofflösung zu einem Tropfen von 6–7 mm Durchmesser aus und läßt eindunsten. Es hinterbleibt ein Aggregat von Nadeln, welche so unter das Mikroskop gebracht werden, daß eine bestimmte Gruppe „unter $+45^{\circ}$ “ orientiert erscheint, d. h. bei horizontal umgelegtem Tubus von links unten nach rechts oben streichen würde. Die Harnstoffkrystalle werden nun zwischen gekreuzten Nicols in verschiedenen Farben erscheinen, die dickeren weiß oder farbig, die dünneren weiß oder grau. Es wird nicht schwer sein, ein Gruppe von grauen Krystallen in der angegebenen Weise ins Gesichtsfeld zu bringen. Wird nun das Gipsplättchen zugeschaltet, so wechseln die Farben und zwar werden die grauen (dünnen) Krystalle nun entweder gelb oder blau; ersteres ist die Subtraktions-, letzteres die Additionsfarbe. Bei einer Drehung des Objekts oder des Gipsplättchens um 90° schlagen die Farben in die komplementären um.

Da sich, wie erwähnt, bei Entstehung der blauen Farbe die Wirkungen von Krystall und Gipsplatte addieren, da ferner in der Harnstoffsäule die sog. Richtung der größeren Geschwindigkeit senkrecht zur Säulenachse steht, so können wir (falls dies nicht schon von seiten des Optikers geschehen ist) an der Fassung des Gipsplättchens ein für allemal eine Marke anbringen, welche diese Richtung angibt. Sie wird konventionell mit „a“ bezeichnet, während man der darauf senkrecht Stehenden die Bezeichnung „c“ beilegt.

^{11a)} Im Sinne von Schroeder van der Kolk, Mikroskopische Krystallbestimmung, 26. Wiesbaden 1898.

Anmerkungen. 1. In den mikrochemischen Werken von H. Behrens sind Krystalle, welche sich dem Gipsplättchen gegenüber wie Harnstoff verhalten, kurz als „positiv doppelbrechend“ bezeichnet, jene, welche das entgegengesetzte Verhalten zeigen, werden „negativ doppelbrechend“ genannt.

2. Das Gipsplättchen gestattet die Auffindung eines geringen Grades von Doppelbrechung, da eine kleine Verschiedenheit im Farbenton leichter vom Auge erkannt wird, als der entsprechende kleine Helligkeitsunterschied.

3. Die Polarisations-einrichtung des Mikroskops dient u. a. zur Erkennung des Pleochroismus (auch „Di“- bzw. „Trichroismus“ genannt). Man versteht darunter kurz gesagt die Verschiedenheit der Farbe in den verschiedenen Richtungen eines Krystalls. Diese Verschiedenheit kann erkannt werden, wenn man den Krystall bei ausgeschaltetem Analysator (Polarisator) mittels des Objektisches über (unter) dem Polarisator (Analysator) dreht. Natürlich kann auch der Krystall fix bleiben und der eine Nicol gedreht werden. Bei sehr kleinen Kryställchen ist dies zweckmäßiger, weil das Auge Veränderungen am ruhenden Objekt leichter wahrnimmt. Die beiden Farben, welche den in Betracht kommenden Richtungen entsprechen, gelangen hierbei nacheinander zur Beobachtung. Das von oben, bzw. von der Seite auf das Objekt auffallende Licht ist bei diesen Versuchen durch Vorhalten der Hand abzublenden. — Der Pleochroismus ist eine sehr häufige Erscheinung; sie wird aber für unsere Zwecke nur dann zur Charakteristik herangezogen, wenn sie in hervorragendem Maße vorhanden ist. Bemerkenswert ist u. a. der Pleochroismus von Fasern, die durch kolloide Metalle gefärbt sind.

4. Es kommt vor, daß ein Krystall in jeder Lage, die man beim Drehen des Objektisches erzielen kann, aufhellt; der Grund kann ein verschiedener sein, z. B. kann Zwillingsbildung vorliegen (Coffein).

d) Bestimmung der Brechungsindices.

1. Optisch isotrope Körper.

Irgend ein (farbloses) Objekt ist unter sonst gleichen Umständen um so besser zu sehen, je mehr sein Brechungsindex von dem seiner unmittelbaren (farblosen) Umgebung verschieden ist. Daher sieht man z. B. Kochsalzkörnchen in Luft sehr gut, in Weingeist schlechter und in Äthylenbromid fast gar nicht. Wir entnehmen daraus, daß Äthylenbromid und Kochsalz annähernd denselben Brechungsindex haben. Ist in einem solchen Fall der des einen Stoffs bekannt, so kann man auf den des anderen schließen. Darauf beruht das „Einbettungsverfahren“, bei welchem man die Aufgabe hat, eine Flüssigkeit ausfindig zu machen, in der die Kanten des gegebenen Objekts unsichtbar werden¹²⁾. Begreiflicherweise bedarf man einer größeren Reihe von derartigen Flüssigkeiten.

¹²⁾ Genau genommen sollen diese Versuche bei ganz bestimmter Temperatur und in monochromatischem Licht ausgeführt werden; für unsere Zwecke ist dies nicht notwendig. Vgl. zu diesem Kapitel: F. M. Jäger, physikochemische Messungen bei höheren Temperaturen. Groningen 1913.

Da sie auf die zu prüfenden Stoffe nicht einwirken dürfen, so ist eine gewisse Auswahl erforderlich. Auch sollen die Vergleichsstoffe einer derartigen Reihe möglichst so beschaffen sein, daß man je zwei Nachbarn miteinander mischen kann, damit sich die Zwischenwerte kontrollieren lassen. Folgende zwei Reihen sollen hier angeführt werden:

Tabelle der Brechungsindices.

I.	Brechungs- index	Spez. Gewicht	Siede- punkt	II.	Brechungs- index	Spez. Gewicht	Siede- punkt
Hexan	1,37	0,66	68	Methylalkohol.	1,32	0,81	66
Heptan	1,39	0,71	98	Wasser	1,34	1,00	100
Cajeputöl	1,46	0,92	174	Äthyläther	1,36	0,72	35
Olivenöl	1,47	0,92	—	Äthylalkohol	1,37	0,81	78
Rizinusöl	1,49	0,96	265	Amylalkohol	1,40	0,83	132
Benzol	1,50	0,89	80	Chloroform.	1,45	1,50	61
Xylol	1,50	0,86	136	Glycerin	1,47	1,26	290
Buchenkernöl	1,50	0,92	—	Kreosot	1,54	1,06	200
Cymol	1,50	0,87	153	Anilin	1,60	1,04	183
Zedernöl	1,51	0,98	237	Cadmiumboro- wolframat	1,70	3,60	—
Pseudocumol	1,51	0,89	170	Kaliumquecksilber- jodid	1,72	3,20	—
Nelkenöl	1,53	1,05	253	Bariumquecksilber- jodid	1,79	3,59	—
Monochlorbenzol	1,54	1,12	132	Lösung von Queck- silberjodid in Ani- lin und Chinolin ¹³⁾	2,20	—	—
Nitrobenzol	1,55	1,21	209				
Anisöl	1,56	0,99	220				
o-Toluidin	1,57	1,01	199,7				
o-Anisidin	1,57	1,10	216				
Monobromphenol	1,58	—	194				
Bromoform	1,59	2,83	151				
Bittermandelöl	1,60	1,04	180				
Chinaldin	1,61	—	247				
Monojodbenzol	1,62	1,85	188				
Chinolin	1,62	1,09	238				
Schwefelkohlenstoff	1,63	1,26	46				
Monochlornaphtalin	1,64	1,20	263				
α-Monobromnaph- talin	1,66	1,50	277				
Methylenjodid	1,76	3,34	180				
Phenylsulfid	1,95	1,12	272				

Die Brechungsexponenten der Mischungen lassen sich nach der Mischungsregel berechnen, z. B. besitzt ein Gemenge gleicher Raumteile Hexan (1,37) und Heptan (1,39) den Ex-

¹³⁾ Die Brechungsexponenten von einzelnen Stoffen, z. B. von Chinolin (Kley, Fr. 43, 160, 1904) verändern sich beim Aufbewahren und müssen daher von Zeit zu Zeit mittels des Refraktometers kontrolliert werden. Ein einfaches Verfahren, den Brechungsexponenten von Flüssigkeiten unter dem Mikroskop zu bestimmen, ist kürzlich von A. Möhring angegeben worden. C. 1923, II, 603. Siehe auch P. Gaubert, C. 1923, IV, 380.

ponenten 1,38. Damit man die betreffende Berechnung leicht vornehmen kann und beim Versuch nicht zu viel Flüssigkeit opfern muß, sind die spezifischen Gewichte angegeben. Die Flüssigkeiten sollen möglichst so kombiniert werden, daß die Flüchtigkeit der zu mischenden Stoffe nicht zu sehr verschieden ist, da sich sonst der Brechungsindex während des Arbeitens verändern kann. Aus diesem Grunde sind auch die beiläufigen Siedepunkte in die Tabelle aufgenommen.

Um zu erfahren, ob die Substanz, welche im Einbettungsmittel liegt, stärker oder schwächer bricht als dieses, stellt man bei möglichst enger Blendenöffnung das Mikroskop auf eine Kontur gut ein und hebt hierauf den Tubus: dabei schreitet ein feiner, heller Lichtschein (die „Beckesche Linie“) parallel mit der Kante gegen die stärker lichtbrechende Substanz fort. Vgl. die Übung 56 (Harnstoff).

2. Optisch anisotrope Körper.

Da ein Lichtstrahl, welcher in einen optisch anisotropen, d. h. nicht tesserale Krystall eindringt, im allgemeinen in zwei Strahlen zerlegt wird, welchen demgemäß ein verschiedener Brechungsindex zukommt, so ist es unmöglich, vom Brechungsindex eines anisotropen Krystalls schlechthin zu sprechen. Das Einbettungsverfahren kann daher bei diesem nur bedingungsweise einwandfreie Resultate liefern, und zwar lehrt die Krystalloptik, daß dies möglich ist, wenn man polarisiertes Licht verwendet und den Brechungsexponenten auf bestimmte Richtungen im Krystall bezieht. Man erhält dann zwei Zahlen, welche oft in sehr guter Weise zur Charakteristik des betreffenden Stoffes herangezogen werden können.

Wie in solchen Fällen zu verfahren ist, ergibt sich gleichfalls aus dem auf S. 139 bei „Harnstoff“ beschriebenen Versuch. — Vgl. die Arbeiten von Kley und Bolland¹⁴⁾.

Bei diesen Versuchen ist, wie schon bemerkt, der Kondensator auszuschalten und der Planspiegel zu benutzen.

e) Anhaltspunkte für das Krystallsystem

gewähren folgende Merkmale, die wir der „Anleitung zum Bestimmen der Mineralien“ von Fuchs-Brauns¹⁵⁾ entnehmen:

„I. Alle Krystalle bleiben bei gekreuzten Nicols in jeder Lage dunkel; sie sind einfach brechend, regulär (Cäsiumalaun).

¹⁴⁾ Kley, Fr. 43, 160 (1904). Bolland, M. 31, 387 (1910).

¹⁵⁾ Gießen 1907. S. 71. — Eine ausführlichere Behandlung des Gebietes gibt P. Groth in Houben's Methoden der organischen Chemie I. S. 677 bis 700. Leipzig 1921.

2. Die meisten Krystalle werden zwischen gekreuzten Nicols hell (oft nur grau) und farbig und besitzen gerade Auslöschung, einzelne bleiben in allen Lagen dunkel; sie sind doppelbrechend und optisch einachsig. Man hat weiter den Umriß der dunkel bleibenden Krystalle zu beachten:

a) der Umriß der dunkel bleibenden Krystalle ist vierseitig (oder achtseitig), quadratisch, die Krystalle sind quadratisch [tetragonal] (Calciumoxalat);

b) der Umriß ist sechsseitig, die Krystalle sind hexagonal (Kieselfluornatrium);

c) der Umriß der dunkelbleibenden Krystalle ist dreieitig, die Krystalle sind rhomboedrisch (Natronsalpeter);

3. alle Krystalle werden zwischen gekreuzten Nicols hell (oft nur grau) und farbig, sie sind optisch zweiachsig:

a) alle besitzen gerade Auslöschung, sie sind rhombisch (Chlorblei);

b) die meisten besitzen schiefe, einige gerade Auslöschung, sie sind monoklin (Gips);

c) alle Krystalle zeigen schiefe Auslöschung, sie sind triklin (Kupfervitriol).“

II. Die Gefäße.

1. Die gebräuchlichen Proberöhren sind für mikroanalytische Zwecke oft zu groß, man benutzt deshalb kleinere; es ist aber in der Regel nicht notwendig, unter einen Kubikzentimeter Fassungsraum, d. h. 6 mm Weite und 30 mm Länge herabzugehen. Für die gewöhnlichen Arbeiten verfertigt man die Proberöhrchen aus leicht schmelzbarem Glas, für besonders genaue Arbeiten sind einige solche Röhrchen aus Quarzglas sehr wünschenswert¹⁶⁾. Sie sollen einen nicht zu kleinen Rand haben.

2. Wird ein solches Proberöhrchen in der unteren Hälfte im Sinne der Fig. 8 verjüngt, so ergibt sich das Spitzröhrchen, bei dessen Anfertigung dafür zu sorgen ist, daß die Spitze nicht zu eng ausfällt, da sonst die Reinigung erschwert wird. Sie geschieht in der Weise, daß man die mit der Pumpe verbundene Saugvorrichtung (Fig. 6) benutzt; das Röhrchen ist nach mehrmaligem Ausspülen und Auflegen auf die Spitze rein, nach kurzem Anfächeln mit der Bunsenflamme auch trocken.

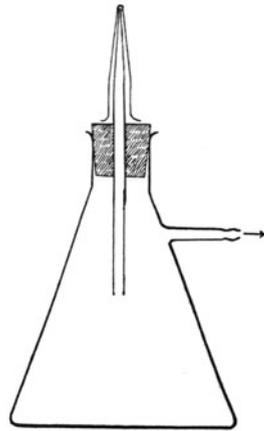


Fig. 6. Zur Reinigung der Spitzröhrchen.

Zur Aufbewahrung der Röhrchen dient ein Holzblöckchen (Fig. 7) von etwa $15 \times 4 \times 3$ cm Abmessung, in das eine Anzahl Löcher verschiedener

¹⁶⁾ Bezugsquelle z. B. W. C. Heraeus, Hanau a. M.

Durchmesser gebohrt sind. Die größeren nehmen die Probe- und Spitzröhrchen auf, in die kleinen setzt man die unten zu erwähnenden „ausgezogenen Röhrchen“, wenn darin ein Niederschlag sedimentieren soll oder dergl.

Das Spitzröhrchen bietet gegenüber dem Proberöhrchen den Vorteil, daß der Niederschlag auf ein kleineres Volumen zusammengedrängt, daher leichter wahrgenommen wird und

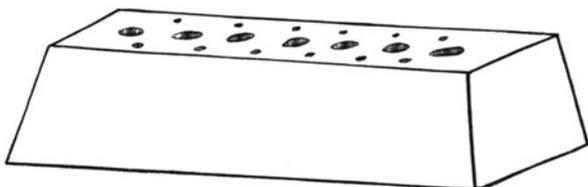


Fig. 7. Block zum Aufbewahren der Spitzröhrchen usw.

daß man ihn deshalb nach dem Sedimentieren vollständiger von der Lösung trennen kann¹⁷⁾.

Das Einbringen des Versuchstropfen in das Spitzröhrchen geschieht nicht unmittelbar aus dem Standglas, sondern in der Regel mittels einer Glas-(Quarz-)Capillare, mittels einer

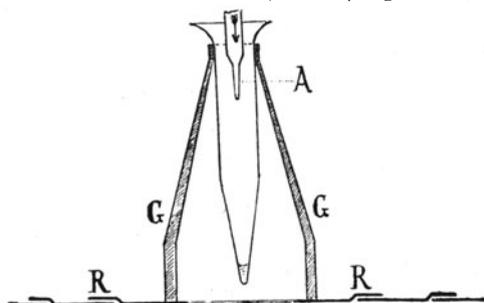


Fig. 8. Erhitzen von Spitzröhrchen im Dampf(Wasser)-bad.

Platinöse oder mittels des Rührhäkchens (S. 26), da man nur auf solche Weise genügend kleine Tropfen anwenden kann.

Die Beobachtung der Reaktion erfolgt bei Färbungen unmittelbar mit freiem Auge gegen weißen Hintergrund; evtl. von oben. Über die Beobachtung von Niederschlägen findet sich weiter unten ein besonderer Absatz.

3. Das Erhitzen der Probe- und Spitzröhrchen geschieht stets in einem passenden Bad, da die Flüssigkeit beim freien Erhitzen, z. B. über dem Zündflämmchen, leicht herausgeschleudert wird. Man benutzt einen Aufsatz (Fig. 8), der auf

¹⁷⁾ Auf demselben Prinzip beruhen die Mayrhofer'schen „Capillar-Eprouvetten“, Mayrhofer, Az. 6.

das Wasserbad aufgelegt wird und den man durch Verjüngen einer Glasröhre leicht herstellen kann. Soll die Probe eingedampft werden, so leitet man durch das ebenfalls aus der Figur ersichtliche Röhrchen einen (filtrierten) Luftstrom in das Innere des Spitzröhrchens. Oft ist es zweckmäßig, ein kurzes Schlauchstück auf das Röhrchen zu schieben, damit nur der untere Teil erhitzt wird.

Zum Erhitzen von zugeschmolzenen Röhrchen dient entweder a) ein kleiner Block aus Kupfer oder Aluminium, vgl. S. 145, oder b) ein Mikrodampfbad, das man aus einer metallenen Proberöhre improvisiert. Ich benutze eiserne Gasleitungsröhren von 13 oder 17 mm Lumen und etwa 18 cm Länge, die an dem unteren Ende hart verlötet sind. Das obere Ende wird ein wenig erweitert und innen glatt gefeilt, damit man die Röhren im nicht gebrauchten Zustand gut verstöpseln kann. Es ist bequem, eine größere Anzahl solcher Röhren mit Badflüssigkeiten, z. B. Toluol (110°), Amylalkohol (130°), Anisol (154°), Anilin (180°), Äthylbenzoat (210°) und Chinolin (240°) vorrätig zu haben. Über den Gebrauch siehe S. 149¹⁸⁾.

c) An dieser Stelle sei aufmerksam gemacht auf die enormen Drucke, welche kleine zugeschmolzene Röhrchen ertragen. Sie sind deshalb z. B. zur Veranschaulichung der kritischen Temperatur zu empfehlen. Um den Versuch mit Kohlensäure auszuführen, bereitet man ein Rohr nach Fig. 9 vor, dessen weiterer Teil etwa 25 cm³ faßt; es sei in ein Retorten-

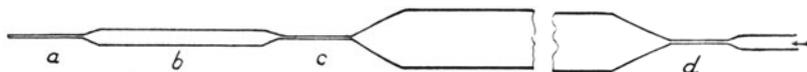


Fig. 9. Einschmelzen flüssiger Kohlensäure.

stativ eingeklemmt. Man leitet das getrocknete Gas z. B. aus dem Kippischen Apparat hindurch und schmilzt zuerst die (capillaren) Verengungen bei a und d ab. Dann wird b mit Asbestwolle umwickelt, die man mittels einer Pinzette in flüssige Luft getaucht hat. Ist genug feste Kohlensäure in b kondensiert, so schmilzt man noch bei c ab. — Der Teil a, b, c ist in etwa natürlicher Größe gezeichnet.

Zur Demonstration wird das Röhrchen in ein einfaches Drahtgestell eingeklemmt und in eine starkwandige Proberöhre gebracht, die man im Projektionsapparat erwärmt.

4. Zum Abkühlen von Mikroben ist Chloräthyl sehr bequem. Man benutzt die für chirurgische Zwecke im Handel erhältlichen „Chloräthylstandflaschen“, kleine Spritzflaschen, die mit einem leicht zu betätigenden Ventil verschlossen sind. Man richtet den Strahl auf die abzukühlende Probe und erreicht leicht Temperaturen bis zu -20° C.

¹⁸⁾ Über Vorrichtungen zum Erhitzen mikrochem. Proben vgl. etwa noch Donau, M. 33, 169 (1912); Pregl, O. M. I. Aufl. 131 (1917).

5. Soll der Inhalt eines Spitzröhrchens unter dem Mikroskop beobachtet werden, so bettet man den unteren Teil (in dem sich der Niederschlag befindet) in Wasser ein, um klarere Bilder zu erhalten. Hiezu kann man das Röhrchen mittels etwas Wachs auf einen Objektträger kleben, mit einem Tropfen Wasser benetzen und ein großes Deckglas (oder ein Stückchen eines dünnen Objektträgers) darüberlegen, wie Fig. 10 zeigt. Bequemer ist eine kleine Kuvette, die man leicht herstellen kann, indem man auf einen gewöhnlichen Objektträger von 76 mm Länge Korkstückchen und Glasscheibchen mittels Canadabalsams (oder Marineleim, Siegellack usw.) aufkittet. Der Kuvettenraum wird natürlich mit Wasser ausgefüllt^{18a)}. Übrigens sind kleine Kuvetten auch im Handel erhältlich.

Natürlich können diese Vorrichtungen nur für schwache Vergrößerungen benutzt werden. Soll der Niederschlag bei

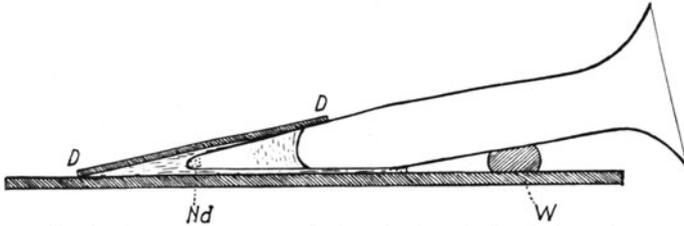


Fig. 10. Beobachtung eines im Spitzröhrchen befindlichen Niederschlags unterm Mikroskop.

starker Vergrößerung betrachtet werden, so nimmt man mittels eines Capillarröhrchens eine Probe aus dem Spitzröhrchen heraus, überträgt sie auf den Objektträger und legt ein Deckgläschen auf.

6. Über Schalen und Tiegel ist im allgemeinen nicht viel zu sagen; jedenfalls ist ein entsprechender Vorrat an derartigen Gefäßen aus durchsichtigem und dunklem Glase (evtl. aus Quarzglas) und Porzellan unbedingt notwendig. Ihr Fassungsraum betrage $\frac{1}{2}$ bzw. 1, 3 und 5 cm³. Zum Bedecken dienen (außer den Tiegeldeckeln) Uhrgläser von 20 mm Durchmesser. Auch von diesen sollen einige aus Quarzglas gefertigt sein. Sehr wünschenswert ist für viele Zwecke ein halbkugelförmiger Platinlöffel mit Stiel von einem Gramm Fassungsraum. Vgl. S. 114.

7. Außer der gewöhnlichen Spritzflasche soll man kleine Spritzflaschen besitzen, die aus Proberöhrchen oder Kölbchen von 25—50 cm³ Inhalt gefertigt werden; sie leisten namentlich beim Auswaschen der („quantitativen“) Niederschläge gute Dienste, da man doch nur relativ wenig Flüssig-

^{18a)} Abbildung: Methoden S. 73.

keit braucht, sie schnell erhitzen kann und da nötigenfalls für jede Art von Waschflüssigkeit eine besondere Spritzflasche bereit bleibt.

Über „Mikrobecher“ folgen S. 63 nähere Angaben.

8. Objektträger und Deckgläschen. Bekanntlich gibt es zwei gangbare Größen von Objektträgern, das „englische“ Format 76×26 mm und das „Gießener“ Format 48×28 mm. Für mikrochemische Zwecke ist das erstere vorzuziehen, da man auf einem und demselben Objektträger eine größere Reihe von Reaktionen ausführen kann. Beim Erhitzen soll man wenn möglich die ganze Breite des Objektträgers mit dem (Mikro-)Flämmchen bestreichen, da das Springen dann nicht so leicht eintritt. Bei kriechenden Flüssigkeiten führt man den Objektträger so, daß der Tropfen vom Flämmchen umkreist wird.

Eine Anzahl Objektträger teilt man der Länge nach in drei Teile („schmale Objektträger“); sie empfehlen sich für Erhitzungsversuche. Einige Objektträger werden gefirnißt, indem man sie mit einer dünnen Schichte Canadabalsam-Xylolmischung überzieht und im Trockenkasten bei $60-70^{\circ}$ so lange liegen läßt, bis das Harz bei gewöhnlicher Temperatur keine Eindrücke vom Fingernagel annimmt. Diese Objektträger dienen zum Arbeiten mit fluorwasserstoffhaltigen Lösungen. Auch ein paar gefirnißte Deckgläschen soll man vorrätig haben. Angenehmer als diese gefirnißten Gläser sind klare Zelluloidplatten. Sehr erwünscht sind ferner einige Objektträger mit Hohlschliff und einige Objektträger mit aufgekitteten Glasringen. Solche Objektträger leisten namentlich bei Projektionsversuchen gute Dienste. Die Beschaffung eines (evtl. kleinen, z. B. 10×25 mm großen) Objektträgers aus Quarzglas ist sehr wünschenswert, ein Deckgläschen aus demselben Material ist kaum zu entbehren, im äußersten Fall wird man damit allein auskommen¹⁹⁾. Für gewisse Mikrodestillationsversuche benötigt man weite Glasringe, wie sie erhalten werden, indem man von einem 15 mm weiten Glasrohr Stücke von etwa 10 mm Länge abschneidet und an den Enden eben schleift. Vgl. die „Gaskammer“ S. 27.

III. Einige weitere Ausrüstungsgegenstände.

1. Eine kleine Laboratoriumszentrifuge für Handbetrieb gehört zu den unbedingt notwendigen Behelfen; eine einfache Form zeigt Fig. 11. Zur Aufnahme der z. B. für Harnuntersuchungen bestimmten größeren Sedimentier-

¹⁹⁾ Neuestens dient „Pyrexglas“ zur Herstellung von Objektträgern, die erhitzt werden sollen; ich habe darüber noch keine Erfahrungen.

röhrchen dienen metallische Hülsen, die gelenkartig an einem Querarm hängen.

Die oben erwähnten Spitz- oder Proberöhrchen können, in Papier eingedreht, in die großen Sedimentiröhrchen eingelegt werden. Weit bequemer ist es, für die kleinen Röhrchen einen besonderen Aufsatz anfertigen zu lassen, wie die Abbildung zeigt. Zur Verhütung von Unfällen stülpt man einen Mantel aus Stahlblech über das Gerät; viele Firmen liefern übrigens die Zentrifugen mit solchen Mänteln.

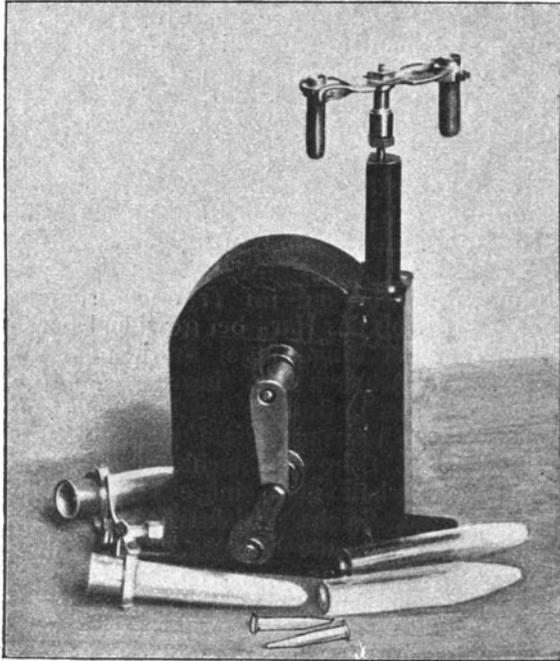


Fig. 11. Zentrifuge.

Für Arbeiten, die ein längeres Zentrifugieren erfordern, sind „elektrische“ Zentrifugen sehr wünschenswert. Sie werden in der Regel etwas größer gebaut als die mit Handbetrieb und können z. B. vier oder acht Röhrchen, von denen jedes 20 cm³ faßt, aufnehmen.

Um die Zentrifuge zu schonen, ist es wichtig, daß stets für eine gleichmäßige Belastung der Arme gesorgt werde. Man bringt also z. B. ebensoviel Wasser in die leeren Zentrifugenröhrchen als Lösung in den zu zentrifugierenden enthalten ist.

Bei Angaben über die Zentrifuge versäume man nie, außer der Tourenzahl auch den wirksamen Halbmesser zu berücksichtigen, da Angaben über jene allein wertlos sind.

Über einen Ersatz für die Zentrifuge vgl. Anhang.

2. An weiteren Geräten braucht man notwendig einige Pinzetten, davon eine mit Platinspitzen („Platinpinzette“). Letztere, sowie die kleinen Pinzetten sollen glatte, zahnlose Enden haben, bei den größeren Pinzetten ist dagegen die Zähnung angebracht. Sehr erwünscht sind ferner ein oder zwei Schuberpinzetten, wie sie bekanntlich z. B. von den Chirurgen zum Abklemmen der Blutgefäße benutzt werden.

3. Weiters benötigt man ein paar in Glasröhren eingeschmolzene Platindrähte, von denen man einen spitz zufeilt („Platinnadel“), einen platt schlägt („Mikrospatel“). Von den Platindrahtösen ist unten beim Absatz „Dosierung der Reagenzien“ die Rede, ebenso vom „Rührhäkchen“. Als „Präpariernadel“ benutzt man eine feine Nähnadel, die in einen Platindrahthalter, Federstiel oder dergleichen eingeklemmt, bzw. mittels etwas Siegelacks eingekittet ist.

IV. Die Reagenzien, ihre Aufbewahrung, Reinigung und Dosierung.

a) Feste Reagenzien

werden zumal für die Behrensschen Mikroreaktionen gebraucht; es ist sehr wünschenswert, einen Behrensschen

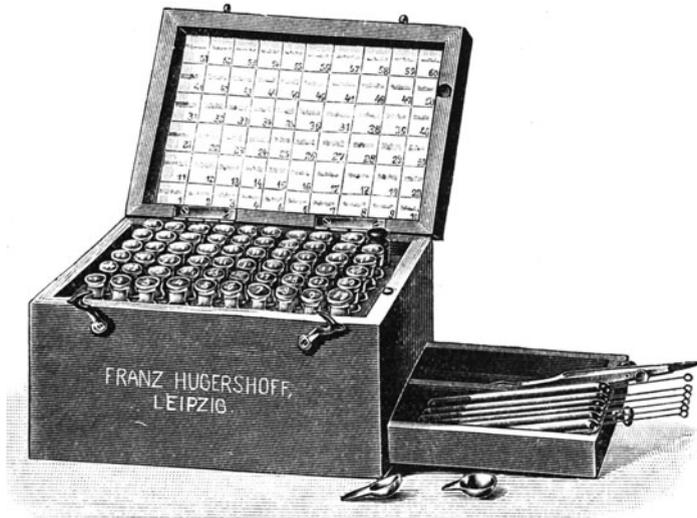


Fig. 12. Behrensscher Reagenzienkasten.

Reagenzienkasten (Fig. 12) zu besitzen, in welchem etwa 150 Pulverröhrchen von 1 cm³ Fassungsraum mit (eingeschliffenem) Stöpsel untergebracht sind. Die Mehrzahl der Röhrchen ist aus

Glas verfertigt, für ein paar besonders heikle Reagenzien, z. B. kaliumfreies Platinchlorid oder natriumfreies Uranylammacetat sind Quarzglasgefäße sehr wünschenswert, ebenso braucht man für Fluorammonium und Ammonsilicofluorid Röhrrchen aus Hartgummi²⁰⁾.

In der Lade des Kästchens können Gerätschaften aufbewahrt werden, wie Schälchen, Uhrgläser, Glasring, Platinlöffel, Spatel, Pinzetten, Platinadel, Objektträger, Deckgläschen, Spitzröhrrchen, Ösen, ausgezogene Röhrrchen, Filtriercapillaren usw.

Die Reagenzien werden im gepulverten Zustand in die Röhrrchen eingefüllt. Die Dosierung bereitet im allgemeinen keine Schwierigkeiten, da man sich bald angewöhnt, die Größenordnung (Dezimalstelle) der auf der Platinadel oder Mikrospatel hängenbleibenden Menge zu schätzen. Oft ist es zweckmäßig, das Häufchen an eine leere Stelle des Objektträgers zu bringen, und die erforderliche Menge nach und nach dem fraglichen Tropfen zuzusetzen.

b) Flüssige Reagenzien.

1. Flüssige Reagenzien sind bekanntlich leichter dem Verderben, d. h. der Verunreinigung durch Bestandteile des Gefäßmaterials und der Laboratoriumsluft ausgesetzt. Ich benutze Reagenzienflaschen von 100 g Inhalt, die mit doppeltem Verschuß, Stöpsel und Kappe, versehen sind. Für besondere Zwecke sind einige Quarzglasflaschen sehr wünschenswert und zwar ist farbloses, durchsichtiges Material dem trüben Quarzglas vorzuziehen, da bei diesem die Verunreinigungen, welche sich beim Schleifen in die freigemachten Hohlräume hineinbegeben, kaum herauszubringen sind²¹⁾. Quarzgefäße werden bekanntlich durch Wasser und Säuren so gut wie nicht, durch Ammoniak merklich, durch Laugen erheblich angegriffen. Silbergefäße dürften zur Aufbewahrung von Wasser nicht geeignet sein²²⁾, dagegen ist gegen die Anwendung von Zinn, wie ich glaube, noch kein Einwand erhoben worden.

Auf die Verunreinigung, welche Flaschen mit eingeschliffenen Stöpseln durch Abgabe von Glasstaub bewirken, ist bei kolloidchemischen Untersuchungen mehrfach

²⁰⁾ Behrens hat sich in dem Kästchen eine Art Reiselaboratorium gedacht und z. B. auch Flüssigkeiten wie Salzsäure, Ammoniak usw. in das Inventar aufgenommen. Das mag für manche Zwecke angebracht sein, es ist aber für gewöhnlich unbequem, weil man viel mehr Mühe hat, das Kästchen sauber zu erhalten und es ist nicht notwendig, weil man über diese Flüssigkeiten auf jedem Arbeitsplatz im chemischen Laboratorium verfügt. — Die oben angegebene Zahl von 150 (Gläschen) ist so hoch gegriffen, daß man außer den gewöhnlichen Reagenzien eine ganze Reihe spezieller Wünsche berücksichtigen kann.

²¹⁾ Vgl. W. Lenz, Fr. 52, 90 (1913).

²²⁾ Hönlischmid und Birkenbach haben festgestellt, daß Silberkühler silberhältiges destilliertes Wasser liefern. B. 54, 1883 (1921).

hingewiesen worden²³⁾, auch bei der Mikroanalyse kann der Glasstaub stören, z. B. in der Spitze des „ausgezogenen“ Röhrchens (S. 30) ein Sediment bilden und damit eine Fällung vortäuschen. Um sicher zu gehen, entnimmt man das Reagens stets dem Vorrat in der Flasche und nicht etwa dem am Stöpsel hängenden Tropfen; auch ist natürlich unnötiges Reiben beim Öffnen und Schließen des Standglases zu vermeiden. Ebenso wird man bei voraussichtlicher Wiederholung einer und derselben Reaktion auf dem Objektträger ein für allemal einen größeren Tropfen Reagens deponieren und demselben die kleinen Tröpfchen für den jeweiligen Teilbedarf entnehmen.

2. Zu Übungs- und Vergleichszwecken benötigt man Lösungen aller häufiger vorkommenden Ionen von annähernd bekannter Konzentration. Ob man dabei einprozentige oder zehntelnormale Lösungen verwendet, scheint mir nicht wesentlich. Ich ziehe die ersteren Lösungen vor, weil man durch einfache Kopfrechnung aus der Tropfengröße auf das Gewicht des angewandten Ions schließen kann und weil die Empfindlichkeit der Mikroreaktionen bisher immer in Mikrogrammen²⁴⁾ angegeben worden ist.

3. Zur Reinigung der Reagenzien durch Destillation benutzt W. Lenz²⁵⁾ einen Apparat, der aus einem Jenaer Kochkolben von 1½ l Inhalt mit 15 cm langem Hals und daran anschließendem Quarzkühler aufgebaut wird. Man versetzt, sofern es sich um reines Wasser handelt, 1 l Wasser mit 10 g Kaliumbisulfat und 1 g Permanganat, läßt 12 Stunden stehen und destilliert hernach. Die ersten 100 cm³ dienen zum Ausspülen des schon vorher gut gereinigten Kühlers, die folgenden 300 cm³ werden (im Quarzgefäß) gesammelt. Das Kühlrohr ist 50 cm lang, mindestens 6 mm weit und von etwa 3/4 mm Wandstärke. Der Winkel, unter dem es gebogen ist, beträgt 60—70°; der kürzere Schenkel ragt mit dem schräg abgeschliffenen Ende mindestens 1,5 cm unterhalb des Verschluschkorkes frei in den Kolben²⁶⁾. Der Kühlmantel ist 25 cm lang. Für die Destillation der Säuren nimmt man kleinere Kölbchen, am bequemsten sind wohl Fraktionierkölbchen aus Quarzglas.

In der Regel wird es genügen, eine Partie reinsten Wassers vorrätig zu halten und die übrigen flüchtigen Reagenzien

²³⁾ Zsigmondy, Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905. — W. Biltz, Z. physik. Chem. 58, 288 (1907).

²⁴⁾ 1 Mikrogramm = 0,001 Milligramm = 1γ; oft wird auch die Abkürzung μg gebraucht. Vgl. Scheel: Die Naturwissenschaften, I, 921 (1913).

²⁵⁾ l. c.

²⁶⁾ Besser als Kork ist natürlich eine Schlifflverbindung.

unmittelbar vor dem Gebrauch zu reinigen. Dies geschieht in einfachster Weise dadurch, daß man ein (Quarz-)Glasstäbchen zuerst in reines Wasser eintaucht und den hängen gebliebenen Tropfen durch Einbringen in das Salzsäure-, Ammoniak- usw. Standglas mit dem betreffenden Gase sättigt.

Hat man kein reines Wasser vorrätig, so kann der [kalte] Glasstab wohl auch zuerst in den Dampfraum eines Gefäßes eingebracht werden, das zur Hälfte mit heißem destilliertem Wasser gefüllt ist. Da sich der Glasstab dabei aber schnell erwärmt, ist das Verfahren weniger empfehlenswert, es wird auch nur wenig verbessert, wenn man anstatt des Glasstabes ein mit kaltem Wasser gefülltes, enges, langes Proberöhrchen nimmt. Der oben erwähnte gesättigte Tropfen wird hernach auf den Objektträger abgetippt²⁷⁾.

Die so gereinigten Reagenzien hinterlassen beim Verdampfen auf dem gewöhnlichen Objektträger infolge der Löslichkeit des Glases stets einen mikroskopisch sichtbaren Rückstand; am Quarzglasobjektträger ist er meist unmittelbar kaum, bei Dunkelfeldbeleuchtung dagegen sehr gut wahrzunehmen. Stellt man in dieser Hinsicht noch weitergehende Anforderungen, so sind außergewöhnliche Vorsichtsmaßregeln erforderlich²⁸⁾.

Daß für besondere Fälle überhaupt besondere Vorkehrungsmaßnahmen notwendig sind, versteht sich. Für Halogenbestimmungen prüft Pregl²⁹⁾ das Wasser, indem er 10 cm³ mit 5 Tropfen Salpetersäure und ebensoviel Silbernitratlösung versetzt und 10 Minuten lang im siedenden Wasserbad erwärmt. Die Probe darf keine Opaleszenz zeigen. Die Vorratsflasche des Standgefäßes wird nach demselben Autor zur Abhaltung von Verunreinigungen mit einer Natronkalkröhre verschlossen. Salpetersäure destilliert er aus einer tubulierten Retorte unter Zusatz von Silbernitrat; zur Vermeidung des Stoßens leitet Pregl einen mit Sodalösung gewaschenen Kohlensäurestrom aus dem Kippschen Apparat mittels einer Capillare in die siedende Säure. Als Aufbewahrungsgefäß benutzt Pregl eine Flasche aus braunem Glas.

4. Die Dosierung der flüssigen Reagenzien erfordert große Aufmerksamkeit. Man soll jedesmal überlegen, wie die Mengen bei der Makroreaktion zu nehmen wären und danach verfahren. Da man oft mit Tröpfchen von einigen Kubikmillimetern arbeitet, bedeutet ein gewöhnlicher Tropfen, wie er von der Spritzflasche oder vom Flaschenhals abfällt, einen etwa zwanzigfachen Überschuß, d. h. eine Menge, die fast niemals notwendig ist und die in vielen Fällen den positiven Ausfall einer Reaktion verhindern kann!

Damit nun derartige Fehler (die gewöhnlichsten des Anfängers) verhindert werden, wird die Menge des Reagenses wie beim Arbeiten im größeren Maßstab entweder a) beiläufig

²⁷⁾ Über ein Verfahren, bei dem leicht größere Mengen von Kondensat erhalten werden können, siehe Fr. 54, 489 (1915) oder Methoden S. 123. Vgl. auch Behrens-Kley, M. A. 187.

²⁸⁾ Vgl. Siedentopf, Verh. d. D. Physikal. Gesellsch. 12, Nr. 1 (1910).

²⁹⁾ Pregl, O. M. 131.

abgemessen oder b) in ganz kleinen Mengen so lange hinzugefügt, bis ein bestimmter Erfolg erreicht ist.

a) Zum Abmessen der Reagenzien dienen entweder Capillarröhrchen oder Ösen.

a) Die Capillarpipetten können für genaueres Arbeiten aus Thermometerrohr hergestellt werden. Man wägt sie mit Wasser aus (Ausguß!) und teilt z. B. zehn Milligramme in zehn Teile. Das Röhrchen sei etwa 15 cm lang und habe einen kreisrunden Hohlraum von $\frac{1}{3}$ mm Durchmesser.

Auch einige Meßpipetten von z. B. 2 cm³ Fassungsraum, in $\frac{1}{100}$ oder $\frac{1}{50}$ cm³ geteilt, sind sehr wünschenswert.

Frei an der Lampe ausgezogene Capillardar. Das Röhrchen faßt von der Mündung bis zur Marke (Knöpfchen aus schwarzem Glas oder dergleichen) 0,02, 0,05, 0,1 und 0,2 cm³. Die Zahlen vermerkt man am weiten Teil.

Frei an der Lampe ausgezogene Capillarröhrchen genügen in den Fällen, wo man z. B. aus einem und demselben Röhrchen zuerst den Probetropfen austreten läßt, dann das verunreinigte Ende abbricht (und wegwirft) und schließlich das Reagens abmißt. Man kann dann leicht beurteilen, ob das letztere etwa denselben Raum einnimmt wie der Probetropfen oder einen vielfachen usw.

β) Die Ösen werden aus Platindraht kreisrund zusammengebogen und mit einer Spur Gold so verlötet, daß das Ringlein geschlossen ist³⁰⁾. Man benutzt etwa drei Ösen, von denen die größte vier Milligramm Wasser faßt, die mittlere ein Milligramm und die kleine 0,2 Milligramme. Für die größeren Ösen dient Draht von 0,4 mm Dicke³¹⁾, für die kleine soll er halb so stark sein. Die (inneren) Durchmesser der Ösen betragen 3, 1,5 und 0,7 mm. Der Fassungsraum wird durch Auswägen kontrolliert. Natürlich schmilzt man die Ösen an einen leichten Stiel an. Dazu dient z. B. ein dünnwandiges Glasröhrchen, in das man ein Zettelchen einschiebt, auf dem der Fassungsraum der Öse aufgeschrieben ist.

Die Reinigung der Ösen geschieht in der Regel, indem man sie der Reihe nach in Salzsäure 1:1, fließendes Wasser und destilliertes Wasser einsetzt, wo man sie evtl. bis zum

³⁰⁾ Man bringt ein winziges Körnchen reines Gold auf die Lötstelle und erhitzt im Bunsenbrenner.

³¹⁾ Zum Messen der Dicke von Draht (und Blech) dienen sogenannte „Mikrometer-Schraubenlehren“, die man in den Werkzeughandlungen erhält.



Fig. 13. Pipetten von z. B. 0,05 cm³ Inhalt.

Gebrauch beläßt. (Natürlich ist gegebenenfalls die Salzsäure durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen.) Unmittelbar vor dem Gebrauch ist die Öse auszuglühen. Reinigungssäure und destilliertes Wasser befinden sich in Pulvergläsern, erstere kann sehr lange verwendet werden, letzteres ist natürlich öfter zu erneuern.

Beim Gebrauch der Ösen ist zu beachten, daß die Tropfen nur dann gleichmäßig ausfallen, wenn man sie in derselben Weise der Lösung entnimmt. Man gewöhne sich z. B. an, die Öse in die Standardflasche einzusenken und nicht allzu schnell herauszuziehen; hierauf wird die Öse z. B. am Objektträger so oft abgetippt, bis sie leer ist; die nebeneinander befindlichen Tropfen werden zusammengestrichen. Ähnlich, wenn man mittels des Spitzröhrchens arbeitet (S. 84).

b) Um dem Probetropfen recht kleine Reagensmengen nach und nach zuzufügen, benutzt man das etwas abgeänderte Strengsche „Häkchen“ (Fig. 14), das aus einem Platindraht



Fig. 14. Rührhäkchen.

von 0,3 mm Durchmesser durch scharfes Umbiegen des einen Endes in einem spitzen Winkel leicht herzustellen ist. Am anderen Ende wird ein Glasstäbchen von $1\frac{1}{2}$ mm Dicke angeschmolzen. Taucht man das Rührhäkchen in eine Lösung und zieht es nicht zu schnell heraus, so bleibt in der Spitze des Winkels ein kleines Tröpfchen, etwa $0,1 \text{ mm}^3$, hängen, das man dann in die zu untersuchende Lösung einführt; durch Quirlen zwischen Zeigefinger und Daumen bewirkt man eine innige Vermischung von Reagens und Probetropfen. Die am Haken hängenbleibende Flüssigkeitsmenge ist ziemlich konstant, man kann auf solche Weise sogar rohe Titrierversuche machen. Bei sehr raschem Herausziehen des Rührhäkchens aus dem Reagens bleibt ein größerer Tropfen hängen.

Um an Platin zu sparen, kann man in vielen Fällen Glasfäden (evtl. mit einem Knöpfchen am Ende) benutzen, die man in größerer Menge gleich den Capillaren vorrätig hält und nach dem Gebrauch wegwirft. Eine Dosierung der Reagenzien ist aber mit ihnen nicht möglich.

c) Gasförmige Reagenzien.

1. Da für unsere Zwecke in der Regel nur ein sehr schwacher Gasstrom benötigt wird, kann man aus Ersparungsrücksichten anstatt des großen Kippschen Apparats die be-

kannte Zusammenstellung (Fig. 15) benutzen, die in $\frac{1}{4}$ der natürlichen Größe gezeichnet ist.

Meistens wird mit einem solchen Apparat, der rechts Schwefeleisen, links Salzsäure von 1,1 spezifischem Gewicht enthält, das Auslangen gefunden werden. An den Hahn schließt sich ein mit nassem Porzellanschrot gefülltes Waschfläschchen. Wird der Apparat nicht gebraucht, so senkt man die Säurekugel entsprechend. Soll das Gas in einen, z. B. im Spitzröhrchen befindlichen Tropfen eingeleitet werden, so benutzt man hierzu eine Glascapillare von etwa 0,1 mm Lumen, aus der die Gasblasen in Form einer feinen Perlenschnur austreten. (Ein weiteres Röhrchen, das große Blasen bildet, würde den Inhalt des Spitzröhrchens teilweise ausschleudern.)

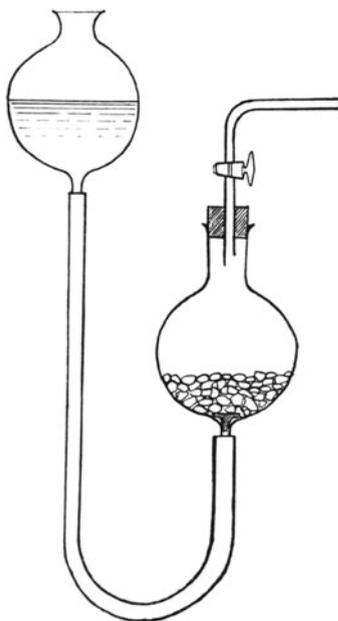


Fig. 15. Gasentwicklungsapparat.

Sehr oft kann man gasförmige Reagenzien zur Anwendung bringen, indem man den Objektträger mit dem Probetropfen nach abwärts auf die Mündung des Fläschchens legt, das die betreffende Lösung, z. B. konzentrierte Salzsäure, Bromwasser, Ammoniak, Schwefelammonium usw. enthält. Vgl. S. 109.

2. Die Gaskammer³²⁾. Auf einen Objektträger I (Fig. 16) bringt man einen oben und unten eben geschliffenen

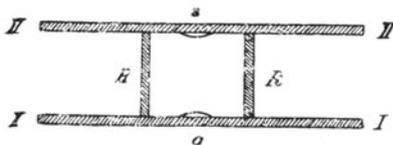


Fig. 16. Gaskammer.

Glasring R von etwa 15 mm Weite und 5—15 mm Höhe; ein Objektträger II (oder ein Deckgläschen) schließt die Kammer ab. Die Reagenzien, die das gewünschte Gas entwickeln, kommen auf den Boden, der Tropfen, auf den es wirken soll, hängt am Deckel der Kammer.

³²⁾ Molisch, Mikrochemie der Pflanze 65 (Jena 1921); Lehrbuch 117. Brunswik, Wiener Akad. Berichte, math.-nat. Kl., I. 130, S. 383 (1922).

Brunswik benutzt anstatt Ring und Boden ein abgeschliffenes „Apothekergläschen“ von 5 mm Höhe und 14 mm Durchmesser. Vor dem Gebrauch sind die Ränder des Ringes leicht mit Vaseline einzufetten.

Die Gaskammer dient auch als Mikroexsiccator für qualitative Zwecke. Als Trockenmittel verwendet man z. B. ein linsengroßes Stück Chlorcalcium. Ebenso kann sie selbstverständlich angewandt werden, wenn eine Probe lange Zeit feucht gehalten werden soll.

Eine andere einfache Gaskammer besteht aus einem Probe-(Spitz-)röhrchen, das mittels eines Korks verschlossen wird. Den Probetropfen bringt man in eine Platin-(Glas-)öse, die im Kork steckt. Um das Überspritzen von Flüssigkeitströpfchen zu verhindern, kann im Proberöhrchen ein Wattebausch, in der Gaskammer ein Scheibchen Filtrierpapier in halber Höhe angebracht werden³³⁾.

V. Die Behandlung der Niederschläge.

Die Trennung von Niederschlag und Lösung kann in sehr verschiedener Weise erfolgen, namentlich gibt es eine große Zahl von Mikrofiltrationsmethoden. In der Regel wird eines der folgenden Verfahren zum Ziel führen.

a) Das Abschleppen

empfiehl sich, wenn man Niederschlag und Lösung schnell am Objektträger trennen will. Es wird so bewerkstelligt, daß man mittels Platinnadel oder Glasfaden die Lösung vom Niederschlag abzieht, indem man den klaren Teil des Tropfens unter mäßiger Neigung des Objektträgers nach und nach zur Seite zieht; die abgezogenen Teile des Tropfens werden durch eine Art kreisförmiger Bewegung zu einem größeren Tropfen erweitert und dadurch die Flüssigkeit vom Niederschlag möglichst vollständig getrennt. Zugleich wird der Objektträger mehr und mehr steil gestellt. Ob ein Niederschlag für dieses Verfahren geeignet ist, sieht man in der Regel beim Einführen der Nadel in die Flüssigkeit: verteilt er sich hierbei sofort auf den auseinandergezogenen Tropfen, so ist das Abschleppen nicht angebracht, bleibt der Niederschlag aber ruhig an seinem Platz, so hat man Aussicht auf Erfolg. Er wird sich zumal einstellen bei schweren käsigen Niederschlägen (Kalomel), bei solchen, die am Glase haften (metall. Quecksilber) oder die recht grobe Flocken bilden (Eisenoxydhydrat). Behrens empfiehlt zur Erleichterung des Abschleppens, die Lösung, welche den Niederschlag enthält, abzudampfen und dann mit dem Lösungsmittel auszuziehen³⁴⁾.

³³⁾ Mayrhofer benutzt zum selben Zweck eine Art Doppelkammer. Az. 7.

³⁴⁾ Anleitung z. mikrochem. Analyse, 2. Aufl. S. 21.

b) Das Absetzen und Ausschleudern im Spitzröhrchen

ist in der Regel das einfachste und sauberste Verfahren der Niederschlagsabscheidung. Bei sehr schweren Fällungen, z. B. durch Hitze und Schütteln (Rührhäkchen!) geballtem Chlor-silber, genügt kurzes Stehenlassen des Spitzröhrchens, um den Niederschlag zum Sedimentieren zu bringen. Meist erreicht man dasselbe Ziel durch kurzes Zentrifugieren und es ist hierauf nur die klare Lösung mittels einer fein (Lumen 0,2 mm) ausgezogenen Pipette oder mittels eines capillaren Hebers abzuziehen.

a) Im ersteren Fall senkt man die capillare Pipette bis unmittelbar über den Niederschlag in den Tropfen (vgl. Fig. 19) ein und neigt Spitzröhrchen und Pipette nach und nach vorsichtig bis etwa zur horizontalen Lage. Oft kann man sogar die Mündung des Spitzröhrchens nach abwärts senken, ohne Niederschlag in die Pipette zu bringen. Ist er von der Lösung möglichst vollständig befreit, so bläst man diese in ein zweites Spitzröhrchen, fügt Waschmittel zum Niederschlag, quirlt mit dem Rührhäkchen, zentrifugiert wieder usw.

b) Im zweiten Fall, d. h. bei Anwendung eines capillaren Heberchens nimmt man das Spitzröhrchen in die linke Hand und in die rechte eine \sqcap -förmig gebogene Capillare von etwa 0,75 mm Lumen, deren rechter Ast sich in dem (leeren) Spitzröhrchen befindet, wo die Lösung gesammelt werden soll. Beim Eintauchen des Hebers beginnt das Überströmen in das zweite Spitzröhrchen. Nötigenfalls neigt man das Spitzröhrchen entsprechend. Wenn man den linken (kürzeren) Ast des Hebers zu einer Spitze von etwa 0,2 mm Lumen ausgezogen hat, so bleibt er auch nach dem Herausnehmen aus der Lösung gefüllt und man kann ihn immer wieder verwenden, d. h. so lange, bis das Auswaschen vollendet ist. Während das Spitzröhrchen (links) zentrifugiert wird, stellt man das Röhrchen rechts, in dem man das Waschwasser sammelt, mitsamt dem Heberchen z. B. in den Block Fig. 7 (Vgl. Fig. 17).

Soll der Niederschlag getrocknet werden, so ist die Vorrichtung Fig. 8, S. 16 anzuwenden.

Bei sehr kleinen Flüssigkeitsmengen kann es zweckmäßig sein, das Gefäß, mit dem man arbeitet, nicht allzu oft zu wechseln; dieser Gedanke liegt dem Arbeiten mit dem ausgezogenen Röhrchen zugrunde, wovon jetzt die Rede sein soll.

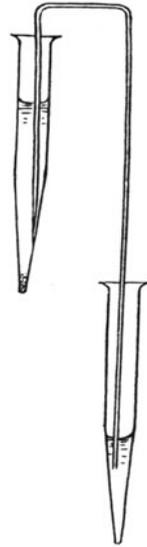


Fig. 17. Trennung von Lösung und Niederschlag mittels des capillaren Hebers.

c) Niederschlagsbehandlung im ausgezogenen Röhrchen.

Die notwendigen Röhrchen von 1—2 mm innerem Durchmesser werden für gewöhnlich aus gut gereinigtem Biegerohr ausgezogen und in Längen von 30—40 cm bis zum Gebrauch aufbewahrt. Man verwendet sie im allgemeinen nur einmal, da die Reinigung zu viel Zeit kostet. In besonderen Fällen können Quarzglascapillaren notwendig sein. — Folgende Manipulationen kommen am häufigsten vor^{34a)}.

1. Soll eine Lösung aus einer Capillare I (Fig. 18) in eine andere Capillare II überfüllt werden, so ist dies durch eine einzige Kurbeldrehung zu erreichen, wenn man die beiden Röhrchen in der skizzierten Zusammenstellung in die Zentrifuge bringt.

2. Soll die über einem Niederschlag befindliche Lösung im Röhrchen I (Fig. 19) abgehoben werden, so bedient man sich einer improvisierten

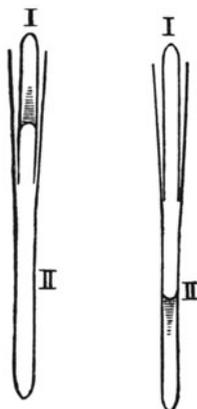


Fig. 18. Umfüllen.

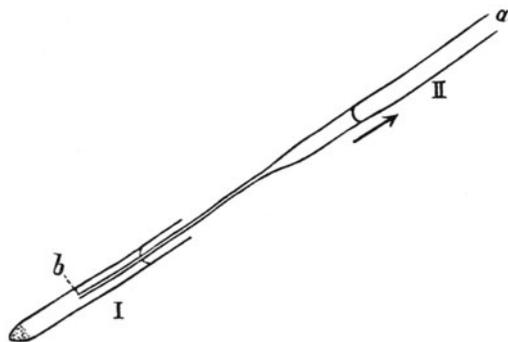


Fig. 19. Abziehen der klaren Lösung.

Pipette II, die sich bei entsprechendem Neigen des Systems in der Regel tadellos mit der klaren Lösung füllt. Manchmal wird es allerdings vorkommen, daß Spuren des Niederschlags nach II gelangen; man kann sich helfen, indem man zum Beispiel II bei a am Zündflämmchen zuschmilzt; hierauf wird die Lösung gegen das Ende a geschleudert, dann schließt man bei b und treibt den Niederschlag hier in die Spitze. Öffnet man hierauf a durch Abnehmen der Kappe und schneidet endlich noch die Spitze b ab, so ist die Lösung blank. Wir wollen weiter annehmen, daß sie noch mit einem Reagens zu versetzen sei. Hierzu wird das Ende b in den am Objektträger befindlichen Tropfen getaucht, während man a mit dem Finger verschlossen hält. Durch entsprechendes Lüften läßt man die notwendige Menge eintreten. Soll die Flüssigkeit nun noch gemischt werden, so schmilzt man wieder beiderseits zu und zentrifugiert einigemal in gewendeter Lage. (Daß die Röhrchen nötigenfalls an den zuzuschmelzenden Stellen mittels eines Wassertröpfchens, das man noch zur Lösung schleudert, gereinigt

^{34a)} Fr. 54, 493 (1915).

werden können, braucht wohl kaum erwähnt zu werden). Alle diese Manipulationen nehmen wenig Zeit in Anspruch.

3. Wir wollen weiter voraussetzen, daß sich bei dem Vermengen der Lösungen neuerdings ein Niederschlag gebildet habe. Er wird mittels der Zentrifuge in die Spitze geschleudert und unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrößerung untersucht. Manchmal wird es zweckmäßig sein, die Lösungen nicht rasch zu vermengen, sondern gegeneinander diffundieren zu lassen. Man kann dann in den Capillaren gut erkennbare Mikrokrystalle gewinnen^{34b)}, deren Beobachtung in der Wanne (Küvette) S. 18 erfolgt. — Natürlich können die Capillaren im zugeschmolzenen Zustand als Belegmaterial aufbewahrt werden.

4. Daß man die Niederschläge auf Grund der angegebenen Verfahren auch waschen und auf ihr Verhalten zu Lösungsmitteln prüfen kann, ist ohne weiteres einleuchtend.

5. Soll eine Probe erhitzt werden, so verfährt man mit dem (evtl. zugeschmolzenen) Röhrchen nach S. 17 oder 89.

6. Wenn ein Niederschlag unvollkommen sedimentiert, weil Teilchen desselben hartnäckig an der Oberfläche verweilen, so hilft in der Regel das bekannte Mittel des Zusatzes von etwas Alkohol.

d) Das Filtrieren.

1. Ein sehr bequemes Filtrierverfahren, bei dem man am Objektträger arbeitet, rührt von Hemmes³⁵⁾ her. Man

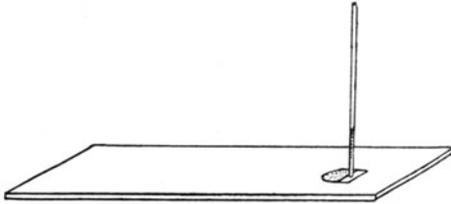


Fig. 20. Filtrieren nach Hemmes.

bringt (Fig. 20) neben den zu filtrierenden Tropfen ein rechteckiges oder trapezförmiges Stückchen aus lockerem, dickem Filtrierpapier, von höchstens 8—10 mm Länge. Auf den schmalen Teil bringt man das schön ebengeschliffene³⁶⁾ Ende einer kleinen Pipette, an deren oberem Ende mittels eines in den Mund geführten Schlauchs gesaugt wird. Zu

^{34b)} Vgl. Riesenfeld, Anorgan-chem. Praktikum, 2. Aufl., Leipzig 1910, S. 175.

³⁵⁾ Hemmes, Mikrochemische Glasanalyse. Recueil de Travaux chim. des Pays-Bas 16, 369 (1898). Sonderabdrücke vergriffen. Vgl. auch A. Grutterink, Beiträge zur mikrochemischen Analyse einiger Alkaloide usw. Diss. Rotterdam 1910.

³⁶⁾ Nach N. Schoorl, Privatmitteilung; in vielen Fällen genügt ein eben abgebrochenes Ende, wie man es nach dem Ritzen mit dem Glasmesser erhält. — Eine Abänderung des Verfahrens rührt von Hassler her. Dennstedt, B. 44, 26 (1911).

beachten ist, daß die Pipette nur mit leichtem Druck auf das Papier gepreßt werde und daß sich das untere Ende schön an das Papier anschmiege. Bei sehr kleinen Mengen und engem Röhrchen ist das Saugen mit dem Munde überflüssig, es genügt die capillare Saugwirkung.

Über das Auswaschen der Niederschläge ist kaum mehr näheres zu sagen; man wird in der Regel mit wenigen Tropfen das Auslangen finden. Wird das Filtrat nicht gebraucht, so kann man oft auch nur durch wiederholtes Anlegen eines Papierstreifchens an den feuchten Niederschlag das Ziel erreichen. Man bringt danach wieder einen Tropfen Wasser auf den Niederschlag usw.

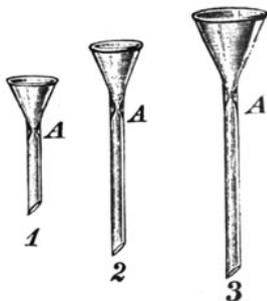


Fig. 21. Strzyzowski's Trichter.

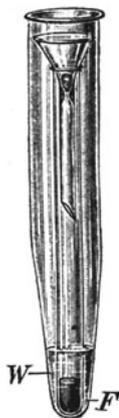


Fig. 22. Trichterchen nebst Auffanggefäß im großen Spitzröhrchen der Zentrifuge.
W = Wasser, F = Filtrat.

Ein sehr einfaches und oft brauchbares Verfahren besteht darin, daß man das Ende eines Capillarröhrchens mittels eines sauberen Watte- oder Asbestbäuschchens verschließt und in die trübe Lösung einsenkt; das klare Filtrat steigt im Röhrchen auf und kann daselbst weiter verarbeitet oder nach Entfernung des Bäuschchens durch Ausblasen entleert werden³⁷⁾.

2. Von den zahlreichen sonstigen Filtriermethoden erwähnen wir die von Strzyzowski³⁸⁾. Er benutzt kleine Glastrichter, die in fünf Größen angefertigt werden.

Die Trichterchen (Fig. 21) sind bei A etwas verengt, oberhalb dieser Verengung werden sie unter Zuhilfenahme eines

³⁷⁾ Dieses einfache Verfahren, das ich schon seit Jahren benütze, wird neuestens von Mayrhofer (Az. 10) empfohlen. Da ich es noch nicht veröffentlicht habe, kommt die Priorität natürlich Herrn Dr. Mayrhofer zu.

³⁸⁾ Österr. Chem.-Ztg. 1913, 123. Bezugsquelle: F. Hegershoff, Leipzig, Carolinenstraße.

Drahtes mit gereinigtem Asbest gefüllt. Die Höhe der Asbestlage beträgt 1—3 mm, der Pfropfen darf nicht allzustark in die Trichteröffnung eingepreßt werden. Der Asbest wird mit Salzsäure und Wasser gut ausgewaschen, wobei man sich ebensowohl des gleich zu erwähnenden Zentrifugierens, wie auch einer gewöhnlichen Saugvorrichtung bedienen kann. Hierauf bringt man das Trichterchen nach Fig. 22 in ein Probe- oder Spitzröhrchen, beschickt den Trichter mit der zu filtrierenden Flüssigkeit und zentrifugiert zuerst bei kleiner, dann bei nach und nach möglichst gesteigerter Geschwindigkeit. Meist erhält man schon bei der ersten Filtration ein klares Filtrat, evtl. kann natürlich ein zweites Mal filtriert werden. Zum weiteren Verarbeiten des Filtrats benutzt man haarfein ausgezogene Pipetten. Selbst Flüssigkeitsmengen von 5 mm³ können filtriert werden und die vom Filter zurückgehaltene Menge beträgt in diesem Fall nur etwa 10% vom Aufgegossenen.

Die Trichterchen können leicht durch Zusammenfallenlassen eines „ausgezogenen Röhrchens“ hergestellt werden. Als Heizquelle dient das Zündflämmchen des Bunsenbrenners. — Unter Umständen kann es zweckmäßig sein, das Trichterchen unten zuzuschmelzen. Man schneidet dann nach dem Auswaschen des Niederschlags den unteren Teil des Trichterchens ab und verfährt im übrigen, wie beim „ausgezogenen Röhrchen“ angegeben worden ist. Sehr kleine Tropfen bringt man mitsamt dem Rohrstück, in dem sie sich befinden, vor dem Zentrifugieren (Mündung natürlich nach unten), in das Strzyzowski'sche Filter.

Über Fadenfärbungen vgl. den besonderen Teil.

VI. Das Umkrystallisieren.

1. Zu präparativen Zwecken³⁹⁾ benutzt Pregl den „Mikrobecher“, d. h. das 4—5 cm lange Ende einer gewöhnlichen Proberöhre von 14 mm Durchmesser, deren Rand umgebogen und an einer Stelle zu einem Schnabel geformt ist (Fig. 23). Beim Auflösen der Substanz quirlt man mit einem Glasstäbchen von 1 mm Dicke und 120 mm Länge, das am Ende zu einem schräghängenden Kügelchen geformt ist. Die heiße Lösung sei nicht völlig gesättigt, sie wird über Watte oder Asbest in einem Mikrotrichter, vgl. die Figur, filtriert, der aus einem Proberohr durch Ausziehen hergestellt wird. Die kugelige Erweiterung, in der sich das nur leicht festgedrückte Filtermaterial befindet, hat 5 mm Durchmesser. Die filtrierte

³⁹⁾ Pregl, O. M., S. 204. — Über andere Formen des Mikrobechers s. S. 63 und 139 vorliegenden Buches.

Lösung wird unter Quirlen erkalten gelassen und mittels der Schwinnerschen Mikronutsche⁴⁰⁾ (Fig. 24) abgesaugt.

Diese besteht aus einer 100 mm langen, dickwandigen Glasröhre von 10 mm äußerem Durchmesser und 2 bis 2,5 mm Lumen. Das obere Ende ist eben abgeschliffen und poliert, das untere abgeschrägt. Aus einer Röhre von gleichem äußeren, aber 3 bis 3,5 mm innerem Durchmesser ist der Ober-
 teil gefertigt, der in einen 35 mm langen und 10 mm weiten Zylinder übergeht. Das untere Ende dieses Oberteils paßt genau auf die eben geschliffene Röhre und ist gleichfalls eben abgeschliffen und poliert. Diese beiden Glasstücke werden durch ein entsprechendes Schlauchstück zusammengehalten, nachdem man ein Mikrofilter (kreisrundes Scheibchen aus gehärtetem Filter-



Fig. 23. Mikrotrichter und Mikrobecher, nat. Gr. und Mikronutsche, $\frac{1}{2}$ d. nat. Gr.



Fig. 24.

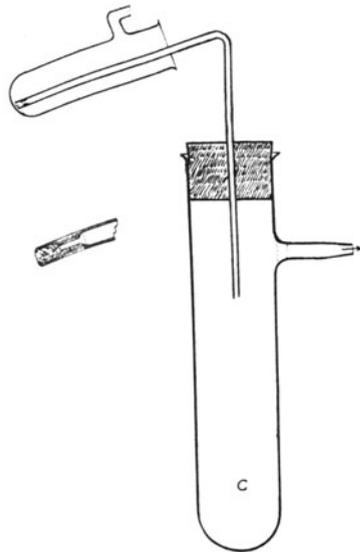


Fig. 25. Absaugen der Krystalle im Mikrobecher.

papier⁴¹⁾, mittels des Korkbohrers geschnitten) zwischen die beiden Schlißflächen gebracht hat. Zum Absaugen dienen die üblichen Vorrichtungen, z. B. eine kleine Glocke S. 67, deren einer Tubus zur Pumpe führt.

Nach dem Absaugen spritzt man mittels der kleinen Spritzflasche (S. 18) den Rest der Krystalle aus dem Becher in den Trichter, wäscht wenn nötig, und drückt zum Schluß, nachdem man den Gummischlauch über den Unter-
 teil geschoben, die Krystalle aus dem Ober-
 teil mittels eines Glasstäbchens heraus.

⁴⁰⁾ Vgl. Haushofer, Mikroskop. Reaktionen (Braunschweig 1885) S. 160.

⁴¹⁾ M. 30, 745 (1909).

2. Bei leichtlöslichen Substanzen ist es besser, das Absaugen der Krystalle im Mikrobecher selbst vorzunehmen. Dies ist folgendermaßen leicht zu erreichen. In ein Röhrchen von 1 mm Lumen (Fig. 25) bringt man ein winziges Bäuschchen Asbestwolle, die am Ende festgeschmolzen wird, wie die Nebenfigur in 3facher Vergrößerung zeigt; durch kurzes Erhitzen des Rohrendes, das man drehend in die Mikroflamme bringt, gelingt dies rasch. Das Röhrchen wird, wie aus der Figur ersichtlich, gebogen und mit der Absaugevorrichtung verbunden, deren seitliches Ansatzrohr zur Pumpe führt. Indem man die Krystalle mittels des Endes, wo die Asbestwolle sitzt, zusammenstreicht, sammelt man die Mutterlauge in dem Behälter c. Zweckmäßig faßt man hierbei den Mikrobecher mit der linken, den Behälter c mit der rechten Hand. Schließlich bringt man einen Streifen * gehärtetes Filtrierpapier in die Krystallmasse, verschließt mittels eines Korkes und überläßt das Röhrchen einige Stunden sich selbst. Statt des gehärteten Papierstreifchens kann bei sehr kleinen Mengen ein (gereinigter) Zwirnfaden gute Dienste leisten. An Stelle der Absaugevorrichtung (Fig. 25) wird oft auch eine Glascapillare, die am Ende in eine Spitze ausgezogen ist, ausreichen; man kann sie etwa horizontal in den Krystallbrei einlegen oder wohl auch durch Saugen mit dem Munde nachhelfen. Den Inhalt überträgt man durch Ausblasen in einen Mikrobecher. Das Einlegen des oben erwähnten Streifens * wird meist nicht zu umgehen sein. Über den Zweck des seitlichen Ansatzrohres am Mikrobecher vgl. den speziellen Teil S. 139. — Nach mehrmaligem Absaugen verstopft sich das Asbestfilter mitunter; man saugt dann etwas reines Lösungsmittel hindurch.

3. Über das Umkrystallisieren am Objektträger vgl. den besonderen Teil.

VII. Siedepunktsbestimmung und Fraktionierung.

1. Siedepunktsbestimmung⁴²⁾.

Aus gut gereinigtem Biegerohr stellt man durch wiederholtes Ausziehen eine Anzahl Röhrchen I (Fig. 26) her, die 7—10 cm lang sind und bei einem äußeren Durchmesser von 0,6—1,2 mm eine Wandstärke von etwa 0,1 mm besitzen. Die Röhrchen sind beiderseits offen und das eine Ende ist zu einer recht feinen (siehe unten), etwa 2 cm langen Spitze verengt. Taucht man diese in einen Tropfen der zu unter-

⁴²⁾ M. 38, 219 (1917). — Die Methoden der Schmelzpunktsbestimmung werden als bekannt vorausgesetzt. Vgl. S. 139 und auch N. Schoorl, Organische Analyse, I S. 28ff. Amsterdam 1920 (holländisch).

suchenden Flüssigkeit, so steigt er langsam auf, und zwar wird die erforderliche Substanzmenge von rund einem Kubikmillimeter den verjüngten (kegelförmigen) Teil anfüllen. Hierauf wird das Ende der capillaren Spitze durch Ausziehen oder auch wohl durch bloße Berührung mit einem Flämmchen zugeschmolzen. (Der winzige Verlust, den man dabei durch Verspritzen erleidet, kommt nicht in Betracht.) Durch diese Art des Zuschmelzens erreicht man, daß sich in der Spitze der Capillare ein Gasbläschen gebildet hat. Das so beschickte „Siederöhrchen“ ist unter II abgebildet.

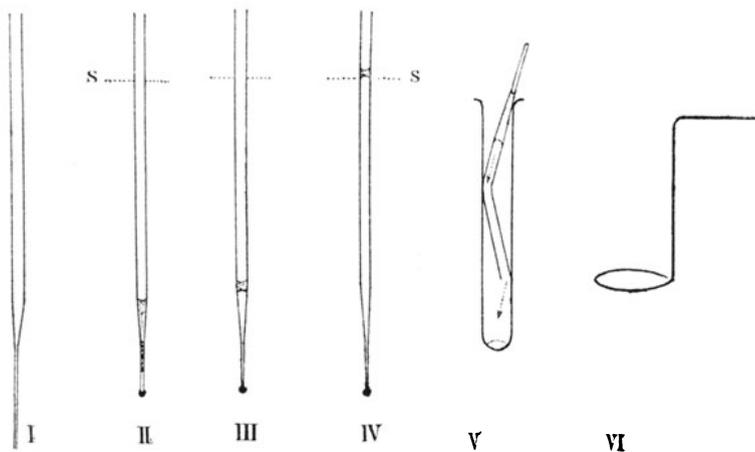


Fig. 26. Zur Siedepunktbestimmung im Capillarrohr.

Auf das eben erwähnte Bläschen ist zu achten, denn seine Gegenwart ist wesentlich für das Gelingen des Versuchs. Wesentlich ist aber auch, daß das Volumen des Bläschens verschwindend klein sei gegenüber dem Volumen der später entstehenden Dampfblase. Für die schon angegebenen Dimensionen und für eine Weite der capillaren Spitze von 0,05 bis 0,1 mm hat sich eine Länge des Bläschens von etwa einem Millimeter als entsprechend erwiesen. Natürlich kann es auch kürzer und dafür dicker sein. (Nach unten zu kann ich kaum eine Grenze angeben, wenigstens haben sich runde Bläschen von etwa 0,1 mm Durchmesser noch als völlig ausreichend gezeigt.)

Ist das Bläschen zu groß ausgefallen, so kann man sich unter Umständen wohl durch Zentrifugieren des Röhrchens helfen, indem man damit einen Teil der Gasmasse entfernt. Gewöhnlich wird sie aber dabei ganz verschwinden und es ist einfacher, wenn man ein neues Röhrchen beschickt. Um möglichst wenig Substanz zu verlieren, wird das miß-

lungene Röhrchen abgeschnitten und stumpf umgebogen; hierauf bringt man es, vgl. Abbildung V, in ein kleines Proberöhrchen und schleudert den Tropfen mittels der Zentrifuge in dasselbe; nun kann er neuerdings mittels eines Röhrchens aufgesogen werden usw.

Die angegebenen Größenverhältnisse gelten annähernd; man kann sie mittels eines Mikroskops mit schwacher Vergrößerung prüfen, wobei das Röhrchen passend auf eine auf Glas geätzte Halbmillimeterteilung⁴³⁾ gelegt wird; man kann aber auch eine gute Lupe und einen feineren Millimetermaßstab benutzen. Sobald man die erforderliche Übung besitzt, ist das Messen natürlich überflüssig.

Das vorbereitete Siederöhrchen wird nach Art eines Schmelzpunktröhrchens, also z. B. mittels Speichels an ein Thermometer geklebt und in das Bad eingesenkt, in dem die Heizflüssigkeit mindestens 4—5 cm hoch steht. Als Rührer dient ein Glasröhrchen von der bekannten Form (Skizze VI). Zuerst kann rasch erhitzt werden; sobald sich aber das Bläschen stark vergrößert (vgl. Skizze III) und der Tropfen unruhig zu werden beginnt, erhitzt man langsam und rührt fleißig. Der Tropfen hebt sich, endlich steigt er bis zum Spiegel SS der Badflüssigkeit und damit ist der Siedepunkt erreicht. Oft kann man hernach durch Abkühlen lassen den Tropfen zum Fallen, durch neuerliches Erhitzen wieder zum Steigen bringen und so an einem und demselben Röhrchen eine Reihe von Ablesungen vornehmen. Mitunter wird es allerdings vorkommen, daß bei diesen letzteren Versuchen ein neuer Tropfen in größerer Höhe kondensierend eine Luftblase einschließt. Dann ist die Beobachtung natürlich abzubrechen. Bei leicht beweglichen Flüssigkeiten, z. B. Äthyläther, ist mir der Tropfen mitunter nicht als zusammenhängende Säule aufgestiegen; dann wurde aber beim Siedepunkt ein richtiges Aufperlen beobachtet⁴⁴⁾.

2. Fraktionieren.

Das „Fraktionieröhrchen“⁴⁵⁾, in dem wir die fraktionierte Destillation vornehmen, besteht, wie Fig. 27, I zeigt.

⁴³⁾ Derlei Glasmaßstäbe sind von der Größe eines Objektträgers und können von den optischen Firmen bezogen werden.

⁴⁴⁾ Eine Schmelzpunktsbestimmung kann mit der Siedepunktsbestimmung vereinigt werden, doch ist es in diesem Falle notwendig, die geschmolzene Substanz in das Siederöhrchen einzufüllen (und nicht etwa das Pulver, das zu große Luftblasen bilden würde). Damit das Zuschmelzen der capillaren Spitze in diesem Fall leicht gelingt, ist das Rohrende während der gedachten Manipulation bis über den Schmelzpunkt zu erwärmen, am einfachsten wohl, indem man es mittels eines heißen Blechs unterstützt. — Wie Chr. J. Hansen angibt, ist das Verfahren auch für verminderten Druck anwendbar. Houben, Methoden der organischen Chem. I. 769.

⁴⁵⁾ Die Methode rührt wesentlich vom Verf. her; die Beschreibung erfolgte durch Lanyar und Zechner, M. 43, 405 (1922).

aus einem Glasröhrchen, das 50—60 mm lang ist und einen äußeren Durchmesser von 5—8 mm besitzt. Die Wandstärke des Röhrchens soll nicht geringer sein als 0,8 mm. Das Röhrchen ist an einem Ende zugeschmolzen und zu einem kurzen Stiele ausgezogen. Am Stiele kann man (durch Umwickeln) einen Draht befestigen, der zum Halten des Röhrchens beim Erhitzen dient. Bequemer als Draht ist ein enges Messingröhrchen. Das Glasrohr besitzt in der Mitte eine Verengung und kann leicht durch Ausziehen eines gewöhnlichen Weichglasröhrchens hergestellt werden. (Für niedrig siedende Substanzen wird ein Röhrchen (Fig. 27, II) mit zwei Verengungen verwendet und um den zwischen den Verengungen gelegenen

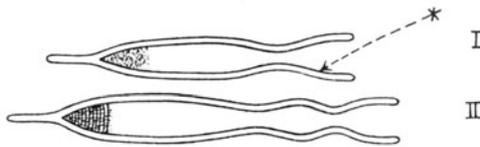


Fig. 27. Fraktionierröhrchen.

Teil des Röhrchens ein befeuchtetes Leinwandläppchen gelegt.) Am Boden dieser Fraktionierröhrchen befindet sich etwas Asbestwolle, die vorher durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure gereinigt, mit destilliertem Wasser gewaschen und schließlich gut ausgeglüht wurde. Nach Gebrauch kann man das Röhrchen durch schwaches Ausglühen von allen flüchtigen Substanzen befreien. Wird die Asbestwolle während des Ausglühens nicht ganz weiß, so bläst man einen Luftstrom durch eine Capillare in das Röhrchen.

Zum Aufsaugen und zur Bestimmung des Siedepunktes der einzelnen Fraktionen bedient man sich der Siedepunktcapillaren (Seite 36). Als Heizbad verwendet man ein mit Schwefelsäure oder Paraffinöl gefülltes Becherglas. In das Becherglas taucht das Thermometer ein, an dem mit einem Gummiringe ein Objektträger befestigt ist. An diesem haften durch Adhäsion die Siedepunktcapillaren mit den einzelnen Fraktionen und man kann leicht bis 10 Röhrchen nebeneinander an dem Objektträger anbringen. Sie werden der Reihe nach geordnet, d. h., so wie sie gefüllt worden sind. Durch diese Anordnung ist man in der Lage, die Siedepunkte sämtlicher Fraktionen in einem Gange zu bestimmen. Zur gleichmäßigen Wärmeverteilung in der Badflüssigkeit dient ein einfacher Rührer aus Glas (Fig. 28).

Hat man die Siedepunkte hochsiedender Flüssigkeiten zu bestimmen, so kondensieren sich leicht noch vor Erreichen des Siedepunktes Flüssigkeitströpfchen in dem Teile der Siedepunktcapillare, der aus dem Bade herausragt. Man verwendet dann zweckmäßig einen Rundkolben

mit weitem Hals, der durch einen Kork mit einer Bohrung für das Thermometer und einem seitlichen Einschnitt verschlossen wird. Ferner wählt man nicht zu enge Siedepunktscapillaren und senkt sie möglichst tief in das Heizbad ein.

Die Arbeitsmethode ist folgende: In das Fraktionierröhrchen werden 1—3 (= 0,05—0,2 g) Tropfen des Flüssigkeitsgemisches einfließen gelassen. Um die Flüssigkeit möglichst vollkommen in das mit Asbest beschickte Ende des Fraktionierröhrchens zu bekommen, wird das Röhrchen in die

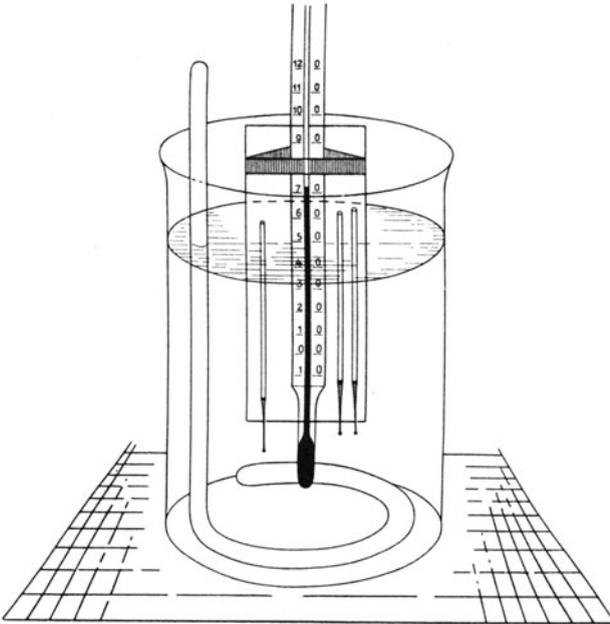


Fig. 28. Zur Fraktionierung kleiner Flüssigkeitsmengen.

Zentrifuge gegeben und der Tropfen durch einige Umdrehungen in die asbestgefüllte Spitze geschleudert. Um den oberen Teil des Fraktionierröhrchens von den letzten Resten des Flüssigkeitsgemisches zu befreien — was besonders bei höher siedenden Substanzen notwendig ist — wird das offene Ende des Röhrchens einige Male durch die Flamme gezogen und dann erkalten gelassen. Zur Fraktionierung wird das Röhrchen langsam über dem Mikrobrenner (Zündflämmchen) erhitzt, mit dem unteren Ende zirka 5 cm über der Flamme. Dies hat sehr vorsichtig und unter ständigem Drehen des Röhrchens zu erfolgen. Man beobachtet, wie sich ein kleiner Siedering

bildet, der die Verengung des Röhrchens passiert. In diesem Moment wird das Erhitzen abgebrochen und das Röhrchen fast horizontal gelegt. Das Destillat sammelt sich in Form eines Tröpfchens im ersten Teil des Fraktionierröhrchens an, an der in Fig. 27, I mit * bezeichneten Stelle. Nun saugt man das Tröpfchen mit einer Siedepunktsapillare ab. Der restliche Teil des Destillates wird wieder in das Röhrchen zurückzentrifugiert und der Vorgang bis zur letzten Fraktionierung wiederholt. Hierauf erfolgt die Bestimmung der Reihe der Siedepunkte im Apparat Fig. 28. Es ist auch möglich, Anfangs- und Endfraktionen einer neuerlichen Trennung zu unterwerfen, wie bei der gewöhnlichen Methode der fraktionierten Destillation größerer Flüssigkeitsmengen. Will man zu diesem Zwecke die Fraktionen aus den Siedepunktsapillaren wieder in das Fraktionierröhrchen zurückbringen, so zentrifugiert man das Röhrchen mit den Capillaren, wodurch die Fraktionen wieder auf die Asbestschichte kommen.

Über andere Methoden sei folgendes hinzugefügt: Für die Destillation nicht allzu kleiner Flüssigkeitsmengen hat A. Gawalowski⁴⁶⁾ einen Apparat konstruiert. Ein Kondensationsgefäß und ein Liebig'scher Kühler erinnern bei diesem Verfahren noch ganz an die Makrodestillation. R. Zsigmondy und R. Heyer⁴⁷⁾ geben einen Apparat an, mit dem es gelingt, Spuren von Chlorwasserstoff mittels Schwefelsäure auszutreiben. Auch H. Behrens⁴⁸⁾ und der Verfasser⁴⁹⁾ haben Mikrodestillationsapparate angegeben. Endlich ist in jüngster Zeit von Paul Groß und Alexander Wright⁵⁰⁾ über Mikrodestillationsapparate eine Arbeit erschienen. Die letztgenannten Forscher arbeiten mit einer Fraktionierungskolonnen und messen die Temperatur mittels eines Thermoelementes. — Zu erwähnen sind noch zwei Mikro-Vakuumdestillationsapparate. Der eine wird von Pregl⁵¹⁾ zur Reinigung kleiner Flüssigkeitsmengen benutzt, der andere ist der von Stock⁵²⁾ konstruierte, kompliziert gebaute Apparat, welcher sehr verlässliche Resultate liefert.

VIII. Sublimation.

1. Tunmann⁵³⁾, der sich zu botanisch- und pharmazeutisch-mikrochemischen Zwecken eingehend mit Sublimationsversuchen beschäftigt hat, unterscheidet:

⁴⁶⁾ Fr. 49, 744 (1910). Vgl. auch Boldirew, C. 1923, II. 1229.

⁴⁷⁾ R. Zsigmondy und R. Heyer, Über die Reinigung von Kolloiden durch Dialyse. Zeitschr. f. anorg. Chemie. 68, 169 (1910).

⁴⁸⁾ Anleitung zur mikrochemischen Analyse (Anorganische Stoffe) p. 140, 1899.

⁴⁹⁾ Lehrbuch 127 und S. 135 vorliegenden Buches.

⁵⁰⁾ Paul Groß und Alex. H. Wright, Destillationsapparate. Journ. Ind. und Engin. Chem. 13, 701, August 1921.

⁵¹⁾ Quant. org. Mikroanalyse 206.

⁵²⁾ B. 47, 154 (1914), 50, 989 (1917), 51, 983 (1918), 53, 751 (1920).

⁵³⁾ Tunmann, Pflanzenmikrochemie, 23, Methoden 112.

a) Erhitzen der freiliegenden Substanz bis zur Dampfentwicklung und Auffangen der Dämpfe durch in der Hand bereitgehaltene Objektträger. Dabei kann es mitunter zweckmäßig sein, den Objektträger, auf dem man das Sublimat sammelt, warm zu halten, weil man dann größere Krystalle erhält⁵⁴⁾. — Einige Einzelheiten folgen im besonderen Teil.

b) Sublimation im sog. geschlossenen Raum.

c) Sublimation zwischen zwei Glasplatten (Objektträgern).

d) Sublimation im luftverdünnten Raum.

2. Oft kann man durch sehr langedauerndes Erhitzen schon weit unter der gewöhnlichen Sublimationstemperatur Sublimat erhalten. Für solche Fälle hat R. Kempf⁵⁵⁾ einen Apparat angegeben, der eine genaue Regulierung der Temperatur mittels einer elektrischen Heizvorrichtung ermöglicht. Wichtig ist bei der Kempfschen Anordnung, daß die Dämpfe nur einen sehr kurzen Weg zurückzulegen haben. Vgl. die Übung Indigo S. 151. Sehr nützlich wäre ein einfaches quantitatives Verfahren.

3. Mikrosublimation im luftverdünnten Raum nach Rob. Eder⁵⁶⁾.

Der Apparat Fig. 29 links besteht aus zwei Rohrteilen von 2,5 cm Weite. Der kürzere, untere Teil, 4,5 cm lang, verengt sich unten zu einem näpfchenartigen Fortsatz, 1 cm lang, 0,5 cm weit, der die Substanz aufnimmt, die sublimiert werden soll. Über das Näpfchen legt man als Rezipienten ein rundes Deckglas von 18 mm Durchmesser. Das Rohr → führt zu Wasserstrahlpumpe und Manometer. Eine etwas einfachere Anordnung zeigt der Apparat rechts, bei dem der Schliff vermieden ist, da der Vakuumraum mittels eines Gummistopfens abgeschlossen wird. Beide Apparate werden in dem links gezeichneten (Schwefelsäure-) Bad erhitzt.

Beim Apparat links soll das Thermometer möglichst nahe an den Rezipienten anliegen. Im allgemeinen wird der Apparat rechts genügen.

Die Ausführung des Versuches geschieht so, daß man die zu sublimierende Substanz (0,5 mg oder weniger) im Exsiccator gut trocknet und mittels eines Glasstäbchens in das Näpfchen einführt. Man kann sie auch in Alkohol od. dgl. auflösen, die Lösung einführen und im Näpfchen verdunsten lassen. Das sorgfältig gereinigte Deckglas legt man mittels einer Pinzette ein. Die Evakuierung sei eine möglichst vollkommene, bei tiefer Temperatur des Leitungswassers, das die Pumpe versorgt, erzielt man

⁵⁴⁾ Mayrhofer, Az. 17. Vgl. über Sublimation auch Mayrhofer's Anhang S. 264 ff.

⁵⁵⁾ Fr. 62, 284 (1923); vgl. auch Behrens-Kley, M. A. 188, 189, 191, 195—197. Organischer Teil 3, 199. Behrens, Mikrochem. Technik (Hamburg und Leipzig 1900) S. 12—17. F. Rathgen, Cöthener Chem.-Ztg. 45, 1101 (1921). Schoeller, Z. Ang. 35, 506 (1922).

⁵⁶⁾ R. Eder, Über die Mikrosublimation von Alkaloiden im luftverdünnten Raum. Diss. Zürich 1912 und Vierteljahresschrift d. Nat. Ges. Zürich 1912, LVII. Bezugsquelle für Eders Apparat: A. Wittmann, Zürich IV, Sonneggstr.

etwa 10 mm. Das Nöpfchen wird dann bis zur Hälfte ins Schwefelsäurebad eingesenkt, nur bei schwer sublimierenden Substanzen taucht man das ganze Nöpfchen ein. Neben ihm befindet sich ein Thermometer, die Erwärmung besorgt eine Bunsenflamme von etwa 2 cm Höhe.

Indem man das Deckglas mittels einer Lupe betrachtet, kann man die Bildung des Sublimats leicht feststellen; zugleich wird die Temperatur abgelesen; sie betrug beispielsweise für das erste Auftreten des Sublimats bei

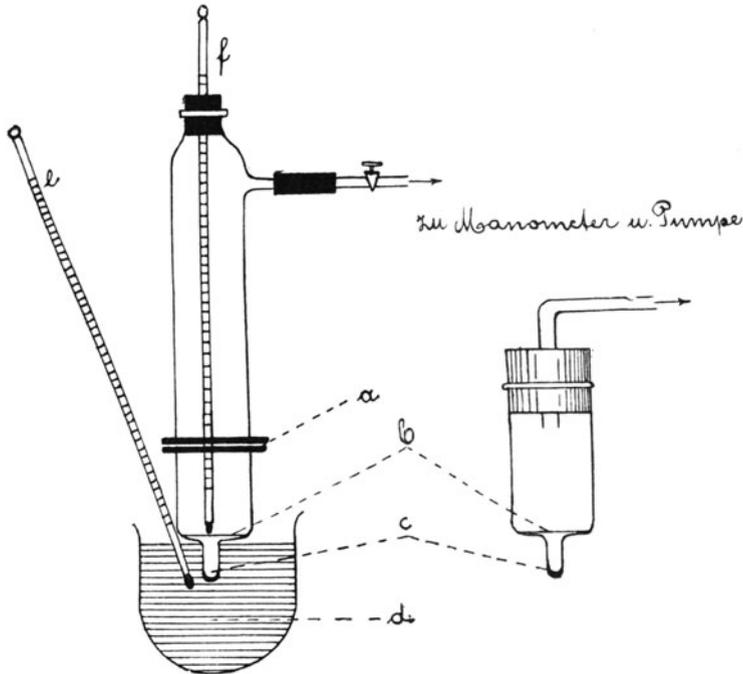


Fig. 29. Apparate zur Vakuumsublimation nach R. Eder.

Cocain	75°—90°
Codein	100°—130°
Chinin	133°—148°
Solanin	168°—184°.

Man erhitzt dann noch und zwar etwa 25–50° höher als das Thermometer beim ersten Auftreten des Sublimats zeigte. Über den Schmelzpunkt soll nicht erhitzt werden. Zum Schluß wird das Deckglas herausgenommen. Eder hat etwa 30 Alkaloide untersucht und zur Identifizierung der Sublimat drei Methoden angewandt, nämlich:

1. das vergleichende Studium unterm Mikroskop,
2. kristallographische Untersuchungen und
3. das mikrochemische Verhalten.

Besonders empfehlenswert ist das Verfahren für die Xanthinbasen; in manchen Fällen gibt die Vakuumsublimation gute Krystalle, während die

gewöhnlichen Methoden nur unscheinbare Produkte liefern, z. B. bei Strychnin, Morphin, Cinchonin, Cinchonidin. Charakteristisch aussehende Sublimat erhielt Eder bei salzsaurem Apomorphin, bromwasserstoffsäurem Arecolin, Cantharidin, Chinidin, Chinin, Cinchonidin, Cinchonin, Cocain, Codein, Coffein, bromwasserstoffsäurem Coniin, Hyoscyamin, Morphin⁵⁷⁾, Narcotin, salzsaurem Pilocarpin, Piperin, Solanin, Strychnin⁵⁷⁾, Thebain, Theobromin, Yohimbin. — Von den nach Stas-Otto gewonnenen Alkaloidauszügen werden bestimmte Mengen mittels einer Pipette ins Näpfchen gebracht und daselbst eindunsten gelassen; von dem erhaltenen (oft unsichtbaren) Rückstand wird eine möglichst große Zahl von Sublimaten hergestellt, was bei einiger Übung leicht gelingt. Wenn so auch eine Trennung einzelner Stoffe bewerkstelligt werden kann, so ist doch zu beachten, daß eine eigentliche Fraktionierung auf dem Wege der Mikrosublimation erhebliche Schwierigkeiten bietet.

IX. Über die Herstellung von mikroskopischen Dauerpräparaten⁵⁸⁾.

Wenn auch ein frisch hergestelltes Vergleichspräparat jedem anderen vorzuziehen ist, so wird man in einzelnen Fällen doch gerne Dauerpräparate zur Verfügung haben. Ihre Herstellung kann z. B. bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen besonders wünschenswert sein. Auch zu Projektions- und anderen Unterrichtszwecken ist eine kleine Sammlung nütz-



Fig. 30. Draht zum Verschließen der Präparate.

lich. Man soll dabei aber weniger Wert auf Schaustücke legen, welche unter Anwendung aller möglichen Kunstgriffe gewonnen worden sind, als vielmehr auf Präparate, die die Formen und die Anordnungen zeigen, welchen man bei der Analyse begegnet.

1. In vielen Fällen wird es genügen, den Probetropfen in einfacher Art vor dem Eindunsten zu schützen, was in verschiedener Weise möglich ist. Man legt z. B. ein Deckglas auf, saugt den etwa heraustretenden Überschuß an Flüssigkeit mittels Filtrierpapier möglichst vollkommen ab und verschließt den Rand mit Vaseline. Hierzu dient ein Draht von der Form Fig. 30, der heiß in das Verschlößmittel eingesenkt wird. Präparate, die man photographieren will, können in solcher

⁵⁷⁾ Von diesen Alkaloiden kann man $\frac{1}{100}$ mg nachweisen.

⁵⁸⁾ Vgl. hierüber namentlich H. Behrens, Mikrochem. Technik. Hamburg und Leipzig 1900. — Der Absatz ist dem „Lehrbuch“ entnommen.

Weise für die hierzu notwendige Zeit vollkommen ausreichend konserviert werden⁵⁹⁾.

Eine andere Methode, derartige „Halbdauerpräparate“ herzustellen, setzt voraus, daß man einen sehr kleinen Tropfen einzuschließen habe, wie er z. B. erhalten wird, wenn man den größten Teil der Probe mittels Filtrierpapier wegsaugt. Man bringt ein Tröpfchen Canadabalsam⁶⁰⁾ oder Canadabalsam-Xylolmischung oder Dammarlack auf das Deckglas und läßt es auf die Probe fallen. Das Verfahren ist selbstverständlich nicht anwendbar, wenn das Verschlüßmittel auf das Präparat einwirkt; so kann z. B. Kaliumkupferbleinitrit nicht in Canadabalsam aufbewahrt werden, weil es darin löslich ist.

Eine dritte brutale Methode besteht darin, daß man den Tropfen ebenfalls ohne weitere Behandlung mit einem kleinen Deckglas bedeckt, den Überschuß an Flüssigkeit mittels Fließpapier gut entfernt und nun ein großes Deckglas darauf fallen läßt, auf welchem sich ein großer Tropfen des Verschlüßmittels (s. o.) befindet; vgl. die Fig. 31.

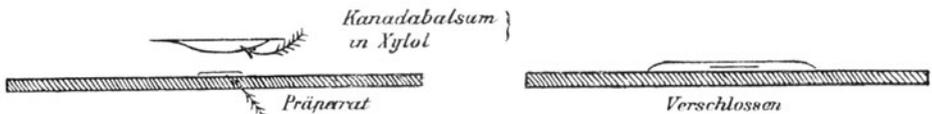


Fig. 31. Dauerpräparat.

Für einigermaßen weitergehende Anforderungen in bezug auf Schönheit und Haltbarkeit wird man etwa eine der folgenden Methoden benutzen; als Richtschnur sei vorausgeschickt, daß farblose Krystalle, zumal wenn sie projiziert werden sollen, besser trocken aufbewahrt werden, während man farbige gern in Balsam einschließt.

2. Trockenpräparate. Ohne jede weitere Behandlung können Sublimate und ähnliche Krystallisationen, z. B. der Rückstand einer Gipslösung oder dergleichen verschlossen werden, sobald man sich durch mikroskopische Prüfung von ihrer Eignung überzeugt hat. Man stanzt mit Hilfe von Loch-eisen Ringe von Schreibpapier aus, welche in größerer Zahl vorrätig gehalten werden. Sie haben außen denselben oder einen etwas kleineren Durchmesser als die (runden) Deckgläschen, innen einen um 2—3 mm kleineren. Zum Gebrauch zieht man den Ring durch Wasser, preßt ihn zwischen Fließpapier, bestreicht mit flüssigem Leim (z. B. Wiesein) und

⁵⁹⁾ Über Mikrophotographie vgl. z. B. F. Fuhrmann, Mikrophotographie (Jena, 1909) oder K. v. Neergaard, Mikrophotographie (Zürich 1917).

⁶⁰⁾ Es empfiehlt sich hierzu namentlich der in Tuben in den Handel gebrachte Balsam.

entfernt den Überschuß des letzteren etwa durch Pressen zwischen zwei Objektträgern. Hierauf legt man den Ring mittels der Pinzette um das Präparat herum, ein sauberes Deckgläschen darauf und beschwert durch $\frac{1}{4}$ Stunde mit einem 200 Grammgewicht.

Krystallfällungen müssen, wenn sie trocken aufbewahrt werden sollen, in der Regel von der Mutterlauge getrennt und gewaschen werden. Wie dies zu geschehen hat, dafür sind kaum Vorschriften zu geben, die für jeden Fall passen. Häufig wird es genügen, die Mutterlauge zuerst mit einem zugespitzten Papierstreifen abzusaugen. Dabei ist darauf zu achten, daß das Präparat möglichst wenig durch Fasern verunreinigt werde. Gehärtetes Filtrierpapier entspricht dieser Anforderung gut, hat aber geringere Saugwirkung als gewöhnliches dickes Filtrierpapier oder Saugkarton, die man bei dickflüssigen Mutterlaugen vorziehen wird. Hierauf bringt man einen Tropfen Waschflüssigkeit auf den Krystallbrei, saugt wieder ab usw. Ob zum Waschen Wasser oder 50%iger Weingeist oder eine andere Flüssigkeit vorzuziehen ist, richtet sich nach dem speziellen Fall; oft ist es zweckmäßig, einmal mit Wasser und danach ein oder zweimal mit verdünntem Weingeist zu waschen. Nach dem letzten Absaugen wird trocken gelassen und unter eine Präparierlupe oder ein binokulares Mikroskop gebracht. Dasselbst werden die Verunreinigungen mittels einer Nadel entfernt, hierauf wird das Präparat evtl. nochmals sorgfältig unter dem Mikroskop durchmustert und endlich mittels Papierring und Deckglas verschlossen.

3. **Balsampräparate.** Die Vorbereitung der in Balsam einzuschließenden Präparate geschieht in der zuletzt angegebenen Weise, d. h. durch Waschen und Trocknen. Die Einbettung selbst bewerkstelligt man so, daß man auf das getrocknete Objekt zuerst einen Tropfen Benzol oder Chloroform bringt, damit das Präparat möglichst blasenfrei ausfalle. Hierauf wird ein Tröpfchen Balsam zugefügt und nun, falls dies angängig ist, durch einige Stunden auf $70-80^{\circ}$ erhitzt (Trockenschrank), damit das Harz erhärte. Danach wird ein Tropfen Balsam auf ein Deckgläschen gebracht und dieses auf das Präparat fallen gelassen. Präparate, welche nicht erhitzt werden dürfen, bleiben vor dem Verschließen an staubgeschützter Stelle (Glasglocke) 24—48 Stunden liegen.

Bei farblosen Objekten ist es wichtig, daß ihr Brechungs-exponent dem des Einbettungsmittels nicht allzunahe stehe. Man wird deshalb z. B. Krystalle, welche in Canadabalsam ($n = 1,54$) zu sehr verblassen, in Metastyrol ($n = 1,58$) einbetten. Auch eine Lösung von Dammarharz ($n = 1,50$) wird von Behrens empfohlen. Alle diese Harze können in Benzol aufgelöst, Canadabalsam kann auch ohne weitere Behandlung

benutzt werden. Die Lösung des Dammarharzes ist durch Extraktion am Rückflußkühler und Filtrieren des Extraktes zu bereiten.

Das verschlossene Präparat kann noch mit einem Lackring versehen werden. Man bringt es zu diesem Zweck auf ein Drehscheibchen, zentriert, taucht einen kleinen Pinsel in schwarzen „Maskenlack“ und verfertigt den Ring möglichst in einem Zuge. Durch die Anbringung des Lackringes wird zunächst bei Trockenpräparaten ein absolut staubdichter Verschuß, bei Balsampräparaten ein sichereres Haften des Deckglases zumal in jenen Fällen erzielt, in welchen das Einschlußmittel nicht erhitzt worden ist. Außerdem erhalten die Präparate ein gefälliges Aussehen.

Daß die Präparate schließlich gesäubert und mit Schildchen versehen werden, versteht sich von selbst.

B. Quantitativer Teil.

a) Vorbemerkungen. Über Wage und Wägen.

Da die Grundsätze und Methoden der quantitativen Makroanalyse als bekannt angenommen werden, ist an dieser Stelle nur wenig vorauszuschicken.

Wir rechnen alle jene Bestimmungen zu den Mikroanalysen, die mit einem Aufwand von etwa zehn Milligramm oder weniger gemacht werden; vielfach ist es üblich, die mit z. B. zwei bis fünf Zentigramm ausgeführten Bestimmungen als „Halbmikro“-Bestimmungen zu bezeichnen⁶¹⁾. Ich habe für diese beiden Arten von Analysen die Benennungen „Milligramm“- und „Zentigramm“-Verfahren vorgeschlagen⁶²⁾. Gelegentlich sind wohl auch Bestimmungen mit sehr kleinen Bruchteilen von Milligrammen ausgeführt worden⁶³⁾. Da indes für derartige Bestimmungen, von wenigen Fällen abgesehen, noch kein praktisches Bedürfnis besteht, wird in der vorliegenden Anleitung nur vom Milligrammverfahren die Rede sein.

Die gebräuchlichen quantitativen Methoden („Dezigrammverfahren“) sind bekanntlich unter der Voraussetzung ausgearbeitet worden, daß man bei Aufwand von 0,1—1 g Substanz

⁶¹⁾ Abderhalden, *Biolog. Arb.Meth.* I. 3. 393, 417. Vgl. auch die Arbeiten von V. Dubskey.

⁶²⁾ B. 43, 29 (1910).

⁶³⁾ Vgl. *Methoden* 203, 204, 218, 233, 250, 273. Die bisher feinste Mikrowage hat der Physiker Hans Pettersson im Institut von Prof. Benedicks (Stockholm) gebaut; sie gibt ein Viermillionstelmilligramm an. Ähnliche Instrumente sind vorher von Steele und Grant im Ramsayschen Institut konstruiert worden. Über Massenbestimmungen bis zu 10^{-14} g vgl. Konstantinowsky, *C.* 1921, I, 710; *Physik. Ztschr.* 21, 689.

keine größeren Fehler als solche von 0,1—0,5 mg macht; es genügt daher, wenn Probe und Bestimmungsform auf 1⁰/₁₀₀ genau gewogen werden; das setzt beim Milligrammverfahren für 2 mg Probe normalerweise die Wägung auf $\pm 0,002$ mg voraus. Natürlich ist eine weniger genaue Wägung für den Fall ausreichend, als die Bestimmungsform ein erhebliches Vielfachgewicht von dem zu ermittelnden Bestandteil besitzt, wie dies z. B. bei der Bestimmung des Wasserstoffs zutrifft, den man als Wasser, d. h. mit dem neunfachen Gewicht zur Wägung bringt.

Es kann sogar der Fall eintreten, daß die Bestimmungsform auf der Makrowage gewogen werden darf, wie dies z. B. bei der Phosphorbestimmung nach Lieb-Pregl⁶⁴⁾ zutrifft, wo das Gewicht des phosphormolybdänsauren Ammoniums das Siebzigfache von dem des Phosphors ist. Der umgekehrte Fall, Wägung des Analysenmaterials auf der Makroder Bestimmungsform auf der Mikrowage wird sich bei der Ermittlung von „Spuren“ oft einstellen. —

Der oben erwähnten Forderung, Wägungen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,002$ mg vornehmen zu können, genügen verschiedene Instrumente⁶⁵⁾. In meinem Institute sind namentlich von Dr. J. Donau (und auch von mir) sehr zahlreiche Bestimmungen mit Hilfe von modifizierten Nernstwagen ausgeführt worden, und ähnliche Instrumente haben auch anderwärts für Mikroanalysen gute Dienste geleistet. Wer im Gebrauch der Nernstwagen Übung hat, erspart bei den Wägungen unter Umständen viel Zeit, und ich habe deshalb an anderer Stelle die hierfür notwendigen Anweisungen ausführlich gegeben⁶⁶⁾. Gegenwärtig muß jedes Institut, in dem quantitativ mikroanalytisch gearbeitet werden soll, wegen der organischen Elementaranalysen über die Mikrowage von Wilh. H. F. Kuhlmann verfügen, und da dieses Instrument wegen des weit größeren Wägebereichs die allgemeinere Anwendung besitzt, wollen wir uns auf dessen Beschreibung beschränken. — Für präparative Zwecke kann außerdem eine modifizierte, sehr einfache Glasfaden- (Salvioni-) Wage gute Dienste leisten.

Bemerkt sei noch, daß zwar die meisten quantitativen Mikromethoden verkleinerte Makroverfahren sind, daß es aber in der Regel nicht zugänglich ist, eine Mikroanalyse bloß auf Grund der bei der Makroanalyse gewonnenen Erfahrungen auszuführen. U. a. müssen wir in den meisten Fällen weit höhere Anforderungen an die Gewichtskonstanz der zu wägenden Objekte stellen. Beim Makroverfahren genügt es, wenn ein Tiegel von 10 g Gewicht auf 0,2 mg gewogen wird; die Mikroanalyse verlangt, daß ein halb so schwerer Tiegel wenn möglich auf 0,002 mg konstant sei, das Verhältnis ist also im ersten Fall 2×10^{-5} , im zweiten Fall 5×10^{-7} . Man darf auch nie vergessen, daß gerade beim quantitativen Arbeiten die individuellen Eigenschaften der Stoffe hervorragend zur Geltung kommen.

⁶⁴⁾ Pregl, O. M. 2. Aufl. S. 153.

⁶⁵⁾ Methoden 183ff. Vgl. auch die eben erschienene französische Übersetzung des Pregl'schen Werkes.

⁶⁶⁾ Methoden 223ff.

b) Die mikrochemische Wage von Wilhelm H. F. Kuhlmann⁶⁷⁾.

I.

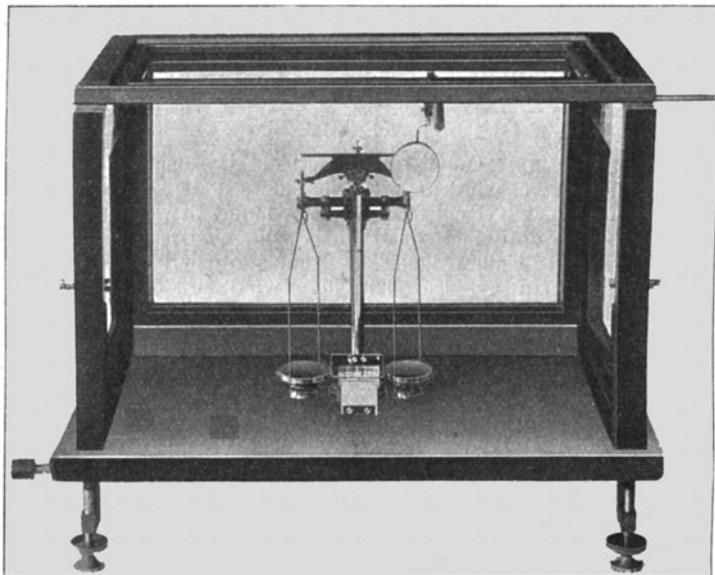


Fig. 32. Kuhlmannwage. 1:5.

Die Wage⁶⁸⁾ (Fig. 32) besitzt einen etwas über 20 g schweren, massiven Messingbalken von 70 mm Länge, dessen Oberkante mit den für den Reiter nötigen Einkerbungen versehen ist; der Balken spielt auf Steinschneiden und ebenen Lagern. Die Empfindlichkeit ist bis zur Maximalbelastung von 20 g praktisch konstant. Die Spitze des Zeigers, sowie eine kleine Skala werden mittels eines Zylinderspiegels betrachtet.

Das Reiterlineal besitzt im ganzen nur 100 Kerben; da der Reiter 5 mg wiegt, muß die Einrichtung so getroffen sein, daß die Wage auf Null einspielt, wenn der Reiter in der ersten Kerbe links sitzt. Dagegen entspricht sein Gewicht zehn Milligrammen, wenn er den Platz in der letzten Kerbe rechts einnimmt. Um das Aufsetzen des Reiters zu erleichtern, hat Pregl eine (für den Kurzsichtigen entbehrliche) Lupe an der Reiterverschiebung anbringen lassen; damit der Reiter sicher die tiefste Stelle der Kerbe einnimmt, gibt man ihm

⁶⁷⁾ Teilweise nach Pregl, O. M. 8 ff.

⁶⁸⁾ Bezugsquelle: Wilh. H. F. Kuhlmann, Hamburg, Steilshoperstr. 103.

nach dem Aufsetzen auf das Lineal mittels der Reiterverschiebung einen leichten Stoß, so daß er einen Augenblick pendelt. Das Lineal ist mit Ziffern von 1—10 versehen, welche ganze Milligramme bedeuten. Aus der Stellung des Reiters ist also die dritte und vierte Grammdezimale abzulesen. Die fünfte ergibt sich aus dem Ausschlag unmittelbar, die sechste wird geschätzt. Kuhlmann justiert die Wage so, daß die Ausschlagsdifferenz für ein Zehntelmilligramm 10 Teilstrichen der (gespiegelten) Zeigerskala entspricht. Wenn also der Zeiger rechts bis 4,9, links bis 2,6 ausschlägt, so ist die Schale links, wo sich das Wägegut befindet, um 2,3 Hundertstelmilligramm schwerer. Steht hierbei der Reiter auf dem Strich 5,8, so beträgt das Gewicht in Milligrammen

5,823.

Es empfiehlt sich bei genauen Wägungen den Reiter dann noch um einen Zahn nach rechts, also in unserem Fall auf die Kerbe 5,9, zu verschieben; der Ausschlag soll in diesem Falle so sein, daß sich eine Ausschlagsdifferenz von 7,7 Hundertstelmilligramm im entgegengesetzten Sinne ergibt. Trifft dies nicht zu, so nimmt man das Mittel aus den beiden Ablesungen⁶⁹⁾. Die übrigen Gewichte werden wie bei den gebräuchlichen Analysenwagen berücksichtigt.

Zu beachten ist noch folgendes. Wenn die Arretierungsvorrichtung der Wage ausgelöst (nach rückwärts gedreht) wird, so werden zuerst bloß die Schalen frei. Kommen sie dabei, wie dies in der Regel zutreffen wird, ins Pendeln, so arretiert man neuerdings und wiederholt dieses Spiel so lange, bis die Schalen auf das Senken der Arretierungsstifte überhaupt so gut wie nicht mehr reagieren. Dann erst dreht man die Arretierungskurbel vorsichtig so lange, bis Gehänge und Balken frei werden und die Arretierungswelle nicht mehr weiter gedreht werden kann. Man bekommt bald ein Gefühl dafür, wie schnell man drehen muß, damit der Balken nur ganz kleine Schwingungen vollführt. Die ersten Schwingungen, die sich nach dem Freimachen einstellen, sind oft nicht ganz regelmäßig, sie werden daher nicht beachtet; dagegen wird die 5. und 6., oder besser die 5., 6. und 7. Schwingung abgelesen, und zwar am zweckmäßigsten so, daß man die Zehntelintervalle (d. h. die Tausend-

⁶⁹⁾ Ist eine Wage schon lange in Gebrauch, so kann es wohl auch vorkommen, daß ein Teilstrich am Reiterlineal nicht mehr 10 Teilstrichen Ausschlagsdifferenz entspricht. Es stehen dann zur Behebung dieser Unstimmigkeit zwei Wege offen: entweder man bestimmt das in Rede stehende Verhältnis durch eine Reihe von Ablesungen, aus denen man das Mittel nimmt, und legt für die Ausschlagsdifferenzen von 1 bis z. B. 87 eine Tabelle an, die den Werten von 1 bis 100 Tausendstelmilligrammen entspricht, oder man verändert die Empfindlichkeit durch Drehen der Schwerpunktsschraube. Ich ziehe den ersteren Weg vor.

stelmilligramme) als Einheit betrachtet. Wenn also der Ausschlag, wie oben angegeben, 4,9 Teile nach rechts beträgt, so merkt (oder notiert) man sich die Zahl „49“, bei der nächsten Schwingung die Zahl „26“. Gewöhnlich wird der folgende (siebente) Ausschlag nicht mehr „49“, sondern vielleicht „48“ oder „47“ sein. Man nimmt dann das Mittel aus dem fünften und siebenten Ausschlag und die Differenz ist dann natürlich nicht „23“ sondern „22“. Diese Rechnungen sind so einfach, daß man sich schnell daran gewöhnt, sie im Kopf zu machen, während die Wage schwingt. Wir brauchen nicht hinzuzufügen, daß „Ausschlagsdifferenz“ nicht identisch ist mit „Nullpunktverschiebung“, diese ist selbstverständlich die Hälfte von jener, wird aber hier nicht weiter berücksichtigt.

Daß Ausschläge, welche nach derselben Seite hin erfolgen, zu addieren sind, versteht sich.

Es ist nicht zweckmäßig, die Wage allzu große Schwingungen machen zu lassen.

Bei sorgfältigem Arbeiten wird der Unterschied zweier aufeinanderfolgender Wägungen nicht größer als 0,002 mg (= 2 γ) sein ⁷⁰⁾.

II.

Aufstellung und Behandlung der Wage. Die Wage soll auf einer Marmorplatte stehen, die z. B. unter Vermittlung einer Zwischenlage von Bleiblech auf eingemauerten, eisernen Wandkonsolen ruht.

Um die Wage gegen zufällige Verschiebungen zu schützen, lasse ich in der Nähe der Mitte der Bodenplatte unter oder an dem Lager der Arretierungswelle einen Haken anbringen, in dem ein zweiter Haken eingreift, der das obere Ende einer Messingstange bildet, die durch eine Bohrung der Marmorkonsolplatte hindurchgeht und die am anderen Ende mit einer Schraubenmutter und einer Feder versehen ist. Die Fig. 33 zeigt diese einfache Vorrichtung (die auch bei den gewöhnlichen kleinen Analysenwagen gute Dienste leistet) in Vorderansicht bzw. Durchschnitt in $\frac{1}{4}$ natürlicher Größe. B und B' sind die Lager der Arretierungswelle, GG' stellt die Bodenplatte des Gehäuses, CC' die Marmorkonsolplatte vor.

⁷⁰⁾ Daraus ist nicht zu folgern, daß man mit der Wage in der Lage sei, das Gewicht eines beliebigen Körpers tatsächlich auf $0,002 : 20\,000 = 10^{-7}$ genau zu bestimmen, denn erstens sind die Gewichte nur auf höchstens 1—2 Hundertstelmilligramm genau (ändern sich auch mit der Zeit ein wenig) und zweitens ist die Oberfläche vieler Körper ständigen Veränderungen ausgesetzt und daher kaum genau reproduzierbar. Das ändert aber nichts an der Richtigkeit des Satzes, der der Anwendung der Wage zugrunde liegt: daß nämlich die Genauigkeit der notwendigen Differenzwägungen mit den Forderungen des Zentigramm- und Milligrammverfahrens in Einklang steht.

Vor der Aufstellung und auch im Gebrauch ist die Wage (z. B. einmal im Semester) einer gründlichen Reinigung zu unterziehen; diese hat namentlich dann Platz zu greifen, wenn die Arretierungskontakte kleben, d. h. die Wage beim Freimachen nicht zu schwingen anfängt. Das wichtigste ist die Reinigung der erwähnten Kontakte, der Schneiden und der Lager. Sie erfolgt durch Abreiben mit kleinen Rehlederlappchen oder japanischem Reispapier, die man mittels einer spitzen Pinzette so faßt, daß nur das Leder mit den Achatflächen in Berührung kommt. Die Arbeit wird mit einer guten Lupe

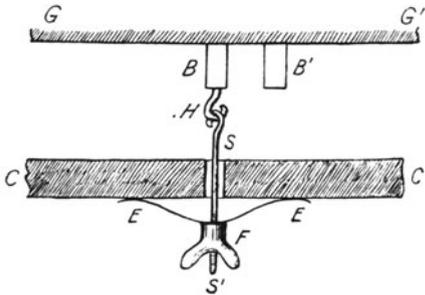


Fig. 33. Fixierung der analytischen Wage auf der Konsolplatte.

kontrolliert, namentlich achte man auf feine Härchen, die an einer Schneide oder an der Zeigerspitze kleben können. Balken, Reiterlineal, Gehänge werden abgepinselt, die Schalen und Bügel mit einem größeren Rehlederlappen abgewischt. Den Balken selbst berührt man möglichst nicht mit den Fingern, man faßt ihn vielmehr stets am oberen Teil der Zunge an; auf die Spitze der letzteren ist besonders zu achten. Wer zu feuchten Fingern neigt, tut gut, sich während der gedachten Manipulationen öfter die Hände zu reinigen.

Vor der Zusammenstellung kontrolliert man das Funktionieren der Arretierungsvorrichtung, entfernt etwa vorhandene Unreinheiten und fettet die Lager wenn nötig mit einer Spur Uhrmacheröl ein. Hierauf wird die Arretierung gehoben und der Balken aufgelegt, der natürlich, weil der Reiter fehlt, nach rechts umkippt. Indem man mittels eines Pinsels einen leichten Druck auf die linke Seite der Zunge ausübt, bringt man den Balken zum Umkippen nach links. Während er sich in dieser Lage befindet, hängt man das linke Gehänge ein. Man läßt mit dem Druck vorsichtig nach, der Balken kommt nun in die horizontale Lage. Hierauf hängt man das rechte Gehänge ein. Darauf folgt das Einhängen der Schalen. Sehr bequem lassen sich diese Arbeiten vornehmen, wenn das ganze Glasgehäuse von der Grundplatte abgehoben werden kann, eine Einrich-

tung, die Kuhlmann auf Wunsch besorgt. Die Wage wird ferner unter Beobachtung des Senkels horizontal gestellt, an der Konsolplatte befestigt (s. o.) und in bezug auf das Funktionieren der Arretierung geprüft. Auch kann jetzt schon festgestellt werden, ob der Zeiger nach dem Aufsetzen des Reiters annähernd auf Null einspielt. Ist dies nicht der Fall, so kann die Fahnschraube vorsichtig betätigt werden. Auch für diesen Fall ist das abnehmbare Gehäuse bequem.

Die Wage wird nun zum Temperatenausgleich einige Stunden bei offenen Türen sich selbst überlassen.

Hierauf werden alle Fenster geschlossen, die linke Hand erfaßt die Arretierungskurbel links, die rechte legt man symmetrisch dazu an die Seite des Gehäuses, um dessen Temperatur möglichst gleichförmig zu beeinflussen. Wird jetzt entarretiert, so wird der Balken im allgemeinen eine um ein paar Hundertstelmilligramme andere Ruhelage einnehmen als vorher. Ist die Abweichung größer, so muß mit der Fahnschraube manipuliert und danach neuerdings einige Zeit gewartet werden. Meist wird dies nicht der Fall sein, und man kann dann die Einstellung der Wage mittels einer der Fußschrauben auf „Null“ bringen. Dieses letztere Verfahren ist wohl physikalisch nicht ganz einwandfrei, aber praktisch zulässig und jedenfalls äußerst bequem.

Ein gutes normales Auge kann die Ablesung ohne weiteren Behelf vornehmen und lernt namentlich die Intervalle (Tausendstelmilligramme) bald schätzen. Für ein kurzsichtiges (und nicht völlig korrigiertes) Auge ist die Anwendung einer „Fernrohrlupe“⁷¹⁾ sehr zu empfehlen. Man braucht dann nicht zu fürchten, daß die vom Kopf des Beobachters ausgehenden Wärmestrahlen die Ablesung nennenswert beeinflussen.

Weiters überzeugt man sich von der Gleichheit der beiden Balkenarme, die in der Regel vorhanden sein wird. Man verbindet damit die Prüfung auf die Empfindlichkeit bei der Maximalbelastung von 20 g. Ist die Wage nicht gleicharmig, so notiert man das Verhältnis der Balkenarme, um es in den wenigen Fällen berücksichtigen zu können, wo dies notwendig ist.

Als nächste Übung empfehle ich die Eichung der Zentigrammstücke des Gewichtssatzes. (Die übrigen Gewichte werden fast nur zu Tarierzwecken benötigt und brauchen deshalb, wenn nicht besondere Gründe vorliegen, gar nicht sehr genau justiert zu sein.) Da man den Reiter am häufigsten benutzt, bezieht man die Zentigrammgewichte auf ihn als Einheit in dem Sinne, daß man sein Gewicht genau gleich 5 Milli-

⁷¹⁾ S. z. B. die Druckschrift „Med. 9“ von Carl Zeiß, Jena. Bei sehr guter Beleuchtung ist evtl. der „Stereoaufsatz“ S. 5 als Lupe verwendbar.

grammen annimmt (69. Übung). Natürlich stellt man die betreffenden Zahlen in einer kleinen Tabelle zusammen.

Bei den Wägungen von Tiegeln, Absorptionsapparaten usw. benutzt Pregl Tariierfläschchen (die zugleich mit der Wage bezogen werden können), in die er Schrotkörner einfüllt. Das Verfahren ist dabei folgendes: man bringt das Fläschchen auf die rechte Wagschale, entarretiert ganz wenig und bringt zur Tara ein 100 mg-Gewicht. Nun wird so lange Korn für Korn mittleres Schrot in das Fläschchen gebracht, bis die Wage umschlägt. Hierauf entfernt man das zugelegte 100 mg-Gewicht und bewirkt den weiteren Ausgleich mit feinstem Schrot („Vogeldunst“). Ist endlich das Objekt nur noch um etwa 1 mg zu schwer, so tritt der Reiter in Anwendung, wie schon besprochen. — Ich bevorzuge das Tariieren mittels des Gewichtssatzes. Damit die Stücke gleichen Gewichtes nicht verwechselt werden, läßt man sie vom Mechaniker signieren (bei den Dezi- und Zentigrammgewichten genügt z. B. ein Umbiegen des nach oben stehenden Drahtendes od. dgl.). Zweckmäßig ist es, ein zweites (evtl. drittes) Zentigrammstück anzufertigen⁷⁾, damit man beim Übergang von z. B. 4,59 auf 4,60 g die Fehler des Gewichtssatzes ausschaltet.

Auch Tariierstücke, die dem zu wägenden Objekt möglichst an Gestalt und Material gleichen, sind zweckmäßig, also z. B. ein Porzellantiegel als Tara für den Porzellanarbeitstiegel usw. Ist die Tara zu schwer, so kann sie durch Abschleifen leicht auf das entsprechende, etwas kleinere Gewicht gebracht werden. Tariiergeräte und Gewichte bewahrt man am besten im Waggehäuse auf.

Vor der Wägung wird das Gehäuse wieder 10 Minuten lang „gelüftet“, wie oben angegeben; dann wird die Nullage kontrolliert und wenn nötig die Wage durch Betätigung der Fußschrauben bei schwingendem Balken zum genauen Einspielen gebracht.

Hierauf wird gewogen und hernach evtl. nochmals die Nullage ermittelt.

Alle Objekte, die gewogen werden sollen, müssen die Temperatur des Gehäusraumes angenommen haben; man läßt sie, wenn sie geglüht worden sind, zunächst im Laboratorium abkühlen, z. B. einen Tiegel auf dem Kupferblock usw., dann aber bringt man sie je nach ihren Dimensionen auf 5—20 Minuten in die Nähe der Wage und schließlich 5—10 Minuten lang in das Innere des Gehäuses. Die Objekte werden niemals mit der Hand, sondern stets mittels Pinzetten, Drahtklemmen u. dgl. angefaßt. Glasgefäße (Absorptionsapparate, Mikrobecher) werden erst mit feuchtem Flanell, dann mit zwei trockenen Rehlederlappen abgewischt, „bis man das Gefühl des leichten Darübergleitens hat“ und dann auf einem Drahtgestell oder dergleichen (Federstiel- und Bleistiftträger) 15 Minuten sich selbst überlassen. Auf

⁷⁾ Pregl empfiehlt u. a. auch Aluminiumtariierstücke von ca. 5 mg Gewicht, O. M. 17.

solche Weise erzielt Pregl eine stets reproduzierbare Wasserhaut⁷³⁾.

Hier könnte noch folgendes eingeschaltet werden:

a) Kleine, dünnwandige Porzellantiegel⁷⁴⁾ von 0,5—10 cm³ Inhalt verändern das Gewicht bei wiederholtem Ausglühen im Bunsenbrenner oder in der elektrischen Muffel nicht merklich. Die Tiegel werden nach dem Glühen wie oben angegeben abkühlen gelassen.

b) Platintiegel von etwa 1 cm³ Inhalt werden behufs Reinigung jedesmal mit Salpetersäure 1:1 gekocht, gewaschen und geglüht, bis die Flamme nicht mehr gelb leuchtet. Sie werden dabei fast jedesmal um eine Spur leichter. Die Tiegel können schon nach 5 Minuten gewogen werden, wenn man sie je zwei Minuten auf dem Kupferblock und eine Minute im Gehäuse verweilen läßt. Näheres S. 56.

III.

Über das Wagzimmer ist zu sagen, daß dessen Fenster nach Norden gelegen sein sollen, damit die Wage nie von Sonnenstrahlen getroffen werden kann; ebenso ist die Nähe von Öfen, Flammen und elektrischen Lampen zu vermeiden. Als künstliche Lichtquelle empfiehlt Pregl Deckenlampen (Halbwattlampen von 600 Normalkerzen). Ist die Skala nicht genügend hell, so stellt man seitlich ein kleines Spiegelchen auf. Stört die Nähe der Wand, so bringt man nach Felgentraeger⁷⁵⁾ zwischen ihr und dem Gehäuse ein dickes Aluminiumblech an. Wird die Wage nicht gebraucht, so dreht man die Arretierungskurbel so um, daß der Griff unter die Bodenplatte der Wage zu stehen kommt. Die Wage kann dann bei zufälliger Berührung der Kurbel nicht entarretiert werden.

Steht die Wage im ungebrauchten Zustand unter einem Pappendeckelschutzkasten, so ist er einige Stunden vor Benutzung der Wage zu entfernen.

Der Innenraum der Wage wird nicht getrocknet, wohl aber ist das Einbringen eines nußgroßen Stückchens Pechblende nützlich, damit sich elektrische Ladungen leichter ausgleichen können.

⁷³⁾ Näheres über die Behandlung der Absorptionsapparate ist aus dem oft zitierten Preglschen Werk zu entnehmen.

⁷⁴⁾ Z. B. von der Staatl. Porzellanmanufaktur Berlin, Wegelystr.

⁷⁵⁾ Felgentraeger, Theorie usw. der feineren Hebelwage, Leipzig und Berlin 1907. Auch das Werkchen „Scheel, Grundlagen d. prakt. Metronomie“, Braunschweig 1911, sei an dieser Stelle empfohlen. Siehe ferner J. J. Manley, Veränderungen des Temperaturkoeffizienten einer Präzisionswage, Proc. Roy. Soc. A. 86, 591 (1912).

c) Vereinfachte Salvioni-Wage für präparative Arbeiten.

Eine Glasscheibe 9×12 cm ist (Fig. 34) lotrecht in ein Grundbrettchen eingesteckt. Links befindet sich eine Klemmvorrichtung (in der Nebenfigur in seitlicher Ansicht gezeichnet), die durch einen angesiegelten Kork ersetzt werden kann, in dem ein \neg -förmig gebogener Glasstab mit einiger Reibung drehbar steckt. An ihm ist eine Glasfeder angesiegelt, die 0,2 mm dick und 12 cm lang genommen wird. Ihr freies rechtes Ende

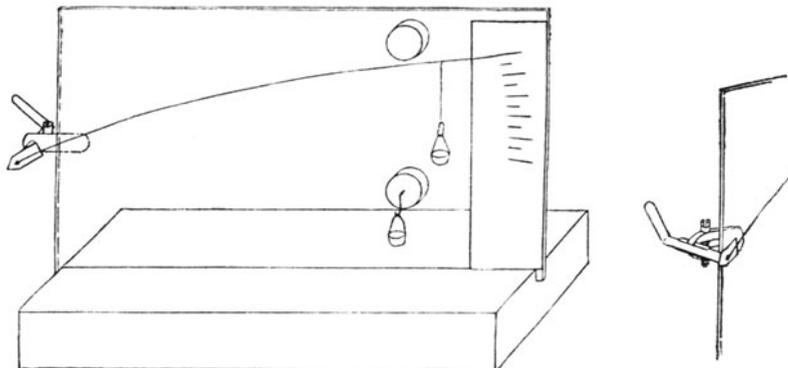


Fig. 34. Glasfederwage; ca. $\frac{1}{3}$ der natürlichen Größe.

trägt mittels eines Quarz- oder Wolframfadens oder Wollastondrahtes ein Häkchen, an dem entweder ein Platinbügelschälchen oder ein gleichschweres Platinfilterschälchen (S. 69) angehängt werden kann. Letzteres dient zum Absaugen von Krystallen. Das freie Ende der Glasfeder spielt vor einer Kartonskala, die empirisch geeicht, bis 50 mg reicht und halbe Milligramme schätzen läßt. Im unbenützten Zustand bedeckt man das Instrumentchen mittels einer Exsiccatorenglocke. Die Wägungen gehen sehr schnell vor sich, die Herstellung des Apparatchens kostet wenig Zeit und Material, auch ist es gegen Erschütterungen und gegen Laboratoriumsluft unempfindlich. Wer die Mühe der Anfertigung scheut, kann die erforderlichen beiläufigen Wägungen natürlich auf einer gewöhnlichen Analysenwage vornehmen.

Auf die gleichfalls sehr schnell arbeitenden Torsionsfederwagen von Hartmann und Braun und auf die Projektionsfederwage des Verfassers sei an dieser Stelle verwiesen⁷⁹⁾.

d) Das Trocknen.

Mikroexsiccatoren und Trockenschränke.

1. Beim Arbeiten mit den Donauschen Schälchen benutzt man ein Canadabalsamglas als Hand-(Dosen-)Exsiccator. Im unteren Teil befindet sich das Trockenmittel, z. B. eine Stange Ätzkali und einige Stücke gebrannten Kalks (nur

⁷⁹⁾ Methoden 252, 255.

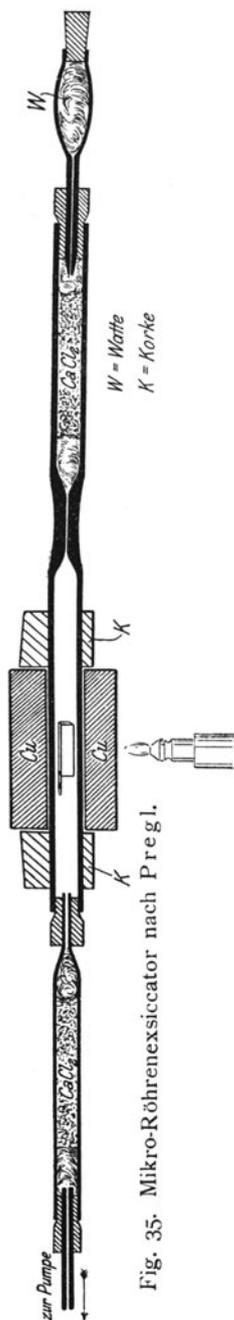


Fig. 35. Mikro-Röhrenexsiccator nach Pregl.

diese müssen öfter erneuert werden), der obere Teil enthält z. B. ein Silberdrahtnetz, das man ab und zu schwach ausglüht^{76a)}.

2. Für größere Gefäße wird der gewöhnliche Dosenexsiccator benutzt; damit sie sich möglichst schnell abkühlen, bringt man einen Kupferblock (Platte von 1 cm Höhe und 2×2 cm Basis) in den Trockenraum. (Ein ebensolches aber kleineres Blöckchen, etwa von der Größe eines Markstücks, steht z. B. vor der Skala in der Kuhlmannwage, ein drittes, gewöhnlicher Größe, neben derselben.)

3. Als Röhrenexsiccator, z. B. zum Trocknen von Substanzen, die sich im Verbrennungsschiffchen befinden, benutzt Pregl⁷⁷⁾ den Apparat Fig. 35.

Eine 240 mm lange Röhre von 10 mm äußerem Durchmesser, deren Lumen in der Mitte auf einer Strecke von 20—30 mm zu einer feinen Capillare verengt ist, ist auf der einen (rechten) Seite mit mehreren Lagen feiner Watte gefüllt, auf welche gekörntes Chlorcalcium in einer Länge von 50 mm folgt. Danach kommt wieder eine Lage Watte, endlich ist die Mündung mit einem gut passenden Stopfen versehen, durch dessen Bohrung eine haarfeine (Thermometer-) Capillare gesteckt ist. Darauf folgt eine Erweiterung, die auch wieder mit Watte vollgestopft ist, um das Eindringen von Staub in die Capillare zu verhindern. Die andere (linke) Hälfte der Röhre dient zur Aufnahme des Schiffchens. Die Mündung wird unter Zwischenschaltung eines Chlorcalciumrohres mit der Wasserluftpumpe verbunden. An den Korke K sind ebene Flächen angefeilt, damit der Apparat nicht rollen kann.

Soll der Mikroexsiccator erhitzt werden, so benützt Pregl den „Regenerationsblock“⁷⁸⁾ (Fig. 36). Der Röhrenteil mit der Substanz wird in den weiten Kanal des Blocks gelegt und ein Rollen der Röhre durch Anpressen der beiden Korke an die Wand des Kupferblocks

^{76a)} Abbildung Methoden S. 270.

⁷⁷⁾ H. Lieb, Mikroelementaranalyse, Abderhalden, Biolog. Arbeitsmethoden I. 3 351 oder Pregl, O. M. 72. — Über eine ähnliche Vorrichtung vgl. Bouillot, C. 23, II, 1170.

⁷⁸⁾ Pregl, O. M. 73.

vermieden. Nach Anschalten der Pumpe sinkt der Druck im Exsiccator annähernd auf das durch dieselbe erzielbare Minimum, wenn die Capillaren fein genug sind. Zur Regulierung der Temperatur dient die Einstellschraube am Mikrobrenner. Vor der Wägung stellt man die Pumpe ab, nimmt den Exsiccator aus der Erhitzungsvorrichtung heraus, wartet einige Minuten bis genügend Luft eingetreten ist und bringt ihn noch warm in die Nähe der Wage. Hier wird das Chlorcalciumrohr abgenommen, das Schiffchen mittels eines Platindrahthakens

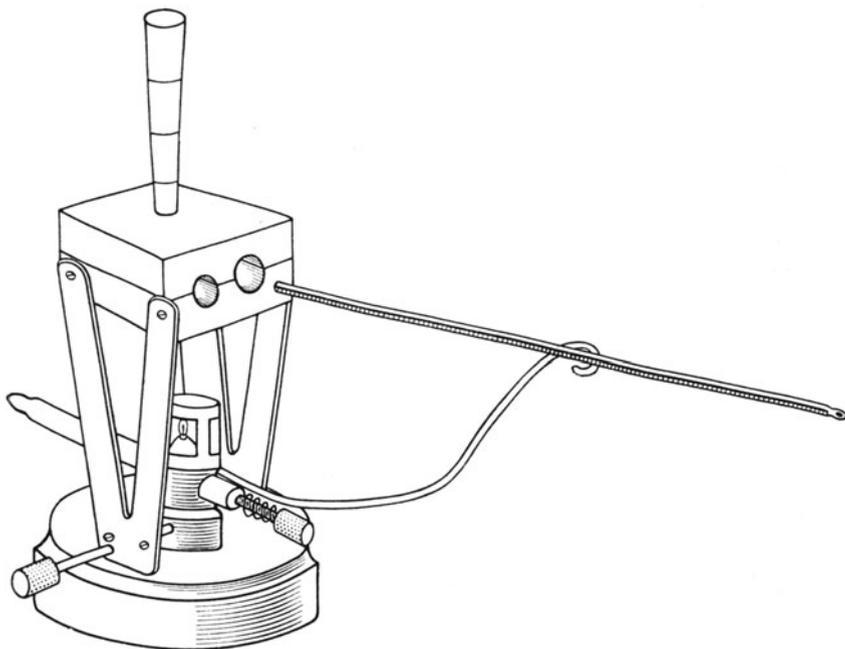


Fig. 36. Pregl's Regenerierungsblock.

herausgenommen und rasch in das schon bereitgehaltene Wäagegläschen (Fig. 39) gebracht. Nach einigen Minuten Wartezeit erfolgt die Wägung selbst.

4. In den meisten Fällen wird man mit den üblichen Trockenschränken auskommen; übrigens läßt sich eine einfache Trockenvorrichtung improvisieren, indem man eine Proberöhre in einen etwa 100 cm³ fassenden Kolben einsetzt, der am Asbestdrahtnetz erhitzt werden kann. Im Proberröhrchen stecken mittels eines dreifach gebohrten Korks ein Thermometer und ein Knierohr, durch das man getrocknete Luft einleitet, ein zweites ermöglicht den Austritt der feuchten

Luft. Tiegel, Fällungsschälchen und dergleichen werden entweder an einem Haken aufgehängt, den man in der Nähe der Thermometerkugel anbringt oder auf ein Drahtnetz oder dergleichen aufgelegt.

5. Bequem ist auch ein Stählerscher Block, der natürlich in kleineren Dimensionen ausgeführt werden kann. Vergleiche die Abbildung Fig. 37, die nur insofern einer Erläuterung bedarf, als das eingezeichnete Thermometer ein sog. kurzes Thermometer ist. Es ist nämlich nur von 5 zu 5 Grad geteilt und infolgedessen, obwohl es bis 360° reicht, nur 8 cm lang. Solche Thermometer sind für viele Zwecke ausreichend genau und dabei sehr handlich.

Über das Trocknen bei Glühtemperatur ist hauptsächlich zu sagen, daß man die Platingefäßchen kaum je direkt mit der Flamme erhitzt, sondern in der Regel auf einer passenden Unterlage, als welche sich gewöhnliche Porzellantiegel, deren Deckel oder Quarzglasuhrgläser von ca. 5 cm Durchmesser besonders eignen.

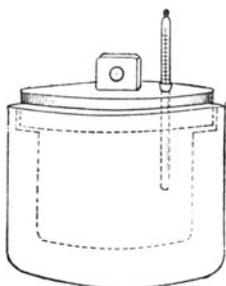


Fig. 37. Kleiner Stählerscher Block. (Block in natürl., Thermometer in halber Größe.)



Fig. 38a.



Fig. 38b.

Wägegäschen nach Pregl.

6. Die von Pregl⁷⁹⁾ angegebenen Wägegäschen (Fig. 38) müssen hier gleichfalls erwähnt werden.

Die Röhren können leicht durch Ausziehen und Zuschmelzen von Proberöhren erhalten werden. Länge 30 bis 35 mm, offenes Ende 4 mm, geschlossenes 2—3 mm Durchmesser. Der Stopfen (Fig. 38 b) ist nicht eingeschliffen. Zum Anfassen dient einerseits der dünne Glasgriff, andererseits ein um das Röhren geschlungener Aluminiumdraht von 0,5 mm Durchmesser. Bei dem Röhren b ist die Form des

⁷⁹⁾ Pregl, O. M. 105.

Drahtes aus der Zeichnung ersichtlich; bezüglich des Röhrens a sei bemerkt, daß das rechte Ende des Drahtes nach abwärts gebogen ist, das linke zuerst nach abwärts, dann nach aufwärts. Man kann es so leicht erreichen, daß das Röhren nur auf drei Punkten auf der Unterlage aufruht, nämlich mit dem zugeschmolzenen Ende, ferner mit der Spitze des kürzeren (rechten) und der Umbiegungsstelle des längeren (linken) Drahtschenkels. Muß das Röhren — etwa um Substanz zu entnehmen — mit den Fingern angefaßt werden, so geschieht

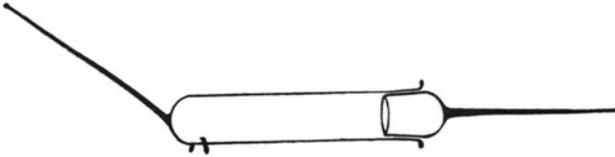


Fig. 39. Wägeglast f. Schiffchen nach Pregl; natürliche Größe.

dies nicht unmittelbar, sondern unter Anwendung eines reinen Gazeläppchens. Natürlich ist dann für entsprechenden Temperatureausgleich zu sorgen.

7. Wenn bei Rückstandsbestimmungen im Schiffchen eine Substanz angewandt wird, die nicht offen gewogen werden darf, so benützt Pregl⁸⁰⁾ ein Wägeglast nach Fig. 39.

Dieses Gläschen selbst trocknet Pregl nicht, es wird z. B. im Wagegehäuse aufbewahrt. Ist die Substanz im Schiffchen getrocknet worden, so bringt man sie möglichst schnell in das Wägeglast, verschließt und wartet den Temperatureausgleich ab. Vgl. den Absatz „Mikromuffel“ S. 61.

e) Über Rückstandsbestimmungen.

1. Unter Rückstandsbestimmungen verstehen wir Bestimmungen, bei denen eine gegebene Substanz durch irgendwelche Prozesse ohne Wechsel des Gefäßes und ohne Wasch- oder Filtrieroperationen in eine zweite einheitliche Substanz übergeführt wird. Derartige Bestimmungen sind die einfachsten und infolgedessen im allgemeinen die genauesten Analysen; auch erfordern sie unter günstigen Umständen außer dem Trieren des Arbeitsgefäßes nur noch zwei Wägungen. Man kann also auch von einer „Methode der drei Wägungen“ sprechen.

Wieder besonders einfach gestalten sich die Rückstandsbestimmungen z. B. bei den organischen Edelmetallsalzen, wie

⁸⁰⁾ Pregl, O. M. 70.

Chloroplatinaten, ferner bei Chromaten organischer Basen, bei Kupfersalzen organischer Säuren usw. Bei manchen Metallverbindungen ist auf ihre Flüchtigkeit Rücksicht zu nehmen (valeriansaures Kupfer und andere Kupferverbindungen⁸¹⁾, Dimethylglyoxim-Nickel⁸²⁾, Platinchlorid⁸³⁾.

Zu den Bestimmungen verwendet man a) Porzellantiegel von 0,5—5 cm³ Inhalt, b) Platintiegel von etwa 1 cm³ Inhalt, c) die nach dem Verfahren von J. Donau (S. 72) hergestellten Bügelschälchen aus Platinfolie, d) die in der Mikroelementaranalyse benutzten Platinschiffchen. Die unter c) und d) genannten Gefäße gestatten wegen ihrer raschen Abkühlung das schnellste Arbeiten; nur muß man sich vor ihrer Anwendung (etwa durch einen qualitativen Versuch) überzeugen, daß bei der betreffenden Reaktion kein Übersäumen erfolgt. Wesentlich langsamer kühlen schon die unter b) genannten Tiegel aus, deren Gewicht etwa 2 g beträgt und am langsamsten arbeiten Porzellantiegel, deren völlige Gewichtskonstanz erst nach etwa einer halben Stunde eintritt (vgl. S. 54).

Für das Arbeiten mit den Gefäßen a und b empfiehlt Pregl⁸⁴⁾ folgende Vorsichtsmaßregeln, die sich in erster Linie auf das Abrauchen organischer Salze von Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium, Barium und Kobalt mit konz. Schwefelsäure beziehen. Das betreffende Salz wird mit etwa zwei kleinen Tropfen konz. Schwefelsäure benetzt, der Deckel aufgelegt und nun von oben erhitzt⁸⁵⁾, was Pregl in der Weise bewerkstelligt, daß er den Deckel des Tiegels in Intervallen von 3 bis 5 Sekunden mit der Bunsenflamme bespült; „kaum sichtbare Wölkchen von Schwefelsäureschwaden sieht man in der Zwischenzeit aus dem Tiegel entweichen.“ Natürlich überzeugt man sich davon, daß die Kohle vollständig verbrannt ist; bei der Bestimmung von Kalium oder Natrium wird vor dem letzten Ausglühen ein hirsekorngroßes Stückchen Ammoniumcarbonat in den abgekühlten Tiegel fallen gelassen⁸⁶⁾.

Beim Abrauchen von Bleisalzen ist der Schwefelsäure etwas Salpetersäure zuzusetzen, damit kein Schwefelblei gebildet wird, das den Platintiegel beschädigen könnte⁸⁷⁾.

⁸¹⁾ Vgl. insbesondere H. Meyer, O. A. 285.

⁸²⁾ Tchugaeff, Z. anorg. Ch. 46, 144 (1905).

⁸³⁾ Langer und Vikt. Meyer, Pyrochem. Untersuchungen, Braunschweig 1885.

⁸⁴⁾ Pregl, O. M. 160.

⁸⁵⁾ Fresenius, Quant. Analyse, I. 81 (Braunschweig 1903).

⁸⁶⁾ Pregl, l. c. E. Suschnig hat in meinem Laboratorium manchmal (namentlich bei Bestimmung von Rubidium und Cäsium) Schwierigkeiten gehabt, die letzten Reste von Pyrosulfat mittels Ammoniumcarbonat zu entfernen. Dagegen gab Zusatz von einem Tropfen konz. Ammoniak und von einer Spur Alkohol gute Resultate. M. 42, 401 (1921).

⁸⁷⁾ Pregl, l. c.

Chromsalze glüht Pregl stets im Porzellantiegel, dagegen habe ich Quecksilberchromat unzählige Male in Donauschen Schälchen erhitzt⁸⁸⁾, ohne mehr als eine leichte Anlauffarbe an der Stelle zu bemerken, wo sich das Salz im Tiegel befunden hatte.

Zum Erhitzen der Glüschiffchen benutzt Pregl eine Glasröhre, die im folgenden beschrieben wird. Vorausgesetzt ist die Ausführung einer Rückstandsbestimmung, bei der ein organ. Kaliumsalz in Kaliumsulfat übergeführt wird.

2. Die Preglsche Mikromuffel⁸⁹⁾ „besteht aus einem Hartglasrohr von 200 mm Länge und 15—17 mm im äußeren Durchmesser, das mit einem Ende in horizontaler Lage

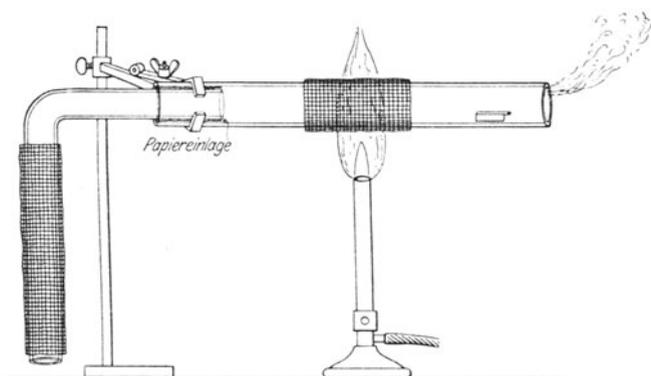


Fig. 40. Pregls Mikromuffel.

so eingeklemmt wird, daß es vom heißesten Teile einer darunter gestellten Bunsenflamme erhitzt werden kann. Die in einem Platinschiffchen abgewogene zu analysierende Substanz, mit einem Tröpfchen verdünnter Schwefelsäure (1:5) versetzt, wird in den nichteingeklemmten Endteil der Hartglasröhre eingeschoben. Um einen möglichst kleinen Tropfen Schwefelsäure zuzusetzen, wodurch man ein nachträgliches Überkriechen vermeidet, bedient man sich einer etwa 1 mm weiten Capillare, die an einem Ende auf eine Länge von einigen Millimetern haarfein ausgezogen ist und beim Zutropfen vertikal gehalten werden muß. In der Öffnung des eingeklemmten Rohrendes befestigt man ein rechtwinklig gebogenes, 10 mm im äußeren Durchmesser messendes Glasrohr, von dem der längere Schenkel etwa 150, der kürzere 50 mm mißt, mit einem über den kürzeren Schenkel geschobenen, nicht zu streng passenden kurzen Schlauchstück oder mit darum gewickeltem

⁸⁸⁾ Vgl. Methoden 232, 268, 277.

⁸⁹⁾ Pregl, O. M. 162.

Papier. Erhitzt man nun den horizontal gestellten, mit einer etwa 100 mm langen festsitzenden Drahtnetzrolle umwickelten Schenkel und bringt ihn dann durch Drehung in vertikale Lage, so entsteht darin ein kontinuierlicher, aufsteigender Luftstrom, der in die Hartglasröhre eintritt und dort über das Schiffchen hinwegstreicht. Mit der Flamme eines schräg hingeleghen Bunsenbrenners, die die Drahtnetzrolle des vertikalen Rohrschenkels umspielt, kann dieser Luftstrom dauernd in unveränderter Stärke erhalten werden. Nun erhitzt man die Hartglasröhre in einer Entfernung von etwa 50 mm vom Schiffchen mit einer eben entleuchteten Bunsenflamme. Auch hier empfiehlt es sich, eine etwa 50 mm lange Drahtnetzrolle zum Schutze der Röhre leicht verschiebbar anzubringen. Die Entfernung der Flamme vom Schiffchen ist wichtig; ist sie zu weit von diesem entfernt, so dauert das Abrauchen sehr lange; bei zu kurzen Entfernungen kommt es hingegen leicht zum Überkriechen des Schiffcheninhaltes und damit zu Substanzverlusten. Nachdem alle Schwefelsäure verjagt ist, was in der Regel nach 5, höchstens nach 10 Minuten beendet ist, nähert man sich mit der Flamme rasch dem Schiffchen und glüht schließlich die Stelle des Rohres, an der sich das Schiffchen befindet, durch weitere 5 Minuten heftig. Dadurch wird auch bei Natriumbestimmungen die nachträgliche Anwendung von Ammoniumcarbonat überflüssig, weil durch anhaltendes starkes Glühen auch das primäre Sulfat unter Abspaltung von Schwefelsäure vollkommen in sekundäres Sulfat übergeführt wird.“

f) Behandlung der Niederschläge.

Bei der Behandlung der Niederschläge haben die verschiedensten Makroverfahren als Vorbild gedient. In der letzten Zeit haben wir die Methoden bevorzugt, bei denen das Fällungsgefäß mit dem Niederschlag gewogen wird. Man erspart hierbei das quantitative Überführen des Niederschlages und bringt (wenigstens in den meisten Fällen) damit auch die „Methode der drei Wägungen“ (S. 59) zur Anwendung. Nach mancherlei anderen Versuchen⁹⁰⁾ hat es sich als einfach und zweckmäßig herausgestellt, ein kleines Tauchfilter⁹¹⁾, das wir „Saugstäbchen“ nennen wollen, mit dem Fällungsgefäß mitzuwägen. Dieses Verfahren arbeitet so rasch und genau, daß mir die meisten anderen Methoden entbehrlich erscheinen. Von den älteren Methoden wird deshalb nur eine einzige beschrieben,

⁹⁰⁾ M. 34, 553 (1913); E. Gartner, M. 41, 478 (1920).

⁹¹⁾ Stähler, Handb. d. Arbeitsmethoden, I. 680, Leipzig 1913. Vgl. auch H. Carmichael, Fr. 10, 82 (1871).

die Dr. Donau in meinem Institut ausgearbeitet und die sich in sehr vielen Fällen als brauchbar erwiesen hat. Im übrigen sei auf die Literatur verwiesen⁹²⁾.

I. Das Arbeiten mit dem Saugstäbchen⁹³⁾.

1. Die Apparatur ist grundsätzlich dieselbe, ob man den Niederschlag bei etwas über 100° oder bei Glühhitze trocknet. Nur benutzt man im ersten Fall vorwiegend Geräte aus (widerstandsfähigem) Glas, im letzten Falle Porzellan-, Quarz- oder Platingeräte. Die ersteren kann man leicht selbst herstellen, für die letzteren folgen unten die notwendigen Winke.

a) Der Niederschlag wird nicht gegläht, sondern bei z. B. 140° getrocknet (Beispiel Chlor-silber, 75. Übung).

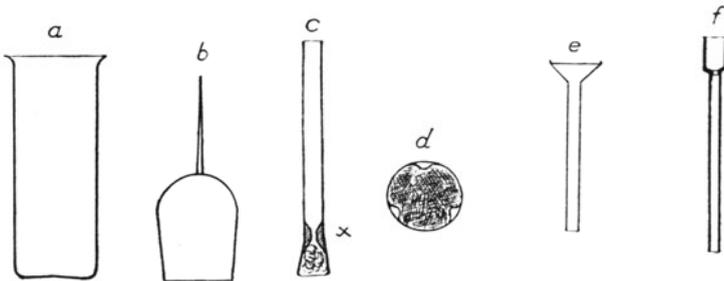


Fig. 41. Mikrobecher und Saugstäbchen; $\frac{2}{3}$ der natürlichen Größe.

Die Apparatur besteht in diesem Falle aus:

a) Dem Mikrobecher Fig. 41a, der aus einer Proberröhre aus Schottischem Geräteglas hergestellt wird; Gewicht 2–3 g. Inhalt 5–10 cm^3 .

β) Einem hohlen Glasstopfen mit zartem Stiel b, Gewicht 1– $1\frac{1}{2}$ g. Der Stopfen braucht nicht eingeschliffen zu sein; er ist überhaupt entbehrlich, falls nicht hygroskopische Substanzen in Betracht kommen.

γ) Einem „Stäbchen“ c, das zur Filtration dient. Gewicht etwa 1 g. Dieses Stäbchen kann leicht vor der Lampe hergestellt werden. Man läßt zu diesem Zwecke ein Röhrchen von 2 mm Lumen und $\frac{1}{2}$ mm Wandstärke zuerst an der Stelle x auf $\frac{1}{2}$ mm zusammenfallen, erweitert dann das kurze Ende ein wenig, steckt daselbst evtl. einen Platinpfropfen mit

⁹²⁾ S. namentlich Pregl, O. M. 133, 140. Methoden 278 ff. Donau, Methoden der Mikrochemie, Stuttgart 1913. Vgl. auch A. v. Szent-Györgyi, Biochem. Z. 136, 102 (1923).

⁹³⁾ Noch nicht veröffentlicht; einen großen Teil der notwendigen Kontrollbestimmungen verdanke ich den Herren Ing. H. Häusler und Dr. A. Benedetti-Pichler.

Stiel hinein und bringt hernach mittels einer Pinzette zuerst groben, dann feinen Goochtiiegelasbest in die trichterartige Erweiterung. Hierauf wird das Röhrchen in die Saugvorrichtung gebracht und unter mäßigem Saugen mit einer Aufschlemmung von Asbest, die man wiederholt aufgießt, zu einem guten Filter gestaltet. Man trocknet über einem Zündflämmchen und stülpt schließlich in einer kleinen Gebläseflamme den unteren Rand einige Male nach innen um. Vgl. Fig. 41 d, welche die vergrößerte Ansicht des Filterbodens von unten zeigt.

Stäbchen und Mikrobecher werden hierauf in der von P r e g l empfohlenen Weise zuerst mittels heißer Chromschwefelsäure, Salpetersäure und Wasser gereinigt. D. h. man bringt die Säuremischung in den Becher, setzt das Filtrierstäbchen ein, so daß die Säure den Asbest durchtränkt und erhitzt 5 Minuten im siedenden Wasserbad. Hernach wird der Becher mit heißem Wasser ausgespült und das Filter an der Pumpe gewaschen wie unten bei der Niederschlagsbehandlung ersichtlich. Dann erfolgt die Reinigung mit heißer Salpetersäure und Wasser in gleicher Weise. Schließlich wird der Becher eine Zeitlang ausgedämpft.

b) Der Niederschlag muß gegläht werden. Die Apparatur ist eine ganz ähnliche, nur benutzt man an Stelle des Mikrobeckers einen dünnwandigen Porzellantiegel von etwa 5 cm³ Fassungsraum. Das Saugstäbchen ist in diesem Fall aus Porzellan, Quarzglas oder Platin herzustellen, evtl. auch bloß aus schwerschmelzbarem Glas^{98a)}.

Das Quarzstäbchen wird durch Zusammenschmelzen von zwei Röhrchen im Knallgasgebläse erhalten; seine Form ist aus Fig. 41 f ersichtlich. Es wird ganz wie das Glasstäbchen mit Asbest beschickt und vorbereitet, das Umbiegen des Randes entfällt.

Platinstäbchen mit Neubauerfilterboden (Fig. 41 e) können bei H e r a e u s in H a n a u bezogen werden. Gewicht etwa 2,3 g.

Porzellanstäbchen haben wir hergestellt, indem (in etwas zeitraubender Weise) an Röhrchen, wie sie zum Bekleiden von Tiegeldreiecken benutzt werden, die zur Aufnahme des Asbests erforderliche Erweiterung durch Ausschleifen angebracht wurde. Auch wurde der äußere Durchmesser des Stiels durch Abschleifen wesentlich verringert.

2. Gebrauch des Stäbchens. a) W ä g u n g. Nach der Reinigung wird das Stäbchen bei einer passenden Temperatur getrocknet. Hierzu benutze ich den gewöhnlichen Trockenschrank, der z. B. im Falle Chlorsilber auf 130 bis

^{98a)} Becher aus Quarzglas haben sich wegen der schwer zu erzielenden Gewichtskonstanz bisher nicht bewährt.

150° eingestellt ist. Damit die etwa von der Reinigung noch vorhandenen Wassertropfen nicht zum Sieden kommen, legt man Becher und Stäbchen zuerst für kurze Zeit in den geöffneten Schrank. Sind die Tropfen verschwunden, so erhitzt man etwa 10 Minuten lang bei geschlossener Tür, läßt abkühlen, setzt evtl. den Stopfen auf und wischt nach S. 53 Stopfen und Becher feucht und trocken ab. Dann bleibt die kleine Apparatur 10 Minuten neben und 5 Minuten in dem Waggehäuse. Endlich wägt man auf 5 γ genau.

Besteht das zu wägende Analysenmaterial aus einzelnen losen Stücken (Krystallen), so kann das Stäbchen in den Becher gestellt werden. Sonst legt man es z. B. quer auf den oberen Rand des Bechers, der zu diesem Zweck einen Schnabel oder deren zwei erhält. Hierauf wird wieder auf 5 γ genau gewogen. Man legt das Stäbchen auf ein sauberes Uhrglas und schreitet zur Auflösung.

b) Das Auflösen und Fällen geschieht nach den bei der Makroanalyse erprobten Vorschriften. Soll also z. B. Chlorsilber gefällt werden, so wird die Substanz (Kochsalz) in ein bis zwei Kubikzentimetern Wasser gelöst und dann Salpetersäure und Silbernitrat hinzugefügt. Der Becher wird auf das Wasserbad gestellt (oder eingehängt) und öfter geschwenkt, bis sich der Niederschlag gut geballt hat. Man kann dann leicht beurteilen, ob ein weiterer Tropfen Reagens noch einen Niederschlag hervorbringt.

c) Das Filtrieren. Inzwischen hat man die Asbestschicht des Stäbchens mit einem Tropfen Wasser benetzt (damit sicher kein Fäserchen beim weiteren Hantieren wegfällt) und hierauf an die Saugvorrichtung P b a (Fig. 42), die von einer Retortenklemme gehalten wird, mittels des Schlauches s abgeschlossen. Soll kalt gewaschen werden, so wird der Becher in eine zweite Klemme eingespannt, die von derselben Stativsäule wie P getragen wird, beim heißen Waschen bleibt der Becher z. B. am Wasserbad. Da das Glas bei längerer Einwirkung immer vom Dampf angegriffen wird, stellt man den Mikrobecher in einen hohen Tiegel oder dergleichen. In jedem Fall ist das Stäbchen derart in den Becher einzusenken, daß dessen Boden den unteren Rand des Stäbchens berührt.

Im Interesse der Bewegungsfreiheit macht man das Stück ab nicht zu kurz, 10—12 cm dürften meist genügen. Bei V ist

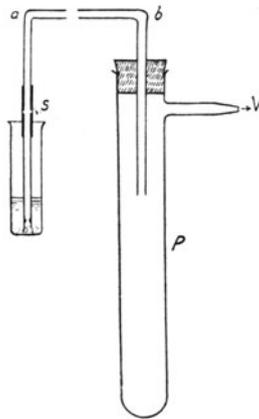


Fig. 42. Filtration mittels des Stäbchens.

ein mindestens $\frac{1}{2}$ Meter langer, dünner Schlauch angeschlossen. an dem mit dem Munde oder mit der Wasserstrahlpumpe gesaugt werden kann. Zur bequemen Absperrung schiebt man einen Quetschhahn darauf. Ist der Niederschlag von der Lösung befreit, so spritzt man Waschmittel in den Becher und wiederholt dieses Verfahren nach Bedarf.

Soll geprüft werden, ob das Auswaschen vollendet ist, so wird das Auffanggefäß P ausgespült, neuerdings Waschflüssigkeit aufgegossen usw.

Schließlich werden Becher und Stäbchen bei der erforderlichen Temperatur im Trockenschrank getrocknet, nach dem Erkalten feucht und trocken abgewischt und wie oben gewogen.

Das Arbeiten mit Niederschlägen, die gegläht werden müssen, erfolgt ganz analog. Wägung und Fällung werden wie gesagt in einem Porzellantiegel vorgenommen, der nicht feucht und trocken abgewischt zu werden braucht; wohl aber ist natürlich für guten Temperatenausgleich zu sorgen (vgl. S. 53). Außerordentlich schnell, sauber und genau arbeitet das Platinstäbchen.

Die Stäbchenmethode hat sich bei einer großen Zahl von Bestimmungen bewährt. Im Anfang fürchtete ich, daß Asbestfasern in größerer Menge vom Filterboden herabfallen und damit das Filter verschlechtern könnten. Es wurde deshalb auf die Asbestlage noch ein kreisrundes Stück perforierte Platinfolie aufgelegt. Diese Vorsichtsmaßregel hat sich bei den Mikrostäbchen als unnötig herausgestellt. Für größere Stäbchen ist sie empfehlenswert; darüber sind noch Versuche im Gang. — Als besonderer Vorteil der Stäbchenmethode sei hervorgehoben, daß sie geringere Anforderungen an die Geschicklichkeit und Aufmerksamkeit des Arbeitenden stellt, wie vielleicht irgend ein quantitatives Filtrierverfahren.

II. Die Donauschen Filter.

Die Donauschen Filter sind kleine Goochtiiegelchen, die man sich selbst aus Platinfolie herstellt. Sie waren ursprünglich zum ausschließlichen Arbeiten mit der Nernst'schen Mikrowage bestimmt. Infolgedessen mußte ihr Gewicht sehr klein gewählt werden und damit waren den Methoden einige Beschränkungen auferlegt.

Weil die Donauschen Methoden mit sehr kleinen und leichten Gefäßen arbeiten, erscheint das Gewicht des Niederschlags immer als Differenz von zwei relativ kleinen Zahlen und damit hängt wieder zusammen, daß auch die Wägungen auf der Kuhlmannwage schnell und mit geringem Aufwand an Vorsichtsmaßregeln ausgeführt werden können.

Denn da die kleinen Gefäße sehr rasch konstantes Gewicht annehmen, hat man nur auf die Unveränderlichkeit der Ruhelage bei der Wage zu achten, bzw. etwaige Änderungen entsprechend zu berücksichtigen. Als nicht zu unterschätzender Vorteil kommt auch der geringe Materialpreis der Gefäße in Betracht.

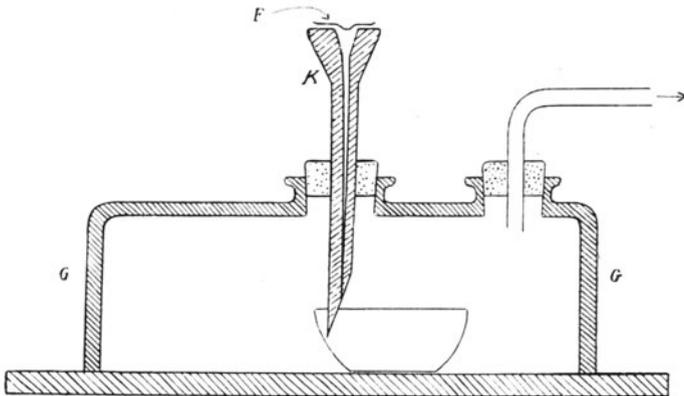


Fig. 43. Filtriercapillare mit Absaugelocke.

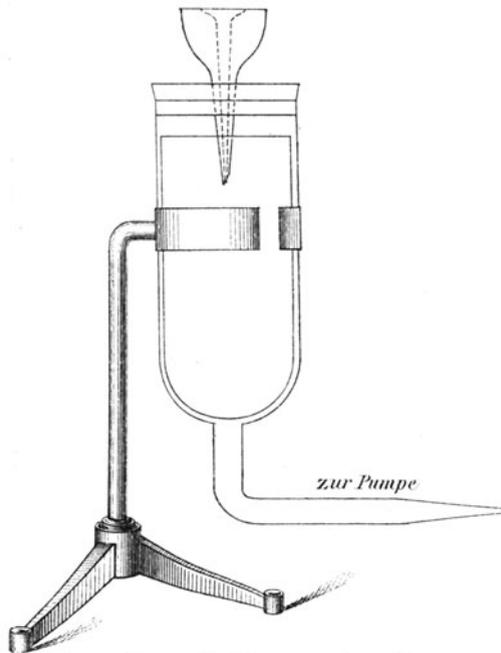


Fig. 44. Filtriercapillare mit Donauscher Absaugvorrichtung.

Die Filtriercapillare. Für die weiter zu beschreibenden Methoden benötigt man meine Filtriercapillare⁹⁴⁾ Fig. 43, ein oben eben ge-

⁹⁴⁾ M. 30, 745 (1909). Bezugsquelle: Vereinigte Fabriken f. L.-B. Berlin N, Scharnhorststr. 22.

schliffenes Glasröhrchen, das in der Fig. mit einem aufgelegten Papiermikrofilter (kreisrundem Scheibchen mit aufgebogenem, eingefettetem Rand) gezeichnet und ohne weitere Beschreibung vorstellbar ist. Anstatt der Glocke kann man auch die Vorrichtung Fig. 44 von J. Donau⁹⁵⁾ benutzen, bei der die neuere, kürzere Form der Filtercapillare eingezeichnet ist.

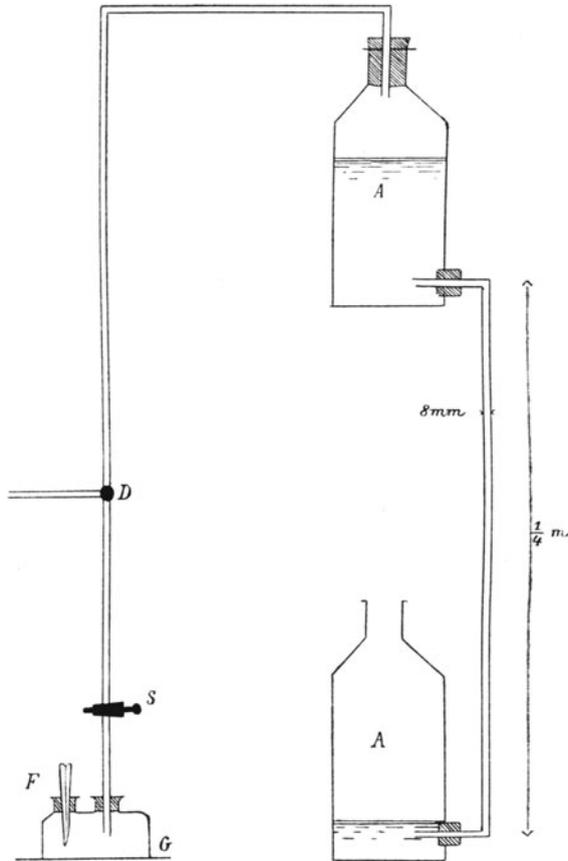


Fig. 45. Absaugvorrichtung zum Mikrofiltrationsverfahren.

Als Saugvorrichtung dient ein Aspirator, der mit Dreiweghahn und Pumpe so verbunden wird, daß man an der Stelle Fig. 43, wo der Pfeil gezeichnet ist, entweder Vakuum oder Aspiratorunterdruck anwenden kann. Eine dritte Hahnstellung veranlaßt die Füllung des entleerten Aspirators. Das Schema ist aus Fig. 45 ersichtlich, man kann sich aber natürlich auch anderer Anordnungen bedienen (Saugen mit dem Munde, oder Anwendung eines Lufteinlaßhahnes in die Pumpenleitung, wenn kleiner Druck erforderlich, u. dgl.).

⁹⁵⁾ M. 36, 381 (1915).

Das Asbest- und das Platinschwammfilter in Verbindung mit dem Fällungsröhrchen.

I.

1. Anfertigung der Asbestfilter⁹⁶⁾. Aus möglichst lochfreier Platinfolie von ca. 0,0035 mm Dicke wird mittels eines Locheisens von 15 mm Weite ein Scheibchen herausgeschlagen und an den Rand desselben ein ungefähr 20 mm langer Platindraht von 0,1 mm Dicke angeschweißt⁹⁷⁾. Der letztere hat den Zweck, später als Henkel zu dienen.

Das Scheibchen wird nun mit zahlreichen (80–100) feinen Löchern versehen. Um die einzelnen Löcher möglichst gleich groß zu erhalten,

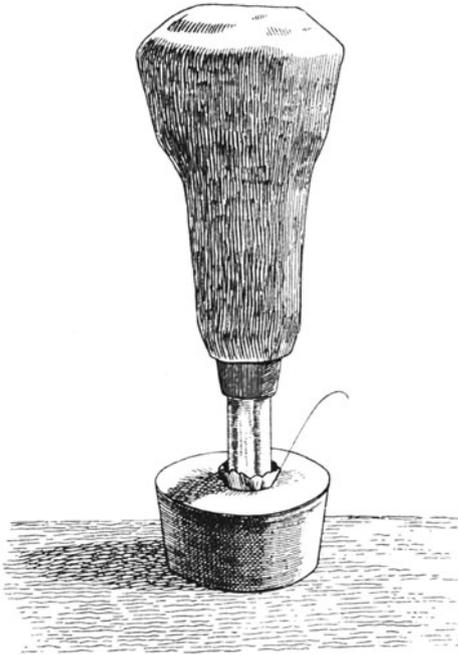


Fig. 47.

Zur Herstellung der Donauschen Schälchen.



Fig. 46.



Fig. 48.

wird das Scheibchen auf ein Stückchen Filtrierpapier oder dickeres Schreibpapier gelegt, das auf einer ebenen Glasfläche ruht. Sodann werden mittels einer feinen Nähnadel die Löcher aufs Geratewohl hineingemacht, wobei jedoch ein Rand von 3–4 mm lochfrei bleiben muß; dies läßt sich dadurch leicht erreichen, daß man die betreffende Randbreite während

⁹⁶⁾ M. 32, 31 (1911).

⁹⁷⁾ Um das Anschweißen leichter besorgen zu können, wird das Platindrähtchen in einer kleinen Flamme, wie sie z. B. aus einer Lötrohrspitze erhalten wird, durch leichtes Anlegen an den Rand des Platinscheibchens an letzteres angeklebt.

des Lochens durch einen entsprechend breiten Kartonring oder dgl. schützt. Das siebartig gelochte Blech wird nun mit der rauhen Seite (herrührend von den scharfen Lochrändern) nach oben auf einen weichen Gummistopfen gelegt, mit einem zylindrisch geformten, unten eben polierten Glasstab, Messingstück oder dgl., von einem Durchmesser von 8—10 mm fest niedergedrückt und dadurch zu einem Schälchen geformt (Fig. 46, 47 und 48).

Das Schälchen wird durch Liegenlassen in warmer Salz- oder Salpetersäure gereinigt. Nun wird es auf die Filtriercapillare gelegt und bei starkem Saugen der Wasserstrahlpumpe durch wiederholtes Aufgießen von feinem Asbestbrei mit einem guten Filterboden versehen; dieser soll gleichmäßig und ca. $\frac{1}{2}$ mm dick sein. Größere Fasern, sowie feiner Asbeststaub verschlechtern das Filter und sind daher zu vermeiden. Es ist zweckmäßig, während des Filtrierens des Asbestbreies den entstehenden Filterboden durch wiederholtes schwaches Andrücken mit einem abgerundeten Glasstab festzustampfen.

Um ein gutes Asbestfiltriermaterial zu bekommen, wird feiner „chemisch reiner“ Asbest in einer Achat- oder Porzellanschale mit etwas Wasser zu einem dünnen Brei verrieben, dann die Masse in einen schmalen, hohen Zylinder gegossen, Wasser bis oben hinzugefügt und durchgeschüttelt. Was sich innerhalb etwa einer halben Stunde nicht abgesetzt hat, wird abgegossen und der zurückbleibende Brei neuerdings mit Wasser versetzt, geschüttelt und dekantiert. Dies wird so lange fortgesetzt, bis die über dem Asbest stehende Flüssigkeit nicht mehr milchig getrübt erscheint. Der so erhaltene Asbestbrei wird durch Wasserzusatz noch etwas dünner gemacht und kann jetzt zur Herstellung der Filter benutzt werden, indem man ihn mittels eines Glasstabes tropfenweise ins Schälchen bringt. Der Brei wird verschlossen aufbewahrt.

Der Draht des Schälchens wird, während dieses infolge der Pumpenwirkung an der Capillare haftet, zu einem Henkel gebogen und das Schälchen nach Einstellen des Saugens und Aufhebung jedes Minderdruckes mittels einer feinen Pinzette⁹⁸⁾ vorsichtig abgehoben, auf einen horizontal befestigten Quarz- oder Magnesiastift gehängt und mittels eines rauschenden Bunsenbrenners 3—5 Minuten geglüht.

Hierauf kommt das Schälchen wieder auf die Filtriercapillare, worauf längere Zeit, 3—5 Minuten, je nach der Raschheit des Filtrierens, staubfreies Wasser durchfiltriert wird, wobei abermals mittels des abgerundeten Glasstabes der Boden sachte niedergedrückt werden kann.

Endlich wird das Filter auf einem horizontal eingespannten, rotglühenden Platinblech oder Quarzuhrglas eine halbe Minute erhitzt und rasch in einen Exsiccator gebracht. Die Größe des Platinbleches muß so gewählt werden, daß eine Einwirkung der Flammengase nicht zu befürchten ist.

Noch vorteilhafter kann die Erhitzung in einem kleinen Heraeus-schen elektrischen Muffelofen geschehen. In diesem Falle kommt das Filtrierschälchen auf ein kleines, aus Blech zusammengebogenes Platingestell oder wird auf einem horizontal gestellten Stift aufgehängt. Um jede Verunreinigung von seiten des Ofenmaterials fernzuhalten, kann das Platingestell bzw. der Stift mit einem Platinblech überdacht sein.

Das erhitzte Filtrierschälchen kühlt sich im Exsiccator rasch ab und wird nun auf der Mikrowave austariert.

⁹⁸⁾ Es empfehlen sich solche mit zahnlosen Enden.

Um zu erfahren, ob das Filter schon gebrauchsfertig ist, werden hierauf nochmals ungefähr 20 Tropfen Wasser hindurchfiltriert, aber nicht mehr mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe, sondern mittels des Aspirators (Fig. 45).

Erst nachdem der Filterboden wieder ganz frei liegt, wird durch Umstellung des Hahnes die Pumpe angesetzt und das Filter kurz trocken gesaugt; hierauf wird nochmals am Platinblech geglüht. Die Gewichtskonstanz tritt gewöhnlich schon nach dem zweiten Filtrieren ein. Hier muß auch bemerkt werden, daß nicht größere Mengen Flüssigkeit auf einmal aufgegossen werden dürfen, weil dadurch der Filterboden leicht aufgewühlt werden kann und das Filtrat trüb durchlaufen würde. Es ist am besten, den zweiten Tropfen dann folgen zu lassen, wenn der Filterboden von der Flüssigkeit nicht mehr vollständig bedeckt ist.

In manchen Fällen muß das Filterschälchen bedeckt gewogen werden. Dann benutzt man ein kleines, ebenfalls mittels eines Locheisens ausgestanztes Platinscheibchen als Deckel.

Das Gewicht des leeren Filterschälchens samt Deckel beträgt rund 0,02 g.

Man kann auch das so vorbereitete Filter noch etwas vervollkommen, indem man auf den Asbestboden ein hineinpassendes, mit 50–100 Löchern versehenes Scheibchen aus Platinfolie legt, welches sich beim Filtrieren fest anlegt; durch dieses Platinsieb wird verhütet, daß beim Hineintropfen von Flüssigkeit der Asbestboden aufgerissen wird, auch verteilt sich der zu sammelnde Niederschlag gleichmäßiger.

Die fertigen Filterschälchen können ohne viel Umstände wiederholt verwendet werden. Hat man z. B. Chlorsilber am Filter, so kann dieses durch einige Tropfen Cyankalium in Lösung gebracht und das Schälchen nach dem Auswaschen, Glühen und Austarieren sogleich wieder verwendet werden. Bei Kalium- oder Ammonbestimmungen mittels Platinchlorid wird der filtrierte Niederschlag im Schälchen geglüht (evtl. gewaschen), worauf das Filter zu einer beliebigen anderen Filtration geeignet ist usw.

In vielen Fällen muß man den ganzen Filterboden mittels der Pinzette herausheben und neuerdings Asbestbrei durchs Schälchen filtrieren.

Das Filter hat den Vorteil, daß mit den darauf gesammelten Niederschlägen gleich am Filter verschiedene Operationen vorgenommen werden können: so wird Antimonsulfid über rauchender Salpetersäure schon nach wenigen Minuten komplett oxydiert; es kann nach dem Glühen als Tetroxyd gewogen werden. Ebenso können andere Oxydations- und auch Reduktionswirkungen in wenigen Augenblicken durchgeführt werden.

2. Anfertigung der Platinschwammfilter. In dem eben beschriebenen Filtrierschälchen kann der Asbest durch Platinschwamm ersetzt werden. Der letztere hat den Vorteil, daß er viel besser filtrieren läßt, sehr bald konstantes Gewicht annimmt, leichter gereinigt werden kann und auch eine Weiterbehandlung der Niederschläge leichter möglich macht. Die fertigen Platinschwammfilterschälchen ändern ihr Gewicht selbst nach oftmaligen Gebrauch kaum, was bei den Asbestfiltern nicht immer der Fall ist. Eine nachteilige Wirkung des Platinschwammes, etwa durch Katalyse oder Zerstäubung, konnte bisher nicht beobachtet werden. Die Herstellung ist ähnlich wie bei den Asbestfiltern; die Schälchen bestehen wie jene aus zwei Teilen, deren Zwischenraum mit Platinschwamm erfüllt ist. Man schlägt zunächst aus einer Platinfolie von ca. 0,0035 mm Dicke mittels eines Locheisens Scheibchen von 12 oder 15 mm Durch-

messer. An die Scheibchen werden $1-1\frac{1}{2}$ cm lange Platindrähte angeschweißt, die Scheibchen in der obenangegebenen Weise gelocht und durch Eindrücken mittels eines Pistills mit einer unten eben polierten Fläche von 6 mm Durchmesser in einen weichen Gummistopfen zu einem Schälchen geformt. Zwei weitere Platinscheibchen von ca. 8 mm Durchmesser werden mit dem gleichen Pistill zu flachen Schälchen eingedrückt. Das eine der beiden Schälchen wird siebartig gelocht und hat die Bestimmung, den zweiten Boden zu bilden, das andere kann als Deckel der Filterschälchen gebraucht werden.

Das Schälchen mit dem angeschweißten Platindraht wird mit einer Schicht Platinsalmiak beschickt und am Platinblech geglüht, auf die Filtriercapillare gebracht und mittels der Pumpe festgesaugt. Der Platinschwamm wird mit einem unten ebenen Glasstäbchen festgestampft, nochmals Platinsalmiak darauf geschichtet und geglüht; dies wird so lange wiederholt, bis die Platinschwammsschicht die genügende Dicke hat.

Hierauf wird das flache Siebschälchen eingesetzt und mit dem oben angeführten Pistill in den Gummistopfen fest hineingedrückt. Das Filterschälchen erhält so einen zweiten Boden, welcher den Platinschwamm schützt und das leichte mechanische Entfernen der Hauptmasse des Niederschlags ermöglicht. Man beginnt nun mit dem Waschen: Das Schälchen wird möglichst in die Mitte der Filtriercapillare gebracht, mittels der Pumpe festgesaugt und der Boden mit dem Glasstab nochmals festgestampft und geglättet. Nach Einschalten des Aspirators durch den Dreiweghahn wird gewaschen, wobei bei einem guten Filter das Filtrat durch wenig oder gar keine Luftbläschen unterbrochen durch die Capillare abfließen soll. Ist dies nicht der Fall, so muß der Filterboden noch fester gestampft werden; oft gelingt es durch eine kleine Verschiebung oder durch seitliches Klopfen auf die Filtriercapillare, das Schälchen in die richtige Lage zu bringen. Nach dem Waschen saugt man noch kurz scharf ab, glüht das Schälchen eine halbe Minute lang am Platinblech und bringt es heiß in den Exsiccator, worin es sich in weniger als einer halben Minute abkühlt.

Nun wird es auf die Wage gebracht und das Gewicht genau notiert. Das Waschen wird wiederholt, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen übereinstimmen, was gewöhnlich bei der zweiten oder dritten Wägung der Fall ist. Die Filter sind bei vorsichtiger Behandlung beliebig oft brauchbar, indem die darauf befindlichen Niederschläge fast ausnahmslos leicht vollständig entfernt werden können. Dabei wird die Hauptmasse zunächst mechanisch, der Rest mittels eines geeigneten Lösungsmittels weggebracht.

Aus Platinfolienscheibchen können durch Eindrücken in den Gummistopfen Wägeschälchen, Schälchen zum Abdampfen oder Aufschließen. Tiegelchen u. dgl. gewonnen werden, die nur wenige Zentigramm wiegen und daher relativ sehr billig kommen.

II.

1. Das nach der vorstehend beschriebenen Art vorbereitete Filterschälchen wird auf die Filtriercapillare so aufgelegt, daß die durch den verbrochenen Rand der Öffnung beim Saugen entstandene kleine Einsenkung wieder in ihre alte Stellung, das ist in den verbrochenen Rand hinein zu liegen kommt. Zuerst wird kurze Zeit stark angesaugt und der Henkel zur Seite gebogen. Hierauf wird der Aspirator in Tätigkeit gesetzt

und mit der Filtration der Probe begonnen, wobei die in der Makroanalyse notwendigen Vorsichtsmaßregeln zu beobachten sind, wenn die Fällung in einem gewöhnlichen Gefäße vorgenommen worden ist.

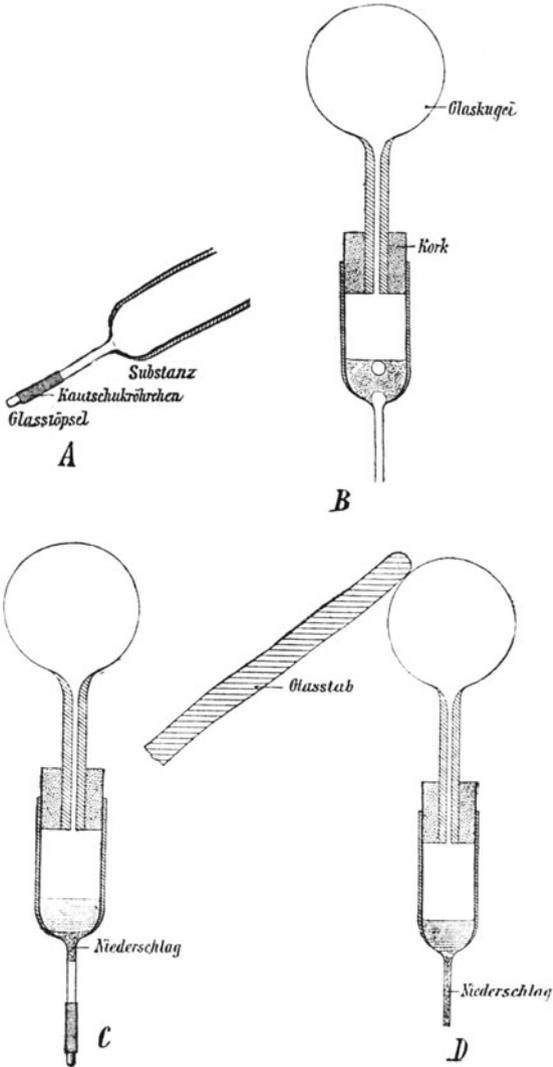


Fig. 49. Donaus Fällungsröhrchen.

Nach dem Waschen des Niederschlages, das größtenteils schon während des Filtrierens geschehen ist, wird das Filter durch kurzes Ansaugen mit der Pumpe äußerlich trocken gesaugt, der Henkel zurecht

gebogen, dann nach Einstellung des Atmosphärendruckes abgehoben und je nach der Natur des Niederschlages weiter behandelt.

Das Trocknen bei bestimmten Temperaturen geschieht in der S. 57 erwähnten Proberöhre.

2. Bequemer als die Fällung in gewöhnlichen Gefäßen ist die Fällung im Donauschen Fällungsröhrchen⁹⁹⁾, das nun beschrieben werden soll. A (Fig. 49) ist ein Glas- oder Quarzröhrchen, ca. 1 cm weit, 3–4 cm hoch, am unteren Teil auf eine Länge von 1–1½ cm und eine Weite von ungefähr 0,1 cm ausgezogen. Dieses Ende wird mittels eines dünnen, nahtlosen Gummischlauches, welcher an einem Ende mit einem Glaspfropfen verstopft ist, luftdicht verschlossen. Das in ein Stativ eingespannte Röhr-

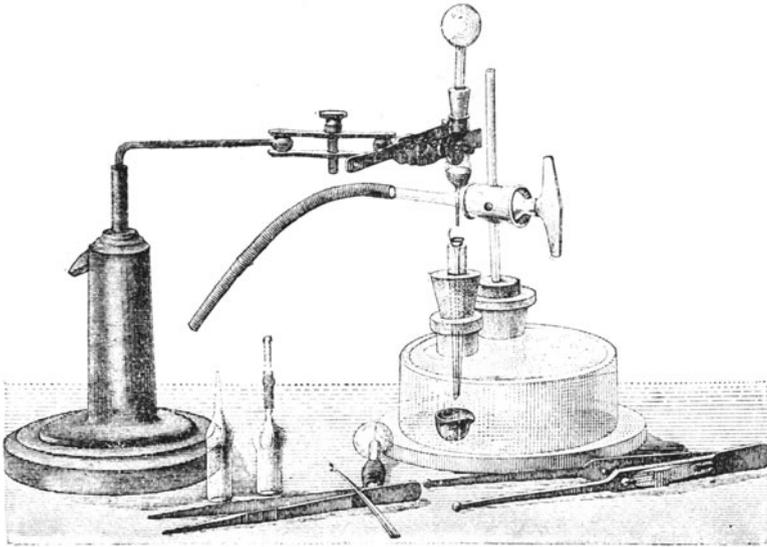


Fig. 50. Arbeiten mit dem Fällungsröhrchen.

chen wird in eine schräge Lage gebracht, und die gewogene Substanz in den schalenartig ausgebauchten Teil eingeführt. Um sie zu lösen, bringt man einen bis zwei Tropfen des entsprechenden Lösungsmittels mittels einer Hakenpipette hinein. Die Auflösung kann durch vorsichtiges Erwärmen mittels eines Flämmchens beschleunigt werden. Durch geeignete Mittel, z. B. Einstellen des Röhrchens in einen Trockenschrank, kann die Lösung eingengt oder bis zur Trockne eingedampft werden.

3. Hat man eine klare Lösung der Substanz erhalten, so wird in die noch immer schräg eingespannte Röhre das Fällungsreagens mittels einer Hakenpipette tropfenweise eingebracht. Das „Fällungsröhrchen“ wird nun in die Hand genommen und eine Zeitlang zwischen den Fingern gedreht, damit sich der Niederschlag nicht an die Glaswand anlegt. Hierauf verschließt man die Mündung des Fällungsröhrchens mittels eines Korkes, in dessen Bohrung ein Kugelröhrchen eingesetzt ist. Die Kugel

⁹⁹⁾ M. 32, 1115 (1911).

wurde vorher oberhalb einer Gasflamme erwärmt. Dies bewirkt, daß nach behutsamem Entfernen des unteren Verschlusses Luftblasen in das Innere des Fällungsröhrchens dringen, wodurch die Flüssigkeit gut durchgemischt wird (B). Man verschließt nun wieder unten und läßt den Niederschlag sich absetzen (C). Will man filtrieren, so entfernt man zunächst das Kautschukröhrchen langsam. Zeigt sich dabei ein Überdruck im Innern, so nimmt man vorher die Kugelröhre ab, erwärmt sie mäßig und verschließt wieder. Jetzt läßt sich der Kautschukschlauch gefahrlos entfernen. Durch Berührung der Kugel mit einem heißen Glasstab kann man nun den Inhalt leicht tropfenweise ins Filterschälchen fallen lassen (D). Die Art der Aufstellung des Fällungsröhrchens ist aus Fig. 50 ersichtlich.

Ist der letzte Tropfen abgefallen, so nimmt man den Kork mit der Kugelröhre ab, läßt einen Tropfen Waschlösung ins Fällungsröhrchen fallen und reibt mittels einer kleinen Taubenfederfahne die Glaswand ab. Hierauf wird der Tropfen durch Einsetzen des Korkes ausgedrückt. Man wiederholt dies, bis der ausgetretene Tropfen vollkommen klar ist und man keine Niederschlagsspuren mehr an der Glaswand sieht. Den Niederschlag kann man selbstverständlich auch mittels des Filtrats ausspülen. Zuletzt muß jedoch immer mit 5—10 Tropfen der vorgeschriebenen Waschlösung gewaschen werden.

Das Waschen ist zu beenden, wenn ein abgelaufener Tropfen auf einem austarierten Platinfolieschälchen verdunsten gelassen, keine merkliche Gewichtszunahme des letzteren hervorbringt.

Später hat Donau ein Fällungsröhrchen angegeben, das unten eine aufgeschliffene Kappe aufweist und bei dem auch das Kugelrohr durch einen Schlift mit dem Fällungsraum verbunden ist¹⁰⁰).

g) Maßanalyse.

Man kann zwei Arten von maßanalytischen Mikromethoden unterscheiden, nämlich:

1. Solche, bei denen stark verdünnte, z. B. 0,01—0,001-Normallösungen in gewöhnlichen Büretten verwendet werden und

2. Methoden, bei denen gewöhnliche, z. B. 0,5—0,01-Normallösungen in besonderen (Mikro-)Büretten benutzt werden.

Zur ersten Gruppe gehören die Methoden von Mylius und Forster¹⁰¹) und von E. Ebler¹⁰²), Zsigmondy und Heyer¹⁰³), P. Dutoit¹⁰⁴); zur zweiten Gruppe die von F. Pilch¹⁰⁵). Die Methoden von Pregl und die von Bang¹⁰⁶) stehen in der Mitte.

¹⁰⁰) M. 36, 381 (1915).

¹⁰¹) B. 24, 1482 (1891).

¹⁰²) B. 43, 2615 (1910).

¹⁰³) Z. anorg. Ch. 68, 169 (1910).

¹⁰⁴) Journ. de Chim. Phys. 8, 23 (1910).

¹⁰⁵) M. 32, 21 (1911). Siehe auch Sahlstedt, Skand. Arch. f. Physiologie 31, 367 (1914); Hagedorn u. Jensen, Biochem. Z. 135, 46 (1923).

¹⁰⁶) Bang, Mikromethoden zur Blutuntersuchung, München 1922. Vgl. namentlich auch L. Pincussen, Mikromethodik, Leipzig 1923.

Für die Zwecke des vorliegenden Werkchens scheinen mir die Methoden von Pregl¹⁰⁷⁾, die wie gesagt den Vorteil haben, daß sie kaum einer besonderen Apparatur bedürfen, ausreichend.

Alkalimetrie und Acidimetrie nach F. Pregl.

Als Büretten benützt Pregl gewöhnliche Quetschbahnbüretten von 10 cm³ Fassungsraum, welche in Zwanzigstelkubikzentimeter geteilt sind. Die Auslafröhren sind eng ausgezogen, so daß die Endcapillaren 5—8 cm Länge bei einem Außendurchmesser von 1 mm aufweisen. Als Titerflüssigkeiten verwendet Pregl entweder $\frac{1}{70}$ oder $\frac{1}{45}$ -Normallösungen, je nachdem es sich entweder um Kjeldahl- oder Carboxylbestimmungen handelt; im ersten Fall ist 1 cm³ = 0,2 mg Stickstoff, im zweiten entspricht 1 cm³ 1 mg Carboxyl. Da die Bedingungen für diese Konzentrationsverhältnisse erprobt sind, werden sie hier beibehalten. Zur Bereitung der Lösungen geht Pregl von $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure und $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge in der Weise aus, daß er z. B. in einen 200 cm³ Meßkolben 28,6 cm³ aus einer Bürette einfließen läßt, hierauf 1—2 Tropfen Methylrotlösung hinzufügt und dann den Meßkolben bis zur Marke füllt¹⁰⁸⁾.

Die Indikatorlösung wird bereitet, indem man Methylrot (p-Dimethylaminoazobenzolorthocarbonsäure) mit einer zur völligen Lösung nicht ausreichenden Menge von $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge versetzt.

Danach hat die Säure eine rosenrote, die Lauge eine kanariengelbe Farbe, ein nachträglicher Zusatz von Indikator findet natürlich nicht statt.

Die Titration geschieht in Kölbchen aus Jenaer Geräteglas in üblicher Weise bei gewöhnlicher Temperatur, man nimmt die neutrale Reaktion an, wenn die saure (rote) Flüssigkeit rein kanariengelb geworden ist. „Da dieser Farbenton in der ersten Minute etwas zurückgeht, hat man Zeit, durch Vergleich der Färbung des Kölbcheninhalts mit der Färbung der in der Bürette befindlichen, kanariengelben $\frac{1}{70}$ n-Natronlauge den erreichten Endpunkt sicher zu erkennen.“ Der Indikator erlaubt das Arbeiten bei künstlichem Licht.

¹⁰⁷⁾ Pregl, O. M. S. 115ff., 177ff.

¹⁰⁸⁾ Das Verfahren setzt natürlich voraus, daß die Zehntelnormallösungen derart genau gestellt sind, daß die Verdünnung auf das Siebenfache einwandfrei möglich ist. Hierüber vgl. die Lehrbücher der quant. Analyse, z. B. das von Treadwell. — Die Natronlauge stellt Pregl nach Sørensen her, d. h. es wird höchst konzentrierte, ölige, carbonatfreie Lauge mit gut ausgekochtem Wasser verdünnt, das beim Abkühlen vor dem Zutritt von kohlenstoffhaltiger Luft geschützt wurde.

C. Andere mikroanalytische Methoden.

Vor Abschluß des allgemeinen Teils sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß die bisher bekannten Mikromethoden durch das im vorstehenden Enthaltene lange nicht erschöpft sind. Um demjenigen, der sich für andere Methoden interessiert, die Auffindung weiterer Literatur zu erleichtern, bemerken wir, daß die meisten Methoden wegen des Interesses, das die Biologen an ihnen haben, in dem Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von E. Abderhalden¹⁰⁹⁾ von berufenen Autoren zusammengestellt sind. Mikro-Elektrolyse¹¹⁰⁾ und Mikromolekulargewichtsbestimmung kommen unter den Übungsbeispielen vor, über Mikrogasanalyse gibt es außer den im erwähnten Handbuch beschriebenen Methoden von Brodie und Cullis, von A. Krogh, von Ph. A. Guye und F. E. E. Germann¹¹¹⁾ und von Hamburger und Koopman¹¹²⁾ noch andere Arbeiten¹¹³⁾).

Unter den erwähnten Methoden seien hervorgehoben: das Messen kleiner Niederschlagsmengen¹¹⁴⁾, die Messung feiner Trübungen^{114a)} Fluoreszenzerscheinungen, Traubes Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung^{114b)}, Bestimmung des osmotischen Druckes, Mikrosiedepunktserhöhung¹¹⁵⁾, Mikrocalorimetrie^{115a)}, Mikropolarisation¹¹⁶⁾, Mikro-Abderhaldenverfahren, Mikro-Wassermannverfahren, die zahllosen colorimetrischen Methoden, die Tüpfelmethode^{116a)} usw.

Wichtig ist auch die Anwendung der radiochemischen Methoden, über die in den Untersuchungen F. Paneths nachzulesen ist¹¹⁷⁾.

¹⁰⁹⁾ Verlag Urban und Schwarzenberg, Wien und Berlin.

¹¹⁰⁾ Über qualitative Elektrolyse vgl. auch Methoden 171.

¹¹¹⁾ Methoden 315.

¹¹²⁾ Methoden 317.

¹¹³⁾ Jordan und Schwarz, Pflügers Archiv 185, 311 (1920); H. M. Ryder, Journ. of the American. Chem. Soc. XL, 1655 (1918).

¹¹⁴⁾ Vgl. außer den Arbeiten Hamburgers i. d. Biochem. Zeitschr. auch A. Bollands Mikrovolumenometer C. 1923 II. 601.

^{114a)} Kleinmann und Rona, Biochem. Ztschr. 137, 144, 157 (1923).

^{114b)} Brinkman und van Dam, C 1922, II, 298.

¹¹⁵⁾ Pregl, O. M. 194.

^{115a)} Rubner, Ernährungsphysiologie der Hefezelle 25. (Leipzig 1913).

Padoa u. Foresti, C. 1923, IV, 629.

¹¹⁶⁾ Lehrbuch 40.

^{116a)} Feigl, Fr. 60, 1 (1921); 61, 454 (1922); 62, 369 (1923); Österr. Ch.-Ztg. 1919, 124; Ch. Z. 1920, 447; Zeitschr. „Mikrochemie“ I, 4 (1923).

¹¹⁷⁾ Fritz Paneth, Zeitschr. angew. Chem. 35, 549 (1922).

Zweite Hälfte: Besonderer Teil (Übungsbeispiele).

A. Qualitative Übungen.

1. Übung. Durchmustern eines Pulvers, Auslesen eines Gemengteils.

1—2 mg Mennige werden mit der hundertfachen Menge gefällten Bariumsulfats so lange in der Reibschale verrieben, bis die roten Körnchen für das unbewaffnete Auge verschwinden. Das Gemisch wird aufbewahrt. Der Praktikant erhält davon etwa 1 mg.

Die Probe wird auf einen Objektträger gebracht und selbst mittels der sauberen Präpariernadel in dünner Schicht ausgebreitet. Der Objektträger wird unter das binokulare Mikroskop gelegt, auf dessen Objektisch sich etwas mattes dunkles Papier befindet, falls das Instrument nicht mit der entsprechenden Hintergrundscheibe ausgestattet ist. Die linke Hand faßt den Objektträger zwischen Zeigefinger und Daumen; indem man das Präparat entsprechend bewegt, wird man die roten Partikelchen gut wahrnehmen können. Um sie auslesen, nimmt man in die rechte Hand eine Präpariernadel. Die Spitze derselben benetzt man mit einer Spur Glycerin, indem man z. B. einen Tropfen auf dem Rücken der linken Hand verreibt und mit der Nadel über diese Stelle hinwegfährt. Man bringt nun (Beobachtung mit freiem Auge) die Spitze der Nadel unter das Objektiv und stellt hierauf, wenn nötig, nochmals scharf auf das Pulver ein. Die Nadelspitze wird dabei undeutlich und doppelt über dem Präparat erscheinen. Man senkt sie, bis sie ein rotes Körnchen berührt, das leicht an ihr haftet. Meist werden auch ein paar benachbarte weiße Körnchen erfaßt werden. Senkt man hierauf die Spitze in einen in der Nähe befindlichen Wassertropfen, so fallen die Körnchen ab. Diese Auslesemanipulation wird fünf- bis zehnmal wiederholt, bis man eine genügende Anzahl roter Körnchen aus dem Gemenge herausgefischt hat. Da sie noch mit weißen Körnern vermengt sind, ist ein weiteres Auslesen angebracht. Man entfernt zunächst das Wasser, indem man ein Streifchen Filtrierpapier oder eine Glascapillare so lange in den Tropfen

bringt, bis er aufgesaugt ist. Hierauf wird die Trennung der weißen und roten Teilchen unter dem Mikroskop fortgesetzt, indem man z. B. die einen nach rechts, die anderen nach links schiebt. Dazu dient die unbenetzte (gereinigte) Präpariernadel. Schließlich wird das weiße Pulver mit einem Papierstreifen weggewischt, mit den roten Körnchen können folgende Versuche ausgeführt werden:

1. Gelindes Erhitzen auf dem schmalen Objektträger (S. 19) bewirkt vorübergehende Dunkelfärbung, stärkeres Erhitzen Gelbfärbung, d. h. Überführung in Bleioxyd.

2. Behandlung mit einem Tröpfchen verdünnter Salpetersäure bewirkt Braunfärbung. Prüfung jedesmal gegen weißen und schwarzen Hintergrund. Die salpetersaure Lösung wird mittels eines Capillarröhrchens auf eine andere Stelle des Objektträgers übertragen, über dem Mikroflämmchen abgedampft, mit Kupferacetatlösung versetzt und nach S. 83 zur Tripelnitritreaktion verwendet.

Natürlich können auch andere Mischungen oder Objekte für derartige Übungen benutzt werden. Etwa Schweinfurtergrün mit Magnesiumcarbonat oder Quarzpulver mit Braunstein. Der Mediziner wird vielleicht Magen und Darm eines mit Arsenik vergifteten kleinen Tieres bevorzugen. Hunderte von Beispielen bieten Mineralogie und Geologie. Mit dem gewöhnlichen, nicht binokularen Mikroskop ist der Versuch möglich, erfordert aber mehr Mühe. Man wähle die schwächste Vergrößerung. Ist das Objektiv (wie z. B. Winkel [Göttingen] AB) teilbar, so benutzt man nur die eine Hälfte.

Die mikroskopische Technik hat neuestens in der hier berührten Richtung durch Siedentopf und Péterfi weitgehende Vervollkommnung erfahren¹¹⁸⁾.

2. Übung. Nachweis kleiner Wassermengen.

Bisher wurden kleine Wassermengen nachgewiesen, indem man sie entweder zur Bildung lebhaft gefärbter Lösungen veranlaßte¹¹⁹⁾ oder indem man gewisse Farbenveränderungen¹²⁰⁾ benutzte, welche wasserfreie Salze bei Zutritt von Feuchtigkeit erfahren. Auch das Leitungsvermögen, das sich bei der Auflösung eines Salzes einstellt¹²¹⁾, kann dem gedachten Zweck dienen¹²²⁾.

Ein einfaches und einwandfreies Verfahren besteht darin, daß man das Wasser durch Erhitzen freimacht, in einer Capillare („ausgezogenem Röhrchen“) kondensiert, dann zum Gefrieren bringt und den Schmelzpunkt kontrolliert.

Zur Übung bringe man etwa 0,2–1 mg kristallisiertes Chlorbarium in eine einseitig geschlossene Capillare (Fig. 51) von 1 bis 1½ mm äußerem

¹¹⁸⁾ Tibor Péterfi, Das mikrurgische Verfahren, Die Naturwissenschaften II. 81 (1923).

¹¹⁹⁾ Behrens-Kley, M. A. 192.

¹²⁰⁾ W. Biltz, B. 40, 2182 (1907).

¹²¹⁾ M. 22, 678 (1901).

¹²²⁾ Vgl. auch noch E. R. Weaver, Fr. 58. 292 (1919).

Durchmesser. Sind die Krystalle frei von feinerem Pulver, so daß das Röhrchen ganz sauber bleibt, so ist eine weitere Vorsichtsmaßregel nicht notwendig. Sonst bringt man über die Krystalle (1) eine ausgeglühte Flocke Goochtiigelasbest (2), die man mittels eines scharfkantigen Glasstäbchens in das Capillarrohr schiebt. Sie nimmt den etwa am Glas haftenden Krystallstaub mit und wird bis zu den Kryställchen vorgeschoben. Hierauf erhitzt man diese mittels der Mikroflamme. Das Wasser sammelt sich an der Stelle 4 (Fig. 51). Man schmilzt bei 3 ab, schließt das Röhrchen bei der unmittelbar vorher erzeugten Verengung und schleudert nunmehr in der Zentrifuge den Tropfen an die Stelle a. Hierauf wird das Röhrchen ab z. B. mittels eines Gummiringes so an einem Thermometer befestigt, daß die Stelle a in gleicher Höhe mit der Mitte des Quecksilbergefäßes steht. Wenn man will, kann man ein zweites, mit etwas destilliertem Wasser beschicktes Capillarrohrchen auf der anderen Seite des Thermometers befestigen.

Das so vorbereitete Thermometer bringt man in ein Proberöhrchen gewöhnlicher Größe, in dem sich einige Kubikzentimeter Alkohol befinden. Die Proberöhre ist in

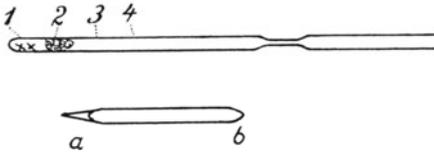


Fig. 51.

Zum Nachweis kleiner Wassermengen.

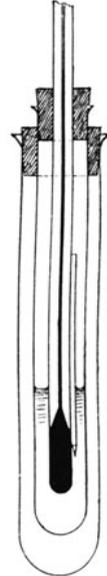


Fig. 52.

eine weitere Eprovette eingefügt, wie die Fig. 52 zeigt. Man kühlt nun die innere Proberöhre mit einer Eis-Kochsalzmischung auf etwa -10° ab; gefriert der Inhalt der beiden Capillarrohrchen dabei noch nicht, so spritzt man etwas Chloräthyl auf die Kugel des herausgenommenen Thermometers (S. 17). Dieses kommt nun rasch wieder in die innere Proberöhre; man reinigt sie mittels eines Tuchs von der Kochsalzlösung und bringt sie rasch in die weite Röhre, die mittels Eis ein wenig vorgekühlt worden ist. Der Apparat wird am oberen Ende angefaßt und unter häufigem Schütteln so lange beobachtet, bis die Eisproben eben zu schmelzen beginnen. Das Thermometer wird in diesem Augenblick die Temperatur von 0° bis $0,5^{\circ}$ zeigen.

3. Übung. Nachweis der Wasserstoff- und Hydroxylionen mittels Lackmusseide¹²³⁾.

Um den Lackmusfarbstoff in eine für die mikrochemische Analyse geeignete Form zu bringen, kocht man käuflichen Lackmus mit etwa dem doppelten Gewichte Wasser, filtriert, über-

¹²³⁾ M. 22, 670 (1901) u. 23, 76 (1902).

sättigt das Filtrat siedend mit Schwefelsäure, bringt gereinigte Seide¹²⁴⁾ etwa 30 Minuten lang in das heiße Bad und wäscht sie schließlich in fließendem Wasser, wo die rein rote Farbe bald einen Stich ins Violette erhält. Nach dem Trocknen wird das Präparat, die „rote Lackmusseide“, im Dunklen aufbewahrt.

Behufs Herstellung der „blauen Lackmusseide“ übergießt man die rote mit wenig Wasser, setzt vorsichtig stark verdünnte Lauge zu, spült rasch einmal mit destilliertem Wasser ab, preßt zwischen Papier und trocknet. Da die so gewonnene blaue Seide ihren Farbstoff beim Auswässern nach und nach verliert, darf sie nur in solchen Fällen benützt werden, wo sehr kleine Flüssigkeitströpfchen zur Anwendung gelangen. Für weniger schwierige Fälle dient eine blaue Seide, welche aus der roten durch Einlegen in Bleiessig und nachheriges Waschen gewonnen worden ist.

Die Prüfung auf die Reaktion einer Lösung wird folgendermaßen durchgeführt: Man befestigt einen gefärbten einzelnen Kokonfaden an einem Wachsstückchen, schneidet ihn mit einer scharfen Schere so ab, daß ein etwa zentimeterlanger Teil frei bleibt, zieht diesen behufs Reinigung durch einen Tropfen Alkohol hindurch, legt ein Deckglas auf das Fadenende und überzeugt sich mittels des Mikroskops von der tadellosen Beschaffenheit des Endstückes. Von der Flüssigkeit, deren Reaktion festgestellt werden soll, wird ein Tröpfchen von etwa 0,05 mg auf eine passende Unterlage gebracht und in dessen Mitte das Ende des Kokonfadens etwa lotrecht eingetaucht, damit es während des Verdunstungsprozesses der Wirkung der sich konzentrierenden Lösung ausgesetzt ist. Sehr bequem erweist sich hierbei ein Präparierstativ, bei welchem man einen T-förmigen Glasstab leicht einklemmen kann, der

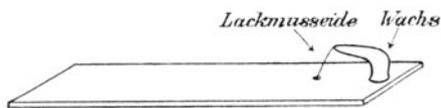


Fig. 53. Versuch mit Lackmusseide.

am unteren Ende Wachsklötzchen und Kokonfadens trägt; man kann aber auch das Wachsklötzchen am Objekträger festkleben, wie Fig. 53 zeigt.

Nach dem Eindunsten des Tropfens, das, wie gesagt, an der Spitze des Fadens vor sich gehen muß, wird das zu prüfende Ende nochmals unter das Mikroskop gebracht, evtl. wieder abgeschnitten und damit für einen folgenden Versuch vor-

¹²⁴⁾ Die Reinigung der Rohseide geschieht durch Kochen mit Seifenlösung und Auswaschen.

bereitet. Um vom Alkaligehalt des Glases unabhängig zu sein, überzieht man den Objektträger mit (neutralem) Paraffin oder benützt Quarz als Unterlage.

Die Prüfung der Färbung geschieht bei etwa 100facher Vergrößerung; selbstverständlich ist Kondensorbeleuchtung anzuwenden; Tageslicht ist jeder künstlichen Lichtquelle vorzuziehen.

Die Übung geschieht so, daß man immer kleinere Säure- und Alkalimengen anwendet; hierbei werden sich etwa folgende Empfindlichkeitsgrenzen ergeben: für rote Lackmusseide 0,0003 γ Natriumhydroxyd, für blaue Lackmusseide 0,0005 Salzsäure, für Bleioxydlackmusseide 0,001 γ Salzsäure.

Anmerkungen: 1. Eine gute Übung ist die Einführung eines Fädchens roter Lackmusseide in das Brennhaar einer Nessel, z. B. *Urtica dioica*: Das rote Lackmusseidenfädchen wird (etwa mittels Canadabalsams) an das Ende eines Glasfadens festgeklebt und zunächst für einen Augenblick beiseite gelegt. Dann reißt man mittels einer Pinzette ein Brennhaar ab, legt es auf einen Objektträger unter das binokulare Mikroskop und schneidet (etwa mittels der Präpariernadel) den unteren, weiteren Teil ab, wodurch das (röhrenförmige) Brennhaar zum Klaffen kommt. Man bringt jetzt die Lackmusseide ins Gesichtsfeld, dreht den Objektträger bis Faden und Haar eine Richtung haben und führt den ersten rasch ein. — Zur Beobachtung der Farbenveränderung bringt man das Präparat, das am Ende des Glasfadens hängt, unter das gewöhnliche, mit dem Kondensor ausgestattete Mikroskop: In der Regel wird sich die Blau- oder Violettfärbung der Lackmusseide in kurzer Zeit einstellen.

Der Gegenstand dürfte eine weitere Verfolgung verdienen.

2. Wo es sich um einigermaßen größere Mengen von Alkali oder Säure handelt, z. B. um Tausendstelmilligramme (und weniger), wird man mit fein zugespitzten schmalen Streifen guten Lackmuspapiers oder mit empfindlicher Tinktur völlig auskommen. Auch Lackmusgelatine, die man auf einer Glasplatte eintrocknen läßt, wird in manchen Fällen gute Dienste leisten. Das zu prüfende Objekt wird an die Gelatine angeedrückt.

3. Zu Projektionsversuchen empfiehlt sich die Lackmusseide nicht, weil die künstlichen Lichtquellen zu arm an blauen Strahlen sind. Will man an einem Präparat die Fadenfärbung mittels Säure zeigen, so kann etwa ein mit Helianthin gefärbtes (weißes) Kopfhaar benutzt werden, dessen Ende mit einer Spur verdünnter Schwefelsäure in Berührung gebracht worden ist.

4. Übung. Neutralisieren.

In ein Spitzröhrchen bringt man etwa vier Kubikmillimeter verdünnte Salzsäure, die mittels des Rührhäkchens mit etwas Lackmustinktur versetzt wird. In einem zweiten Spitzröhrchen befindet sich ein Tropfen verdünnte Lauge. Säure und Lauge sind etwa zehntelnormal. Das Neutralisieren der Säure geschieht, indem man das Rührhäkchen in die Lauge einsenkt, den hängengebliebenen Tropfen durch Quirlen mit der Säure vermischt und dies fortsetzt, bis der Umschlag des Indikators erfolgt. Wünscht man in der Hitze zu neutralisieren, so ist

der Apparat Fig. 8 anzuwenden. In der neutralen Lösung muß ein Tröpfchen, wie es beim Eintauchen des Rührhäkchens hängen bleibt, den Umschlag bewirken. Der Versuch kann (unter Anwendung der Wanne S. 18) projiziert werden.

In Fällen, wo man den Indikator der betreffenden Lösung nicht zusetzen darf, prüft man den am Rührhäkchen hängenbleibenden Tropfen, indem man dieses reiterartig auf die Kante von gutem Lackmus-(Azolithmin-)papier auflegt.

Anorganischer Teil.

Anorganische Kationen.

5. Übung. Blei.

I. Von den zahlreichen Mikroreaktionen des Bleiions ist die Überführung in das Tripelnitrit $K_2PbCu(NO_2)_6$ eine der wichtigsten.

Da wir damit zum ersten Male einer derartigen Reaktion begegnen, sollen alle Handgriffe ausführlich beschrieben werden. Wichtig ist, daß man die Reaktion mit verschiedenen Mengen des nachzuweisenden Ions ausführe, damit man über die Art des Eintretens der Reaktion und namentlich über die Empfindlichkeit richtige Vorstellungen gewinnt.

Wir beginnen mit z. B. 0,2 mg einer 1%igen ¹²⁵⁾ (d. h. ca. $1/20$ -normalen) Blei(acetat)-Lösung; sie wird mittels der Platinöse (S. 25) der Standflasche entnommen und durch Klopfen auf den Objektträger übergeführt. Daneben tippt man die zehnfache Menge einer 1%igen Kupfer(acetat)-Lösung ab und vermischt die Lösungen mittels eines Glasfadens, den man ad hoc aus einer Capillare auszieht. Man dampft (S. 19) die Mischung am Objektträger ein, wobei sie nicht ins Sieden kommen soll. Hierauf wird der Objektträger zur Abkühlung auf einen kalten Metallgegenstand (kleiner Amboß, Kupferblock, Fuß des Mikroskops usw.) gelegt. Zur Herstellung der Reagensmischung wird hernach auf einem anderen Objektträger 50%ige Essigsäure mit Ammonacetat und Kaliumnitrit gesättigt. Von diesem Reagens bringen wir wieder mittels eines Glasfadens einen kleinen Tropfen auf die eingedunstete Bleikupfersalzmischung: das Kaliumkupferbleinitrit scheidet sich sofort in Form brauner bis schwarzer, würfelförmiger Krystalle ab, die eine Größe von 10—25 μ erreichen können, gewöhnlich aber weit kleiner ausfallen. Ihre Beobachtung geschieht bei etwa 100facher Vergrößerung ohne Auflegen eines Deckglases. Will man die Krystalle messen, so ist nach S. 7 zu verfahren.

¹²⁵⁾ Es braucht wohl nicht betont zu werden, daß die in analoger Weise später angegebenen Zahlen auch dann nur angenähert gelten, wenn dies nicht besonders hervorgehoben wird.

Der Versuch wird mit etwa $\frac{1}{10}$ der angegebenen Mengen wiederholt, indem man entsprechend verdünntere Lösungen anwendet; mit 0,01 γ Pb soll noch eine deutliche, einwandfreie Reaktion erhalten werden. Wichtig ist, daß der einzudampfende Tropfen keine zu große Fläche bedecke und daß vom Reagens recht wenig genommen werde. — Ist die Flüssigkeitsmenge, die man auf einen kleinen Raum einengen will, groß, so läßt man sie in einem Capillarrohr aufsteigen, bläst ein wenig davon auf den Objektträger, dampft ein, bringt neuerdings Flüssigkeit an dieselbe Stelle usw.

In bezug auf das Blei-Kupfer-Verhältnis hat N. Schoorl¹²⁶⁾ gefunden, daß das Verhältnis 1:10 am günstigsten ist, und daß 1000:1 und 1:300 die Grenzverhältnisse darstellen, bei denen die Reaktion noch gelingt. — Andere Ionen stören im allgemeinen nicht, wenn sie in mäßiger Menge vorhanden sind; dagegen wird das Erscheinen der braunen Krystalle z. B. bei Gegenwart der 300fachen Menge Quecksilberchlorid verhindert, ebenso stören Wismutsalze, wovon man sich leicht überzeugen kann.

II. Fällung des Bleis als Sulfid PbS; weitere Bleireaktionen. 1. In ein Spitzröhrchen bringt man 1—2 mg der 1%igen Bleilösung; dies geschieht z. B. so, daß man mit der betreffenden Öse (S. 25) ein Tröpfchen der Vorratsflasche entnimmt, es an der Seitenwand abtippt und dann mittels der Zentrifuge in die Spitze schleudert. Zuerst überzeugt man sich mittels eines fein zugespitzten Lackmuspapierstreifens von der Reaktion; ist sie nicht entschieden sauer, so wird (Rührhäkchen) mit verdünnter Salpetersäure versetzt und nun mittels der Capillare (S. 27) Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Fällung ist in einigen Augenblicken beendet¹²⁷⁾; der Niederschlag wird unter Anwendung der Zentrifuge einige Male mit Schwefelwasserstoffwasser, dann einmal mit reinem Wasser gewaschen (S. 29), das man schließlich möglichst vollkommen vom Niederschlag trennt; er wird dann in etwa einem Milligramm verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen (S. 16) gelöst und die Lösung mittels einer Capillare auf einen Objektträger übergeführt; schließlich dampft man ein und löst in einigen Milligrammen Wasser auf. Um schnelle Verdunstung zu vermeiden, kann die so erhaltene Probeflüssigkeit mit einem kleinen Uhrglas bedeckt werden.

¹²⁶⁾ Schoorls B. S. 23.

¹²⁷⁾ Bekanntlich wird oft bei Schwefelwasserstofffällungen vom Anfänger zuviel Säure genommen und dadurch die Fällung beeinträchtigt; dieser Fehler geschieht bei Mikroanalysen besonders leicht; man setzt daher selbstverständlich nach dem Einleiten des H₂S etwas Wasser zu und leitet nochmals Gas ein. Vgl. übrigens L. Dede und P. Bonin, B. 55. 2327 (1922).

2. Eine Probe der Lösung wird in ein Capillarrohr aufsteigen gelassen, das man hernach in eine Kaliumbichromatlösung (Tropfen am Objektträger) einsenkt. Um nicht zu viel von den Lösungen eintreten zu lassen, ist das Röhrchen am unteren Ende zu einer Spitze ausgezogen. Das obere Ende wird mit dem Zeigefinger verschlossen, den man entsprechend lüftet. Um die Fällung zu vollenden, wird das Röhrchen entweder beiderseits zugeschmolzen und einige Male in gewendeter Lage zentrifugiert oder der Inhalt mittels eines Glasfadens vermengt. Endlich wird der Niederschlag nach S. 30 gewaschen, in möglichst wenig Kalilauge gelöst und am Objektträger mit einem Körnchen Ammoncarbonat versetzt. Je nach den Mengenverhältnissen erhält man entweder ein gelbes unscheinbares Pulver oder winzige rote Stäbchen und Sterne. Die letzteren stellen das basische Chromat dar. Beobachtung unter dem Deckglas bei starker Vergrößerung.

3. Eine weitere Probe wird mit Wasser am Objektträger zu einem großen Tropfen verdünnt, mit etwas Essigsäure und einem Körnchen Jodkalium versetzt. Man dampft in der Wärme ein, bis sich beim Abkühlen Krystalle (sechseckige dünne Blätter) von Jodblei bilden. Hemmes¹²⁸⁾ zieht das Jodblei dem Tripelnitrit als mikrochemische Erkennungsform vor.

4. In einer vierten Probe kann mit verdünnter Schwefelsäure das Sulfat gefällt werden, welches gleichfalls auszuwaschen ist. Ein Teil davon ist zur Tripelnitritreaktion zu verwenden. Hierbei kommt die Löslichkeit des Sulfats in essigsaurem Ammon zur Geltung.

5. Übung mit dem „Sulfidfaden“¹²⁹⁾. Schießwolle¹³⁰⁾ wird wiederholt abwechselnd in etwa 15%ige Lösungen von Schwefelnatrium und Zinksulfat getaucht, jedesmal gut abgepreßt, zuletzt abgespült und getrocknet. Ein Faden soll sich in 1%iger Silberlösung tiefschwarz färben. -- Wird das Fadenende (vgl. Lackmuseide S. 81) in eine neutrale Bleilösung gebracht, so färbt es sich zunächst gelb. In saurer Lösung oder, wenn die Einwirkung stundenlang vor sich geht, wird es schwarz. Ebenso schlägt die Farbe in schwarz um, wenn man das Fadenende in Schwefelammon oder in 15fach verdünnte Salpetersäure bringt. (Unterschied von Quecksilber, bei dem Salpetersäure zunächst keine Veränderung an dem gelben Fadenende bewirkt.) Hypobromit bleicht den

¹²⁸⁾ Zit. S. 31.

¹²⁹⁾ A. 351. 426 (1907). Auf die Arbeiten von E. M. Chamot und H. J. Cole (C. 1918, II. 308 usw.) habe ich aus naheliegenden Gründen nicht weiter Rücksicht genommen.

¹³⁰⁾ Mayrhofer, Az. 21 empfiehlt die von E. Schmidt, Ausführl. Lehrbuch der Pharmaz. Chemie (1910) 911 gemachten Angaben zu berücksichtigen.

Faden, Baden in einem Tropfen Kaliumbichromatlösung erzeugt gelbes Bleichromat, das (Unterschied von Wismut) durch alkalisches Zinnchlorür nicht schwarz gefärbt wird. Empfindlichkeit etwa 0,01 γ Blei.

6. Übung. Einwertiges Quecksilber.

1. Von der 1%igen Merkuronitratlösung werden 5 mg am schmalen Objektträger mit etwas verdünnter Salzsäure versetzt. Man rührt mit der Glasnadel und befreit den weißen, käsigen Niederschlag von der Lösung, indem man ein glatt abgeschnittenes Streifchen Filtrierpapier anlegt; auch schiebt man das Häufchen gegen das Ende des Objektträgers.

Zur Umwandlung in den „schwarzen Präcipitat“ wird ein winziges Stäubchen mit Ammoniak betupft und nötigenfalls bei schwacher Vergrößerung gegen weißen und schwarzen Hintergrund betrachtet.

2. Der Rest des Niederschlags dient zu einem Sublimationsversuch: man faßt den (schmalen) Objektträger mit der rechten Hand und hält in der linken einen zweiten bereit; die Stelle, wo sich der Niederschlag befindet, wird mit dem Zündflämmchen erhitzt. Sobald lebhafte Verdampfung einsetzt, wird der kalte Objektträger schnell über den erhitzten gebracht. Nötigenfalls wiederholt man das Verfahren bis der gesamte Kalomel sublimiert ist. Das Sublimat ist weiß und bei mäßigen Vergrößerungen nicht deutlich krystallinisch. Um es ins Metall überzuführen, wird es am Objektträger mit einem Tropfen Sodalösung aufgekocht. Das gebildete schwarze Oxid haftet gut am Glase und kann gewaschen werden, indem man Wasser aus der Spritzflasche darüberlaufen läßt. Man trocknet in gelinder Wärme, z. B. hoch über dem Zündflämmchen und sublimiert neuerdings gegen einen kalten Objektträger, auf dem ein feiner grauer Beschlag erscheint. Man bringt unter das Mikroskop, streicht evtl. mit dem Glasfaden zusammen und erkennt die Quecksilberkügelchen an den Reflexbildern im auffallenden Licht.

3. Die Quecksilbertröpfchen werden ins Jodid übergeführt: man drückt ein Körnchen Jod auf ein Deckglas und legt dieses auf den Beschlag; in kurzer Zeit erscheinen die nachahmenden Gestalten (Würmer, Kügelchen usw.) des roten (mitunter auch vorübergehend des gelben) Jodids¹⁸¹). In etwas größerem Maßstab ausgeführt ist der Versuch besonders unter dem binokularen Mikroskop hübsch.

4. Sehr einfach, empfindlich und charakteristisch ist folgende Überführung in metallisches Quecksilber. Die Merkuronitratlösung, welche 0,5 γ Quecksilber enthalten mag, wird in ein Capillarröhrchen eintreten gelassen und mit einem

¹⁸¹) Strzyzowski, Ch. Z. 36, 1237 (1912).

Stückchen blanken Kupferdrahts versetzt, das z. B. 0,1 mm dick und 1—3 mm lang ist. Dann wird beiderseits zugeschmolzen, Drähtchen und Lösung werden in das eine Ende geschleudert und nun einige Minuten im siedenden Wasserbad (Proberöhre) erhitzt. Nach dem Öffnen wird der Draht mittels Filtrierpapier abgetrocknet und mittels der Pinzette in ein trockenes, etwa $\frac{1}{4}$ mm weites Röhrchen gebracht, das man am Ende zugeschmolzen hat. Um das Quecksilber abdestillieren, wird das Glas an dem Ende, wo der Draht liegt, in der Mikroflamme zusammenfallen gelassen, bis der Draht ganz von Glasmasse umgeben ist. Die abdestillierten Tropfen sind schon unter der Lupe zu sehen. Bei sehr kleinen Mengen geschieht die Aufsuchung der Quecksilbertropfen in der in Zedernöl oder Wasser eingebetteten Capillare bei dunklem Hintergrund und gutem, seitlichem Licht. Eine Verwechslung mit Luftblasen wird dem Geübten nicht vorkommen; man beachte zum Beispiel, daß bei Kondensorbeleuchtung die Luftblasen einen hellen Kern haben, der beim Öffnen und Schließen der Irisblende groß und klein wird, — eine Erscheinung, die natürlich beim Quecksilbertropfen fehlt. Auch die unmittelbare Betrachtung der Capillare unter dem binokularen Mikroskop ist zu empfehlen.

Der Versuch gelingt mit 0,2 γ Quecksilber, das als Merkuronitrat angewendet wird, auch zum Beispiel dann, wenn die 100fache Menge Silbernitrat zugegen ist.

7. Übung. Silber.

1. Von den zahlreichen Reaktionen des Silberions ist bekanntlich die Bildung und das Verhalten des Chlorsilbers besonders kennzeichnend. Man nehme etwa 2 mg einer Silberlösung 1:100 und versetze im Spitzröhrchen (Rührhäkchen!) mit verdünnter Salzsäure, prüfe die Löslichkeit in Ammoniak und die Fällbarkeit mittels Salpetersäure. Hierauf wird der Niederschlag durch Erhitzen und Zentrifugieren zum Absetzen gebracht, zweimal mit Wasser gewaschen, nochmals in Ammoniak gelöst und die Lösung am Objektträger stehen gelassen. Damit das Ammoniak langsam verdunste, stülpt man ein kleines Uhrglas über den Tropfen. Nach etwa einer Viertelstunde wird ein Deckglas aufgelegt und bei starker Vergrößerung geprüft: Tesserale Krystalle, vorwiegend Würfel, die ihre starke Lichtbrechung durch kräftig hervortretende Kanten verraten.

Der Versuch ist hierauf mit einer $\frac{1}{100}$ igen Lösung zu wiederholen. Zur Erkennung schwacher Trübungen benutzt man die Apparatur S. 102.

2. Wegen der Schönheit der Reaktion sei noch auf die Bildung von Silberbichromat hingewiesen. Man ver-

mischt z. B. 2%ige Silbernitratlösung und 10%ige Salpetersäure zu gleichen Teilen und bringt ein Körnchen Kaliumbichromat in das Gemisch; es erscheinen prächtige, orahge- bis blutrote Krystalle, Rechtecke, Rauten und Spieße, welche bis zu 2 mm groß werden können. Der spitze Winkel der Rauten wird verschieden gefunden: 43° (Behrens), 72° , ferner $58-59^{\circ}$ (Haushofer); schwach dichroitisch (Schoorl)¹³²⁾.

Um Chlorsilber ins Chromat zu verwandeln, wird es gewaschen, am Objektträger angeschmolzen und mittels Zink und Salzsäure reduziert. Man wäscht neuerdings, erst mit Säure, dann mit Wasser, löst in Salpetersäure, schleppt evtl. vom Nichtgelösten ab, dampft ein, löst in 5%iger Salpetersäure, fügt Bichromat zu und läßt nötigenfalls eindunsten.

3. Die nach 2 erhaltene Probe wird zur Herstellung eines Dauerpräparates nach Seite 45 Absatz 3 verwendet. Als Einschlußmittel ist Canadabalsam in Xylol¹³³⁾ anzuwenden. Soll das Präparat z. B. in der Vorlesung projiziert werden, so ist es lehrreich, wenn man die angewandte Silbermenge, z. B. 10 γ angeben kann.

4. Die Gelegenheit kann benutzt werden, um eine Mikrophotographie anzufertigen. Die hierzu notwendige Anleitung findet man in besonderen, z. B. in den S. 44 erwähnten Werken.

8. Übung. Trennung eines Gemisches von AgCl , PbCl_2 und Hg_2Cl_2 (kombiniertes Verfahren von N. Schoorl¹³⁴⁾).

a) Man fällt eine Mischung von je 10 mg der 1%igen Lösungen von Blei, Quecksilber und Silber am Objektträger mit verdünnter Salzsäure, wäscht den Niederschlag einige Male mit Wasser und überzeugt sich durch Prüfung eines winzigen Teils mit Ammoniak von der Anwesenheit des Merкуроions.

b) Man erhitzt den getrockneten Niederschlag in der Ecke des Objektträgers über dem Mikrobrenner, wobei sich Quecksilberchlorür verflüchtigt und (bei Vorhandensein von 10 γ) ein deutliches Sublimat erzeugt (selbst wenn es maximal mit der tausendfachen Menge von einem der beiden anderen Chloride gemischt ist). Das zurückbleibende Gemenge soll nicht bis zum Schmelzen erhitzt werden. Die Prüfung des Sublimats geschieht, wie oben („Quecksilber 2.“) angegeben.

¹³²⁾ Hübscher Projektionsversuch: Von der oben angegebenen sauren Silberlösung bringt man 0,1 cm³ auf einen Objektträger mit aufgekittetem Ring und wirft ein Körnchen Bichromat ein. Vergr. etwa 400fach, d. h. z. B. Objektiv A (3) und Okular 1 von Zeiß (Reichert) bei 2 m Schirmabstand. Wenn möglich Aluminiumschirm. Der Versuch erfordert ferner Tubus-Spiegel oder Bildumkehrprisma.

¹³³⁾ Erhältlich in Zinntuben in der Chemikalienhandlung.

¹³⁴⁾ Schoorls B. 39.

c) Den Rückstand kocht man mit verdünnter Salzsäure aus; Blei geht in Lösung und wird mittels der Tripelnitritreaktion nachgewiesen.

d) Der gewaschene Rückstand wird mit Ammoniak ausgezogen und zur Verdunstung (s. Silber) hingestellt.

9. Übung. Arsen.

Wir begnügen uns auch hier mit einer kleinen Auswahl von Reaktionen.

1. Bettendorffsche Probe. Eine Lösung von Arseniger oder Arsensäure wird in einer Menge von 1 mm³, etwa 0,1 γ Arsen enthaltend, in einer Capillare mit dem vierfachen Volumen einer Lösung von einem Teil Zinnchlorür in zwei Teilen rauchender Salzsäure versetzt¹³⁵⁾. Die Capillare wird beiderseits zugeschmolzen, wobei man das eine Ende zu einer mäßig feinen, nicht zu dünnwandigen Spitze auszieht. Das Erhitzen der gut durchgemischten Probe (S. 30), die das Röhrchen nicht höher als zur Hälfte füllen soll, geschieht im Amylalkoholbad (Sp. ca. 130⁰), d. h. man bringt 1—2 cm³ dieser Flüssigkeit in eine Proberöhre, wirft die Capillare hinein und erhitzt zum Sieden. Bei der angegebenen (relativ großen) Arsenmenge kocht man eine Minute, bei kleineren Mengen bis zu fünf Minuten lang. Hernach wird die Capillare mit der Spitze nach unten zentrifugiert und in der Wanne S. 18 bei schwacher Vergrößerung betrachtet. Empfindlichkeitsgrenze etwa 0,002 γ As.

Auch unsichtbare „Arsenspiegel“, wie man sie bei der Probe nach Liebig-Marsh¹³⁶⁾ erhält, können auf solche Weise erkannt werden; man bläst, um das Arsen in Lösung zu bringen, einen bromhaltigen Luftstrom durch das Glöhrrohr, entfernt den Bromüberschuß mittels eines Luftstromes und spült die Stelle, wo sich der Spiegel befand oder befinden hätte sollen, mit 3 mm³ Bettendorffschem Reagens ab. Hierauf schmilzt man das Röhrchen zu, schneidet es kurz ab und zentrifugiert. Dadurch werden etwaige Verunreinigungen (Silicium bzw. Kieselsäure) entfernt. Weiter wird die Flüssigkeit in eine engere Capillare gebracht und wie oben angegeben behandelt. (H. Scheucher l. c.)

2. In einem Spitzröhrchen löst man 10 γ Arsenige Säure in einigen Kubikmillimetern Salzsäure unter Erwärmen, verdünnt mit Wasser und leitet (S. 27) Schwefelwasserstoff ein. Der mittels der Zentrifuge gewaschene Niederschlag wird in Königswasser gelöst, die Lösung mittels einer Capillare auf den Objektträger übergeführt und auf einem kleinen Raume (S. 84) eingedampft. Man löst die gebildete Arsensäure in über-

¹³⁵⁾ H. Scheucher, M. 42, 411 (1921).

¹³⁶⁾ Empfehlenswert ist das Verfahren von G. Lockemann, Z. f. angew. Chem. 18, 416 (1905). Vgl. noch: Helv. chim. acta, VI, 771 (1923).

schüssigem Ammoniak und fügt etwas Ammonnitrat und ein Körnchen Magnesiumacetat zu. Es entstehen Dendriten, X-Formen und Sargdeckel von Magnesiumammoniumarsenat $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$, das gestaltlich von dem analogen Phosphat (S. 108) nicht zu unterscheiden ist. Wohl aber ist eine Unterscheidung möglich, wenn man den mit Ammoniak gewaschenen Niederschlag mit Silbernitratlösung zusammenbringt: das Arsenat wird braun, das Phosphat gelb.

Wenn Teile des Niederschlags, wie dies bei verdünnten Lösungen meist zutreffen wird, am Objektträger haften, so hat man diesen nur einige Male mit Ammoniak abzuspülen, dann flüchtig zu trocknen und mit der Silberlösung zu benetzen. Zur Beurteilung der Farbe: bei größeren Mengen des Niederschlags ist dunkler Hintergrund und gutes seitliches Licht (Mikrobogenlampe) vorteilhaft. Einzelne Kryställchen und Drusen des Ammonarsenats beobachtet man bei stärkerer Vergrößerung im durchfallenden Licht. Auf die Gutzeitsche Probe sei nur verwiesen¹⁸⁷⁾.

10. Übung. Antimon.

Da an den Antimonlösungen in methodischer Beziehung kaum Neues zu lernen ist, begnügen wir uns mit einer sehr kurzen Übung; benutzt wird eine salzsaure Lösung von Antimonchlorür oder von Brechweinstein, 1% Antimon enthaltend.

In ein Tröpfchen der Lösung bringen wir nächst dem Rande ein Körnchen Jodkalium, an die gegenüberliegende Stelle des Tropfens ein Körnchen Cäsiumchlorid. Sobald sich die von den beiden Salzen ausgehenden Strömungen erreichen, beginnt die Abscheidung orangeroter, sechsseitiger Tafeln, Rosetten und Sterne, die als „Cäsiumjodostibit“ bezeichnet werden¹⁸⁸⁾. Vorher sieht man oft die entsprechende (farblose) Chlorverbindung entstehen. — Über eine Lumineszenzreaktion des Antimons vgl. bei Wismut S. 96.

11. Übung. Zinn.

Ein etwa quadratisches Stückchen Zinnfolie von $\frac{1}{3}$ mm Kantenlänge (ca. 10 γ) wird am Objektträger mit Salpetersäure behandelt, der weiße Niederschlag mit Wasser gewaschen und nach flüchtigem Trocknen mittels Filtrierpapiers mit etwa 0,1 mg konzentrierter Salzsäure benetzt. Man setzt 1 mg Wasser und ein Körnchen Rubidiumchlorid zu: es entstehen tesserale Krystalle, vorwiegend Oktaeder von Rubidiumchlorostannat Rb_2SnCl_6 , die unmittelbar neben dem Reagens einen feinen Staub bilden.

¹⁸⁷⁾ Mayrhofer, Az. 163.

¹⁸⁸⁾ Die Zusammensetzung scheint nicht ganz sicher festzustehen. Nach Wells und Metzger (Gmelin, Kraut, Friedheim III, 2, 811) existiert nur ein Salz, $Cs_2Sb_2J_6$, Schoorl erwähnt die Formel Cs_2SbJ_6 , die versehentlich anstatt $Cs_2Sb_2J_6$ angegeben sein dürfte. Schoorls B. 57.

12. Übung. Prüfung eines Gemisches der Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn¹³⁹⁾.

Der Niederschlag wird in der kleinen Proberöhre mit 25%iger Salzsäure erhitzt, solange noch Schwefelwasserstoff entweicht und mittels Ausschleuderns von der Lösung getrennt: Arsen bleibt wesentlich im Rückstand (der unter Umständen auch Schwefelkupfer und Schwefelquecksilber in Spuren enthalten wird), Zinn und Antimon gehen in Lösung.

1. Der Rückstand wird mittels Königswasser in Lösung gebracht, am Objektträger abgedampft und die zurückbleibende Arsensäure als Ammoniummagnesiumverbindung erkannt.

2. Die Lösung wird wenn nötig konzentriert, aber nicht zur Trockene gebracht und in zwei Teile geteilt; den einen prüft man mittels Rubidiumchlorid auf Zinn, den anderen mittels Cäsiumchlorid und Jodkalium auf Antimon. Ist nur sehr wenig Substanz vorhanden, so kann die zweite Probe genügen: man wird bei sorgfältiger Durchmusterung die kleinen, farblosen Oktaeder der Zinnverbindung neben den roten Sternen des Jodostibits wahrnehmen können.

Anmerkungen. 1. Sind nur Spuren von Zinn, z. B. $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{1000}$ vom Gewichte des Antimons vorhanden, so kann man das Verhältnis der beiden verbessern, indem man die gemischten Sulfide mit 3—4%iger Salzsäure kocht. Es wird dann relativ mehr Zinn als Antimon gelöst und der Nachweis kann dadurch ermöglicht werden.

2. Ist umgekehrt eine Spur Antimon neben viel Zinn aufzusuchen, so fällt man das erstere aus der salzsauren Lösung mit Stanniol¹⁴⁰⁾. Das reduzierte Antimon wird mit Salpetersäure erwärmt, der Tropfen zur Trockne gebracht, der Rückstand in Salzsäure gelöst und mit Cäsiumchlorid und Jodkalium geprüft. Auf diese Weise kann das Grenzverhältnis ebenfalls auf 1 : 1000 und weiter gebracht werden.

3. Um Spuren von Arsen neben größeren Mengen der beiden anderen Begleiter zu erkennen, destilliert man die Sulfide mit Salzsäure von 25% und fängt das Destillat in Schwefelwasserstoffwasser auf, in welchem sich Flöckchen von Schwefelarsen finden werden, die man in bekannter Weise weiter prüft. Es kann auf diese Weise 1 Teil Arsen neben der 1000fachen Menge Antimon ermittelt werden¹⁴¹⁾.

13. Übung. Analysen

einiger Legierungen oder gemischter Lösungen bisher besprochener Metalle, z. B. Letternmetall (Sb, Pb), Weichlot (Sn, Pb) deren Zusammensetzung dem Praktikanten nicht bekannt ist.

Analog ist bei den folgenden Gruppen zu verfahren.

¹³⁹⁾ Schoorls B. 55.

¹⁴⁰⁾ Käufliches Stanniol ist für diese Zwecke zu unrein, man läßt daher ein wenig reines Zinn auswalzen.

¹⁴¹⁾ Schoorls B. 61.

Man beginnt mit dem leichtesten Fall, bei dem die Ionen in annähernd gleichen Mengen, im Anfang z. B. von je einem Milligramm gemischt werden, später geht man bis zu einigen Hunderstelmilligrammen herab und mischt die Ionen auch in ungleichen Verhältnissen.

14. Übung. Ultramikroskopische Untersuchung einer kolloiden Goldlösung.

Die Lehre von den kolloiden Lösungen gehört nicht in den Rahmen dieses Werkchens¹⁴²⁾. Da aber der Mikrochemiker doch öfter in die Lage kommen kann, mit dem Ultramikroskop arbeiten zu müssen, sei die Beobachtung einer kolloiden Goldlösung als lehrreichen und historisch wichtigen Objekts empfohlen.

Die Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen geschieht bekanntlich mittels sog. Dunkel-feldbeleuchtung, d. h. derart, daß man die Teilchen möglichst kräftig durch eine Lichtquelle beleuchtet, deren Strahlen nicht unmittelbar in das Objektiv gelangen können. Nur das von den Teilchen abgebeugte Licht macht sie sichtbar (vgl. Fig. 54); Gestalt und Größe der Teilchen bleiben dabei dem Beobachter verborgen, was er wahrnehmen kann, sind nur die „Beugungsscheibchen“.

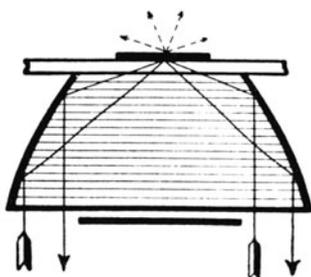


Fig. 54.
Strahlengang beim Dunkel-feld-(Paraboloid)-Kondensator.

Es gibt verschiedene Apparate zur Dunkel-feldbeleuchtung. Für den Besitzer eines großen Mikroskopstativs¹⁴³⁾ empfiehlt sich die Anschaffung eines Dunkel-feldkondensators, deren wir drei erwähnen: 1. den Paraboloidkondensator, 2. den Kardiodkondensator, 3. den Wechselkondensator. Für die meisten Zwecke genügt der erstangeführte.

Als Studienobjekt empfehlen wir ein nach Wo. Ostwald¹⁴⁴⁾ hergestelltes, rotes Goldsol: 100 cm³ (gewöhnliches) destilliertes Wasser + 5 bis 10 cm³ einer mit Soda oder Pottasche genau oder etwas überneutralisierten, 0,01%igen Goldchloridlösung werden zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 1%iger frisch bereiteter Tanninlösung (1 Tropfen jede halbe Minute) versetzt, bis intensive Rotfärbung eintritt. Die Lösung hält sich nach Zusatz von etwas arabischem Gummi und Phenol jahrelang.

Zur ultramikroskopischen Beobachtung bringt man einen Tropfen der kolloiden Lösung auf einen sehr sorgfältig gereinigten Objektträger, legt ein reines Deckgläschen darauf, bringt ferner einen Wassertropfen auf die Unterseite des

¹⁴²⁾ Man vergleiche hierüber vor allem Zsigmondy, Kolloidchemie Leipzig 1922. Von den kleinen Werken sei V. Pöschl, Einführung in die Kolloidchemie, Dresden 1923 empfohlen.

¹⁴³⁾ Z. B. I. c. von Zeiß.

¹⁴⁴⁾ Praktikum der Kolloidchemie S. 2 (Dresden und Leipzig 1920).

Objektträgers und legt diesen so auf den Kondensor, daß der Wassertropfen eine optische Verbindung zwischen Kondensor und Objektträger herstellt. Luftblasen sind im Objekt und im eben genannten Verbindungstropfen zu vermeiden.

Die Reinigung von Objektträger und Deckglas geschieht durch Erhitzen mit Chromschwefelsäure, Abspülen mit Wasser und (zweimal destilliertem) Alkohol und Trockenlassen; nicht Abwischen mit Tuch oder dergleichen!

Als Lichtquelle dient z. B. eine Mikrobogenlampe oder direktes Sonnenlicht; zweckmäßig filtriert man das (Parallel-) Strahlenbündel mittels einer $\frac{1}{2}\%$ igen Kupfervitriollösung, die die Wärmestrahlen absorbiert; sie befindet sich in einer vor dem Beleuchtungsplanspiegel des Mikroskops aufgestellten Küvette (vgl. Fig. 55). Der Spiegel wird so lange gewendet, bis

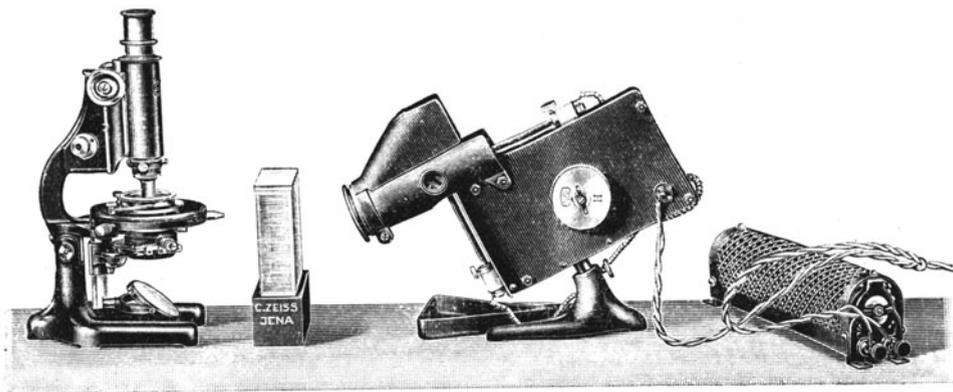


Fig. 55. Aufstellung des Ultramikroskops.

in der kolloiden Lösung ein heller, gleichmäßiger Fleck zu beobachten ist, wobei man nötigenfalls durch Höher- oder Tieferstellen des Kondensors ein wenig nachhilft. Stellt man das Mikroskop auf die Flüssigkeitsschichte ein, so sind die Beugungsscheibchen in lebhafter Brownscher Bewegung zu sehen.

Auch bei sorgfältiger Reinigung von Objektträger und Deckglas wird man eine große Zahl von ruhenden Beugungsscheibchen wahrnehmen, die von den Verunreinigungen der Oberflächen herrühren. — Die richtige Dicke des Objektträgers soll eingehalten werden; sie wird von der Firma angegeben, die den Kondensor liefert.

Der Kardioidkondensor gewährt eine bedeutend größere Lichtstärke, erfordert aber eine besondere Zentriervorrichtung, ferner sind eine Quarzammer und ein Spezialobjektiv wünschenswert^{144a)}. Der Wechsel-

^{144a)} Über Wirkungen des Kardioidkondensors vgl. z. B. Houben, Methoden d. org. Ch. II. 1042. Leipzig 1922.

kondensator ermöglicht einen besonders lehrreichen Versuch, da man durch eine einzige Hebelbewegung das Dunkelfeld ins Hellfeld verwandeln und damit die „submikroskopischen“ Teilchen zum Verschwinden, bzw. Wiedererscheinen bringen kann. Sind, wie das meist zutreffen wird, auch größere Teilchen im Gesichtsfeld, so bleiben diese bei beiden Beleuchtungsarten sichtbar.

Die S. 4 angegebene stärkere Vergrößerung genügt für die in Rede stehenden Beobachtungen. Weit schöner ist das Phänomen allerdings bei Anwendung eines starken Okulars, z. B. des Orthoskop-Okulars $f=9$ mm oder des Kompensations Okulars 18.

Bei den stärksten Vergrößerungen (Ölimmersionen) ist die Apertur des Objektivs dem Kondensator anzupassen, d. h. eine entsprechende Objektiv-Blende anzuwenden. Man setzt sich zu diesem Zweck mit der Firma ins Einvernehmen, die das Mikroskop geliefert hat¹⁴⁵⁾.

15. Übung. Nachweis von Goldspuren¹⁴⁶⁾.

100 cm³ 3%ige Kochsalzlösung werden mit 9 γ Goldchlorid versetzt und in einem Kochkölbchen mit 7 cm³ 7%iger Sublimatlösung und hierauf mit 7 cm³ 14%iger salzsaurer Stannochloridlösung vermengt, aufgeköcht und dann — Glas in geneigter Lage — über Nacht absitzen gelassen. Am nächsten Tag wird die Lösung vom Niederschlag möglichst vollständig abgossen.

Das gefällte Quecksilber wird nach dem Abdekantieren mit 1 cm³ der 14%igen SnCl₂-Lösung und 15 cm³ konzentrierter HCl so lange zum Sieden erhitzt, bis sich das Metall möglichst zu einem größeren Kügelchen vereinigt hat. Man wäscht das Quecksilber mit destilliertem Wasser 5—6 mal durch Dekantieren, bringt es hierauf in eine Hartglaseprouvette von 12 mm Durchmesser und 6 cm Höhe, hebert das mitgegangene Wasser mittels eines Capillarhebers ab, wäscht eventuell nochmals mit Wasser und hebert auch dieses ab.

Hierauf wird das Quecksilber (Abzug!) vertrieben, indem man das ganze Hartgläseröhrchen in etwas schräger Lage mittels eines großen Brenners erhitzt. Die Befestigung des Reagensgläschens erfolgt hierbei am einfachsten so, daß man es mit einem kräftigen Eisendraht umwickelt und mit dem hakenförmig gebogenen einen Ende des Drahtes an einem Stativring aufhängt.

Der unsichtbare Glührückstand wird in Lösung gebracht, indem man einen Tropfen Königswasser in die Eprouvette

¹⁴⁵⁾ Über Projektion der Brownschen Molekularbewegung s. A. Ehringhaus, Die Naturwissenschaften 11, 42 (1923).

¹⁴⁶⁾ Das Verfahren wurde ausgearbeitet, um Gold im Meerwasser nachzuweisen. Wenn ich auch der Meinung bin, daß es diesem Zweck entspricht, so liegen (infolge äußerer Gründe) doch nicht eine genügende Zahl von Versuchen mit Meerwasser selbst vor. — Vorwiegend nach Versuchen von Dr. Benedetti-Pichler.

bringt und sie 5 Minuten am siedenden Wasserbad erwärmt. Die Lösung wird am Objektträger am Wasserbad eingedunstet, indem man mit einer Capillare kleine Bruchteile der Lösung nacheinander auf dieselbe Stelle des Objektträgers bringt und dort eindunsten läßt. Der (weiße) Rückstand wird in einem Tröpfchen Wasser gelöst, vom Unlöslichen abgeschleppt und eine Asbestfaser lotrecht hängend mit dem unteren Ende eingetaucht. Sobald das Tröpfchen eingedunstet ist, zieht man die Asbestfaser vorsichtig durch eine Mikroflamme, so daß sie dabei schwach glüht. Die Asbestfaser färbt sich durch kolloid ausgeschiedenes Gold rot¹⁴⁷⁾.

Die Färbung widersteht konzentrierter HNO_3 , verschwindet aber in Königswasser. —

Blinde Versuche mit Kochsalzlösung dürfen keinerlei Färbung der Asbestfaser ergeben.

Beim Eindunsten der Königswasserlösung wird, wie gesagt, ein weißer Rückstand, vermutlich SiO_2 , erhalten. Tritt eine Gelbfärbung des Rückstandes auf, so deutet dies auf Anwesenheit von Ferri-Ion, das die Asbestfaserreaktion insofern stört, als es die Faser beim Glühen auch rot oder rotbraun färbt. Diese Verunreinigung ist z. B. nicht zu vermeiden, wenn man die ursprüngliche Kochsalzlösung mit Sublimat versetzt und das Quecksilber (mit dem Golde) als Sulfid ausfällt.

16. Übung. Kupfer.

1. Wir verweisen zunächst auf die Tripelnitritreaktion, die beim Blei besprochen worden ist. Um ferner die Blaufärbung zu verwerten, die die Cuprisalze mit überschüssigem Ammoniak geben, läßt man 1 mg einer Kupfernitratlösung,

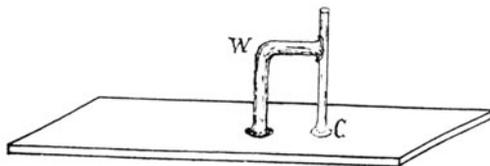


Fig. 56. Axiale Durchleuchtung einer farbigen Lösung.

die 1% Metallion enthält, in einer Capillare aufsteigen, in die man danach noch Salmiakgeist eintreten läßt. Nach dem Durchmischen (S. 30) der Probe schleudert man die Lösung (die in dünner Schichte farblos ist) in das eine Ende und schneidet das Röhrrchen knapp unter dem Flüssigkeitsspiegel ab. Endlich bringt man die Capillare (nach Fig. 56) unter das Mikroskop. W bedeutet ein Säulchen aus Wachs, das das Röhrrchen lotrecht hält, C einen Wassertropfen, der die optische

¹⁴⁷⁾ Statt der Asbestfasern kann auch eine Boraxperle gefärbt werden. S. J. Donau, M. 25, 913 (1904).

Verbindung mit dem Objektträger herstellt. U n t e r demselben befindet sich der Kondensator, das Mikroskop wird auf das obere Ende der Capillare eingestellt. Für die Beobachtung der Farbe ist es günstig, wenn der Meniscus möglichst eben ist; durch Zusatz eines Wassertropfens (mittels Platinöse, fein ausgezogener Capillare usw.) ist dies leicht zu erreichen.

Wer öfter derlei Versuche anstellen will, kann sich eine einfache federnde Zange verfertigen lassen, in die die Capillare in lotrechter Lage eingeklemmt wird. — Die kleinste nachweisbare Menge richtet sich nach der Weite der Capillare; unter 0,2 bis 0,5 mm wird man wohl nicht gehen und es lassen sich dann etwa 2 γ Kupfer gut erkennen. Der Versuch ist auch zur Projektion geeignet¹⁴⁸⁾.

2. Von anderen Kupferreaktionen sei noch die Fällung mit Ferrocyankalium erwähnt. Man kann sie in verschiedener Weise verwerten, z. B. so, daß man eine mit Ferrocyankalium getränkte Baumwollfaser in die zu prüfende Lösung einsetzt¹⁴⁹⁾.

Bei dieser Gelegenheit sei auf den hübschen Projektionsversuch aufmerksam gemacht, bei dem man ein linsengroßes Kryställchen Ferrocyankalium in eine verdünnte Kupfervitriollösung einwirft, die sich in einer kleinen Küvette befindet. „Künstliche Zelle“.

17. Übung. Wismut.

Nachweis mittels Luminescenz nach J. Donau¹⁵⁰⁾. Aus einem Porzellan-, Quarz- oder Platinröhrchen läßt man Wasserstoff (aus dem Kippschen Apparat) austreten, der mindestens eine mit Wasser beschickte Waschflasche passiert hat. Der Wasserstoffstrom wird angezündet, die Flamme soll nicht mehr als einen halben Zentimeter lang sein. Man rührt ferner möglichst reines Calciumcarbonat mit Wasser zu einem dünnen Brei an und entnimmt dann kleine Mengen davon mittels einer Platinöse, eines am Ende etwas plattgeschlagenen Platindrahtes, eines Wedekindschen Magnesiastäbchens oder auch eines schmalen Glimmerstreifchens. Die Reaktion selbst kann in folgender Weise ausgeführt werden:

Man glüht zunächst die am Draht befindliche Kalkverbindung in der Flamme schwach aus, bringt dann mittels einer zweiten Öse die wismuthaltige Lösung hinzu und glüht nochmals schwach aus. Legt man nun nach dem Abkühlen das Präparat wiederholt kurze Zeit an den unteren Flammenrand an, so ist im Augenblick des Auftreffens der Flamme eine cyanblaue Luminescenz zu bemerken. In dem Maße, als

¹⁴⁸⁾ Quantitative (colorimetrische) Versuche solcher Art hat Frl. Dr. Th. Zelinka angestellt, sie sind aber noch nicht abgeschlossen.

¹⁴⁹⁾ A. Mayrhofer, Z. d. Österr. Apothekervereins 1919, Heft 48, —52. Vgl. auch A. 351, 434 (1907).

¹⁵⁰⁾ M. 34, 949 (1913).

der Kalk zu glühen anfängt, verschwindet natürlich die Luminescenz, da sie von der Gelbglut verdeckt wird.

Die Empfindlichkeit der Reaktion ist eine hervorragende, denn die kleinste nachweisbare Menge beträgt ein Zehnmillionstel Milligramm Wismut. Bei diesen großen Verdünnungen ist wegen der nicht mehr intensiven Leuchterscheinung ein dunkler Beobachtungsraum und die Ausführung eines Parallelversuches angezeigt. Er wird etwa so angestellt, daß man in eine weitere, in einer Öse befindliche und vorher schwach ausgeglühte Kalkprobe ein Tröpfchen Wasser bringt, gleichfalls mit der Wasserstoffflamme behandelt und hierauf mit dem ersten Präparat vergleicht. Es ist zweckmäßig, die beiden Ösen oder Platindrähte, mittels welchen die Reaktion vorgenommen wird, nebeneinander in einen Glasstab einzuschmelzen und die Ösen, beziehungsweise Drahtenden einander möglichst zu nähern.

Auch Mangan¹⁵¹⁾ und Antimon¹⁵²⁾ geben derartige Luminescenzreaktionen, beim ersteren ist das Leuchten gelb, beim letzteren grünblau.

18. Übung. Prüfung eines Gemisches der Sulfide von Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium und Quecksilber¹⁵³⁾.

Der Sulfidniederschlag — die Menge betrage 1—10 mg — wird, wie beim gebräuchlichen analytischen Gang, mit Salpetersäure von 25% so lange gekocht, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, wozu in der Regel einige Minuten genügen. Man filtriert oder zentrifugiert und prüft Lösung und Rückstand wie folgt.

A. Lösung.

1. Die Lösung wird in einer Ecke des Objektträgers abgedampft; den Rückstand befeuchtet man mit einem Tropfen 10%iger Schwefelsäure und erhitzt, bis die Salpetersäure vertrieben ist und die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt. Nach dem Abkühlen wird ein Tropfen Wasser zugesetzt, einige Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und abgeschleppt. Der neue Rückstand, welcher Bleisulfat sein kann, wird mittels der Tripelnitritreaktion identifiziert. Wenn die Menge es erlaubt, soll ein Teil des Bleisulfats in Ammonacetat (Ammon im Überschuß) gelöst werden; die Lösung wird zentrifugiert und etwa Ungelöstes auf Wismut geprüft.

¹⁵¹⁾ Donau, l. c.

¹⁵²⁾ F. Paneth, B. 51, 1739 (1918).

¹⁵³⁾ Vgl. Lehrbuch S. 93.

2. Die abgezogene Lösung wird an einer anderen Stelle des Objektträgers so lange erhitzt, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. Kocht man jetzt mit einem großen Tropfen Wasser, so bleibt basisches Wismutsulfat zurück; es ist in verdünnter Salpetersäure zu lösen und kann mit Kaliumsulfat geprüft werden, das sechseckige Täfelchen bildet¹⁵⁴⁾. Sehr charakteristisch ist die Reduktion des Hydroxyds: man fällt die fragliche Lösung mit Ammoniak, schleudert den weißen Niederschlag zu Boden, wäscht mit Wasser und versetzt mit alkalischem Zinnchlorür, worauf Schwarzfärbung eintritt.

3. Die vom Wismut abgeschleppte Lösung wird in einem Platintiegelchen (Löffel) eingedampft und eine Minute lang zum eben beginnenden Glühen erhitzt. Hierbei zerfällt Kupfersulfat unter Bildung von Oxyd, während das Cadmiumsalz wesentlich intakt bleibt. Man zieht daher wieder mit Wasser aus, wäscht das am Tiegel haftende Kupferoxyd durch Abspülen mit Wasser, löst in warmer Salpetersäure und prüft näher (Tripelnitritreaktion; Blutlaugensalz).

4. In der Lösung ist Cadmium enthalten, das man in bekannter Weise identifiziert, z. B. durch Zusatz von Schwefelwasserstoff; er fällt gelbes Sulfid, das unlöslich ist in Schwefelammon und Cyankalium, löslich in Schwefelsäure 1 : 5. Eigentliche Mikroreaktionen des Cadmiums sind bekannt, können aber hier übergangen werden.

Das Grenzverhältnis beträgt zwischen Blei und Wismut einerseits und zwischen Kupfer und Cadmium andererseits bloß 1 : 50, dagegen kann Cadmium neben Kupfer noch beim Verhältnis 1 : 1000 erkannt werden. Auch umgekehrt ist sehr wenig Kupfer neben viel Cadmium nachweisbar, das Grenzverhältnis konnte aber von Schoorl, dem wir diese Angaben verdanken, nicht festgestellt werden, da sich alle von ihm nach dieser Methode geprüften Cadmiumsalze des Handels als kupferhaltig erwiesen¹⁵⁵⁾.

B. Rückstand¹⁵⁶⁾.

Der Rückstand von der Behandlung mit Salpetersäure besteht der Hauptsache nach aus Schwefel und evtl. Schwefelquecksilber. Weiter kann er in kleiner Menge die Sulfide von Blei, Wismut, Kupfer und Cadmium enthalten, von welchen einzelne Teile durch Umhüllung mit Schwefel dem Angriff der Säure entzogen wurden, ferner Zinnoxid, wenn das Zinn ursprünglich als Oxydul vorhanden und durch Schwefelammon unvollkommen gelöst worden war, endlich die

¹⁵⁴⁾ Schoorls B. S. 73.

¹⁵⁵⁾ Über spezielle Methoden zur Auffindung von Spuren von Blei, Wismut, Kupfer oder Cadmium vgl. Schoorls B. 77—82.

¹⁵⁶⁾ Schoorls B. 83.

Sulfate von Blei, Barium und Strontium. — Zur weiteren Behandlung wird das vorhandene Material in mindestens zwei Teile geteilt.

1. Der eine Teil dient zur Untersuchung auf Quecksilber. Man erwärmt mit Königswasser und dampft die Lösung vorsichtig (s. o.) ab; der Rückstand wird in Wasser gelöst und entweder 10 Minuten lang mit einem Kupferdrähtchen auf 60—80° erwärmt oder über Nacht damit in Berührung gelassen. Das amalgamierte Kupfer wird abgespült und nach S. 87 im Röhrchen erhitzt. Das Sublimat kann Quecksilbertropfen enthalten, ferner Krystalle von arseniger Säure (aus den Reagenzien), die eventuell eine nochmalige Trennung erforderlich machen, oder nach bekannten Methoden zu identifizieren sind. Der Nachweis des Quecksilbers gelingt auf diese Weise, wenn 0,01 mg davon neben der tausendfachen Menge anderer Metalle vorhanden ist. — In vielen Fällen kann es genügen, die ursprüngliche Lösung unmittelbar mit Kupfer zu behandeln.

2. Der andere Teil des Rückstandes dient zur Aufsuchung der übrigen oben erwähnten Bestandteile. Man vertreibt Schwefel und Quecksilber durch schwaches Glühen in einem Porzellantiegelchen und erhält so einen neuen Rückstand, welcher wesentlich die Oxyde von Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium und Zinn, ferner die Sulfate von Blei, Barium und Strontium enthalten kann. Zur weiteren Prüfung ist zu bemerken, daß man die erstgenannten Metalle (bis zum Zinn) nicht leicht hier allein finden wird, da mindestens ein Teil immer dort angetroffen werden wird, wo dies der regelrechte Gang erwarten läßt. Dagegen können Spuren von Barium und Strontium dem Analytiker völlig entslüpfen, wenn sie nur nach dem gebräuchlichen Verfahren gesucht werden.

Der Rückstand wird mit Salpetersäure am Wasserbad zur Trockne gebracht und hierauf mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen:

α) Die Lösung enthält Blei, Wismut, Kupfer, Cadmium und wird in bekannter Weise geprüft.

β) Der Rückstand kann zunächst Bleisulfat enthalten; man zieht es mit Ammonacetat aus, versetzt mit Kupferacetat und stellt die Tripelnitritreaktion an.

γ) Hinterläßt auch die Behandlung mit Ammonacetat einen Rückstand, so kann er vor allem Zinnoxid sein; man versucht es mit konzentrierter Salzsäure in Lösung zu bringen und prüft mit Rubidiumchlorid.

δ) Was sich jetzt noch nicht gelöst hat, ist als Barium- oder Strontiumsulfat anzusprechen¹⁵⁷⁾.

¹⁵⁷⁾ Über deren nähere Prüfung an anderer Stelle nachgelesen werden kann: Lehrbuch S. 103, 104, 107; Schörrls B. 115, 146.

Die Prüfung auf Zinnoxid und auf Bariumsulfat kann auch direkt an dem geglühten Rückstand geschehen, von welchem wir unter 2. ausgegangen sind.

Vgl. übrigens auch S. 117, 42. Übung.

19. Übung. Analysen, vgl. S. 91.

20. Übung. Kobalt.

1. Man berührt ein (feuchtes) Körnchen Borax von etwa 0,2 mg mit einem Platindraht von ca. 0,1 mm Dicke, so daß es am Drahtende haftet. Hierauf wird hoch über dem Zündflämmchen erhitzt, bis der Borax schaumig geworden ist. Diesen Boraxschaum berührt man vorsichtig mit der 0,2 mg-Öse, in der sich eine Kobaltlösung 1:1000 befindet. Der Borax saugt die Lösung auf. Nun wird stärker erhitzt, schließlich eine Minute lang rot geglüht. Die Perle wird in der Weise an das Drahtende gedrängt, daß man dieses etwas kühler hält als den daneben befindlichen Teil des Drahtes. Die Färbung ist mit der Lupe (auf weißem Hintergrund) gut zu sehen. Sehr schwache Färbungen an sehr kleinen Perlen werden beobachtet, indem man diese in Xylol einlegt und bei schwacher Vergrößerung und Kondensorbeleuchtung prüft.

2. Eine weitere hübsche Reaktion beruht auf der Bildung von Mercurikobaltrhodanid Co Hg(CNS)_2 . Hierzu gibt Schoorl¹⁸⁸⁾ folgende Vorschrift: man löst 5 g Sublimat und ebensoviel Rhodanammon in 6 g Wasser unter gelindem Erwärmen und betupft die zur Trockne eingedunstete Probe (unter der Lupe) mit diesem Reagens, ohne den Objektträger mit der Glas- oder Platinspitze zu berühren. Vom Reagens ist möglichst wenig zu nehmen. Es entstehen tiefblaue Drusen von prismatischen, oft zugespitzten Krystallen des rhombischen Systems, auch wohl unregelmäßige Klumpen und Stachelkugeln. (Bei Gegenwart von Zink oder Cadmium erhält man blaßblaue Mischkrystalle.) Kleine Mengen von Nickel sind nicht hinderlich, aber eine dem Kobalt gleiche Quantität dieses Ions beeinträchtigt bereits Form und Schönheit der Krystalle. Ist die zehnfache Menge Nickel zugegen, so können sie überhaupt ausbleiben. — Die erwähnte Verbindung bildet leicht übersättigte Lösungen. Vgl. Cäsiumalaun S. 102.

21. Übung. Nickel.

1. Ein Tropfen der 1%igen Nickellösung wird im Spitzröhrchen mit fünf Tropfen alkoholischer Dimethylglyoximlösung — gleichfalls 1:100 — versetzt. Man fügt noch einen Tropfen Ammoniak hinzu und so viel Wasser, daß das Röhrchen voll ist. Hierauf wird am Wasserbad (S. 16) mit einem Glasstäbchen gequirlt, zentrifugiert und dreimal mit heißem Wasser gewaschen. Man trocknet den Niederschlag am Wasserbad unter Einblasen (oder Saugen) von Luft, steckt die Mün-

¹⁸⁸⁾ Schoorls B. S. 92.

dung des Spitzröhrchens in einen Schlauch, der zur Wasserstrahlpumpe führt und sublimiert im Vakuum durch vorsichtiges Erhitzen mit dem Zündflämmchen. Das Sublimat wird auf den Objektträger gebracht und der prächtige Pleochroismus rot-gelb nach S. 12 festgestellt.

2. Soll das besprochene Nickeldimethylglyoxim, dem die Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NO})_2\text{Ni}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$ zukommt, bloß am Objektträger dargestellt werden, so genügt es, ein Körnchen Dimethylglyoxim in eine ammoniakalische Nickellösung einzulegen. Der Versuch gelingt mit $1\ \gamma$ Nickelion leicht; auch bei den so erhaltenen Nadeln ist der Farbenwechsel beim Drehen im polarisierten Licht gut zu beobachten. Übrigens ist auch der Sublimationsversuch mit kleinen Bruchteilen eines Milligramms ausführbar.

Cupriloösungen geben eine ähnliche Reaktion; auch in diesem Fall sind die Kryställchen pleochroitisch, und der Farbenwechsel ist sogar ein ähnlicher; aber während die rote Farbe bei der Nickelverbindung auftritt, wenn die Polarisationssebene¹⁵⁹⁾ des Nicols senkrecht zur Längsrichtung der Nadeln steht, ist das Verhalten der Kupferverbindung gerade das entgegengesetzte. Auch sind die Krystalle der Kupferverbindung nicht fein, nadelförmig, sondern mehr derb, prismatisch.

22. Übung. Trennung von Kobalt und Nickel.

Da der Nachweis des einen Ions neben dem anderen bei annähernd gleichen Mengen mittels der angegebenen Reaktionen ohne weiteres gelingt, empfiehlt es sich, Trennungen mit einem großen Überschuß des einen Ions auszuführen.

1. Um wenig Nickel neben viel Kobalt nachzuweisen, versetzt man den Tropfen mit überschüssigem Ammoniak und schüttelt mit Luft oder läßt die Mischung einige Stunden lose bedeckt stehen. Die Hauptmasse des Kobalts fällt aus, in der Lösung ist Nickel mittels Dimethylglyoxim zu suchen. Ein Teil Nickel kann neben 5000 Teilen Kobalt aufgefunden werden.

2. Will man umgekehrt Spuren von Kobalt neben viel Nickel entdecken, so empfiehlt sich die Abscheidung des ersteren als Kaliumnitridoppelsalz (sehr kleine gelbe Würfel und Oktaeder) nach bekannter Vorschrift, Zentrifugieren desselben, Auflösen in konzentrierter Salzsäure, Abdampfen und Umwandlung ins Doppelrhodanid oder Prüfung mittels Borax.

23. Übung. Eisen.

Um die Empfindlichkeit der Berlinerblaureaktion festzustellen, konzentriert man nach S. 84 eine Eisenchloridlösung, welche einige Millionstel.

milligramm Ferriion enthält, derart am Objektträger, daß der Rückstand eine möglichst kleine Fläche bedeckt. Dann wird er mit einer, mit Salzsäure angesäuerten Ferrocyankaliumlösung betupft und unters Mikroskop gebracht.

24. Übung. Aluminium.

1. Alaunreaktionen. a) Ein Milligramm der 1%igen Aluminium-(nitrat-)lösung wird am Objektträger eingedunstet, durch Anhauchen verflüssigt und mit etwas gepulvertem Kaliumhydrosulfat versetzt. Die oktaedrischen Alaunkrystalle entstehen in kurzer Zeit¹⁶⁰⁾. — Die Alaune des Rubidiums und Cäsiums sind erheblich schwerer löslich, entstehen deshalb in verdünnteren Lösungen und bilden kleinere Krystalle. Trotzdem bevorzugt Schoorl die Kaliumverbindung¹⁶¹⁾.

b) Ebler benutzt Cäsiumhydrosulfat, um das Aufschließen mit dem Aluminiumnachweis zu verknüpfen. Man schmilzt z. B. 0,1 mg Kaolin mit der 10fachen Menge Cäsiumhydrosulfat in der Platinöse bei Dunkelrotglut zusammen und kocht die Schmelze auf einem schmalen Objektträger mit einem Tropfen Wasser aus. Dann wird vom Ungelösten abgeschleppt und krystallisieren gelassen.

Der Cäsiumalaun bildet leicht übersättigte Lösungen. Um dies zu verhüten, gibt es zwei Möglichkeiten: a) Man benutzt ein

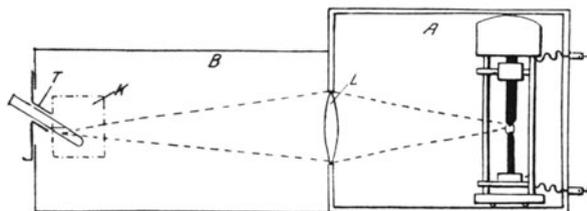


Fig. 57. Prüfung auf Fluoreszenz und feine Trübungen.

mit ca. 0,2% Cäsiumalaun infiziertes Cäsiumchlorid, d. h. eine fein verriebene Mischung. Wendet man für eine Probe nur 10—50 γ Chlorid an, so kann der Zusatz keine Täuschung hervorrufen. b) Man dampft einen Teil der flüssigen Probe zur Trockne ab und benützt diesen Rückstand, um die Lösung zu impfen oder benützt zum selben Zweck eine mit Cäsiumalaun infizierte Platinnadel. Im oben erwähnten Übungsbeispiel ist natürlich der zweite Weg einzuschlagen.

2. Fluoreszenzreaktion nach Goppelsroeder. Das Reagens wird bereitet, indem man entweder Morin in

¹⁶⁰⁾ Hübscher Projektionsversuch; man verwendet etwa 0,1 cm³ einer Lösung von krystallisiertem Aluminiumnitrat 1:3. Weitere Einzelheiten in der Fußnote S. 88.

¹⁶¹⁾ Schoorls B. 96

20%igem Alkohol auflöst oder Gelbholzspäne damit auskocht. Etwa im Verhältnis von einem Teil Gelbholz (Morin) auf zehn (zehntausend) Teile Lösungsmittel. a) Wird 1 cm^3 einer Aluminiumlösung 1:1000 mit einigen Tropfen des Reagenses versetzt, so entsteht eine kräftig grün fluoreszierende Lösung. Die Beobachtung geschieht am besten, indem man Licht von der Bogenlampe mit Hilfe einer Sammellinse so konzentriert, daß das Bild des positiven Kraters im Innern der Flüssigkeit erscheint. Böttger¹⁶²⁾ empfiehlt für ähnliche Zwecke den Apparat Fig. 57. Der Kasten B ist innen mattschwarz gestrichen oder mit Tuch ausgeschlagen. K bedeutet eine in der Seitenwand angebrachte Klappe, durch welche das Reagenzglas beobachtet wird.

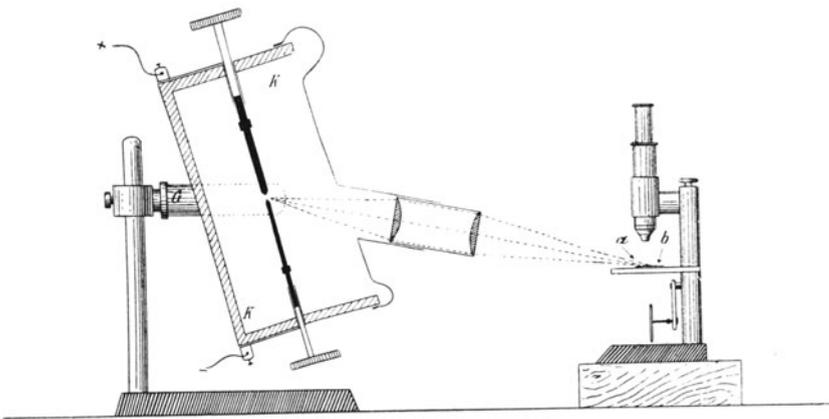


Fig. 58. Prüfung auf Fluoreszenz und feine Trübungen.

Wird der Versuch mit kleineren Aluminiummengen wiederholt, so ergibt sich die Grenze der Empfindlichkeit bei $0,025 \gamma$ Aluminium.

b) Für kleine Mengen von Flüssigkeit benutzt man Capillaren, die in der aus Fig. 58 ersichtlichen Art beleuchtet werden. (An Stelle der hier gezeichneten Lampe ist in diesem Apparat wie in dem Böttgerschen die Mikrobogenlampe [Fig. 55, S. 93] anwendbar und mit Rücksicht auf den geringen Stromverbrauch zu empfehlen.)

K stellt ein mit Asbestpappe ausgekleidetes Holzkästchen dar, das in einer horizontalen Gabel G montiert ist. An der einen Wand bringt man, in einem Rohr verschiebbar, eine ordinäre Sammellinse an, welche je nach ihrer Entfernung vom Lichtbogen entweder paralleles oder konvergentes

¹⁶²⁾ Qual. Analyse, 3. Aufl. S. 159, Leipzig 1913. Einen einfachen Apparat zur Prüfung auf Fluoreszenz hat kürzlich Ed. Moreau angegeben: C. 1923 II 1202.

Licht liefert. (Noch bequemer ist ein Linsenpaar, wie man es bei den als Spielzeug erhältlichen Projektionslaternen benutzt; eine Linse für sich allein liefert paralleles Licht, beide miteinander konvergentes.) Bringt man das zu prüfende Objekt in das Bild des positiven Kraters, so sind selbst schwach fluoreszierende Stoffe als solche erkennbar.

Die Capillare *ab* ist so auf den Objektstisch zu legen, daß keine störenden Reflexlichter auftreten. Wenn das Ende *a* halbkugelförmig geschlossen ist, so wirkt es wie eine Sammellinse; an dem dadurch entstehenden kleinen Strahlenkegel sind auch schwach fluoreszierende Flüssigkeiten leicht zu erkennen. — Man wird bei dieser Anordnung mit einigen Millionstelmilligrammen noch eine merkbare Fluoreszenz erzielen. Wo es sich um solch kleine Mengen handelt, darf man nicht versäumen, das Reagens (mit der entsprechenden Wassermenge verdünnt) auf eine etwaige Eigenfluoreszenz zu prüfen.

Wollte man die äußerste erreichbare Grenze der Empfindlichkeit ermitteln, so müßte das Fluoreszenz-Mikroskop¹⁶³⁾ zu Hilfe genommen werden.

Durch andere Kationen wird die Fluoreszenzreaktion im allgemeinen nicht gestört, namentlich, wie schon Goppelsroeder gefunden hat, nicht durch seltene Erden; dagegen stören Wasserstoffionen in größerer Menge, d. h. freie Mineralsäure, die vor dem Zusatz der Morinlösung mit Natriumacetat abzustumpfen ist. Freie Salpetersäure namentlich verhindert die Reaktion, dagegen wirken kleine Mengen Essigsäure günstig¹⁶²⁾.

3. Die Alaun- und die Fluoreszenzreaktion können vereinigt werden, indem man den auskrystallisierten (Cäsium-)Alaun mittels Filtrierpapier von der Mutterlauge befreit, dann in Wasser löst, Gelbholzauszug zusetzt usw.

4. Gelegentlich wird man von der Fähigkeit des Tonerdehydrats, Lacke zu bilden, Anwendung machen; zweckmäßig sind Kongorotlösung, Pernambukholzauszug, Patentblau oder endlich auch Blauholzabkochung¹⁶⁴⁾.

25. Übung. Chrom.

Ein Milligramm einer Chromlösung, die ca. 1 γ Cr enthält, wird am schmalen Objektträger eingedampft, mit etwa der fünffachen Menge Natriumsuperoxyd bestreut und zusammengesmolzen. Die gelbe Farbe ist ohne weiteres wahrzunehmen. Zum weiteren Chromnachweis kann man mit verdünnter Salpetersäure übersättigen und ein Körnchen Silbernitrat zusetzen. Eigenschaften der Krystallisation Seite 88.

Eisen, Aluminium und Chrom. 1. Ist relativ viel Aluminium neben wenig Eisen und Chrom zu erwarten — der bei Mineralanalysen häufigere Fall —, so kann man die drei

¹⁶³⁾ H. Lehmann, Physikal. Zschr. 11, 1039 (1910), K. Reichert, daselbst 13, 1010 (1912).

¹⁶²⁾ Unveröffentlichte Beobachtungen von Herrn Ing. Erik Schantl.

¹⁶⁴⁾ Kongo wird von H. Behrens empfohlen, Behrens-Kley, Mikrochem. Analyse 82; Pernambukholzauszug von R. Canaval (Privatmitteilung); Patentblau von S. Keisermann, Kolloidchem. Beihefte 1, 432 (1910); Blauholz von J. Lemberg, C. 1901, I, 278.

Ionen in getrennten Proben mittels der Fluorescenz-, der Berlinerblau- und der Chromatreaktion nachweisen. Entsteht bei Zusatz der Morinlösung ein Niederschlag, so ist sie in entsprechendem Überschuß anzuwenden.

2. Bei Gegenwart von wenig Aluminium muß eine Trennung durchgeführt werden. Das Gemisch der Hydroxyde wird nach Schoorl¹⁶⁵⁾ im Platintiegelchen getrocknet und eine Minute lang auf dunkle Rotglut erhitzt. Dabei werden Chrom- und Eisenhydroxyd in verdünnter Säure schwerlöslich. Wird hernach mit 3%iger Salpetersäure in gelinder Wärme ausgezogen, so geht wesentlich Aluminiumoxyd in Lösung, das man als Alaun usw. identifiziert.

26. Übung. Zink.

1. Ein Tropfen einer 1%igen Zinklösung wird nach eventuellem Zusatz von Natriumacetat nach S. 27 mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelzink mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen. Hernach löst man es in verdünnter Salpetersäure, vertreibt den Schwefelwasserstoff und benutzt die Lösung (A) zu folgenden Versuchen.

2. Krystallfällung von Ferricyanzink. Diese recht charakteristische und empfindliche Reaktion erfordert ziemlich verdünnte Lösungen, wenn man deutliche Krystalle gewinnen will. Wir bringen deshalb in die stark salpetersaure Lösung (A) ein Körnchen Ferricyankalium; entsteht von ihm ausgehend eine feine gelbe Trübung, so ist die Anwesenheit von Zink möglich. Sind die Kryställchen bei 400facher Vergrößerung nicht als solche erkennbar, so verdünnt man die Lösung A auf das Fünffache und wiederholt den Versuch, bis man gelbe quadratische Täfelchen wahrnimmt, die die Gegenwart von Zink beweisen.

3. Bei der Überführung in Rinmanns Grün spielt die Dosierung gleichfalls eine wichtige Rolle, da wie Zechner¹⁶⁶⁾ gefunden hat, sowohl ein Überschuß von Zink, wie ein Überschuß von Kobalt den Erfolg verderben können. Ich verfare jetzt so, daß ich einen etwa millimeterbreiten und 5—10 mm langen Filtrierpapierstreifen an dem einen Ende mit einem Tröpfchen 1%iger Kobaltlösung, am anderen Ende mit einem Tröpfchen der fraglichen Lösung in Berührung bringe. Die Lösungen dringen in dem Streifchen vor und man kann sicher sein, daß es eine Zone mit einem guten Mischungsverhältnis gibt. Man äschert das Papier ein, etwa am schmalen Objektträger; zur Prüfung reicht meist das freie Auge aus. Statt des Papierstreifens kann auch eine Asbestfaser genommen werden.

¹⁶⁵⁾ Schoorls B. 100 oder Lehrbuch 100.

¹⁶⁶⁾ Unveröffentlichte Beobachtungen.

Über weitere Zinkreaktionen, z. B. über Zinknatriumcarbonat (farblose Tetraeder) vergleiche man die öfter zitierten Werke¹⁶⁷⁾. Aus Legierungen, z. B. Messing, ist Zink in der Regel durch Erhitzen in einer schwer-schmelzbaren Capillare leicht auszutreiben. Das Sublimat besteht, wenn wenig Legierung vorliegt, wesentlich aus Oxyd. Übrigens kann auch im Vakuum sublimiert werden, vergleiche S. 101.

27. Übung. Mangan.

1. Die Manganatschmelze wird am schmalen Objektträger oder in der Platinöse mit Natriumsuperoxyd als Reagens ausgeführt. Im zweiten Fall achte man darauf, daß die Temperatur nicht zu hoch steige. Im ersten Fall ist auf einen eventuellen Mangangehalt des Objektträgers Rücksicht zu nehmen; die notwendigen Kontroll- und Übungsversuche ergeben sich aus diesen Hinweisen von selbst.

2. Will man die Oxydation des Manganions zu Übermangansäure mittels Bleisuperoxyd und Salpetersäure^{167 a)} mikrochemisch verwerten, so ist bei starker Verdünnung die Prüfung der durch Zentrifugieren geklärten Lösung nach S. 95 möglich; man kann einige Hundertstel γ Mn leicht nachweisen.

3. Über die Lumineszenzreaktion nach Donau vgl. S. 97.

4. Die Permanganate geben mit Perchloraten Mischkrystalle, zu deren Beobachtung folgender Versuch empfohlen sei. In einen großen, am Objektträger befindlichen Tropfen bringen wir ein Milligramm Überchlorsäure (käufliches Natriumperchlorat), ferner an zwei nicht zu nahe Stellen je ein Körnchen Kaliumpermanganat und Rubidiumchlorid. Nach 5—10 Minuten hat sich eine reichliche Krystallisation der Mischkrystalle $RbCl(Mn)O_4$ gebildet, die von sehr verschiedenem Farbenton sind.

Verfügt man über ein Spektralkular (dessen Besitz für mikrochem. Arbeiten sehr wünschenswert erscheint), so kann das Absorptionsspektrum an einem nicht zu kleinen und nicht zu dunklen Krystall beobachtet werden¹⁶⁸⁾. „Man benutzt am besten ein mittelstarkes Objektiv und ersetzt das gewöhnliche Okular durch das Spektralkular. Von diesem wird sodann der obere Teil beiseite gedreht und nach Erweiterung des Spaltes auf das zu untersuchende Objekt eingestellt. Sodann wird dieses derart orientiert, daß sein Bild nach entsprechender Verengung des Spalts ihn in einer gewissen Zone in seiner ganzen Breite ausfüllt. Wird nun das Prismensystem eingeschaltet, so erblickt man im Spektrum in einem, je nach Ausdehnung des betr. Objektes breiteren oder schmäleren Querstreifen das Absorptionsspektrum der Substanz. Allerdings tritt dasselbe nur dann ganz rein auf, wenn der zu untersuchende Körper in ein Medium von gleichem Brechungsindex eingebettet ist.

¹⁶⁷⁾ Behrens-Kleys M. A. 69, Schoorls B. 104, Lehrbuch 101.

^{167 a)} Statt Salpetersäure empfiehlt E. J. Dyrmont Schwefelsäure. C. 1923, II, 1483.

¹⁶⁸⁾ Vgl. z. B. Zimmermann, Mikroskop, 188, Leipzig u. Wien 1895.

Sonst werden die bei der gewöhnlichen Beobachtung dunkel erscheinenden Begrenzungslinien natürlich auch im Spektrum als dunkle Streifen sichtbar sein. Diese Streifen unterscheiden sich aber von den auf Absorption beruhenden Linien dadurch, daß sie in allen Bezirken des Spektrums die gleiche Intensität besitzen. Außerdem verschwinden die auf ungleicher Lichtbrechung beruhenden Streifen um so vollständiger je größere Beleuchtungskegel (Kondensor!) man anwendet.“ Als Lichtquelle ist Bogenlicht zu empfehlen.

Noch vollkommener als ein gewöhnliches Spektralkular ist das Engelmänn-Siedentopfsche Mikrospektralphotometer, auf das an dieser Stelle aufmerksam gemacht sei¹⁶⁹⁾.

Anhang.

Da hier von spektroskopischen Versuchen die Rede ist, sei noch auf folgende Anwendungen hingewiesen, die — abgesehen von den allgemein gebräuchlichen Methoden — gelegentlich bei mikrochemischen Arbeiten vorkommen können.

a) Um kleine Flüssigkeitsmengen auf das Absorptionsspektrum zu prüfen, füllt man sie am besten in schwarze Glascapillaren¹⁷⁰⁾, die oben und unten eben geschliffen sind; die Flüssigkeit muß den Innenraum blasenfrei erfüllen und an den Enden in konvexer Form austreten. Hierauf werden die Röhrchen beiderseits verschlossen, z. B. zuerst mittels des Deckglases oben, dann mittels des Objektträgers unten. Sie werden hierauf am Objektstisch axial durchleuchtet und wie oben $[\text{RbCl}(\text{Mn})\text{O}_4]$ spektroskopisch untersucht. An Stelle besonderer Capillaren kann man nach Dennstedt¹⁷¹⁾ schwarze kugelige Glasperlen benutzen, die an den Polen flachgeschliffen sind. Als Versuchsobjekt sei noch ein Tröpfchen Blut, evtl. entsprechend verdünnt, empfohlen. Oder eine Lösung von einem Didym-(Neodym-, Praseodym-)salz.

b) Seltene Erden können auch in einer Boraxperle aufgelöst untersucht werden; das Verfahren deckt sich wesentlich mit dem oben beim Mangan beschriebenen. Natürlich müssen bei verändertem Medium (Borax statt Wasser) die Absorptionsstreifen nicht genau an den gewohnten Stellen zu finden sein.

c) Mitunter wird man von den „Reflexionsspektren“ Anwendung machen. Das zu untersuchende Pulver (z. B. Didymsalz) wird mittels Bogenlampe und Sammellinse schräg von oben kräftig beleuchtet und spektroskopiert; die erzielten Spektren erinnern an die betr. Absorptionsspektren, sind aber mit ihnen auch nicht identisch.

28. Übung. Calcium.

1. Nachweis als Gips. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zwei Milligramme einer Calciumlösung 1:200 werden am Objektträger mit etwas Schwefelsäure versetzt, abgedampft und schließlich so lange erhitzt, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. (Besser als ein Objektträger ist ein Quarzschälchen,

¹⁶⁹⁾ Z. f. wissensch. Mikroskopie V, 289 (1888), Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. W. XXXII. 706 (1902).

¹⁷⁰⁾ Erhältlich bei Carl Zeiß, Jena. Vgl. M. 29, 959 (1908).

¹⁷¹⁾ B. 44, 25. (1911).

da Glas leicht etwas Ca abgibt.) Man löst den Rückstand in Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt wird und läßt verdunsten. Die gewonnenen Gipskrystalle sind zwar oft ziemlich verschieden, aber doch recht charakteristisch; bei rascher Verdunstung, die vermieden werden soll, vorwiegend Nadelbüschel, bei langsamer hingegen: a) rhomboidal umgrenzte Blättchen mit spitzen Winkeln von 53 (häufig), 66 oder 28°, b) Zwillinge, kenntlich an einspringenden Winkeln von (meistens) 104, 130 oder 76°. —

Zur Messung der Winkel bedient man sich des Fadenkreuzokulars¹⁷²⁾ und des drehbaren, mit Winkelteilung versehenen Objektisches. Man bringt erst den einen, dann den anderen Schenkel des betreffenden Winkels mit einem Faden in Übereinstimmung, liest jedesmal den Winkel am Rand des Objektisches ab und bildet schließlich die Differenz; natürlich ist auf den Sinn der Drehung zu achten. Die Messungen werden an mehreren Individuen wiederholt und dann wird aus den Beobachtungen das Mittel genommen.

2. Nachweis als Gaylussit $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ¹⁷³⁾. Versetzt man ein Tröpfchen (z. B. 1%ige) Calciumlösung mit 10%iger Natriumcarbonatlösung im Überschuß, so entsteht zuerst eine wolkenartige Fällung, deren Teilchen unterm Mikroskop keine Formen erkennen lassen. Nach einigen Minuten hellt sich die Flüssigkeit unter Bildung rhomboidaler Täfelchen auf, die, an Gipskrystalle erinnernd, meist einzeln, hie und da auch in kleinen Drusen, Kreuzen u. dgl. auftreten. Charakteristisch und empfindlich.

Weitere Erkennungsformen: Tartrat, Oxalat, Kaliumferrocyanid werden an bekannten Stellen beschrieben¹⁷⁴⁾, wo auch über Barium- und Strontiumreaktionen und über hierhergehörige Trennungen nachgelesen werden kann. S. Keisermann benutzt eine alkoholische Lösung von Anthrapurpurin, um freien und locker gebundenen Kalk in Portlandzementen nachzuweisen¹⁷⁵⁾.

29. Übung. Magnesium.

1. Magnesiumammoniumphosphat. Ein Milligramm einer angesäuerten Magnesiumlösung 1 : 1000 wird mit Ammoniak geräuchert, indem man den Objektträger, Tropfen nach abwärts, über eine Standflasche legt, in der sich etwa 20%-

¹⁷²⁾ In Ermanglung des Fadenkreuzes kann man auf einen (etwa in der Mitte des Gesichtsfeldes befindlichen längeren) Teilstrich des Okularmikrometers einstellen. Vgl. auch den Anhang.

¹⁷³⁾ Behrens-Kley, M. A. 53, H. Molisch, Ber. d. D. Botan. Gesellsch. 34, 288 (1916).

¹⁷⁴⁾ Lehrbuch 104. Über Unterscheidung von Radium und Barium vgl. Denigès, Compt. rend. 171, 633 (1920).

¹⁷⁵⁾ Kolloidchem. Beihefte I, 423 (1910).

iges Ammoniak befindet. (Da das Reagens bei dieser Behandlung gelegentlich Säure aus dem Tropfen absorbieren kann, soll die betreffende Flasche nicht zu anderen Zwecken verwendet werden.) Dann wird ein Körnchen Phosphorsalz in den Rand des Tropfens gebracht und der Objektträger neuerdings auf die Standflasche gelegt. In unmittelbarer Nähe des Phosphats entstehen dendritische Krystalle, in größerer Entfernung stets auch besser ausgebildete Formen, namentlich sechsstrahlige Sterne, X-förmige Gestalten und Sargdeckel¹⁷⁶⁾. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an, sind sehr schwach polarisierend und in ihrem Brechungsvermögen von dem der Lösung nicht sehr verschieden (daher Beobachtung mit kleiner Blendenöffnung!). Kalium und Natrium stören nicht, wenn sie in 250facher Menge gegenüber dem Magnesium vorhanden sind. (Bei Gegenwart von Lithium, auf das wir hier nicht Rücksicht nehmen, muß das Magnesium mittels Bariumhydroxyd abgeschieden werden.) Calcium kann man übrigens mittels Citronensäure unschädlich machen, wenn seine Menge die des Magnesiums nicht um mehr als das Fünfzigfache übersteigt (Schoorl)¹⁷⁷⁾.

2. Die Grenzen der erwähnten Magnesiumreaktion werden verschieden angegeben¹⁷⁸⁾. Bei 0,05 γ wird sie im allgemeinen unsicher; in Grenzfällen ist es sehr wichtig, daß man kein Ammonsalz hinzufüge, also von annähernd neutraler Lösung ausgehe; das Tröpfchen kann nach dem Eindunsten durch Anhauchen nochmals verflüssigt und neuerdings unterm Mikroskop durchmustert werden; so wird man — Übung und Sorgfalt vorausgesetzt — noch sehr kleine Mengen auffinden können.

3. Bezüglich der Auffindung von Calcium und Magnesium nebeneinander gilt, daß, wenn annähernd gleiche Mengen vorhanden sind (wie z. B. im Dolomit), Calcium als Gips und Magnesium als Ammonphosphat leicht erkannt werden können, wenn man Calcium in einem Tropfen als Sulfat nachweist und dann einen zweiten bei Gegenwart von Citronensäure auf Magnesium prüft.

Natürlich kann auch das übliche Trennungsverfahren mit Ammoniumcarbonat angewandt werden. Zu beachten ist, daß die Anwesenheit von viel Ammonsalzen die Fällung der Calciumgruppe unvollständig macht; man muß jene also vorher vertreiben und dann mit entsprechend kleinen Mengen Reagens arbeiten.

30. Übung. Kalium und Natrium.

1. Kaliumchloroplatinat. Zwei Milligramm einer 1%igen Kalium(chlorid)-lösung werden mit einem Tröpfchen konzentrierter Platinchloridlösung versetzt, etwa so, daß sich die Tropfen berühren. Neben der an der Berührungsstelle

¹⁷⁶⁾ Haushofer, Mikroskop. Reaktionen 92 (Braunschweig 1885).

¹⁷⁷⁾ Schoorls B. 127.

¹⁷⁸⁾ Schoorls B. 129. Osw. Richter, Wien. Akad. Ber., math. nat. Kl. III, April 1900.

entstehenden feinkörnigen Trübung erhält man bald größere Krystalle, sattgelbe, tesserale Oktaeder und deren Zerformen, z. B. scheinbar sechseitige Tafeln. — Bei Verdünnung der Probelösung wird man mit 0,02 γ Kalium noch eine gute Reaktion bekommen. Sind Rb und Cs sowie NH_4 (Laboratoriumsluft!) ausgeschlossen, so ist die Reaktion eindeutig.

(Hat man Verdacht auf Rubidium oder Cäsium, so kann Zusatz einer mit Chlorsilber gesättigten, stark salzsauren Goldchloridlösung leicht Aufschluß geben; diese Lösung gibt mit K-Salzen keine Reaktion, mit Rb rote Prismen, mit Cs schwarze Kreuze¹⁷⁹⁾ usw.)

Wegen der Empfindlichkeit der Reaktion und wegen der leichten Verunreinigung des Reagenses durch Laboratoriumsluft und Glas ist das Platinchlorid stets zu prüfen. Ein Reagens, das beim Eintrocknen nur ein amorphes, braunes Häutchen und gar keine oktaedrischen Kryställchen hinterläßt, ist einfach nicht zu bekommen¹⁸⁰⁾, es sei denn, daß man mit Quarzgefäßen und sorgfältigst gereinigten Säuren arbeitet. Aber durch den Vergleich wird man immer leicht feststellen, ob es sich um spurenhafte Verunreinigungen des Platinchlorids oder um Kalium in der Probe handelt.

2. Natrium wird als Natriumuranylacetat $[\text{NaUO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$ nachgewiesen. Etwa zwei Milligramm einer 1%igen Natrium-(chlorid-)lösung werden am Objektträger nach Schoorl und Lenz¹⁸¹⁾ mit gepulvertem Uranylammonacetat versetzt. Man erhält blaßgelbe tesserale Tetraeder (von grüner Fluoreszenz), deren Auftreten für das Natrium kennzeichnend ist¹⁸²⁾. In Ermangelung von Uranylammonacetat kann eine mit Essigsäure angesäuerte Uranylacetatlösung genommen werden, die man auf die eingedunstete Probe bringt. Daß das eine wie das andere Reagens frei von Natrium sein muß, d. h. beim Eindunsten der wässrigen Lösung keine Tetraeder hinterlassen darf, versteht sich¹⁸³⁾.

3 Sind Kalium und Natrium nebeneinander nachzuweisen, so gilt folgendes:

a) Die Chloroplatinatreaktion des ersteren wird durch die Anwesenheit von Natrium nicht gestört. Man erhält bei genügendem Überschuß von Reagens zuerst die tesserale Oktaeder KPtCl_6 , dann die triklinen Tafeln der Natriumverbindung S. 10 und kann, namentlich wenn z. B. die Chloride vorliegen, beide Ionen sehr schön in einer Probe nachweisen. Der Versuch ist mit etwa 20 γ einer KCl-NaCl-Mischung auszuführen.

¹⁷⁹⁾ E. Bayer, M. 41, 223 (1920).

¹⁸⁰⁾ Schoorls B. 134.

¹⁸¹⁾ Fr. 50, 263 (1911).

¹⁸²⁾ Organische Verbindungen können stören; in konzentrierten Lösungen von Na-Laktat erhält man z. B. keine Fällung, erst bei entsprechender Verdünnung stellt sie sich ein. Man wird also sicherheitshalber organische Beimengungen zerstören. Über den Einfluß von Magnesiumsalzen siehe Schoorls B. 140.

¹⁸³⁾ Die chemischen Fabriken bringen Na-freies Reagens in den Handel; ich hebe es in einem Quarzgläschen auf.

b) Die Bildung des Natriumuranyldoppelsalzes wird durch die Gegenwart von Kalium beim Gewichtsverhältnis Na: K = 1 : 2 beeinträchtigt, bei weniger Natrium verhindert. Man muß also eine Trennung durchführen, was z. B. unter Anwendung von (aschefreier) Weinsäure oder Überchlorsäure möglich ist¹⁸⁴⁾. Sind endlich Spuren von Kalium neben viel Natrium aufzusuchen, so ist das Reagens von Macallum zu empfehlen, d. h. eine Mischung von Kobaltnitrat, Natriumnitrit und Essigsäure¹⁸⁵⁾. — Beliebte Erkennungsformen für Kalium und Natrium sind auch die Wismutdoppelsulfate¹⁸⁶⁾.

31. Übung. Ammonium.

1. Auf den Boden der Gaskammer S. 27 bringt man etwa 2 mg einer 1%igen Salmiaklösung, auf die Innenseite der Decke kommt das Ammoniakreagens, etwa beim ersten Versuch Platinchlorid, beim zweiten Neblers Reagens und beim dritten Mercuronitratlösung. Ist alles bereit, so versetzt man die Salmiaklösung mit einem Tröpfchen Lauge und verschließt die Kammer. Die Wirkung stellt sich in wenigen Minuten ein: Oktaeder von Platinsalmiak, Bräunung der Neblerschen Lösung, Schwärzung des Mercurosalzes. — Über die Anwendung von Lackmuspapier vgl. den organischen Teil (S. 125).

2. Um Nebelbildung zu erzielen, kann gleichfalls die Gaskammer benutzt werden; man bringt etwas verdünnte Salzsäure auf das Deckglas. Doch ist bei derlei Versuchen Vorsicht angebracht, da verdünnte Salzsäure z. B. auch nach dem Hineinhauchen in die Gaskammer „raucht“. Um schwache Nebel sichtbar zu machen, leitet man den Strahlenkegel der (Mikro-)Bogenlampe in die Kammer. — Im (binokularen) Mikroskop hübsche Ultraerscheinung.

3. Daß Salmiak leicht von Objektträger zu Objektträger nach S. 41 zu sublimieren und auf solche Weise von nichtflüchtigen Stoffen zu trennen ist, braucht nicht besonders erwähnt zu werden.

32. Übung. Analysen.

Es ist wohl nicht notwendig, besonders hervorzuheben, daß an dieser Stelle auch Trennungen der einzelnen Gruppen voneinander vorzunehmen sein werden, wobei man sich der bekannten Anleitungen (Fresenius, Treadwell, Böttger usw.) bedienen wird^{186a)}. Dasselbe gilt für die 43. Übung S. 119.

Anorganische Anionen.

Die Art, wie man kleine Mengen von Lösungen auf Anionen prüfen soll, kann demjenigen, der die bisherigen Übungen aufmerksam durchgemacht hat, keine Schwierigkeiten bereiten, da es sich in vielen Fällen nur

¹⁸⁴⁾ Schoorls B, 143, Lehrbuch 110.

¹⁸⁵⁾ Molisch, Mikrochemie der Pflanze, 2. Aufl. S. 62. Das Rezept lautet: 20 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 35 g NaNO_2 , 10 cm^3 Essigs. verd. auf 75 cm^3 . Bis zu völliger Klärung stehen lassen, gut verschlossen aufbewahren! C. 1923, IV, 251.

¹⁸⁶⁾ S. z. B. Mayrhofer, Az. 34 ff.

^{186a)} Über ein Trennungsverfahren s. auch K. Zepf. C. 1923, IV, 4.

um eine zweckentsprechende Anwendung der Makromethoden handelt. Wir begnügen uns deshalb mit wenigen Übungsbeispielen; die Reihenfolge entspricht der üblichen Gruppeneinteilung.

33. Übung. Sulfate.

1. Man vermengt im ausgezogenen Röhrchen S. 30 etwa 1 mg Schwefelsäure 1:1000 mit verdünnter Chlorbariumlösung. Trübung und zentrifugierter Niederschlag sind noch mit freiem Auge sichtbar. In manchen Fällen kann Gips als Erkennungsform vorzuziehen sein; dabei dient Calciumacetat als Reagens. — Zu beachten ist, daß der Schwefelgehalt des Leuchtgases leicht kleine Mengen von Schwefelsäure in die Probeflüssigkeiten bringt; vgl. S. 126.

2. Ein Körnchen Bariumsulfat wird nach Denigès¹⁸⁷⁾ am Platindraht im oberen Drittel eines Weingeistflämmchens zu Sulfid reduziert und in einen Tropfen Nitroprussidnatriumlösung gebracht; die Blaufärbung beweist die Gegenwart des Schwefels. Will man auch noch das Bariumion nachweisen, so benutzt man nach Denigès 10%ige Jodsäure, worauf die ziemlich charakteristischen Büschel der (meist gekrümmten) Nadeln von Bariumjodat erscheinen.

34. Übung. Phosphate.

Beim Nachweis der o-Phosphorsäure dient vor allem das Ammoniummagnesiumphosphat als Erkennungsform, das schon beim Magnesium besprochen worden ist. Man bringt demgemäß ein Körnchen Magnesiumacetat in den mit Ammoniak (und evtl. Salmiak) versetzten Tropfen. Auch die tesseralen, gelben Krystalle des phosphormolybdänsauren Ammoniums sollen bei dieser Gelegenheit unterm Mikroskop beobachtet werden. Darstellung etwa so, daß man ein Körnchen Ammonmolybdat in Salpetersäure 1,1 löst und den Tropfen in Berührung bringt mit einem Tropfen Natriumphosphatlösung; man erhält Oktaeder, auch Rhombendodekaeder, die zu Kugeln, Kreuzen u. a. Formen zusammentreten. Pyrophosphorsäure und ihre Salze geben (in saurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat) eine hübsche Krystallfällung mit Luteokobaltchlorid¹⁸⁸⁾.

35. Übung. Borate.

Für Fälle, wo die Reaktion mit Curcumapapier nicht ausreicht, kann Leinenfaser nach Art der Lackmusseide mit Curcuma gefärbt werden¹⁸⁹⁾. Das Reagens „Curcumaleinen“ wird dargestellt, indem man 5 g gepulverte Curcumawurzel mit 10 g Weingeist auskocht, filtriert und die Lösung eindampft. Den Rückstand löst man unter Zusatz von etwas Soda in einigen Kubikzentimetern 50%igen Weingeists, kocht auf und trägt ungebleichte

¹⁸⁷⁾ C. 1920, IV, 550. Bei dieser Gelegenheit gibt Denigès an, daß man Platindraht oft durch Drähte aus der Eisenlegierung „Rinc 2“ der Stahlwerke Imphy (Adresse: Forges etc. aciéries d'Usuèux, département de la Loire) ersetzen könne; ich habe darüber keine eigenen Erfahrungen. Auch die bekannten Wedekind-Magnesiastäbchen seien an dieser Stelle als Platin-Ersatz bei Perlen- und Flammenreaktionen erwähnt.

¹⁸⁸⁾ Behrens-Kley, M. A. 139.

¹⁸⁹⁾ A. 351, 429 (1907).

Leinenfasern ein. Nach dem Herausnehmen preßt man zwischen Papier, legt in stark verdünnte Schwefelsäure und wäscht mit Wasser.

Das Reagens soll von schön dottergelber Farbe sein. Bei der Anwendung verfährt man wie mit Lackmusseide (S. 81), d. h. man läßt den Probetropfen, welcher mit Salzsäure oder Kaliumhydrosulfat angesäuert worden ist, am Fadenende eindunsten. Erweist es sich unter dem Mikroskop (Kondensorbeleuchtung) braun gefärbt, so bringt man es daselbst mit einem Tröpfchen (13%iger) Sodalösung zusammen, worauf sich bei Gegenwart von Borsäure eine vorübergehende Blaufärbung einstellt. — Die Säuren des Molybdäns, Titans, Zirkons, Niobs und Tantals bringen ähnliche Färbungen hervor wie Borsäure. Chloride und Sulfate der Alkalimetalle stören die Reaktion nicht; Phosphor- und Kieselsäure, Magnesium- und Calciumchlorid sind erst in mehr als hundertfachen Mengen (vom Borat) hinderlich, Eisenchlorid stört bereits in der 10fachen Menge. In vielen Fällen, z. B. bei Turmalin und borhaltigen Gläsern gelingt der Nachweis im salzsauren Auszug der feingepulverten Probe, von der man etwa ein Milligramm anwendet; von diesen letzteren Versuchen soll wenigstens einer geübt werden; als Glas kann Schottisches Geräteglas genommen werden. Empfindlichkeit 0,0001 γ B.

36. Übung. Fluoride.

Der Nachweis geschieht durch Überführung in Fluorkiesel, bzw. Kieselfluornatrium. Man mengt in einem Platintiegel¹⁹⁰⁾ etwas Flußspat mit konzentrierter Schwefelsäure, schichtet fein gepulverte Kieselsäure darüber und erwärmt; der Deckel des Tiegels trägt innen einen kleinen, außen einen großen Wassertropfen. Der letztere dient zur Kühlung, im ersteren ist etwas Kochsalz aufgelöst; läßt man diese Lösung, nachdem die Einwirkung vorüber ist, auf einem gefirnißten Objektträger eindunsten, so erscheinen die Krystalle des Kieselfluornatriums, blaßrötliche sechseitige Prismen oder Tafeln, auch Rosetten und Sterne¹⁹¹⁾, welche wegen der Brechungsverhältnisse mit kleiner Blendenöffnung gesucht werden müssen (Objektivschutz S. 5).

Ein Ätzversuch ist nur bei Anwendung größerer Fluoridmengen zu empfehlen¹⁹²⁾.

37. Übung. Carbonate

werden an der Gasentwicklung erkannt, die sich beim Zusammenbringen mit starken Säuren einstellt. Wurde der Versuch im Spitzröhrchen angestellt und soll die Kohlensäure mittels Kalkwasser identifiziert werden, so bringt man einen Tropfen davon in den Gasraum. Am einfachsten etwa an die Wand, die natürlich entweder von vornherein von Flüssigkeit frei gehalten oder durch Zentrifugieren davon frei gemacht wird.

Soll die Probe unter dem Mikroskop geprüft werden, so wird das Carbonat — z. B. ein Körnchen Calcit — in einen

¹⁹⁰⁾ Behrens-Kley, M. A. 177.

¹⁹¹⁾ Haushofer, Mikroskop. Reaktionen, 98. (Braunschweig 1885).

¹⁹²⁾ Vgl. Et. Olivier, Fr. 62, 293 (1923).

Tropfen Wasser gelegt und mit dem Deckglas bedeckt. Dann wird auf das zu prüfende Objekt eingestellt. Man bringt weiter etwa auf die linke Seite des Deckglasrandes einen Tropfen Salzsäure, am rechtsseitigen Rand legt man ein Streifchen Filtrierpapier an. Sobald die Salzsäure zum Objekt kommt, ist die Gasentwicklung sichtbar. Sollte bei sehr kleinen Mengen die Prüfung mit Kalkwasser erwünscht sein, so ist sinngemäß nach S. 122 zu verfahren.

38. Übung. Silicate.

1. Aufschließen mit Salzsäure. In einem Platinlöffel erhitzt man einige Milligramm feinst gepulverte Hochofenschlacke so lange mit konzentrierter Salzsäure am Wasserbad, bis beim Rühren mit dem Platindraht kein Knirschen mehr wahrnehmbar ist. Dann wird noch einige Male mit verdünnter Salzsäure benetzt, immer zur Trockene gebracht und schließlich mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. (In der Lösung sind die Kationen nach bekannten Methoden zu suchen.) Der Rückstand ist Kieselsäure, die durch Auflösen in Fluorwasserstoff und Zusatz von Kochsalz (s. unter Fluor) identifiziert werden kann. Wird der Versuch mit sehr kleinen Mengen, z. B. mit einigen γ wiederholt, so kann die Kieselsäure mittels Malachitgrün¹⁹³) (Lösungsmittel: Wasser), Nilblau¹⁹⁴) (Alkohol), Methylenblau¹⁹⁵) (stark verdünnte Essigsäure) gefärbt werden. Derlei Farbstoffe sind namentlich geeignet, um Spuren von Kieselsäure, wie sie etwa beim Abdampfen eines Tropfens am Objektträger hinterbleiben, sichtbar zu machen: Man bringt die Farbstofflösung darauf, läßt eine Weile in gelinder Wärme stehen und spült dann mit dem betreffenden Lösungsmittel ab.

2. Aufschließen mit Fluorwasserstoff. Man verwendet entweder reine käufliche Flußsäure oder ein Gemisch von Fluorammonium und Schwefelsäure. Als Beispiel wählen wir die Aufsuchung von K, Na und Ca nach dem Verfahren von Hemmes¹⁹⁶): Man mischt einige Milligramm sehr fein gepulvertes Glases mit Ammonfluorid und Wasser im Platinlöffel, setzt einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu und erhitzt so lange (nicht zum Glühen), bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen; der Rückstand wird mit Wasser in der Wärme ausgezogen. Von der Lösung läßt man einen Tropfen eindunsten, Gipskrystalle beweisen die Gegenwart von Ca. Der Rest der Lösung wird im Platinlöffel eingedampft.

¹⁹³) Behrens-Kley, M. A. 308.

¹⁹⁴) Canaval, Ztschr. f. prakt. Geologie, 1912, 320.

¹⁹⁵) S. Keiser mann, Kolloidchem. Beihefte I, 423 (1910).

¹⁹⁶) l. c. Seite 31.

geglüht, mit Wasser ausgezogen, ein Teil der Lösung auf einer kleinen Fläche des Objektträgers eingedampft und mit Platinchlorid auf *K* geprüft. Hat man nur wenig Kalium gefunden, so kann der Rest ohne weiteres mit Uranylacetat (S. 110) auf *Na* geprüft werden. Ist viel *K* zugegen, so fällt man mit Weinsäure, nimmt deren Überschuß mit Ammonacetat weg, dampft ab, glüht schwach und wiederholt die Prüfung mit Uransalz.

3. Eine sehr gute Methode der Aufschließung ist das Schmelzen mit Bleioxyd¹⁹⁷⁾, natürlich kann sie nur dann angewandt werden, wenn man sich auf einem anderen Wege von der An- oder Abwesenheit des Bleis überzeugt hat. Die mit Bleioxyd zusammengerührte Probe wird auf einem Aluminiumlöffel oder einer Graphitunterlage zusammengesmolzen, dann mit Schwefelsäure bis fast zur Trockne abgeraucht, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und weiter geprüft; Canaval benutzt das Verfahren hauptsächlich zur Aufsuchung von *K*, *Na*, *Ca* und *Mg*, aber auch von *Al* (wobei natürlich der *Al*-Löffel ausgeschlossen ist).

4. Daß die Silicate endlich nach der gebräuchlichen Methode des Schmelzens mit Alkalicarbonat aufgeschlossen werden können, bedarf keines besonderen Hinweises¹⁹⁸⁾.

39. Übung. Chloride, Bromide, Jodide.

Da die Erkennung der Anionen keine Schwierigkeiten bereitet, wenn Chlor-, Brom- oder Jodion einzeln vorliegen, sei nur der Fall berührt, daß alle drei Ionen zugleich anwesend sein können.

1. Eine einfache Methode beruht auf der Tatsache, daß durch Oxydationsmittel zuerst Jod und dann Brom freigemacht wird. Wir verwenden 2—4 mg einer Lösung, die von jedem Halogenion etwa 1% enthält und versetzen sie mit ein wenig Stärke; etwa so, daß wir einen Glasfaden in das Stärkepolver eintauchen und damit die Lösung umrühren. Weiter wird ein Körnchen Kaliumchlorat zugesetzt, mit Salzsäure angesäuert und rasch ein Deckglas aufgelegt; nun beobachtet man zunächst in unmittelbarer Nähe des Chlorats, da hier die Veränderungen den Anfang nehmen. Erst entsteht die Blaufärbung, welche das Jod anzeigt, nach einer Weile verblaßt sie (Oxydat. zu Jodsäure) und macht der rotbraunen Farbe Platz, wodurch sich die Anwesenheit von Brom kundgibt¹⁹⁹⁾. Das Verfahren ist nur brauchbar, wenn nicht zu wenig Brom zugegen ist, z. B. gelingt es gut beim Verhältnis $\text{Br} : \text{J} = 1 : 1$. Soll nach kleinen Mengen

¹⁹⁷⁾ R. Canaval, Z. f. prakt. Geologie 18, 460 (1910).

¹⁹⁸⁾ Über die weitere Behandlung bei Glasanalysen vgl. Hemmes l. c. Über Glasanalyse ferner noch besonders Mylius und Groschuff, Deutsche Mechaniker-Ztg. 1910, 41; C. 1910, I, 1551.

¹⁹⁹⁾ Über eine neuere Abänderung des Verfahrens s. Behrens-Kley, M. A. 179.

Bromid gesucht werden, so ist das Jod vorher abzuscheiden, wie gleich angegeben werden wird.

Um endlich Chlor aufzufinden, fällt man Jod mittels Palladiumlösung in bekannter Weise, versetzt hierauf mit Kaliumbichromat und verdampft am Objektträger zur Trockene. Zur weiteren Behandlung dient die Gaskammer Seite 27. Man mischt auf dem unteren Objektträger den (chromathaltigen) Salzurückstand mit etwas konzentrierter Schwefelsäure und bringt auf den oberen Objektträger einen Tropfen Sodalösung. Hierauf wird die Mischung eine Viertelstunde lang gelinde erwärmt. Infolge bekannter Reaktionen enthält die Soda nach dieser Zeit bei Gegenwart von Chloriden etwas chromsaures Salz, das mittels Silber nachzuweisen ist (vgl. S. 88).

2. Handelt es sich um Spuren von Jodid oder Bromid neben viel Chlorid, so hilft im allgemeinen fraktionierte Fällung mit Silberlösung. D. h. man nimmt so wenig von ihr, daß nur Jodid und Bromid neben wenig Chlorid gefällt werden. Reduziert man das Halogensilber hernach mit Zink und einer Spur Säure, so kann das Verhältnis zugunsten der schweren Halogene so weit verbessert sein, daß die Prüfung nach 1. Aussicht auf Erfolg hat.

40. Übung. Sulfide.

Liegt ein in Wasser unlösliches Sulfid vor, welches sich in Säuren löst, so wird der beim Auflösen entweichende Schwefelwasserstoff durch den Geruch erkannt werden (Empfindlichkeitsgrenze $0,2 \gamma^{200}$) oder in der Gaskammer nachgewiesen. Empfindlich und charakteristisch ist auch die Überführung des Schwefels in Gips²⁰¹: man benetzt das Sulfid, z. B. etwas gepulverte Zinkblende, am Objektträger mit verdünnter Chlorcalciumlösung und bringt denselben hierauf derart auf eine mit Brom oder Bromwasser gefüllte Flasche, daß der Tropfen den Halogendämpfen ausgesetzt ist. Auf diese Weise werden die gefällten Sulfide (und freier Schwefel²⁰²) sehr rasch oxydiert. Auch die natürlichen Sulfide (Glanze, Kiese, Blenden) bilden meist schon nach 5—10 Minuten reichlich Gips. Langsam wird Molybdänglanz angegriffen; man kann die Einwirkung beschleunigen, wenn man das Mineral vor der Räucherung einen Augenblick röstet. Selbstverständlich sind die natürlichen Sulfide im feinstgepulverten Zustand zu verwenden.

²⁰⁰) E. Fischer und Penzoldt, A. 239, 132 (1887).

²⁰¹) Fr. 32, 163 (1893).

²⁰²) Natürlich wird man bei diesem auch die Löslichkeitsverhältnisse berücksichtigen. Freier Schwefel kann übrigens auch z. B. nach Gola nachgewiesen werden, indem man erst mit verdünnter Lauge und danach mit Nitroprussidnatrium behandelt (Z. f. Mikroskopie XX, 102).

41. Übung. Nitrate und Nitrite.

1. Salpetersäure kann zunächst mittels Nitron (Diphenyl-*endani*lo-dihydrotriazol) nachgewiesen werden.

Nitron bildet mit Nitraten eine aus feinen Nadelbüscheln bestehende Fällung³⁰³). Man bringt einige Körnchen Reagens in eine mit Essigsäure vermengte, z. B. 5%ige Kaliumnitratlösung und krystallisiert die Ausscheidung aus einem großen Tropfen heißen Wassers um. Es ist zu beachten, daß auch andere Säuren schwerlösliche Nitronverbindungen geben, wie salpetrige Säure, Chlor- und Überchlorsäure, Jodwasserstoff (ferner auch Salicyl- und Oxalsäure, Ferrocyanwasserstoff und Pikrinsäure), doch unterscheiden sich die Fällungen gestaltlich vom Nitrat, das, wie gesagt, lange feine Nadeln bildet.

Leicht lösliche Nitronverbindungen bilden Schwefel-, Salz-, Bor- und Phosphorsäure (ferner Ameisen-, Essig-, Wein-, Citronen- und Benzoesäure).

2. Salpetersaures Cinchonamin wurde von Arnaud und Padé zum Nachweis der Salpetersäure empfohlen; eskrystallisiert nach Behrens³⁰⁴) in rechtwinkligen und sechsseitigen Täfelchen des rhombischen Systems.

3. Die überaus empfindliche Reaktion, welche eintritt, wenn Salpetersäure mit einer Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure zusammentrifft, ist bekanntlich nur dann entscheidend, wenn andere Oxydationsmittel (wie salpetrige Säure, Eisenchlorid u. v. a.) ausgeschlossen sind. Zur Ausführung wird ein kaum sichtbares Stäubchen Salpeter am Objektträger im trockenen Zustand mit einem kleinen Tropfen Diphenylaminschwefelsäure betupft.

4. Soll die Reaktion mit Eisenvitriol angestellt werden, welche durch Verlässlichkeit ersetzt, was ihr an Empfindlichkeit abgeht, so verdampft man die zu prüfende Probe ebenfalls zur Trockene. Hierauf wird sie mit konzentrierter Schwefelsäure benetzt und mittels der Platinnadel ein Körnchen Eisensalz hinzugefügt, welches man beobachtet (Kondensor und schwache Vergrößerung!). Mit einigen Mikrogrammen wird man noch eine schöne Reaktion erhalten. Daß in diesem Fall durch einen besonderen Versuch auf salpetrige Säure zu prüfen ist, versteht sich von selbst.

Sowohl bei der Ferrosulfat- wie bei der Diphenylaminprobe soll man der zu prüfenden Substanz eine Spur Salzsäure (Chlorid) zusetzen³⁰⁵).

5. Salpetrige Säure ist durch Zusatz von einigen Stärkekörnern, Jodkalium und einer Spur Schwefelsäure nachzuweisen. Da Nitrate durch Reduktion, z. B. mittels Zink in saurer Lösung, elektrolytisch oder wohl auch durch Erhitzen leicht in Nitrite übergehen, so bietet diese Reaktion in Verbindung mit einer der oben genannten auch die Möglichkeit, Salpetersäure zu identifizieren.

42. Übung. Unlösliche Rückstände.

Bei der chemischen Untersuchung von Gemengen gelangt man sehr oft zu Rückständen, welche in den meisten

³⁰³) Busch, C. 1905, 1, 900. Visser, daselbst, 1907, 1, 302.

³⁰⁴) Behrens-Kley, M. A. 171.

³⁰⁵) C. Faurholt, B. 56, 337 (1923).

Säuren nicht löslich sind. Da die Menge dieses unlöslichen Restes oft eine Untersuchung nach dem gebräuchlichen Verfahren nicht gestattet, kann die mikrochemische Analyse in solchen Fällen von großem Nutzen sein. Schoorl²⁰⁶) empfiehlt, mit einem derartigen Rückstand die folgenden Vorproben anzustellen.

Als Übungspräparat kann eine Mischung von Schwefel, Gips, Bleisulfat und anderen im folgenden angegebenen Stoffen benutzt werden, von der man einige Milligramme in Arbeit nimmt.

1. Man versucht durch Erhitzen der Probe über dem Mikrobrenner ein Sublimat zu erhalten, welches aus Schwefel bestehen kann. Prüfung s. o.

2. Der erhitzte Rückstand wird mit einem großen Tropfen Wasser ausgekocht; man filtriert wenn nötig, setzt etwas Essigsäure zu und läßt verdunsten. Die Durchmusterung kann zur Auffindung von Gips führen. Es ist hierbei aber einerseits zu bemerken, daß man Spuren dieses Stoffes beim mikrochemischen Arbeiten sehr häufig begegnet (Schwefelgehalt des Leuchtgases, Calciumgehalt des Glases und der Säuren) und andererseits, daß sich Gips in einem mit Säuren wiederholt behandelten „Rückstand“ wohl nur selten finden wird; endlich kann der wässrige Auszug auch Bleisulfat enthalten, dessen Löslichkeit (1:20 000) eine derartige ist, daß man den Versuch machen kann, es hier mittels der Tripelnitritreaktion aufzufinden.

3. Der vom vorigen Versuch verbliebene Rückstand wird mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme behandelt. Aus der Lösung können Bariumsulfat, Strontiumsulfat und Bleisulfat auskrystallisieren.

Bariumsulfat bildet in der Regel kleine Kreuze, die man auf zwei einander unter 90° durchdringende Wetzsteine zurückführen kann. Strontiumsulfat sieht ähnlich aus, die Krystalle sind meist größer wie die des Bariumsalzes und zu den Kreuzen gesellen sich oft auch rhomboidale Täfelchen. Vergleichspräparate herstellen!

4. Wird nun der Überschuß der Schwefelsäure abgeraucht und neuerdings mit Wasser ausgezogen, so kann Silbersulfat in Lösung gehen, wenn der ursprüngliche Rückstand Halogensilber enthalten hat. Die Behandlung mit Schwefelsäure hat aber auch den Zweck, die Oxyde von Zinn, Antimon, Eisen, Aluminium und Chrom für die später folgende Behandlung vorzubereiten.

5. Um Bleisulfat sicher zu finden, wird die Probe nunmehr mit Ammonacetat ausgezogen; man erwärmt mit einem Tropfen der konzentrierten Lösung, verdünnt mit Wasser, zieht

²⁰⁶) Schoorls B. 145. Vgl. auch S. 98.

ab, versetzt mit Kupferacetat, dampft ab und prüft den Rückstand mittels der Tripelnitritreaktion.

6. Der Rückstand von 5. wird mit Salpetersäure ausgezogen, wodurch man genügende Mengen von Eisen-, Aluminium- und Chromoxyd in Lösung bringt, um sie trennen und nachweisen zu können.

7. Nun wird mit konzentrierter Salzsäure ausgezogen und in der Lösung mittels Rubidiumchlorid auf Zinnoxyd, mittels Cäsiumchlorid und Jodkalium auf Antimonoxyd gesucht.

8. Der Rückstand von der letzten Behandlung soll wesentlich nur mehr Kieselsäure und Silicate enthalten, die nach bekannten Methoden aufzuschließen sind.

9. Auf Calciumfluorid ist in einem besonderen Teil durch Erhitzen mit gefällter Kieselsäure und Schwefelsäure zu prüfen.

Die Resultate dieser Vorprüfung werden bestimmen, ob eine Aufschließung durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat oder durch Erwärmen mit Ammoniumfluorid und konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen werden soll. Hat man Grund, schwerlösliche Halogenverbindungen anzunehmen, so kann vorher noch eine Extraktion mit Natriumthiosulfat nützlich sein.

43. Übung. Analysen.

Vgl. die Bemerkung bei der 32. Übung S. 111.

Organischer Teil.

A. Qualitative Elementaranalyse.

44. Übung. Kohlenstoff.

1. Da eine Verkohlung am Objektträger oder Platinblech bekanntlich nicht bei allen organischen Substanzen eintritt, wird man außerdem immer eine Probe im (ganz oder einseitig) geschlossenen Röhrchen erhitzen. Man benutzt schwerschmelzbare Röhrchen von $\frac{1}{2}$ —1 mm Lumen; Flüssigkeiten werden durch eine ausgezogene Spitze eintreten gelassen, feste Stoffe mittels eines Glasfadens oder dergleichen in das Innere gebracht. Man erhitzt zuerst die Wand oberhalb der Probe, dann diese selbst, so daß die Dämpfe die glühende Stelle passieren müssen. Der Kohlenstoff erscheint oft als glänzender Spiegel, der sich nach dem Öffnen des Rohrs als verbrennlich erweist. Versuche mit etwa 10 γ Anthracen und 10 γ Chloroform.

2. Soll mit sehr kleinen Mengen möglichste Sicherheit erreicht werden, so verbrennt man den Kohlenstoff im zuge-

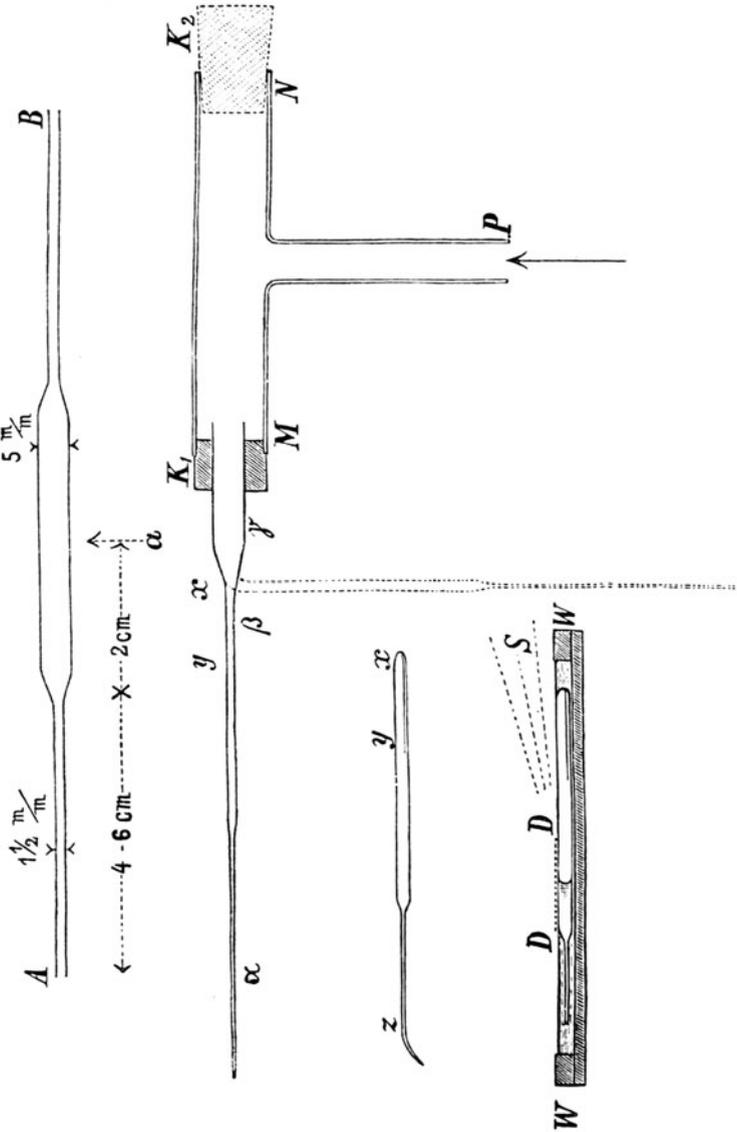


Fig. 59. Kohlenstoffnachweis im ausgezogenen Röhrchen.

schmolzenen Rohr mittels Sauerstoff und weist die Kohlensäure als Calciumcarbonat nach²⁰⁷).

Aus einem schwer schmelzbaren Glasrohr von etwa 5 mm (äußerem) Durchmesser, das man unmittelbar vorher der ganzen Länge nach gut

²⁰⁷ Fr. 56, I (1917).

ausgeglüht oder aus einem weiteren Verbrennungsrohr ausgezogen hat, zieht man Stückchen AB (Fig. 59) von nebenstehender Gestalt und Größe aus, die, an den Enden zugeschmolzen, bis zum Gebrauch aufbewahrt werden. Vor Ausführung einer Reaktion schneidet man A B in der Mitte bei a auseinander. Dadurch ergeben sich zwei „Verbrennungsröhrchen“. Man zieht weiter das eine Ende, z. B. A, nochmals aus, so daß ein Stück α von ein paar cm Länge und bloß 0,3 mm Dicke entsteht. Hierauf schiebt man über das Verbrennungsröhrchen in der Richtung $\alpha\beta\gamma$ ein kurzes Stück starken Gummischlauchs K_1 , der so bemessen ist, daß er eine tadellose Verbindung mit dem Rohr MNP herzustellen vermag.

Dieses Rohr MNP ist, wie ersichtlich, ein T-Stück; es wird von einer nicht gezeichneten Retortenklemme gehalten. Dabei mag der Schenkel P lotrecht, der Teil MN wagerecht stehen. Die zweite Öffnung N kann mittels eines Korks K_2 verschlossen werden, die dritte ist der Reihe nach verbunden mit einem Natronkalkrohr, einer Ätzkalwaschflasche und einem Sauerstoffgasometer. Und zwar sind die ebengenannten Geräte mittels kurzer Schlauchstücke Glas an Glas vereinigt. Der Gashahn des Gasometers wird so gestellt, daß bei geöffnetem Stopfen K_2 ein Strom austritt, der etwa 2 Blasen in der Sekunde bildet.

Um ganz sicher zu gehen, glühe ich das Röhrchen $\alpha\beta\gamma$ nochmals aus, indem ich es der Länge nach mit dem Zündflämmchen bestreiche. Damit das Röhrchen hierbei nicht allzusehr die Form verändert, läßt man es an der Stelle x nach abwärts fallen, so daß es daselbst (vgl. die punktierte Lage) einen rechten Winkel bildet. Dann wird das Verbrennungsröhrchen bei α fein ausgezogen, dadurch geschlossen und daselbst ein wenig umgebogen, damit man es später bequem öffnen kann. Während all dieser Arbeiten ist der Kork K_2 geschlossen, so daß der Sauerstoffstrom durch das Röhrchen streichen muß. Man biegt es hierauf wieder bei x gerade (wobei der durch den Gasometer hervorgerufene kleine Überdruck im Innern ganz angenehm ist).

Nun folgt das Einführen der Substanz, das je nach der Art der vorliegenden Probe in verschiedener Weise geschieht. Von schwerflüchtigen Flüssigkeiten oder von einem Pulver bringt man z. B. eine Spur an das Ende eines frisch ausgezogenen Glasfadens von 0,15—0,3 mm Dicke; man kann auch aus Platinfolie eine kleine Rinne herstellen, die nicht ganz 1 mm breit und 2 mm lang ist, sie an das Ende des Fadens anschmelzen und die Substanz darauflegen. Hat man recht wenig, so geschieht diese letztere Manipulation am besten unter dem binokularen Mikroskop. Da jede Berührung mit dem Finger vermieden werden muß, arbeitet man mit Platinpinzette und Platinnadel, die man unmittelbar vorher ausgeglüht hat.

Flüchtigere Flüssigkeiten oder auch Pulver können bequem von einem frisch ausgezogenen engen Glasröhrchen von 0,1—0,3 mm Durchmesser aufgenommen werden. Namentlich bei den ersten hüte man sich vor einem Zuviel! Stets wird die Probe eingeführt, indem man den früher erwähnten Glasfaden oder das letzterwähnte Röhrchen nach Entfernung des Korks K_2 durch den weiten Teil des T-Rohrs so einschießt, daß das Ende des Fadens nach y zu liegen kommt. Während dieser Zeit tritt der Sauerstoff bei N aus und verhindert damit den Eintritt kohlen-säurehaltiger Luft in das Verbrennungsröhrchen. Hierauf schmelzt man bei x ab; dabei bleibt der Teil xy des Glasfadens im Röhrchen.

Ist die Substanz halogen- oder schwefelhaltig, so bringe ich ins Röhrchen etwas Bleichromat. Dasselbe wird gepulvert, gegläht und dann entweder zugleich mit der Substanz auf die oben erwähnte Platinrinne gebracht oder mittels eines besonderen Röhrchens von 0,5 mm Durchmesser aufgefaßt und gleich der Substanz ins Verbrennungsröhrchen eingeführt. In diesem Falle empfiehlt sich auch die Anwendung eines Stopfens aus Platinfolie, damit nicht Teilchen des Bleichromats später ins Kalkwasser fallen. Das Verbrennungsröhrchen kann nun noch unter dem Mikroskop geprüft werden, z. B. kann man sich überzeugen, daß die Substanz beim Einführen nicht verloren gegangen ist.

Um die Verbrennung durchzuführen, bringt man das Verbrennungsröhrchen in eine beiderseits offene, gewöhnliche Verbrennungsröhre von 25 cm Länge und 1 cm Weite; das eine Ende kann mittels eines Korks verschlossen werden, das andere bleibt offen. Dieses Rohr wird in horizontaler Lage unter fortwährendem Drehen an der Stelle erhitzt, wo das Verbrennungsröhrchen liegt. Man benutzt dazu ein oder zwei kräftige Bunsenbrenner und heizt, bis das Glas die Flamme färbt, und dann allenfalls noch eine Minute lang. Unter diesen Umständen bleibt das Verbrennungsröhrchen nicht an der weiten Röhre haften, auch wird es niemals einseitig aufgeblasen, es vergrößert höchstens sein Volumen gleichmäßig ein wenig, ein Umstand, der bei einer der folgenden Manipulationen nur zustatten kommt. (Eine Explosion des Röhrchens ist bei Hunderten von Versuchen niemals eingetreten.)

Hierauf läßt man das Verbrennungsröhrchen aus der weiten Röhre (ohne die Abkühlung abzuwarten) herausgleiten und bringt es mit der Spitze z (Fig. 59) nach unten in ein zur Hälfte mit klarem Kalkwasser gefülltes, kleines Pulvergläschen, woselbst die Spitze mittels einer starken Pinzette oder wohl auch durch Aufdrücken auf den Boden abgebrochen wird. Das Kalkwasser dringt bis in den weiteren Teil des Glühröhrchens ein; sollte dies ausnahmsweise einmal nicht geschehen, so läßt man z. B. durch Erwärmen einen Teil des (gasförmigen) Inhalts austreten. Man verschließt nun die abgebrochene Spitze, was sich in verschiedener Weise, z. B. mittels eines Stückchens Klebwachs besorgen läßt, oder man läßt hinter dem Kalkwasser noch etwas Vaseline oder geschmolzenes (wasserfreies) Lanolin eintreten²⁰⁸⁾ und schmelzt dann mittels des Zündflämmchens zu. Man erhält damit ein Belegobjekt von unbegrenzter Haltbarkeit.

Zum Schlusse folgt die Prüfung des eingedrungenen Kalkwassers. Bei größeren Substanzmengen, z. B. solchen von einem Mikrogramm, erscheint am Flüssigkeitsspiegel sofort eine kräftige, mit freiem Auge sichtbare Trübung, die, eine Art Wolke bildend, in ziemlich charakteristischer Weise bis zu einer gewissen Tiefe in das Reagens eindringt. Bei kleineren Substanzmengen prüft man mittels Lupe oder Mikroskop. Man benutze einen dunklen Hintergrund und beleuchte die Probe etwa mittels einer Mikrobogenlampe so, daß der Strahlenkegel S (Fig. 59) gegen den Kalkwasserspiegel gerichtet ist. Soll die Prüfung besonders sorgfältig vorgenommen werden, so bette ich das Glühröhrchen in einer Wanne in Wasser ein. Bei DD (Fig. 59) kann ein Deckglas aufgelegt werden. Die anfangs staubfeine Carbonatfällung bildet nach einiger Zeit größere,

²⁰⁸⁾ Gebraucht man diesen Kunstgriff nicht, so tritt unangenehmes Verspritzen des Kalkwassers ein.

rhomboedrische Krystalle und kugelige Drusen. Bemerkt sei noch, daß man in der Nähe des Kalkwasserspiegels an der Wand des Glühröhrchens beim Auffallen des Strahlenkegels öfters kleine Tröpfchen sieht; sie entstehen durch Kondensation und können bei einiger Aufmerksamkeit nicht mit einem Niederschlag verwechselt werden.

Beim Einüben sind vor allem blinde Versuche, z. B. mit geglühter Kieselsäure oder dergl. auszuführen; sie müssen absolut negativ ausfallen.

(Will man das Röhrchen nach dem Eintreten des Kalkwassers etwa projizieren, so nimmt man den Faden 0,3 mm stark und sorgt dafür, daß der Teil $x y$ (Fig. 59) etwa 3 cm lang bleibt. Man benutze ferner die oben erwähnte Objektträgerwanne; besonders schön fällt die Projektion z. B. mit einem Planar $f=35$ mm am Aluminiumschirm aus, man kann aber auch irgendein anderes schwachvergrößerndes System nehmen.)

Mit welchen Substanzen die eigentliche Übung vorgenommen wird, ist natürlich einerlei; wir empfehlen etwa eine feste Probe (Rohrzucker), eine flüssige (Chloroform) und einige mm^3 Leuchtgas, die man z. B. in einer Capillare in die Apparatur bringt. Von der festen Probe sind einige Stäubchen zu nehmen, wie sie mit freiem Auge noch gesehen werden, d. h. ein paar γ . Dafür reicht auch die Sauerstofffüllung des Verbrennungsröhrchens aus. Nimmt man zu viel Substanz, so erscheint dasselbe oft nach dem Glühen mit einem schwarzen Spiegel von Kohlenstoff ausgekleidet. Er ist ja damit wohl auch nachgewiesen, aber der Versuch verliert an Sauberkeit.

Die Grenze der Reaktion liegt bei einigen Millionstel Milligrammen.

Ein einfacher Versuch, der die Empfindlichkeit veranschaulicht, besteht darin, daß man den oben erwähnten Glasfaden, der zum Einführen der Substanzen dient, zwischen den Fingern hindurchzieht. Man erhält eine sehr deutliche Reaktion, und es ist dabei ganz gleichgültig, ob man sich die Hände vorher mit Seife gereinigt hat oder nicht. Der Erfolg ist derselbe, wenn man den Faden durchs Haar oder durch den Mund zieht. Der Versuch erinnert ein wenig an einen allgemein bekannten Versuch über Flammenfärbung.

Das Verfahren ist selbstverständlich auch auf Probleme der anorganischen Reihe anwendbar. Graphit verbrennt schnell genug, um nach einer Minute Glühzeit eine kräftige Reaktion zu geben. Ein Stückchen Blumendraht (7 mg schwer), abgeschmirgelt und kurz ausgeglüht, gibt eine kräftige Reaktion. Diamantpulver (-bort), verbrennt, wenn man es in einem Quarzröhrchen mittels des Lötrohres kräftig erhitzt.

Bei Versuchen, wo die Substanz beim Glühen nicht verschwindet, würde sie das Kalkwasser verunreinigen und die Prüfung stören. Man bringt deshalb etwa an die Stelle γ (Fig. 59) einen Stopfen, den man aus zusammengeknüllter Platinfolie von $4 \times 4 \text{ mm}^2$ herstellt. Er ist besonders gut auszuglühen, da sich sonst die Trübung des Kalkwassers unfehlbar einstellt.

3. Ein abgekürztes Verfahren ist das folgende: man bereitet ein Verbrennungsröhrchen wie oben angegeben vor und füllt es mit fast kohlenstofffreier Luft, indem man an dem weiteren Ende mit dem Munde saugt, während man das engere in den Luftraum einer halb mit Lauge gefüllten Flasche hält. Hernach wird die Spitze zugeschmolzen, die Substanz ohne Benutzung des T-Rohres eingeführt und endlich auch das weite Ende abgeschmolzen. Etwa notwendiges Bleichromat ist vor dem

Luftdurchsaugen einzuführen. Die sonstigen Arbeiten sind dieselben wie beim exakten Verfahren.

Für viele Fälle wird diese Arbeitsweise ausreichen; ich muß aber ausdrücklich bemerken, daß die blinden Versuche eine Spur Carbonat liefern. Wenn man andererseits bedenkt, daß 10 mm³ gewöhnliche atmosphärische Luft nur 0,004 γ Kohlensäure, entsprechend 0,001 γ Kohlenstoff enthalten, so ist einleuchtend, daß man sich bei Anwendung von 1 γ Substanz nicht täuschen wird.

45. Übung. Stickstoff.

1. Lassaiguesche Probe. In einem 1 mm weiten Capillarrohr knetet man mittels eines Drahtes 5—10 γ Harnstoff mit etwas metallischem Natrium zusammen; dann wird von oben nach unten zu erhitzt und die Prüfung auf Cyanion vorgenommen: das zerdrückte Röhrchen wird in der Mikroproberöhre mit Wasser und etwas Eisenvitriol zusammengebracht, erwärmt und zentrifugiert. Man zieht die klare Lösung ab und übersättigt mit Salzsäure. Die Flocken von Berlinerblau erscheinen oft erst nach einiger Zeit.

2. Empfindlicher ist die Überführung des Stickstoffs in Ammoniak²⁰⁹⁾. Ein Röhrchen I Fig. 60 wird mit einem Asbest-

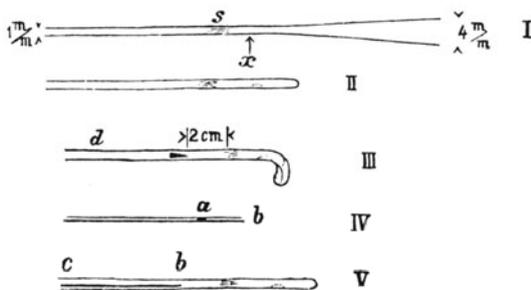


Fig. 60. Stickstoffnachweis.

pfropfen *s* versehen, den man in der Platinpinzette ausgeglüht, dann beschnitten und hierauf beim weiten Ende in das Röhrchen eingeschoben hat. Indem man die Stelle, wo er sitzt, bis zum Weichwerden des Glases erwärmt, erreicht man gutes Haften und Ausfüllung des Querschnitts. Man bringt weiter etwas luftzerfallenen Kalk an die Stelle *x*, hierauf die Substanz, z. B. 0,5 γ Harnstoff, endlich wieder Kalk. Das gesamte Häufchen mag ein paar Milligramme ausmachen. Die Substanz kann wohl auch als Lösung mittels eines ausgezogenen Röhrchens eingeführt werden, natürlich entfällt dann das Mischen mittels eines Platindrahtes oder mittels Klopfens. Man schneidet ferner

²⁰⁹⁾ Fr. 54, 498 (1915).

aus gehärtetem Filtrierpapier ein Stückchen in Form eines spitzen, gleichschenkeligen Dreiecks zu, dessen Basis der Weite der Röhre entspricht, während die Höhe 4—5 mm beträgt. Es wird mit seiner Spitze einen Augenblick in rote Lackmuslösung getaucht, so daß sich diese auf eine Länge von höchstens 1 mm verteilt. Danach schiebt man dieses Reagenzpapier mit der Spitze nach vorne in das Röhrchen, wo es $1\frac{1}{2}$ —2 cm vor dem Asbestpfropfen verbleibt. Man überzeugt sich noch durch mikroskopische Beobachtung von dem tadellosen Zustand des Reagenzpapiers und nimmt hierauf die Erhitzung der Substanz-Kalk-Mischung vor. Hierzu wird zunächst das Röhrchen am rechten Ende geschlossen (II) und dann der Teil der Mischung erhitzt, der dem Asbestpfropfen am nächsten liegt. Man dreht hernach den Bunsenbrenner, von dem bisher nur das Zündflämmchen gebraucht wurde, auf 1—2 cm Flammenhöhe auf und läßt den Teil des Röhrchens zusammenfallen, in dem sich die Mischung befindet (III). Dadurch wird alles Ammoniak in den Raum vor dem Pfropfen gedrängt. — Die Lackmuslösung wird bereitet, indem man konzentrierte blaue Tinktur mit so viel Schwefelsäure versetzt, daß die Lösung an letzterer $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ n ist. Dadurch erzielt man zwar eine etwas geringere Empfindlichkeit, vermeidet aber dafür Täuschungen, die sich (bei Anwendung empfindlichen roten Papiers) infolge der alkalischen Reaktion des Glases einstellen können. Auch mit Quecksilberoxydulnitrat als Indicator erhält man gute Resultate, und wenn man bei Lampenlicht arbeitet, ist es dem Lackmus vorzuziehen.

Soll das entstehende Gas — hier Ammoniak — von einem Reagens aufgenommen werden, das keine auffallende Färbung, sondern wie Platinchlorid einen Niederschlag hervorbringt, so bringt man dieses in ein enges Röhrchen (IV). Man läßt es bei a zusammenfallen, schneidet es so ab, daß a b eine Länge von einigen Millimetern erhält und bringt das Reagens in die Mündung b, was durch Überfahren eines Flämmchens und rasches Eintauchen in einen Tropfen leicht möglich ist. Hierauf wird das enge Röhrchen in das weitere geschoben und an der Mündung c festgeschmolzen. Im übrigen verfährt man wie früher.

Die Reaktion gelingt noch mit 0,1 γ Stickstoff, das heißt zum Beispiel mit 0,2 γ Harnstoff. Bei so kleinen Mengen empfiehlt es sich, das Röhrchen vor dem Erhitzen mit der Wasserstrahlpumpe zu evakuieren und bei d zuzuschmelzen.

Mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit ist entsprechende Vorsicht geboten. Man hat natürlich den Kalk durch einen blinden Versuch zu prüfen, und man darf nicht mit zu großen Substanzmengen arbeiten, da sonst Spuren von Verunreinigungen einen Stickstoffgehalt vortäuschen können. In der Regel werden einige Tausend-

stelmilligramme die richtige Menge sein, d. h. ein paar, mit freiem Auge eben sichtbare Stäubchen.

Bei Substanzen, welche Stickstoff in Bindung mit Sauerstoff enthalten könnten, kann der Kalk-(Natronkalk-)Mischung Kupferpulver zugesetzt werden²¹⁰). Versuch mit ca. 1 γ Pikrinsäure, die im Achatschälchen mit der Kalk-Kupfermischung verrieben wird.

46. Übung. Schwefel.

1. Am Platinblech oder am schmalen Objektträger wird 1 γ Schwefelharnstoff in etwas angefeuchtetem Zustand mit der 4—10 fachen Menge Sodachloratmischung (6 Teile Soda, 1 Teil Kaliumchlorat) gut vermengt. Dann erhitzt man mittels eines Weingeistflämmchens, bis keine Einwirkung mehr sichtbar ist, löst in Wasser und prüft mit Salzsäure und Chlorbarium.

2. Um den Schwefelgehalt des Leuchtgases nachzuweisen, bringt man etwa $\frac{1}{3}$ mg Salpeter auf einen flach geklopften reinen Platindraht und erhitzt so hoch über dem Zündflämmchen, daß der Draht dunkel glüht. Nach $\frac{1}{2}$ Minute spült man den Draht am Objektträger mit einigen Milligrammen verdünnter Salzsäure ab, fügt Chlorbarium zu usw.²¹¹). -- Kontrollversuch mit einem Weingeistflämmchen.

3. Flüchtige oder sehr schwer oxydierbare Substanzen werden am sichersten mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Quarzrohr erhitzt²¹²).

47. Übung. Halogene.

Probe nach Beilstein²¹³). „Man bringt in das Ohr eines Platindrahtes etwas pulveriges Kupferoxyd, das nach kurzem Durchglühen festhaftet. Nun streut oder tropft man die Substanz darauf und bringt das Ohr in die mäßig starke, entleuchtete Flamme eines Bunsenbrenners, zuerst in die innere, dann in die äußere Zone, nahe am unteren Rand.“

„Zuerst verbrennt der Kohlenstoff und es tritt Leuchten der Flamme, gleich darauf aber die charakteristische Grün- bzw. Blaufärbung ein. Bei der außerordentlichen Empfindlichkeit der Reaktion genügen die geringsten Mengen Substanz, um die Halogene mit Sicherheit darin nachweisen zu

²¹⁰) Zenghelis, Fr. 62, 155 (1923).

²¹¹) Der Versuch gelang auch in Wien, Leipzig und Innsbruck. Den Herren Professoren Wegscheider, Klemenc, Böttger und Lindner, welche sich auf meine Bitte in der Sache bemüht haben, bin ich zu herzlichem Dank verpflichtet. Beim Wiener Leuchtgas (das sehr sorgfältig gereinigt wird) ist etwas längeres Erhitzen notwendig. — Beim Kontrollversuch empfiehlt Prof. Böttger einen dochtlosen Weingeistbrenner.

²¹²) Fr. 56. 10 (1917).

²¹³) Hans Meyer, O. A. 3. Aufl. 209.

lassen, und an der kürzeren oder längeren Dauer der Flammenfärbung hat man einen ungefähren Maßstab für die Menge des vorhandenen Halogens.

Vor jedem Versuch muß man sich von der Reinheit des anzuwendenden Kupferoxyds überzeugen. Ist es nämlich mehrfach benützt worden, so bilden sich schwerflüchtige Oxychloride usw. und das Kupferoxyd gibt sodann schon beim bloßen Befeuchten mit Wasser jedesmal eine Flammenfärbung. Man benetzt in diesem Fall das Ohr mit Alkohol und glüht es erst in der leuchtenden, dann in der Oxydationsflamme aus.

Die Reaktion ist unbedingt verlässlich und gelingt bei allen Körperklassen organischer Substanzen.

Nach Nölting und Trautmann²¹⁴⁾ sind allerdings auch einzelne halogenfreie Körper imstande, mit Kupferoxyd in die Flamme gebracht, diese grün zu färben.“ Als solche Substanzen werden einige Oxychinoline angeführt.

„Nach Milrath²¹⁵⁾ zeigen auch Harnstoff, Sulfoharnstoff und einige in α -Stellung substituierte Pyridinderivate die Beilsteinsche Reaktion, die hier offenbar von der Bildung von Cyankupfer, das die Flamme intensiv grün färbt, herrührt.

Erlenmeyer und Hilgendorff²¹⁶⁾ geben auch an, daß chlorfreies Kupfercarbonat, das ja beim Erhitzen mancher organischer Substanzen leicht entstehen kann, Grünfärbung veranlasse. Im allgemeinen ist aber keine Gefahr einer Täuschung vorhanden.“

Der Versuch kann natürlich mit jeder beliebigen Halogenverbindung ausgeführt werden. Damit man sich von der Empfindlichkeit überzeuge, benutzt man z. B. eine (nur für diesen Zweck bestimmte) Milligrammöse. Zuerst wird der blinde Versuch etwa mit reinem Alkohol gemacht, dann benutzt man eine Alkohol-Chloroformmischung 100:1. Oder ein Stäubchen m-Brombenzoesäure usw.

48. Übung. Molekulargewichtsbestimmungen nach Barger-Rast.

1. Die Methode von Barger zeichnet sich durch eine besonders einfache Apparatur aus; man braucht nur eine Petrischale und ein Mikroskop. Die von Rast eingeführten Verbesserungen erleichtern die Manipulationen und ermöglichen die Erreichung größerer Genauigkeit²¹⁷⁾.

Das Prinzip ist folgendes: „Hat man in einer Capillare Tröpfchen einer abwechselnd osmotisch stärkeren und schwächeren Lösung, so sucht sich die Konzentration derselben auszugleichen, indem von den verdünnteren Tröpfchen Lösungsmittel auf die konzentrierteren isotherm hinüberdestilliert, da die schwächeren Lösungen die größere Dampfspannung besitzen. Die stärkeren wachsen also auf Kosten der schwächeren, was man

²¹⁴⁾ B. 23, 3664 (1890). — Benzoat, Formiat: Kunz-Krause, Ap. Ztg. 30, 141 (1915).

²¹⁵⁾ Ch. Z. 33, 1249 (1909).

²¹⁶⁾ B. 43, 956 (1910).

²¹⁷⁾ B. 37, 1754 (1904); Abderhalden, Handb. d. biochem. Arbeitsmeth. VIII, 1 (1915). B. 54, 1979 (1921).

im Mikroskop verfolgen kann; bei Wasser dauert es Tage, bei Alkohol Stunden, bei noch flüchtigeren Lösungsmitteln Minuten. Man kann auf diese Weise eine Objektlösung für osmotisch stärker oder schwächer als eine bekannte Vergleichslösung eines anderen Stoffes erklären, in eine osmotische Skala einordnen und nötigenfalls durch eine zweite Unterteilung die Grenzen noch enger ziehen. So erfährt man die Normalität der Lösung.

Ein unscheinbarer, aber großer Vorzug dieser Methode, den mit ihr keine andere teilt, ist der, daß sie keine peinlich gereinigten und getrockneten Lösungsmittel erfordert, ja sogar beliebige Gemische als Lösungsmittel zu verwenden gestattet; ist es ja doch nur notwendig, daß Objekt- und Vergleichslösung aus der gleichen Flüssigkeit hergestellt werden. Auch Barger hebt schon mit Recht als einen Hauptvorzug hervor, daß sie das fast alle organischen Körper lösende Pyridin zu verwenden gestattet, das für ebullioskopische Zwecke sehr schwer genügend rein zu erhalten ist und für kryoskopische unbequem tief gefriert.

2. Beschreibung der Methode. Die wirkliche Länge der Tropfen ist an sich gleichgültig; es interessieren hier nur ihre Änderungen. Darum genügt es, wenn ein Ende festgelegt wird, das andere gegen eine Strichmarke zu messen, die man in der Nähe des Meniskus anbringt. Eine solche Marke, die gleichzeitig mit dem Meniskus im Gesichtsfeld scharf erscheint, herzustellen, ist allerdings nicht möglich, aber auch gar nicht nötig; es genügt ja vollauf, wenn Meniskus und Marke nacheinander scharf eingestellt werden können, da das Okularmikrometer zwischen beiden vermittelt. Als Marke dient ein Strich auf einem Glasstreifen („Meßplatte“), auf den die Capillare aufgeklebt wird.

Das Festlegen des einen Tropfenendes endlich beruht auf folgender Erscheinung: Wenn man eine Capillare nochmals (bis auf Haarfeinheit auszieht, dann in der feinausgezogenen Strecke abbricht, Flüssigkeit in dieselbe einschließen läßt und schließlich mit dem feinen Ende den Saum einer Flamme berührt, so schmilzt dasselbe zu, ohne daß die Flüssigkeit zurückweicht: es bildet sich nur ein winziges Bläschen und der Flüssigkeitstropfen ist unverrückbar festgelegt.

Meßplatten: Man verwendet Glasstreifen, 1—2 cm breit, 17 cm lang; als Strichmarke eignet sich ein mit Canadabalsam aufgeklebtes schwarzes Haar, das durch ein Deckgläschen geschützt wird; oder die Bruchkante eines umgekniffenen Stückchens Stanniol, das in gleicher Weise aufgeklebt wird; oder endlich lediglich ein Deckgläschen, dessen Ränder mit Canadabalsam überstrichen werden.

Petri-Schalen: Zur Verbesserung der optischen Definition und des Wärmeausgleichs mißt man nach Barger die Röhrchen, in eine mit Wasser gefüllte Petri-Schale eingelegt. Eine solche ist leicht zu fertigen, indem man auf einen Glasstreifen, 4 cm breit, 20 cm lang, 4 Glasstäbe als Rand mit Wachs aufklebt. Solche Streifen sind nie ganz eben; die konkavere Seite des Streifens soll nach unten gekehrt sein, da sie sich auf dem anzunäsenden Objektisch strenger schiebt. Die Petri-Schalen oder die Meßplatten tragen Nummern.

Capillaren: Diese sollen $\frac{1}{2}$ —1,2 mm äußere Dicke haben, 20—30 cm lang und glatt abgeschnitten sein. Die Herstellung erfolgt durch zwei Personen aus gewöhnlichen Glasröhren; ein Auszug liefert 3 m Capillare. Es ist nicht notwendig, daß dieselben überall gleich dick sind; es ist sogar bequemer, wenn sie sich an einem Ende etwas erweitern“.

Mikroskop: Rast verwendet ausschließlich Objektiv 3, Okular 4 (Leitz). (Vergrößerung: 105 fach.) Dem entspricht etwa Zeiß: Okular 3, Objektiv B oder 4-A.

3. „Ausführung. Skala der Vergleichslösungen: Man verdünnt eine 1 n-Lösung mit Hilfe einer Bürette oder Pipette auf 0,2, 0,4, 0,6 und 0,8 n²¹⁸⁾.

Füllen der Röhren: Man verschließt die Capillare rechts mit dem angehauchten Finger, läßt durch Lüften des Fingers links etwa 5 cm Vergleichslösung aufsteigen, dann durch Heben und Neigen 3–4 mm Luftblase und schließlich 4–5 cm Objektlösung eintreten. Diese läßt man 3 cm weit ins Rohr hineingleiten, schmilzt rechts zu und zieht das linke Ende fein aus (über einem 3 mm hohen Flämmchen erhitzen, außerhalb desselben ausziehen). Dann bricht man links ab, so daß 2 cm des Ausgezogenen stehen bleiben, und schmilzt dies am Ende zu. Dann zieht man auch rechts fein aus, bricht rechts ebenso lang ab und läßt die Flüssigkeit zurück-sinken, bis sie in die feine Spitze links einschießt (deren zugeschmolzenes Ende wird mit dem Fingernagel abgebrochen). Dann berührt man den Saum einer Flamme²¹⁹⁾: erst mit dem linken äußersten Ende, dann mit dem rechten. Das Ausziehen und Zuschmelzen der rechten Seite wird meist einmal wiederholt, da das leere Ende zu lang ist.

Einlegen der Röhren: Die Röhre wird auf die Meßplatte gelegt, so daß das Ende des Objekttröpfens $\frac{1}{2}$ mm nahe an der Strichmarke liegt, und mit weichem Wachs rechts und links festgeklebt. Das Ganze legt man — Capillare nach unten — in eine Petri-Schale ein und füllt mit destilliertem Wasser, das im Zimmer gestanden hat. Nach 5–10 Minuten mißt man mittels eines Okularmikrometers den Abstand des Meniscus des Objekttröpfens vom Strich oder Stanniolrand. So mißt man die erste Serie durch.

In erster Serie kann man nach 3–12 Stunden die zweite Messung vornehmen und hat dann die Lösung zwischen zwei Grenzen eingeschlossen, die um 0,2 n auseinander liegen, was oft schon genügt. Andernfalls teilt man das Intervall nochmals in 2 oder 5 Stufen und läßt jetzt über Nacht stehen, bei über 60° siedenden Lösungsmitteln 2 Tage.

Die Veränderungszahlen bilden durchaus nicht immer eine gerade Linie; dies kommt von der wechselnden Größe der Luftblase her, durch die die Dämpfe der Flüssigkeit hindurchdestillieren müssen; der Sinn der Veränderungen ist jedoch stets richtig.

Es kommt weniger auf große Peinlichkeit der Ausführung an als auf die Sicherheit der Vermeidung von Verwechslungen. Man wähle deshalb stets eine Vergleichslösung von anderer Farbe als die Objektlösung und wende die Objekttröpfen stets auf dieselbe Seite, z. B. die linke, so daß sie also im Gesichtsfeld rechts erscheinen. Als vorzügliche Ursubstanz diene Azobenzol, dessen glatte Krystalle sehr sauber über Glanzpapier und durch Flaschenhalse gleiten; nur bei roten Objektlösungen verwende man Naphtalin. Als Lösungsmittel sind alle niedrig siedenden geeignet, insbesondere auch Äther (gewöhnlich), der sich durch schnellen Eintritt der Veränderungen auszeichnet, Essigäther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, 90% iger Alkohol. Hohes Lösungsvermögen besitzt pyridinhaltiges Aceton. Doch beachte man, daß bei Herstellung der Lösungen mit Lösungsmitteln,

²¹⁸⁾ Unter Normalität ist wie bei Messungen der Gefrierpunktserniedrigung zu verstehen: 1 Mol. pro kg Lösungsmittel.

²¹⁹⁾ Bei Pyridin 2 cm hoch, sonst kleiner.

die nicht streng konstant sieden, Erwärmen unmöglich ist, da sie sich sonst raktionieren.

4. Die Herstellung der Objektlösungen. Bei geringen Substanzmengen ist die Fehlergrenze nicht mehr durch die Molekulargewichts-Bestimmung, sondern durch die Herstellung der Objektlösungen bedingt. Diese geschieht bei kostbaren Substanzen in einer Glasröhre von 3 mm Lumen und ca. 15 cm Länge durch Einwägen der Substanz (einige mg) und des Lösungsmittels (50—100 mg). Man füllt die Substanz ein, schüttelt sie zu Boden und reinigt, wenn nötig, die Wandung mit Holzdraht. Dann zieht man das obere Ende mäßig aus, so daß man die Capillare noch einführen kann, bricht ab, wägt, bringt das Lösungsmittel mittels einer ganz neuen Capillarpipette ein, wägt und schmilzt oben zu. Nach dem Zerschmelzen ist natürlich auch das Erwärmen erlaubt. Zum Gebrauch bricht man das Ende ab und schmilzt hernach wieder zu.

Die Veränderungen durch Wärmeausdehnung kann man vernachlässigen, wenn im Raume die Temperatur auf 1—2° gleich bleibt.

Entscheidung über das einfache oder doppelte Molekulargewicht läßt sich stets durch die erste Serie, also in einem halben Tag herbeiführen. Bedarf 5—10 mg. Zur Aneignung der Methode empfiehlt sich als Objektlösung eine 0,5 n-Lösung von Naphtalin in Essigäther (3,2 g in 50 g).

Sehr geeignete haltbare Skalen stellt man dadurch her, daß man sie auf langhalsige Ampullen füllt. Eine solche hat etwa 2 cm³ Inhalt und einen Hals von etwa 16 cm Länge und solcher Weite, daß man eine Capillare eben noch einführen kann; nach jedesmaligem Gebrauch wird der Hals zugeschmolzen. Sie werden aus Glasrohr von 1,5 mm lichter Weite durch Aufblasen einer Kugel gefertigt. Zur Füllung pumpt man die Ampullen luftleer und schmilzt den Hals an einer verengten Stelle ab. In eine Flasche eingestoßen, füllen sich diese Ampullen von selbst, indem die Spitze abbricht. Der Hals ist leerzusaugen. Die Lösungen müssen einzeln auf der chemischen Wage hergestellt werden (für das Lösungsmittel genügt die halbanalytische). Für beinahe alle Zwecke genügt eine einzige Skala, nämlich eine Pyridin-Skala. Pyridin erfordert stets einen Tag (besser 3—5 Tage) Wartezeit.

In zweiter Serie müssen natürlich alle Lösungen einzeln auf der chemischen Wage mit exsiccator-trocknen Substanzen hergestellt sein und bei den Ablesungen genau gleiche Temperaturen herrschen; dann werden aber Resultate von ähnlicher Genauigkeit leicht erreicht.

Bei schwerer flüchtigen Lösungsmitteln (Wasser, Ameisensäure usw.) kann man nach Barger die isotherme Destillation durch Erwärmen sehr unterstützen. Auch hier bringt das Rast-Verfahren eine große Vereinfachung: Bei Bargers Verfahren zwingen nämlich die beim Abkühlen auftretenden Kondensationen in den trennenden Luftblasen dazu, im Strome siedenden Wassers unter dem Mikroskop zu messen und die Veränderungen abzuwarten. Hier genügt es dagegen, die Meßplatten in den Trockenschrank zu bringen und nach der Abkühlung wieder zu messen. Die Änderungen sind viel zu groß, als daß sie durch so kleine Störungen verwischt würden. Die Befestigung der Capillare geschieht in diesem Falle durch Festschmelzen des freien Endes an der schmälere zu wählenden und zur Spitze ausgezogenen Meßplatte.

Noch etwas verfeinern läßt sich die Methode durch eine Abänderung, die aber wesentlich mehr Ablesungen erfordert. Man gibt nach dieser nicht einen, sondern mehrere lange Tropfen analog der ursprünglichen

Bargerschen Methode in die Röhre und muß jetzt natürlich von jedem Tropfen Anfang und Ende gegen einen Fixpunkt messen. Um eine an unwechselbaren Fixpunkten reiche Meßplatte herzustellen, muß man dieselbe ihrer ganzen Länge nach mit einem unregelmäßigen, charakteristischen, klar durchsichtigen Muster belegen.

Diese Anforderungen erfüllt sehr gut ein Muster von Glasfäden, das folgendermaßen hergestellt wird: Man bestreicht die Meßplatte dünn mit Canada- oder Copaivabalsam und knüllt dann über ihr etwas Glaswolle zwischen den Fingern. Um passende Dichte der Bestreuung zu erzielen, legt man sie einmal unter das Mikroskop. Das Gesichtsfeld soll immer nur einige Fäden zeigen, die mit einigen Strichen notierbar sind; ihre Enden und Schnittpunkte liefern die Fixpunkte, Zweifarbigkeit des Musters erreicht man durch Bestreuen mit kurzgeschnittenen feinsten Metalldrähten; sie erhöht die Wiedererkennbarkeit. Man läßt das Harz im Trockenschrank erhärten und langsam abkühlen.

Man verwendet 7 Tropfen von etwa 1,5 cm Länge und mißt die inneren fünf. Die trennenden Luftblasen macht man 1–2 mm lang. Nur ein Endtropfen kann festgelegt werden. Am anderen Ende darf das Rohr niemals kurzerhand zugeschmolzen werden, sondern muß vorher, wie beschrieben, ausgezogen sein; andernfalls neigen die Luftbläschen dazu, sich lang zu ziehen. Man lege Wert auf übersichtliche Skizzierung der Gesichtsfelder mit den Tropfenenden. Die Fixpunkte werden auf der Skizze mit Farbstift markiert. Man beachte ferner, daß eine Ablesung gegen einen Fixpunkt, der im Tropfen liegt, +, gegen einen solchen in der Luftblase – ist. Das Okularmikrometer muß sehr lange Striche haben; am besten ist ein solches, dessen Teilung ein Quadrat bedeckt.

Mittels dieser Verfeinerung gelang es bei $n/5$ -Lösungen noch 1% Differenz nachzuweisen (Harnstoff in 90%igem Alkohol; die eine Lösung wurde aus einem Teil der andern durch Zusatz von 1% Lösungsmittel hergestellt) und bei einer Konzentration von $n/100$ und 8% Differenz die Tropfen noch im richtigen Sinn in zwei ausgesprochene Serien zu scheiden.“

5. Versuche. Als Ursubstanz sei Azobenzol, als Probesubstanz Naphtalin empfohlen, als Lösungsmittel Essigäther. Vom Naphtalin nimmt man z. B. eine 0,45 molare Lösung, vom Azobenzol wird eine Skala hergestellt, d. h. Lösungen von 0,1 0,2, 0,3 usw. bis 0,7 Normalität. Bei den Versuchen wird sich zeigen, daß die 0,4 n-Lösung Lösungsmittel an die Objektlösung abgibt, während die 0,5 n-Lösung Lösungsmittel aufnimmt. Für viele Zwecke wird diese Feststellung genügen. Eventuell sind die Versuche mit der Reihe 0,42, 0,44, 0,46, 0,48 fortzusetzen.

Wegen ihrer großen Genauigkeit und — wie bereits Barger hervorhebt — Unabhängigkeit von den besonderen Eigenschaften des Lösungsmittels eignet sich die beschriebene Methode hervorragend zur Untersuchung von Assoziationen^{219a)}.

^{219a)} Die für die Rastschen Methoden erforderlichen Behelfe liefert Goetze, Leipzig, Nürnbergerstraße 56. — Über Molekulargewichtsbestimmung auf osmotischem Wege vgl. R. Höber, Physikal. Chem. d. Zelle S. 61 (Leipzig und Berlin 1914).

B. Besondere Reaktionen und präparative Versuche.

Da es sich, wie schon angedeutet, im Praktikum nicht um eine Sammlung von Reaktionen handelt, sondern um eine Auswahl von Versuchen, die die Anwendbarkeit der Mikromethoden auf dem Gebiete der organischen Chemie dartun sollen, ist im folgenden noch viel weniger als bisher auf Vollständigkeit in dem Sinne zu rechnen, daß bei irgendeinem Stoff die Mikroreaktionen erschöpfend zusammengestellt werden; dieser Aufgabe dient bekanntlich das Behrens-Kleysche Werk. auf das hiermit ein für allemal verwiesen sei²²⁰⁾. Bei den präparativen Versuchen ist im allgemeinen Wert darauf gelegt, daß die Reinheit des Produkts durch irgendeine Identitätsreaktion festgestellt werde. Dazu müssen die angegebenen Mengen genügen. Für anderweitige Versuche ist in der Regel angenommen, daß die betreffenden Präparate vorhanden sind. Natürlich können die Versuche auch, wenn nötig, in größerem Maßstab ausgeführt werden. In diesem Fall wären nur sehr wenige Präparate für das Praktikum vorrätig zu halten.

49. Übung. Äthylalkohol.

1. Siedepunktsbestimmung im Capillarrohr. Man verfährt genau nach Seite 35. Der Siedepunkt wird zu 77° C gefunden.

2. Fraktioniersversuch. Man benutzt etwa eine Mischung gleicher Teile Alkohol und Wasser und verfährt nach Seite 37. Der Versuch kann mit zwei Tropfen Wein wiederholt werden.

3. Von den chemischen Reaktionen sei die Jodoformreaktion beschrieben. Sie wird im Spitzröhrchen ausgeführt. Man versetzt mit Kalilauge, erwärmt, fügt Jod-Jodkalium bis zur Gelbfärbung und endlich nochmals Lauge bis zum Farbloswerden hinzu. Von den Reagenzien bringt man einige Tropfen auf einen Objektträger und überträgt die erforderlichen kleinen Mengen mit dem Platinrührhäkchen oder mit einem sehr dünnen Glasstäbchen in den Probetropfen. Mittels schwacher Vergrößerung wird meist nur ein gelblicher Staub zu sehen sein; dagegen zeigt das starke Objektiv gelbe Sechsecke und andere an Schneesterne erinnernde Formen. Empfindlichkeitsgrenze etwa 10—20 γ Alkohol. — Das Arbeiten am Objektträger empfiehlt sich wegen der Flüchtigkeit des Jodoforms nicht, es sei denn, daß man sich mit der Feststellung des Geruchs begnügt, wobei fabelhaft kleine

²²⁰⁾ Behrens-Kley, O. Vgl. auch L. Rosenthaler, Nachweis org. Verbindungen (Margosches, Chem. Analyse XIX/XX, Stuttgart 1914).

Mengen entdeckt werden können²²¹⁾. Wir bemerken noch, daß die Reaktion nicht bloß vielen Alkoholen zukommt, sondern auch zahlreichen anderen Verbindungen, z. B. Aceton, Acetaldehyd, Milchsäure usw.²²²⁾.

50. Übung. Reaktionen des (salzsauren) Äthylamins.

1. Gesättigte Kalilauge bewirkt Abscheidung der freien Base in Tröpfchenform; die überaus zarten Konturen lassen die Tröpfchen von Luftblasen leicht unterscheiden. Enge Blendenöffnung.

2. Im Spitzröhrchen werden etwa 30 γ mit einem Tropfen alkohol. Kalilauge und etwas Chloroform versetzt und am Wasserbad erwärmt, es tritt die bekannte Isonitrilreaktion auf, welche wegen ihrer Empfindlichkeit den Mikroreaktionen zugerechnet werden darf. Sie ist für primäre Amine charakteristisch, nur sei bemerkt, daß auch aromatische Säureamide wenn auch viel schwächer, die Reaktion geben, selbst an Stasschem Salmiak ist sie angeblich beobachtet worden²²³⁾.

3. Umwandlung in Senföl. Die alkoholische Lösung des Amins wird mit ein bis zwei Tropfen Schwefelkohlenstoff versetzt, einige Stunden stehen gelassen und dann am Wasserbad eingedunstet. Den Rückstand (äthylsulfocarbaminsaures Äthylamin) erwärmt man mit etwas Eisenchlorid, wodurch das Senföl gebildet wird, das man am Geruch erkennt. Empfindlichkeitsgrenze etwa 1,5 mg Äthylamin. Ammoniak liefert unter solchen Bedingungen Rhodanammonium bzw. dessen Eisenreaktion.

4. Über weitere, namentlich auch über Gruppenreaktionen vgl. die bekannten Werke, ferner noch eine Arbeit A. Bollands²²⁴⁾.

51. Übung. Reaktionen des Acetaldehyds.

1. Wird eine verdünnte, z. B. 1%ige wässrige oder alkoholische Lösung eines salzsauren Metadamins mit der wässrigen oder alkoholischen Lösung eines Aldehyds (oder Ketons) versetzt, so entsteht eine intensiv grüne Fluoreszenz, die nach etwa 2 Stunden ihren Höhepunkt erreicht. (Gemischte Ketone und Ketonsäuren geben die Reaktion nicht.) Auf Alkalizusatz verschwindet die Fluoreszenz, etwas Säure stellt sie wieder her. Es wird im allgemeinen empfohlen, die Reaktion, wenn möglich, in wässriger Lösung auszuführen. Für das Arbeiten im kleinen Maßstabe habe ich mit alkoholischen Lösungen bessere Erfahrungen gemacht. Nach dem Mischen erwärmt man einen Augenblick; die Kontrollprobe (salzsm-Phenylendiamin in Alkohol) wird in der Regel auch eine schwache Fluoreszenz aufweisen, es ist also in dieser Beziehung eine gewisse Vorsicht notwendig. Über die Apparatur vgl. S. 102 ff.

2. Reaktion der Aldehyde mit fuchsin-schwefeliger Säure: Man versetzt eine verdünnte (0,025 %) Fuchsinlösung in der Kälte mit so viel

²²¹⁾ Nach M. Berthelot z. B. (Chem. Zentralbl. 1904 II, 7) $\frac{1}{100}$ eines Billionstel Gramms Jodoform. Es wäre sehr wünschenswert, daß die Versuche von anderer Seite wiederholt werden würden, da z. B. die Reizschwelle bei verschiedenen Personen eine verschiedene sein könnte.

²²²⁾ Vgl. Hans Meyer, O. A. S. 401.

²²³⁾ H. Meyer, O. A. 762.

²²⁴⁾ M. 29, 965. (1908).

schwefeliger Säure, bis eben Entfärbung eintritt, und benützt diese Lösung (welche haltbar ist) als Reagens. Aldehyde färben es violett bis rot. Noch empfindlicher ist

3. die Reaktion von E. Fischer und Penzoldt: Man löst reine Diazobenzolsulfosäure in 60 T. kalten Wassers und wenig Lauge, fügt die mit verdünntem Alkali vermischte Substanz und einige Körnchen Natriumamalgam zu und läßt ruhig stehen. Bei Anwesenheit eines Aldehyds zeigt sich nach 10–20 Minuten eine rotviolette Färbung.

4. Zur Prüfung auf das Reduktionsvermögen verwendet man entweder ammoniakalische Silberlösung, der eine Spur Natronlauge zugesetzt worden ist, oder erwärmt mit einer Mischung von Chinolin, Salzsäure und Ferricyanalkalium, welche im gegebenen Fall Quadrate, Rechtecke und Rauten von ferrocyanwasserstoffsäurem Chinolin abscheidet. Weiter ist Urethan ein Mittel, um Aldehyde von Ketonen zu unterscheiden; nur die ersteren bilden leicht Kondensationsprodukte. Zur Ausführung ist zu bemerken, daß Urethan in fester Form, der Aldehyd in möglichst konzentrierter Lösung angewendet und daß konzentrierte Salzsäure hinzugefügt werden soll. Nachdem das Gemisch eine Weile sich selbst überlassen war, setzt man Wasser zu, worauf das Kondensationsprodukt ausfällt²³⁵).

5. Über die Anwendung von p-Nitrophenylhydrazin vgl. das Verhalten des Benzaldehyds S. 149.

52. Übung. Reaktionen mit Ameisen- und Essigsäure; höhere Fettsäuren.

1. Man erwärmt 1 mg Ameisensäure, gelöst in der 20fachen Wassermenge, im Spitzröhrchen behufs Neutralisation mit überschüssiger Magnesia, zentrifugiert, bringt einen Tropfen der klaren Lösung auf den Objektträger, setzt ein Körnchen Ceronitrat zu und läßt krystallisieren. Es entstehen farblose Aggregate, welche wie Pentagondodekaeder aussehen und zwischen gekreuzten Nicols ein Polarisationskreuz zeigen. Oft erhält man Kugeln, die dasselbe optische Verhalten aufweisen.

2. Ein weiterer Tropfen der Magnesiumformiatlösung wird mit Sublimatlösung versetzt und auf 70–80° erwärmt: Ausscheidung von Kalomel (-Nadeln), Gasentwicklung.

3. Oxydation von Äthylalkohol zu Essigsäure. In den Destillierapparat (Fig. 61) bringt man 2 mg Alkohol und die zehnfache Menge Beckmannsche Mischung (Rezept: 5 g

²³⁵) Formaldehyd kann in Hexamethylentetramin übergeführt werden: Man setzt einen Überschuß von Ammoniak zu, erwärmt und konzentriert bis zum Entstehen einer Randkruste; hernach wird Ferrocyanalkalium und Salzsäure hinzugefügt. Es entstehen rhomboidale und sechseitige Täfelchen der Ferrocyanwasserstoffverbindung. Ein Überschuß von Salzsäure ist zu vermeiden, sonst bilden sich die großen Rauten des chlorwasserstoffsäuren Salzes. Hexamethylentetramin gibt auch mit Überchlorsäure eine brauchbare Krystallfällung (v. Cordier, M. 43, 525 [1922]); als Lösungsmittel ist Glycerin zu empfehlen.

$K_2Cr_2O_7$, 2,8 cm³ H_2SO_4 und 30 cm³ Wasser). Um das Stoßen zu vermeiden, erhitzt man mittels eines Dampfbads, z. B. einer Proberöhre, von der in der Figur der obere Teil gezeichnet ist; im unteren befinden sich einige Kubikzentimeter Wasser. An dem Destillat, das sich in der zweiten Biegung sammelt, wird die saure Reaktion mittels eines millimeterbreiten, zugespitzten Streifchen Lackmuspapiers festgestellt.

Nachweis der Essigsäure als Uranylnatriumacetat. Das Destillat wird nach Seite 82 mit verdünnter

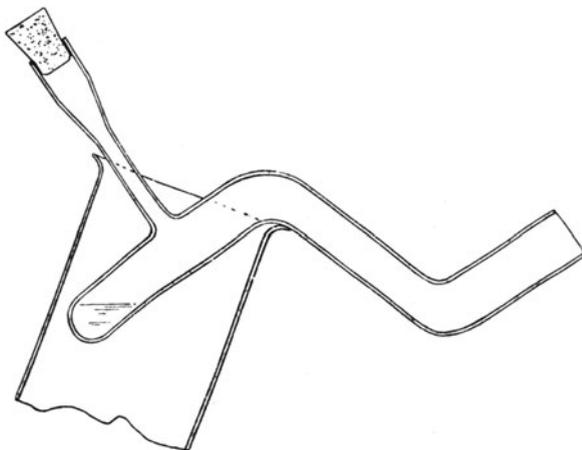


Fig. 61. Destillierapparat zur Oxydation des Äthylalkohols.

Natronlauge fast neutralisiert, dann mit Uranylformiat versetzt, krystallisieren gelassen und die Bildung von Natriumuranylacetat (S. 110) festgestellt.

Anmerkungen. a) Da Uranylformiat nicht Handelsartikel ist, wird hier eine einfache Darstellungsweise angegeben: Man fällt Uranylnitrat mit Ammoniak, wäscht den Niederschlag mit Wasser, löst ihn in Ameisensäure und dampft ab; der Ammongehalt des Präparats beeinträchtigt seine Brauchbarkeit nicht²²⁶⁾.

b) Auf die höheren Fettsäuren ist bisher nicht Rücksicht genommen. Als einschlägige Übung kann die Sublimation von isovaleriansaurem Kupfer empfohlen werden. Man arbeitet entweder im evakuierten Spitzröhrchen oder im ausgezogenen Röhrchen, das gleichfalls mit der Wasserstrahlpumpe verbunden wird. Sublimiert man von Objektträger zu Objektträger bei gewöhnlichem Druck, so zersetzt sich ein großer Teil des Salzes. Apparatur wie bei Nickel S. 101.

²²⁶⁾ Über Abänderungen des Verfahrens siehe Behrens-Kley, O. 314 ff., wo auch die übrigen Fettsäuren behandelt werden.

c) Die Verseifung der Fette beobachtet man unter dem Mikroskop nach Molisch²²⁷). Das Fett, z. B. ein Tröpfchen Ricinusöl wird am Objektträger mit einer Mischung gleicher Raumteile konz. Kalilauge und konz. Ammoniak versetzt, mit dem Deckglas bedeckt und in einem feuchten Raume längere Zeit (evtl. einige Tage) sich selbst überlassen. Die Öltröpfen verwandeln sich in krystallinische Aggregate von Seife. „Nicht selten sieht es so aus, als ob der Tropfen keine Veränderung erfahren hätte, allein bei der Prüfung im Polarisationsmikroskop ergibt sich, daß er sich inzwischen in einen Sphärokrystall umgewandelt hat.“ Zur Gegenprobe nimmt man ein Tröpfchen Vaselineöl, das natürlich nicht verseifbar ist.

53. Übung. Darstellung von Nitroglycerin.

Drei bis zehn Milligramme Glycerin werden mit dem sechs-fachen Volumen eines abgekühlten Gemisches von konzentrierter reiner Schwefelsäure und Salpetersäure (2 Vol. : 1 Vol.) versetzt und mit dem Rührhäkchen einige Minuten unter Kühlung gequirlt; hierauf verdünnt man mit Wasser: das Nitroglycerin scheidet sich in Tröpfchen aus, welche unter Anwendung der Zentrifuge zu waschen sind. Das Waschwasser wird vorsichtig mit einer feinen (rundgeschmolzenen) Capillare weggenommen und der Rest trocken gelassen. Befindet er sich im Spitzröhrchen, so bringt man ein linsengroßes Stück Chlorcalcium hinein und verschließt mit einem Kork (Fig. 62). Nach einigen Stunden kann der klare Tropfen von einer Capillare aufgenommen und durch rasches Erhitzen hinter einer Schutzscheibe zur Explosion gebracht werden.

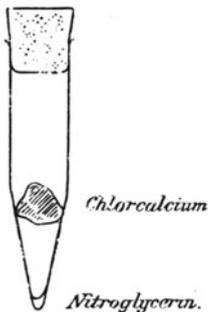


Fig. 62. Zur Darstellung von Nitroglycerin.

54. Übung. Oxalsäure.

1. Darstellung aus Holz. Vier oder fünf Sägespänen Fichtenholz werden am schmalen Objektträger mit einer Mischung von konzentrierter Kali- und Natronlauge benetzt und am Mikroflämmchen erhitzt: es tritt zuerst Gelb- dann Braunfärbung und Gasentwicklung ein. Man zieht mit verdünnter Essigsäure aus, zentrifugiert, wenn nötig und legt am Objektträger ein Körnchen Strontiumacetat in die Lösung, worauf die unten erwähnte Fällung eintritt.

2. Mikroskopische Betrachtung der aus wässriger Lösung erhaltenen Krystalle: farblose monokline Prismen; die Enden sind meist von einer Art Dachflächenpaar gebildet, an welchem

²²⁷) Molisch, Mikrochemie der Pflanze, 2. Aufl. S. 118., wo auch über weitere Fettreaktionen nachgelesen werden kann. Über den Nachweis von „trocknendem Öl“ in alten Gemälden vgl. W. Ostwald, Ber. d. Preuß. Akad. d. W. 1905, I, 167.

ein Winkel von 119^0 beobachtet werden kann. Liefert leicht ein Sublimat, in dem nach dem Anhauchen Rauten mit einem spitzen Winkel von 65^0 zu finden sind.

3. Von den schwerlöslichen Salzen ist das Calciumsalz wichtig; man wird am besten die in der Makroanalyse gebräuchlichen Kennzeichen (Löslichkeit in Salzsäure, Schwerlöslichkeit in Essigsäure) zu seiner Erkennung benützen, da die Krystalle, Stäbchen, kurze Pyramiden (Briefkuvertformen) usw. sehr klein ausfallen. Ähnlich ist das Strontiumsalz, es gibt aber leichter etwas größere Krystalle.

4. Über weitere Reaktionen vgl. Molisch, Mikrochemie der Pflanze ²²⁸).

55. Übung. Reaktionen des Cyanions.

1. Berlinerblaureaktion s. S. 124.

2. Rhodanreaktion. Cyankalium wird am Wasserbad mit gelbem Schwefelammon versetzt und abgedampft. Den Rückstand prüft man mit wenig salzsäurehaltiger Eisenchloridlösung.

3. Nachweis als Silbercyanid nach Brunswik ²²⁹). In die Gaskammer (Fig. 16, Seite 27) bringt man auf den Boden 0,1 mg Cyankalium, auf den Deckel einen Tropfen 1%ige Silbernitratlösung. Der Deckel wird einen Augenblick gelüftet und das Cyankalium mit einem Tröpfchen verdünnter Schwefelsäure versetzt. Der Silbernitrat tropfen wird nach einiger Zeit trüb. Bei mikroskopischer Prüfung zeigen sich Nadeln, die zwischen gekreuzten Nicols gerade auslöschen. Dies ist als Unterschied gegenüber dem tesseraleen Chlorsilber wichtig, das in allen Lagen dunkel bleibt. Sind die Krystalle undeutlich, so werden sie am Objektträger aus heißer, 50%iger Salpetersäure umkrystallisiert, worin Chlorsilber kaum löslich ist. Als weiterer Unterschied gegenüber Chlorsilber ist noch die größere Lichtbeständigkeit hervorzuheben: dieses wird in kurzer Zeit blau, dann violett bis schwarz, Cyansilber höchstens braun.

Die große Empfindlichkeit der Reaktion kann nach Brunswik durch folgende Versuche erläutert werden: a) Läßt man Leuchtgas ²³⁰) gegen einen Tropfen Silberlösung strömen, so trübt er sich in kurzer Zeit. Durch Umkrystallisieren (s. o.) sind die Nadeln zu erhalten. b) Bläst man einen Vierteliterkolben mit Zigarettenrauch voll, schiebt (um teerige Produkte abzuhalten) einen Wattebausch in den Hals und bedeckt diesen mit einem Objektträger, der einen Tropfen 1%ige Silbernitratlösung trägt, so sind gleichfalls Trübung, bzw. nach a Krystalle zu erhalten.

²²⁸) 2. Aufl. 109.

²²⁹) Wiener Akad.-Ber. mathem. naturw. Kl. I, Bd. 130, 10. Heft, S. 383. (1922). Dasselbst auch Abbildung der Cyansilberkrystalle. — Über mikroquantitative Blausäurebestimmung s. Brunswik, Österr. botan. Ztschr. 1923, S. 58; L. Rosenthaler und K. Seiler, Fr. 62, 388 (1923).

²³⁰) Brunswik führte die Versuche in Wien aus; mit Grazer Leuchtgas gelingen sie gleichfalls.

Aus methylenblauhältigen Lösungen fällt Cyansilber in blaugrünen Krystallen aus (Chlorsilber übrigens auch!).

4. Nachweis mit Sodapikrinsäure nach Guignard²³¹). Ein Streifen Filtrierpapier wird in 1%ige wässrige Pikrinsäure getaucht, getrocknet, in 1%ige Sodalösung getaucht und, falls man ihn nicht gleich verwendet, abermals getrocknet. Das goldgelbgefärbte Papier läßt sich aufbewahren. In einer blausäurehaltigen Atmosphäre (Gaskammer, Proberröhre) färbt es sich rotorange, 20—50% Cyanwasserstoff sind noch nachweisbar, wenn die Einwirkung 24 Stunden lang dauert.

56. Übung. Versuche mit Harnstoff.

1. Darstellung aus Harn. 4 cm³ Menschenharn werden nach einem bewährten Rezept verarbeitet²³²). Man versetzt im Zentrifugierrohr so lange mit Barytmischung (1 Vol. ges. Ba(NO₃)₂ + 2 Vol. Barytwasser) als noch ein (Phosphat-) Niederschlag entsteht, zentrifugiert nach jedesmaligem Zusatz, führt mittels des Capillarhebers in einen Mikrobecher über und dampft am Wasserbad unter Aufblasen eines Luftstromes zum Sirup ein. Nach Zusatz von 1,5 cm³ Alkohol läßt man unter öfterem Umrühren einige Minuten stehen, zieht in Spitzröhrchen ab und zentrifugiert daselbst. Die klare Lösung wird neuerdings abgedampft, und zwar in einem tarierten (siehe unten) Mikrobecher (Fig. 63); nach dem Erkalten versetzt man mit dem doppelten Volumen farbloser Salpetersäure. Das Nitrat wird unter Rühren gekühlt, mit der Vorrichtung Fig. 25 möglichst gut abgesaugt und zweimal mit kalter Salpetersäure gewaschen. Man setzt dann Bariumcarbonat und Wasser zu, dampft zur Trockene ab, zieht mit Weingeist aus und wiederholt die Umwandlung ins Nitrat und zurück in den Harnstoff. Dieser wird dann noch einmal aus heißem Weingeist und schließlich durch Fällen der absolut alkoholischen Lösung mit Chloroform umkrystallisiert.

Zur Prüfung auf die Reinheit wird jeweils der Schmelzpunkt bestimmt, und zwar, um Substanzverluste zu vermeiden, im Mikrobecher selbst.

2. Schmelzpunktsbestimmung. Der Mikrobecher B (Fig. 63) ist mit einem seitlichen Rohr R versehen. Zum Verschluss dient entweder ein (undichter) auf der Unterseite mit Stanniol umwickelter Kork oder ein (nicht eingeschliffener) Glasstopfen s. Um die Substanz trocknen zu können, verbindet man das Glasrohr R mit einer Trockenflasche, die zu einem Gasometer oder Gebläse führt. Der Becher B wird in das (Schwefelsäure-) Bad eines gewöhnlichen Schmelzpunktsbestimmungsapparats eingesenkt; dieser trägt außer dem Kochring, auf dem

²³¹) Molisch, l. c. I. Aufl. S. 194.

²³²) Wir benutzen die Vorschrift von Salkowski mit kleinen Änderungen. Beilsteins Handb., 4. Aufl. III, 45 (1921).

das Bad ruht, noch zwei Retortenklemmen, in die eine ist das Thermometer eingespannt, in die zweite das Rohr R, dessen Länge dementsprechend etwa 17 cm beträgt.

Man läßt zuerst 5—10 Minuten lang bei 90—100° Luft durch den Apparat streichen und erhitzt hierauf nach Abstellung des Luftstromes unter fleißigem Rühren der Badflüssigkeit, bis das Schmelzen erfolgt²³³). So werden der Reihe nach etwa die Schmelzpunkte 125, 128, 130, 130 gefunden werden.

Ausbeute 15—20 mg; zu bestimmen durch Wägung des (tarierten) Mikrobeckers auf der gewöhnlichen Analysenwage.

3. Brechungsvermögen. Die beiden Brechungsindices (vgl. S. 14) betragen 1,61 und 1,485. Um dies festzustellen, macht man mit Harnstoffsäulen von höchstens $\frac{1}{4}$ mm Dicke folgende Versuche:

a) Ein Krystall wird in Nelkenöl (oder Anisöl) eingelegt, dessen Brechungsindex 1,53 (1,56) beträgt. Die Probe wird, wie in den folgenden Fällen mit einem (recht kleinen) Bruchstück eines Deckglases bedeckt und unter das Polarisationsmikroskop gebracht (schwächste Vergrößerung, Kondensator entfernt, kleine Blende, Planspiegel). Dreht man den Objektstisch, so ist die „gerade Auslöschung“ nach S. 10 leicht festzustellen. Wir bringen nun den Krystall zwischen gekreuzten Nicols zum Verschwinden und entfernen hierauf den oberen Nicol. Man stellt gut auf eine Grenzlinie des Krystalls ein und hebt den Tubus: die Beckesche Linie wandert bei der langen Kante entgegengesetzt wie bei der kurzen, d. h. der Brechungsindex ist in der einen Richtung größer als 1,53 (1,56), in der anderen kleiner. Nun können systematische Versuche mit anderen Flüssigkeiten der Tabelle Seite 13 folgen. Es wird sich dabei herausstellen, daß man, auf- und absteigend, bei Ricinusöl (1,49) und bei einer Mischung von 2 Teilen Benzaldehyd und 1 Teil Schwefelkohlenstoff (1,61) angelangt, Gleichheit der Indices, d. h. Verblässen der Konturen wahrnehmen wird. Und zwar verblaßt die lange Kante im Ricinusöl, wenn sie mit der Polarisationsebene des Nicols parallel läuft, und in der erwähnten Mischung in der darauf senkrechten Lage.

4. Chemische Reaktionen. a) Man erhitzt einige Milligramm in kleinen Proberöhrchen über den Schmelzpunkt:

²³³⁾ Über die im allgemeinen bei Schmelzpunktsbestimmungen einzuhaltenden Regeln vgl. Hans Meyer, O. A. S. 100ff.

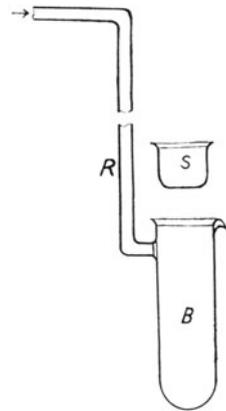


Fig. 63. Mikrobecher mit Ansatzrohr.

die Probe wird fest und stellt dann wesentlich ein Gemisch von Cyanursäure und Biuret dar. Diese beiden Stoffe trennt man mittels warmen Wassers, welches Biuret löst (Prüfung mit Kupfersulfat und Lauge); der Rückstand von Cyanursäure wird in das Kupferammonsalz übergeführt; hellvioletter Niederschlag, unter dem Mikroskop fast farblose Rauten.

b) Salpetersäure fällt das schwerlösliche Nitrat in Form monokliner sechsseitiger oder rautenförmiger Platten, welche oft dachziegelartig übereinander liegen. Spitzer Winkel 82° . Auch Oxalsäure gibt eine gut kristallisierende Additionsverbindung, doch ist sie leichter löslich wie das Nitrat.

c) Palladiumchlorür, welches man als Lösung auf die zu prüfende feste Probe bringt, erzeugt winzige Stäbchen, Linsen, Rauten und Stachelkugeln einer anscheinend von Drechsel²³⁴⁾ zuerst gewonnenen Verbindung. Die Aggregate erhalten dadurch ein merkwürdiges Aussehen, daß die Gebilde, aus welchen sie unmittelbar aufgebaut erscheinen, offenbar selbst wieder zusammengesetzt sind und eigentümliche Krümmungen und Verzweigungen aufweisen. Die Reaktion wird von Behrens empfohlen.

d) In eine wässerige, mit Essigsäure versetzte Harnstofflösung bringt man ein kryställchen Xanthhydrol: es entstehen feine Nadeln des Dioxanthylharnstoffs; Empfindlichkeit etwa $0,3 \gamma$ Harnstoff²³⁵⁾.

e) Über Umwandlung in symmetrischen Diphenylharnstoff siehe bei Anilin S. 145.

57. Übung. Traubenzucker.

Gärungsversuch. Wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit der Kohlensäurereaktion empfiehlt sich der Nachweis von Kohlensäure und Alkohol in gesonderten Proben.

a) Für den Kohlensäurenachweis werden zwei Röhren (Fig. 64) benutzt; in das eine Ende saugt man die mit

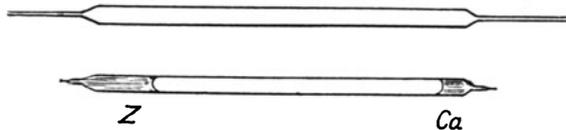


Fig. 64. Zum Gärungsversuch.

Hefe versetzte Traubenzuckerlösung Z, die höchstens 1 mg Zucker enthält. In das andere Ende läßt man etwa 10 mm^3 klares Kalkwasser eintreten. Die Enden werden zugeschmolzen. Ein identisches Kontrollröhrchen enthält an Stelle der Zuckerlösung (gewaschene) Hefe, die in Wasser aufgeschlemmt ist. Nach 12 Stunden zeigt das Versuchsröhrchen eine kräftige, das Kontrollröhrchen eine schwache Ausscheidung von Calciumcarbonatkrystallen.

²³⁴⁾ J. pr. (2) 20, 469 (1879).

²³⁵⁾ Nach unveröffentlichten Versuchen von Dr. Benedetti-Pichler.

b) Der Nachweis des Alkohols geschieht unter Anwendung von etwa 20 mg Zucker, die in 0,2 cm³ Wasser aufgelöst und gleichfalls mit Hefe versetzt werden. Die Probe wird in einem Mikrobecher oder dergleichen lose bedeckt 12 Stunden gären gelassen. Hernach wird die Hefe, sofern sie sich nicht abgesetzt haben sollte, abzentrifugiert und die Lösung in den Fraktionierapparat (Fig. 27, S. 38) gebracht. Die erste Fraktion wird zur Siedepunktsbestimmung nach S. 35 benutzt, mit der zweiten stellt man die Jodoformreaktion (S. 132) an.

58. Übung. Darstellung von Nitrobenzol.

In ein Spitzröhrchen von 1—2 cm³ Fassungsraum bringt man 20 mm³ Nitriergemisch, das man einem Gemenge von 4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und 3 Tropfen konzentrierter Salpetersäure entnimmt. Dazu kommen 12 mm³, d. h. 10 mg Benzol (Mikropipette s. S. 25). Man quirlt zuerst zwei Minuten lang ohne zu erwärmen, hierauf bringt man das Spitzröhrchen zur Hälfte in ein singendes Wasserbad, so daß die Temperatur etwa 60⁰ beträgt. Nach einer halben Stunde, während der man ab und zu quirlt, setzt man 0,2 cm³ (3 gewöhnliche Tropfen) Wasser zu und zentrifugiert, worauf sich das Nitrobenzol als klarer Tropfen zu Boden senkt. Das Waschen wird unter Anwendung von Heberchen und Zentrifuge nach S. 29 fortgesetzt, bis das Waschwasser neutral reagiert. Das wird nach etwa viermaligem Wasserwechsel der Fall sein. Übrigens kann das Nitrobenzol auch mit Äther ausgeschüttelt werden; dabei ist wie bei Anilin zu verfahren, doch ist ein Waschen mit Wasser auch in diesem Fall zu empfehlen. Man trocknet das Nitrobenzol im Spitzröhrchen 5 Minuten lang im siedenden Wasserbad, bringt dann nach Fig. 62, S. 136 ein Körnchen Chlorcalcium in das Röhr und läßt über Nacht stehen. Bei Einhaltung der Vorschriften wird das Produkt (Gewicht etwa 5 mg) im Capillarrohr nach S. 35 erhitzt schon den richtigen Siedepunkt aufweisen. Ist dies nicht der Fall, so wird die ganze gewonnene Probe mittels einer feinen Capillare in das Röhrchen (Fig. 27, S. 38) übergeführt und fraktioniert. Siedepunkt 201 bis 205; weiteres Verhalten s. unter Übungen 59 und 62.

59. Übung. Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin; Reaktionen des Anilins.

In einer 3 cm³-Proberöhre mengt man 20 mg reines Nitrobenzol mit 50 mg Stanniol²³⁶⁾ und setzt hierauf in kleinen Portionen konzentrierte Salzsäure zu. Ist der Nitrobenzolgeruch nach

²³⁶⁾ Wird nur einmal gewogen, später nach dem Flächenraum geschätzt.

$\frac{1}{4}$ Stunde noch nicht verschwunden, so wird am Wasserbad erwärmt, nötigenfalls noch Zinn und Salzsäure hinzugefügt. Gewöhnlich erstarrt die Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einem Brei des Zinddoppelsalzes. Man fügt konzentrierte (z. B. kalt gesättigte) Kalilauge hinzu und schüttelt das Anilin mit Äther aus. Das geschieht, indem man $0,5-1 \text{ cm}^3$ Äther über den (kalten) Brei schichtet, gut durchquirlt, wenn nötig zentrifugiert und endlich den Äther mittels des capillaren Hebers (S. 29) in einen Mikrobecher überführt. Das Ausschütteln wird noch ein- oder zweimal wiederholt und die vereinigten Atherauszüge werden am Wasserbad abgedampft. — Von den Eigenschaften des Anilins können folgende festgestellt werden.

1. Siedepunkt 184° (korrigiert, bei 760 mm Druck); das Präparat muß mit Ätzkali getrocknet werden, im übrigen ist wie bei Nitrobenzol zu verfahren.

2. Spezifisches Gewicht im feuchten Zustand etwa 1,02, d. h. etwa so groß als das einer 2,8%igen Kochsalzlösung. Um dies festzustellen, werden 2,8 g Chlornatrium in 98 cm^3 Wasser gelöst und aus 1—2 mg Anilin und einem Tropfen der Salzlösung durch kräftiges Rühren im Spitzröhrchen eine grobe Emulsion hergestellt. Die Anilintropfen schweben — wenigstens während kurzer Zeit — und ändern diesen Zustand auch bei kurzem Zentrifugieren nicht. Zusatz von einigen Milligrammen Wasser, bzw. Kochsalz, bewirkt Fallen, bzw. Steigen der Anilintropfen²³⁷).

3. Chemisches Verhalten. a) Zusatz von Platinchlorid und Jodnatrium bildet schwarze Einzelkryställchen und Sterne des Jodoplatinats. Erstere haben meist quadratischen oder rechteckigen Umriß, oft aber auch spitzwinklige Enden.

b) Ein Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und ein Körnchen Kaliumbichromat erzeugen Blaufärbung, erstere natürlich auch das schwerlösliche Sulfat.

c) Ein Spänchen Fichtenholz (einige Zellen genügen) färbt sich gelb, wenn man es mit einer Lösung von Anilin in verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt. (Die Toluidine und viele andere Homologe geben die Reaktion ebenfalls.)

d) Bromwasser liefert einen rötlichweißen Niederschlag von Tribromanilin: feine, unter dem Mikroskop ungefärbte Nadeln; sie erscheinen in größeren Dimensionen, wenn man ein Tröpfchen Alkohol zusetzt.

e) Jodjodkalium und Natriumsulfat geben „Anilinherapathit“, bräunlich-rote rhomboidale Tafeln ohne Dichroismus²³⁸). Die Reaktion kann auch so ausgeführt werden, daß man mit verdünnter Schwefelsäure in das Sulfat

²³⁷) Das Verfahren bildet eine Anwendung der „Schwebe-Methode“. Näheres ist etwa im Lehrbuch S. 16 zu suchen oder in den „Methoden“. S. 57. Über weitere schwere Flüssigkeiten vgl. Clerici, C. 1922, IV, 1124.

²³⁸) Behrens, Ch. Z. Rep. 1901, 114.

verwandelt, die Krystalle mit Papier trocken saugt, Jodjodkaliumlösung hinzufügt und rasch beobachtet.

f) Umwandlung in Acetanilid und in symmetrischen Diphenylharnstoff im Sinne der folgenden Übungen.

60. Übung. Darstellung von Acetanilid. Umkrystallisieren im Schmelzpunktsröhrchen²³⁹⁾.

Ein ausgezogenes Röhrchen (S. 30) wird im Mikroflämmchen neuerdings ausgezogen, so daß ein mit einer feinen Spitze versehenes Glasrohr von etwa $1\frac{1}{2}$ mm Lumen und 12 cm Länge entsteht. Durch die Spitze saugt man 3 mg Eisessig und 2 mg Anilin ein, schmilzt beiderseits zu und erhitzt eine Viertelstunde auf etwa 150° ; dazu dient entweder ein gewöhnlicher Trockenschrank oder ein Flüssigkeitsbad, das sich in einem Becherglas oder in einer Proberöhre befindet oder endlich am bequemsten das Anisoldampfbad S. 17. Nach dem Abkühlen öffnet man das Röhrchen, läßt mittels einer Capillare ein Wassertröpfchen eintreten und rührt, worauf Krystallisation erfolgt. Die Krystalle werden mit Wasser im Röhrchen gewaschen, d. h. damit abwechselnd angerührt, zentrifugiert und das Wasser mit einer feinen Capillare abgezogen. Um den Schmelzpunkt bestimmen zu können, muß man den Krystallbrei zuerst trocknen, indem man in der Wärme einen getrockneten Luftstrom hindurchleitet. Dies kann entweder in einem besonderen Apparat²⁴⁰⁾ geschehen oder in unserem Fall am besten im Schmelzpunktsapparat selbst, der in bekannter Weise aus einem Schwefelsäurebad Becherglas mit Rührer) mit eingesenktem Thermometer aufgebaut wird. In das die Substanz enthaltende Röhrchen schiebt man eine Luftzuführungscapillare (Fig. 65a) von $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ mm Außendurchmesser, die zweckmäßig bei b in einem recht stumpfen Winkel gebogen ist, so daß sie, als Feder wirkend, beim Einschieben in das Schmelzpunktsröhrchen, dieses ohne zu brechen festhält. Im oberen, nicht verengten Teil hat das Rohr die Dimension eines gewöhnlichen

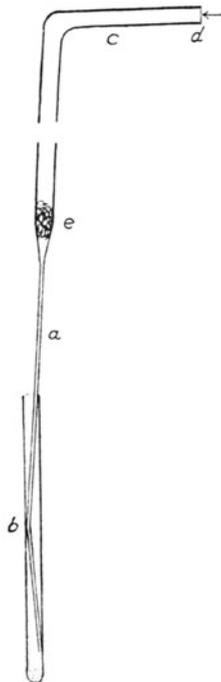


Fig. 65. Trocknen der Substanz im Schmelzpunktsröhrchen.

²³⁹⁾ Vgl. Aug. Fuchs, Das Schmelzpunktsröhrchen als Reagensglas, M. 43, 129 (1922).

²⁴⁰⁾ s. Fuchs l. c.

Biegerohrs, auch ist es im Sinne der Figur gebogen und bei c mittels einer Retortenzange festgeklemmt, die z. B. auf demselben Stativ sitzt, das auch das Schwefelsäurebad und das Thermometer trägt. Das Ende d ist mittels eines Gummischlauchs mit einer Schwefelsäurewaschflasche und einem Luftgasometer oder Gebläse verbunden. Bei e befindet sich ein Asbeststopfen²⁴¹).

Nach Zusammenstellung des Apparats leitet man den getrockneten Luftstrom über den Krystallbrei, während die Temperatur des Bades bis 100⁰ steigt, trocknet dann noch 5 Minuten lang bei dieser Temperatur, stellt hierauf den Luftstrom ab und steigert langsam unter Rühren des Bades bis zum Schmelzpunkt. Da das Präparat noch nicht rein ist, wird er z. B. bei 108⁰ anstatt bei 114.—115⁰ (unkorr.) gefunden werden.

Zum Umkrystallisieren benutzt man heißes Benzol: Man bringt durch Ansaugen oder mittels einer feinen Capillare ein dem Acetanilid etwa gleiches Volumen Benzol in das Schmelzpunktsröhrchen und schleudert das Lösungsmittel in das geschlossene Ende. Das Umkrystallisieren geschieht im zugeschmolzenen Röhrchen; man schließt also das offene Ende und bringt das Röhrchen in eine leere Proberöhre, die als Schutzrohr und Luftbad zu dienen hat. Bestreicht man sie mittels einer Bunsenflamme, so löst sich das Acetanilid im Benzol klar auf; wenn sich Lösungsmittel im oberen Teile kondensiert, so schleudert man es rasch durch eine einfache Handbewegung zur Lösung, welche beim Abkühlen, d. h. beim Herausnehmen des Röhrchens aus der Eprouvette krystallisiert. Geschieht dies nicht, so können zwei Ursachen vorliegen. Entweder ist die Lösung unterkühlt: man kühlt sie weiter ab, indem man etwa Watte umwickelt und Äther aufträufelt. Oder man hat zuviel Benzol genommen. Dann muß die Lösung etwas konzentriert werden, was so geschieht, wie oben das Trocknen beschrieben wurde. Um eine hübsche Krystallisation zu erhalten, ist es dann zweckmäßig, nochmals das Röhrchen zu schließen und wie früher umzukrystallisieren.

Um den Krystallbrei hierauf von der Mutterlauge zu trennen, drückt man ihn zunächst mittels eines Glasstäbchens etwas zusammen, zentrifugiert dann, entfernt die Mutterlauge mittels einer feinen Capillare (die natürlich durch Ausblasen z. B. auf einen Objektträger entleert werden kann, woselbst noch Mikroreaktionen möglich sind) und wiederholt das Drücken, Zentrifugieren und Absaugen einige Male. Dann wird wieder getrocknet und der Schmelzpunkt bestimmt. Um weniger Zeit zu verlieren, hat man das Schwefelsäurebad nur auf etwa 80⁰ abkühlen gelassen. Das angegebene Verfahren

²⁴¹) Das Schmelzpunktsröhrchen ist in der Figur verkürzt gezeichnet.

wird so oft (2—3 mal) wiederholt, bis der Schmelzpunkt konstant ist. Zu weiterer Kontrolle wird die Mischprobe ausgeführt: Man setzt dem gewonnenen Produkt etwas reines Acetanilid zu, mischt z. B. durch vorsichtiges Zusammenschmelzen und bestimmt den Schmelzpunkt neuerdings; er darf sich nicht verändert haben.

Anmerkung. Beim Umkrystallisieren im Schmelzpunktröhrchen muß die Lösung mitunter filtriert werden, z. B. wenn sie mittels Tierkohle entfärbt werden soll. Dies ist unter Anwendung eines Asbestfilters leicht möglich. Man verjüngt zu diesem Zwecke, nachdem genügend Lösungsmittel zugegeben ist, das Röhrchen oberhalb der Lösung und gibt ober die Verjüngungsstelle einen kleinen Pfropfen ausgeglühter Asbestwolle, der an das Röhrchen angeschmolzen wird. Die heiße Lösung wird nun entweder durch Zentrifugieren in einem heißen Flüssigkeitsbad filtriert oder durch Erhitzen über einem Mikrobrenner. Dazu legt man das Röhrchen mit dem Teil a nach oben in eine Eprovette (Fig. 66, II) und erhitzt den Teil mit der Lösung in horizontaler Lage. Die Lösung kommt dadurch zum Sieden und die Dämpfe drücken sie durch das Filter. Um zu verhindern, daß sie wieder in den Teil a zurücksteigt, führt man mit der noch heißen Proberröhre in freier Hand eine rasche Schleuderbewegung aus (vgl. den Pfeil in II), wodurch die Lösung definitiv in den Teil b des Röhrchens gebracht wird. Diese zweite Arbeitsweise hat den Vorzug, daß sie viel schneller zum Ziele führt als das Zentrifugieren; sie empfiehlt sich besonders bei schwerlöslichen Substanzen. Nach dem Filtrieren wird der Teil a über dem Asbestpfropfen abgenommen. — Es gibt Substanzen, von denen man 2—3 mg bis zu zehnmal umkrystallisieren kann.

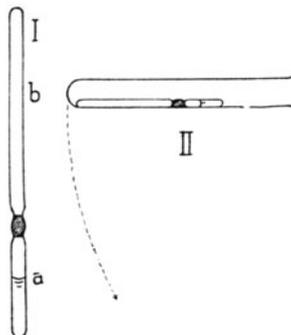


Fig. 66. Umkrystallisieren im Schmelzpunktröhrchen.

61. Übung. Symmetrischer Diphenylharnstoff.

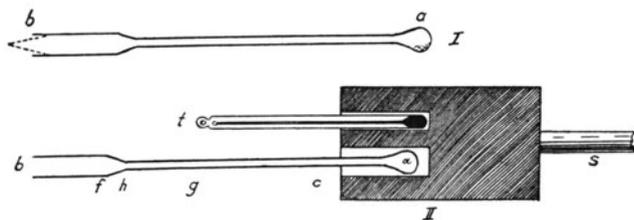


Fig. 67. Darstellung von Diphenylharnstoff.

Drei Milligramme Harnstoff werden mit der dreifachen Menge Anilin²⁴²⁾ in einem Kugelröhrchen ab (Fig. 67 I) gemengt, das Röhrchen wird bei b zugeschmolzen. Man erhitzt

²⁴²⁾ Nach Versuchen von Dr. Benedetti-Pichler.

in siedendem Nitrobenzol, öffnet die bei b vorhandene Spitze und reinigt das Reaktionsprodukt in folgender Weise. Zuerst wird das überschüssige Anilin im Vakuum abdestilliert, indem man b mit der Saugpumpe verbindet, das Röhrchen in einem (Thieleschen) Kupferblock (Fig. 67) erhitzt und die kondensierenden Tröpfchen mit der Mikroflamme nach f treibt. Hernach erfolgt die Sublimation des Präparats im Vakuum, wobei die Stelle g durch Auflegen nassen Filtrierpapiers zu kühlen ist. Hierauf wird bei c abgeschmolzen, bei h abgeschnitten und im Röhrchen zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Sm. 236⁰. Beim Abdestillieren des Anilins beträgt die Temperatur etwa 120⁰, beim Sublimieren des Diphenylharnstoffs 180⁰.

Zur Zeichnung sei noch bemerkt, daß t ein kurzes Thermometer (S. 58) bedeutet und daß der Block, dessen Dimensionen etwa 5×3×3 cm sind, mittels des eingeschraubten Eisenstabes s in ein gewöhnliches Stativ eingeklemmt wird.

62. Übung. Umwandlung von Nitrobenzol in Benzidin.

In ein Einschmelzkölbchen (Fig 67, S. 145) bringt man etwa 0,1 g Zinkstaub, fünf Milligramm Nitrobenzol und die zehnfache Menge 20%ige alkoholische Kalilauge. Um beim Schütteln eine ausgiebige Durchmischung zu erzielen, hat man dem Zinkstaub ein stecknadelkopfgroßes Zinkkorn zugesetzt. Das zugeschmolzene Kölbchen wird unter öfterem Schütteln im siedenden Wasserbad erhitzt. Man kann dies bequem bewerkstelligen, wenn man z. B. über den Stiel des Kölbchens einen Gummischlauch schiebt, der selbst in einem etwas weiteren Rohr steckt. Nach etwa zwei Stunden wird das Kölbchen geöffnet; dies hat selbstverständlich, wie überhaupt das Manipulieren mit zugeschmolzenen Gefäßen, in denen Druck herrscht, mit entsprechender Vorsicht zu geschehen (Schutzbrille!). Man umwickelt es mit einem Tuch, ritzt die Spitze und bricht sie ab. Hierauf kommt das Kölbchen, Hals nach unten, in ein Probierröhrchen²⁴³); man zentrifugiert, spült den Inhalt einmal mit Alkohol (in derselben Weise) nach, zieht die klare Lösung in ein zweites Proberöhrchen ab und versetzt mit der vierfachen Menge Wasser: unreines Hydrazobenzol fällt aus. Es wird abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen. An einer Probe stellt man die Reaktion mit F e h l i n g s c h e r Lösung (Cu₂O-Abscheidung) fest. Der Rest wird mit einem Tropfen 3%iger Salzsäure über Nacht stehen gelassen, wodurch die

²⁴³) Die Kugel des Kölbchens soll nicht unmittelbar auf der Mündung des Proberöhrchens liegen, da dieses leicht gesprengt wird. Man unterlegt in solchen Fällen immer ein Gummi-, Filz- od. dgl. Plättchen.

Umwandlung in Benzidin vor sich geht. Man fällt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und stellt die krystallinische Beschaffenheit des Sulfats fest (Nadelbüschel, Blätter). Aus heißem Wasser umkrystallisieren, mit kaltem Wasser waschen, mit Papier abtrocknen. Weitere Reaktionen: a) Reduziert Fehlingsche Lösung nicht. b) Umwandlung in Benzidinblau; die Probe wird in Substanz am Objektträger mit 1%iger Kaliumbichromatlösung benetzt: feine tiefblaue Nadeln. Bei Gegenwart von Mineralsäure ist Natriumacetat zuzusetzen.

Die Darstellung von reinem Hydrazobenzol ist auf dem ange deuteten Wege auch möglich, doch empfiehlt es sich, mit etwas größeren Substanzmengen zu arbeiten, da sonst das Umkrystallisieren auf Schwierigkeiten stößt.

63. Übung. Phenole und Chinone.

Wer die bisherigen Versuche durchgearbeitet hat, wird sich für die Phenole und Chinone leicht ein entsprechendes Programm zusammenstellen²⁴⁴). Wir begnügen uns mit einigen Andeutungen.

1. Die Umwandlung der Sulfosäuren²⁴⁵) in Phenole in der Kalischmelze geschieht in einem Silber- oder Platinlöffel oder wohl auch in einem Proberöhrchen. Man übersättigt mit Salzsäure und schüttelt das Phenol mit Äther aus (s. Anilin).

2. Von den Reaktionen des gewöhnlichen Phenols sei die Umwandlung in Tribromphenolbrom hervorgehoben. Es bildet feine gelblichweiße Nadeln, die z. B. beim Räuchern einer wäßrigen Phenollösung mit Bromdampf entstehen.

3. Pikrinsäure ist durch die Brechungsindices 1,56 und 1,95 ausgezeichnet. Man beachte den ungewöhnlich großen Unterschied. Vergleiche das bei Harnstoff S. 139 Ausgeführte. Charakteristisch ist u. a. das Guanidinsalz²⁴⁶).

4. Hübsche Reaktionen lassen sich auch mit den mehrwertigen Phenolen ausführen. Um ihr Reduktionsvermögen nachzuweisen, benutzt man ammoniakalische Silberlösung, der eine Spur Lauge zugesetzt wird. Behrens empfiehlt die bei den Aldehyden (S. 134) unter 4. angegebene Mischung von Ferricyankalium, Salzsäure und Chinolin. Wir erwähnen ferner die Umwandlung von Resorcin in Fluorescein beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid (evtl. unter

²⁴⁴) Vgl. die bekannten Behelfe von Hans Meyer, H. Behrens und mein Lehrbuch. Für präparative Zwecke etwa Emil Fischers kleine „Anleitung zur Darstellung organischer Präparate“. (Braunschweig 1922.)

²⁴⁵) Benzolsulfosäure ist durch Erwärmen von Benzol mit dem doppelten Volumen rauchender Schwefelsäure im zugeschmolzenen Röhrchen auf etwa 100° leicht zu erhalten. Man verfährt weiter nach Holleman, Einfache Versuche usw. S. 60 (Leipzig 1916).

²⁴⁶) M. 12, 23 (1891); vgl. auch v. Cordier, M. 27, 697 (1906).

Zusatz von etwas Chlorzink). Sehr empfindlich, aber nicht gerade charakteristisch²⁴⁷⁾. — Phloroglucin färbt bekanntlich in salzsaurer Lösung Holzfaser intensiv rot.

5. Bei den **Chinonen** sind zahlreiche Mikroreaktionen bekannt. Viele Chinhydrone zeigen prächtigen Pleochroismus, ebenso auch z. B. eine Verbindung, die entsteht, wenn man Chloranil am Objektträger mit Dimethylanilin unter Vermittlung von etwas Benzol vermischt; lange flachprismatische Krystalle vom Pleochroismus tiefblau-hellgrau. Dickere Individuen sind undurchsichtig²⁴⁸⁾.

Vielleicht ist hier der geeignete Platz, eine Übung über flüssige Krystalle einzuschalten.

64. Übung. Flüssige Krystalle.

a) Man bringt zuerst einige Milligramme Benzamid²⁴⁹⁾ auf einen schmalen Objektträger, legt ein Deckglas darauf und erhitzt über dem Mikroflämmchen bis das Präparat geschmolzen ist. Das Deckglas wird etwas stärker als üblich gewählt, z. B. durch Teilung eines dünnen Objektträgers hergestellt, damit die Abkühlung nicht zu rasch erfolgt. Wird das Präparat rasch zwischen gekreuzte Nicols gelegt²⁵⁰⁾, so erscheint die Schmelze dunkel, d. h. sie ist „isotrop“. Beim Übergang in den festen Zustand erfolgt Aufhellung des Gesichtsfeldes; je nach der Dicke des Präparats erscheinen auch mehr oder weniger lebhaft Interferenzfarben. Der weitaus größte Teil der Stoffe verhält sich ebenso, d. h. der Übergang aus dem amorphflüssigen in den krystallinfesten Zustand erfolgt unmittelbar.

b) Wird der Versuch mit p-Azoxyanisol²⁴⁹⁾ wiederholt, so zeigt sich schon makroskopisch bei aufmerksamer Beobachtung ein Unterschied: die zuerst entstehende Schmelze ist trüb und wird erst bei weiterem Erhitzen klar. Beim Abkühlen ist der Vorgang umgekehrt. Wird das Erstarren unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols beobachtet, so erscheint die trübe Schmelze hell, sie ist also „anisotrop“, d. h. sie wirkt auf das polarisierte Licht wie ein (nicht tesseraler) Krystall. Um festzustellen, daß die trübe Schmelze tatsächlich noch eine Flüssigkeit bildet, klopft man mit einem zugespitzten Hölzchen oder dergleichen auf das Deckglas. Bei weiterer Abkühlung erfolgt der Übergang aus dem krystallinflüssigen in

²⁴⁷⁾ Lehrbuch S. 164 und 174.

²⁴⁸⁾ Das Präparat wird (etwa zu Demonstrationen mittels des Projektionsmikroskops) stets frisch dargestellt. In „Wiessein“, dem bekannten Klebmittel der Mikrotechnik (Bezugsquelle Th. Schröter, Leipzig-Connewitz) eingebettet, kann man es einige Tage lang aufbewahren.

²⁴⁹⁾ Käufliches Präparat.

²⁵⁰⁾ Hat der Objektisch eine große Ausnehmung in der Mitte, so ist keine weitere Vorsichtsmaßregel nötig, da die Erstarrung langsam genug vor sich geht. Sonst unterlegt man den Objektträger an den beiden Enden, damit ein genügend langes Mittelstück frei bleibt.

den krystallinfesten Zustand, wie auch wieder die Prüfung mit dem Hölzchen beweist. Anstatt p-Azoxyanisol sind eine Reihe anderer, z. T. ihm verwandter Stoffe anwendbar²⁵¹⁾. — Hübsche Projektionsversuche.

65. Übung. Aromatische Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren.

Aus den bei den Phenolen angeführten Gründen mag die folgende kleine Auswahl genügen.

a) Als Beispiel einer Phenylhydrazonbildung empfehlen wir die Einwirkung von Benzaldehyd auf p-Nitrophenylhydrazin: Beim Vermischen der beiden Substanzen am Objekträger entsteht in kurzer Zeit eine Krystallmasse; man vermeide einen Überschuß des Aldehyds. Auch die alkoholische Lösung des Nitrophenylhydrazins scheidet bei Zusatz von Benzaldehyd in kurzer Zeit das Hydrazon ab. Selbst gesättigte wäßrige Benzaldehydlösung, die nicht einmal 0,3% Aldehyd enthält, zeigt nach einiger Zeit Trübung und Abscheidung feiner Nadeln, wenn man das Reagens in Substanz einträgt.

b) Die Oxydation der Seitenkette zur Carboxylgruppe kann leicht mittels Toluol gezeigt werden: man bringt in ein starkwandiges Einschmelzkölbchen (Fig. 67, S. 145) 0,5 mg Toluol, ferner 0,1 cm³ Beckmannsche Mischung (S. 134), die mit der dreifachen Menge Schwefelsäure 1:5 verdünnt worden ist. Die Flüssigkeit soll das Kölbchen zu höchstens $\frac{1}{5}$ erfüllen. Die Oxydation geschieht durch Erhitzen auf etwa 245⁰, d. h. im Amylbenzoat-Dampfbad (S. 17), in dem das Kölbchen eine Minute lang verweilt; zweckmäßig befindet es sich nicht unmittelbar im Dampf, sondern in einem Messingrohr, das am unteren Ende hart verlötet ist und in das Dampfbad eingesenkt wird²⁵²⁾. Nach dem Erkalten, das unter der Wasserleitung beschleunigt werden kann, hebt man das Kölbchen heraus (Schutzbrille!) und kühlt es weiter unter der Wasserleitung ab. Man öffnet und bringt den Inhalt unter das Mikroskop. Zarte Blätter und Nadelbüschel von Benzoessäure, schwach polarisierend.

c) Die Verseifung von Estern und Cyaniden wird ähnlich durchgeführt. Für sehr kleine Mengen benützt man (nicht zu dickwandige) Capillaren von höchstens 1 mm Lumen, die in Wasser eingebettet, direkt unterm Mikroskop beobachtet werden.

²⁵¹⁾ Vgl. etwa die einschlägigen Werke von D. Vorländer und O. Lehmann. — In Fällen, wo man die Erhitzung nicht wie hier frei vornehmen kann, muß ein „Erhitzungs-Mikroskop“ benutzt werden, deren es eine ganze Reihe gibt. Vgl. die Spezialwerke über das Mikroskop.

²⁵²⁾ Vgl. Methoden S. 111.

d) Bei ihrem hervorragenden Krystallisationsvermögen bieten die aromatischen Säuren überhaupt manch schöne Reaktion für die Mikrochemie, viele können z. B. sublimiert werden. Sind die so erhaltenen Krystalle unscheinbar, so gewinnen sie oft beim Anhauchen oder Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Durch starke Säuren abgeschieden, erleiden sie mitunter nach kurzer Zeit charakteristische Umwandlungen (Salicylsäure, Protocatechusäure). Von den zur Kennzeichnung benutzten Verbindungen stehen die Silbersalze oben an, wir erwähnen die der Benzoe-, Anthranil-, Hippur-, Phtal-, und Cinchoninsäure. Als Neutralisationsmittel kann Natriumacetat gute Dienste leisten. Charakteristische Kupfersalze liefern u. a. Anthranil-, Picolin-, Chinolin- und Cinchoninsäure. Krystallisierte Thalloisalze erhielt Behrens, dessen Werken wir diese Angaben entnehmen²⁵³⁾, bei Cumar-, Terephtal-, Pyromellith-, Mellith- und Pyridinpentacarbonsäure, wovon sich die letztere wieder besonders geeignet zur Bildung von Doppelsalzen erwies.

Bei den Säuren, welche auch basische Eigenschaften zeigen, leisten die Chlor- und Jodplatinat gute Dienste, daneben auch Quecksilber- und Goldverbindungen. — Zimtsäure bildet, in Schwefelkohlenstoff gelöst, bei Behandlung mit Brom ein prächtig krystallisierendes Dibromid²⁵⁴⁾.

66. Übung. Anthracen, Anthrachinon, Alizarin.

Von den Verbindungen mit kondensierten Kernen benutzen wir etwa Anthracen, Anthrachinon und Alizarin und greifen folgende Übungsbeispiele heraus.

a) Reinigung von Rohanthracen (nach O. Zeidler²⁵⁵⁾. 10 mg Rohanthracen (35prozentig) werden mit Essigäther aufgeschwemmt und im zugeschmolzenen Röhrchen eine Stunde auf 50 bis 60° erwärmt. Nach dem Zentrifugieren wird die braune Lösung abgesaugt. Die entstandenen Krystalle wäscht man 3mal mit Essigäther und 1mal mit Alkohol, versetzt dann die heiße Eisessiglösung mit etwas Tierkohle, filtriert, saugt die Mutterlauge ab, wäscht 3mal mit Alkohol und trocknet.

Zur Feststellung der Reinheit wird im nämlichen Röhrchen der Schmelzpunkt ermittelt, er soll (unkorr.) bei etwa 214° liegen.

b) Umwandlung von Anthracen in Dianthracen²⁵⁶⁾. In einem Reibschälchen wird ein Tropfen Xylol mit Anthracen verrieben und dadurch eine gesättigte Lösung hergestellt. Eine dünnwandige (z. B. Schmelzpunkts-) Capillare wird teilweise gefüllt und beiderseits zugeschmolzen. Hierauf bringt man das Röhrchen für eine Viertelstunde in unmittelbare Nähe einer brennenden Uviolquarzlampe oder für einige Tage in direktes Sonnenlicht (vor das Fenster). Es entstehen reichlich Krystalle von Dianthracen. Beobachtung in der Wanne (nach S. 18).

c) Das Anthracen bietet die Möglichkeit, einen sehr hübschen Versuch mit dem Fluoreszenzmikroskop auszuführen. Man benütze das Sublimat, das beim Arbeiten „von Objektträger zu Objektträger“ gewonnen

²⁵³⁾ Zitate im Lehrbuch.

²⁵⁴⁾ S. auch Tunmann, Pflanzenmikrochemie 212.

²⁵⁵⁾ A., 191, 288 (1878). Vgl. auch A. Fuchs, zit. S. 143.

²⁵⁶⁾ Vgl. Trautz, Prakt. Einführung i. d. Allg. Chemie S. 319 (1917).

wird. Da die notwendigen Einrichtungen im chemischen Institut in der Regel nicht vorhanden sein werden, genüge dieser Hinweis und der auf einschlägige Literatur²⁵⁷⁾.

d) Die Oxydation zu Anthrachinon gelingt mittels Chromsäure in Eisessig bei Siedehitze. Das Anthrachinon krystallisiert nach dem Erkalten in ziemlich kurzer Zeit in Nadeln aus. Man entfernt die Mutterlauge und krystallisiert am Objektträger aus heißem Nitrobenzol um. Wird der Tropfen im polarisierten Licht gedreht, so erscheinen die Krystalle (Weberschiffchen, gestreckte Sechsecke, auch Nadeln) deutlich, wenn sie senkrecht auf den Hauptschnitt des Nicols streichen, in paralleler Lage verblassen sie²⁵⁸⁾. Spuren von Anthrachinon sind zwischen gekreuzten Nicols zu suchen; wegen der starken Polarisationserscheinungen treten auch die kleinsten Krystalle deutlich hervor. Anthracen gibt ferner mit Chrysamminsäure eine schöne Reaktion: man löst unter Erwärmen in Nitrobenzol, läßt abkühlen und erhält lange flache Nadeln von kräftigem Pleochroismus grün-gelb.

e) Ein mit Alizarin gefärbtes Gewebe wird nach H. Behrens mittels einer Mischung von konz. Salzsäure und Alkohol ausgezogen; man dampft ab und sublimiert (s. u.) oder krystallisiert aus Nitrobenzol um. Johannisbeerrote, stark glänzende Nadeln, dichroitisch (gelb-orange). Alkalien, auch Ammoniak lösen mit Purpurfarbe; aus der Lösung schlägt Tonerdesalz einen roten Lack nieder, Säuren fallen braune Flocken, die nach dem modif. Verfahren von Kempf bei etwa 100° sublimiert werden können.

67. Übung. Indigo.

Indigo kann nach Rathgen oder nach Kempf²⁵⁹⁾ aus Geweben heraussublimiert werden. Besitzt man den von letzterem angegebenen Apparat nicht, so legt man einige mit Indigo gefärbte Fasern auf den Kupfer- (Aluminium- oder Eisen-)Block (Fig. 67, S. 145). Indem man die Fäden in der Achatschale mit einem Tropfen Wasser verreibt und an die Platte andrückt, erreicht man, daß sie dieselbe gut berühren. Nach dem Trocknen legt man auf die Probe ein Deckglas, das solcherart die obere Wand einer sehr niederen Sublimationskammer bildet. Eine untergestellte Flamme erhitzt den Block auf 180 bis 200° C.

Natürlich kann das zu erhitzende Objekt auch auf einen Objektträger gelegt werden. Dauer des Versuches zwei bis sechs Stunden.

Wird Indigo (oder Alizarin usw. s. o.) unmittelbar sublimiert, so verfährt man analog. Nachdem das mit Wasser angerührte Pulver auf der Unterlage eingetrocknet ist, legt man einige Glasfäden, z. B. in Form eines Rechteckes auf dieselbe und darüber endlich das Deckglas.

Die sublimierten Indigokrystalle sind (vorwiegend) deutlich pleochroistische Stäbchen.

²⁵⁷⁾ Vgl. die Zitate Lehmann u. Reichert Seite 104 oder Bericht über die Fortschritte der Mikrochemie, Ch. Z. 1913, S. 1461 ff.

²⁵⁸⁾ Vgl. S. 8.

²⁵⁹⁾ Cit. S. 41. Vgl. K. Pirschle, Biochem. Z. 136, 403 (1923); C. 1923, III, 477.

68. Übung. Alkaloide.

Über die Mikrochemie der Alkaloide ist in Spezialwerken nachzulesen²⁶⁰). Bekannt ist die Einteilung der Alkaloidreagenzien in allgemeine und besondere.

a) Allgemeine Reagenzien sind z. B. Tannin, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumwismutjodid, Phosphormolybdänsäure, Phosphorantimonsäure, Phosphorwolframsäure und Pikrinsäure. In vielen Fällen können die Alkaloide aus den gebildeten Niederschlägen zurückgewonnen werden. Beispielsweise wird die Jodfällung nach dem Auswaschen in wäßriger, schwefeliger Säure gelöst; man verdampft hierauf am Wasserbad, um die überschüssige schwefelige Säure und den Jodwasserstoff zu vertreiben und gewinnt damit (evtl. nach dem Filtrieren) eine Lösung, welche das Alkaloid als Sulfat enthält.

Zur Übung benütze man etwa eine Chininsulfatlösung, von der jeweils ein kleiner Tropfen verwendet wird.

b) Von den besonderen Reaktionen können wegen der ungeheuren Zahl nur einige fast willkürlich herausgegriffen werden.

α) Cocain. Eine verdünnte wäßrige Lösung des salzsauren Salzes wird ausgebreitet und in die Mitte des Tropfens eine 1%ige KMnO_4 -Lösung eingeführt. Nach z. B. 5 Minuten entstehen finger- bis handformartige Krystalle, auch Kügelchen²⁶¹).

β) Atropin. Man erhitzt das Alkaloid mit einem Tropfen Natronlauge, läßt die Dämpfe auf einem Objektträger kondensieren, setzt Salzsäure zu, läßt eintrocknen, löst in einem Tropfen Wasser und fügt Jodkalium zu: es entstehen Nadeln und Rauten von 10—15 μ Größe, welche jodwasserstoffsäures Tropin darstellen²⁶²).

γ) Morphin. Eine Lösung (z. B.) des Chlorhydrats wird am Objektträger mit Essigsäure angesäuert. In die Nähe des Tropfens bringt man eine Lösung von Jodjodkalium²⁶³) (z. B. 1:10:100), verbindet die Lösungen durch einen Flüssigkeitsfaden und läßt 5 Minuten lang stehen. Erst entsteht eine braune Tröpfchenfällung, später bilden sich Krystalle, die in Farbe und Gestalt an Silberbichromat (S. 88) erinnern. Die Umwandlung bietet einen hübschen Anblick.

δ) Chinin. 1. Fluoreszenzversuch mit der, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung in der Capillare nach S. 103. 2. Darstellung von Herapathit: Es wird ein langer Tropfen aus Wasser, Alkohol und einer Spur Schwefelsäure gemischt und in das eine Ende etwas Jod, in das andere etwas von der Probe eingeführt. Damit der Tropfen nicht reißt, kann man einen Glasfaden einlegen. Der Objektträger wird hierauf eine

²⁶⁰) Vor allem sei auf Molisch, Mikrochemie der Pflanze (1921) und auf Tunmann, Pflanzenmikrochemie (1913) verwiesen, wo auch weitere Literatur zu finden ist. Weiters auf Mayrhofer Az, sowie z. B. auf L. Rosenthalers Arbeiten in der Schweizerischen Apotheker-Zeitung. Auf das Behrens'sche Werk braucht wohl nicht besonders aufmerksam gemacht zu werden; für den Anfänger dürfte mein Lehrbuch genügen. — Dasselbst sind nebenbei erwähnt S. 199 auch Bemerkungen über die Reaktionen der Eiweißkörper zu finden.

²⁶¹) Senft, Pharmac. Praxis 1903, Heft 12.

²⁶²) Schoorl, C. 1901, II, 560 Vgl. namentl. noch R. Eder, Fr. 58,

233 (1919).

²⁶³) Behrens-Kley, O. 238.

Zeitlang, z. B. 5—30 Minuten, mit einer Glocke bedeckt, sich selbst überlassen. Es entstehen Rauten, Prismen und daraus zusammengesetzte Aggregate von höchst bemerkenswertem Pleochroismus (farblos oder gelblich-violettbraun oder schwarz).

e) Strychnin. Man bringt je ein Körnchen Alkaloid und Kaliumbichromat auf den Objektträger und setzt einen Tropfen konz. Schwefelsäure zu, es entstehen die bekannten violetten Schlieren, die (weißer Hintergrund) evtl. bei ganz schwacher Vergrößerung zu betrachten sind.

§) Nicotin. In die Gaskammer S. 27 bringt man ein Tröpfchen der Base auf das Deckglas, ein Tröpfchen 10%ige Salzsäure auf den Objektträger. Schickt man konzentriertes Bogenlicht von der Seite in die Kammer, so sind Spuren von „Rauch“ leicht sichtbar zu machen. Im Mikroskop ist eine prächtige „Ultra“-Erscheinung und lebhafte Brownsche Bewegung zu sehen. Bei Verwendung eines hohlgeschliffenen Objektträgers kann auch der Dunkelfeldkondensator benützt werden. Selbstverständlich gelingt der Versuch auch mit anderen flüchtigen Basen; wer ihn ausführt, wird über seine Schönheit ebenso erfreut sein, wie über das lange Anhalten der Erscheinung. Im binokularen Mikroskop ist der Eindruck besonders hübsch²⁶⁴⁾.

Bei der Untersuchung alkaloidhaltiger Drogen^{264*)} (die nicht in den Rahmen des Werkchens gehört) leistet die Vakuumsublimation oft gute Dienste. Man verfährt dabei wie S. 41 näher ausgeführt ist. Als Versuchsobjekt kann ein Teeblättchen (Sublimat: Caffein) empfohlen werden.

B. Quantitative Übungen.

69. Übung. Prüfung von Wage und Gewichten.

Man verfährt, wie S. 48 ff. ausgeführt. Insbesondere ist der Einfluß der Umgebung der Wage zu prüfen, z. B. die Ruhelage wiederholt festzustellen, wenn die Heizung funktioniert, wenn Sonne in das Zimmer scheint, Personen im Zimmer vorübergehen oder wenn Maschinen im Hause laufen und Lastwagen auf der Straße fahren. Da diese Einflüsse, die in der Regel nicht stören, doch, wenn sie vorhanden sind, von Institut zu Institut wechseln, werden sie jedesmal besonders festgestellt werden müssen. — Im allgemeinen verschiebt sich die Ruhelage innerhalb eines Tages stets im selben Sinne, sie zeigt einen „Gang“, der vom „Klima“ von Wage und Umgebung abhängt²⁶⁵⁾.

Die Eichung des Einzentigrammstücks und der beiden Zweigentigrammgewichte geschieht so, daß man ihr Gewicht auf das des Reiters (den man als richtig annimmt) bezieht. Man bringt also diesen zuerst auf die Kerbe „0“, rektifiziert die Ruhelage, bringt dann das Einzentigrammstück auf die linke Schale und den Reiter auf den Strich „10“, ermittelt das Verhältnis durch wiederholte Ablesungen und verfährt analog bei den anderen oben erwähnten Gewichtsstücken. Die Resultate werden in der S. 53 erwähnten Tabelle zusammengestellt.

²⁶⁴⁾ Vgl. O. Lehmann, Z. f. Krystallogr. 10, 334, und namentlich H. Molisch, Z. f. w. Mikroskopie XXIV, 97.

^{264*)} S. a. Heiduschka und Meisner, C. 1923, III, 931.

²⁶⁵⁾ Privatmitteilung von Prof. Pregl.

Rückstandsbestimmungen.

70. Übung. Chlorbarium.

a) Herstellung eines Donauschen Schälchens. Das Verfahren ist S. 69 beschrieben. Natürlich entfällt das Durchlöchern der Folie und die Anfertigung eines Filterbodens. Wohl aber ist es angebracht, gleichfalls aus einem Stückchen Folie ein Deckelchen herzustellen.

b) Rückstandsbestimmung. In dem bedeckten Schälchen werden 5—10 mg gepulvertes Salz (klare Krystalle) abgewogen und auf einer passenden Unterlage (S. 58, 70) zu schwacher Rotglut erhitzt. Das Schälchen wird zwei Minuten lang auf einer metallenen Unterlage (kleiner Block aus Kupfer oder Aluminium) im Exsiccator abkühlen gelassen, dann eine Minute lang neben die Wagschale gestellt, endlich gewogen. Wassergehalt 14,75%.

Statt des Schälchens aus Folie kann auch ein kleiner Tiegel mit Deckel benutzt werden, natürlich ist die notwendige längere Abkühlungszeit einzuhalten.

71. Übung. Bestimmung von Kalium als Sulfat.

Man wägt 5—10 Milligramme reinen Weinstein im Mikroplattiegel ab und führt die Probe nach S. 60 in das Sulfat über. Die Behandlung des Kaliumsulfats mit Ammoncarbonat ist zu wiederholen, bis man konstantes Gewicht feststellt. Um das lästige Emporsteigen des Sulfats wenigstens teilweise zu verhindern, kann man in den Tiegel ein (natürlich mit tariertes) Stückchen Platindrahtnetz oder dergleichen einbringen. Aus dem angedeuteten Grunde ist das Donausche Schälchen in diesem Fall nicht gut anwendbar. Kaliumgehalt 20,8%.

72. Übung. Platinbestimmung in einem Chloroplatinat.

Man überzeugt sich zunächst durch einen qualitativen Versuch davon, daß die Zersetzung beim Erhitzen nicht stürmisch vor sich geht. In dieser Hinsicht ist z. B. die Chinolinverbindung ein angenehmes, die Äthylaminverbindung ein unangenehmes Präparat. Man kann aber auch bei letzterem gute Resultate erzielen, wenn man es in ein bedecktes Donausches Schälchen bringt und dieses in einem kleinen Porzellantiegel ganz allmählich erhitzt. Platingehalt 39,0%. — Bei Mangel an Material empfiehlt sich die Darstellung des Chloroplatinats im Porzellantiegelchen und das Absaugen mittels des Stäbchens S. 63. Das Präparat braucht dann nicht in ein anderes Gefäß überführt zu werden. Evtl. ist einer der Versuche in der Preglschen Mikromuffel S. 61 auszuführen.

Fällungsanalysen.

73. Übung. Herstellung des Donauschen Filtrierschälchens nach S. 69.

74. Übung. Bestimmung des Eisens als Oxyd. 4—6 mg Mohrsches Salz $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden unter Zusatz von etwas Natriumsulfat oder einem anderen nichtflüchtigen Salz im Fällungsröhrchen (Fig. 49, S. 73) in einigen Tropfen Wasser gelöst, mit Salpetersäure oxydiert und mit Ammoniak gefällt; der Niederschlag wird mit heißem Wasser gewaschen. Die Überführung desselben ins Filterschälchen geschieht nach S. 74. Eisengehalt 14,2%.

75. bis 78. Übung. Weitere Fällungsanalysen.

Da sich das Arbeiten mit dem Filtrierstäbchen bisher bei allen quantitativen Bestimmungen bewährt hat, brauchen wir auf die Auswahl der weiteren Übungsbeispiele kaum Einfluß zu nehmen; sie könnte füglich dem Praktikanten bzw. Übungsleiter überlassen bleiben; man ist in der Lage, sich so schön an die Vorschriften zu halten, die für die Makrofällungen ausgearbeitet sind, daß man, einige Übung vorausgesetzt, von vornherein auf das Gelingen der Bestimmung rechnen darf! Die folgenden Beispiele sind in meinem Institut wiederholt ausgeführt worden und wir haben dabei stets 5—10 mg Ausgangssubstanz angewandt.

75. Übung. Bestimmung von Chlor im Chlornatrium. Man verfährt wie S. 64 ff. angegeben. Als Waschmittel dient zuerst mit Salpetersäure angesäuertes Wasser, zum Schluß reines Wasser. Zehnmaliges Aufgießen genügt reichlich. Chlorgehalt 60,66%. Fehler meist weniger als 0,1% Cl.

76. Übung. Bestimmung von Quecksilber in Sublimat. Das Einleiten des Schwefelwasserstoffs geschieht entweder mittels des Stäbchens (wobei man nur Sorge zu tragen hat, daß der Gasstrom in Gang gesetzt wird, bevor man das Stäbchen in die Flüssigkeit einsenkt) oder durch Aufblasen des Gasstromes gegen den Flüssigkeitsspiegel. Die Fällung ist hierbei in 10—15 Minuten beendet. Man wäscht 4—5 mal mit heißem Wasser. Trockentemperatur 105—110°. Quecksilbergehalt 73,85%. Fehler meist unter 0,1% Quecksilber.

77. Übung. Bestimmung von Barium in kristallisiertem Chlorbarium. Zusatz von etwas Kochsalz. Fällung mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze, Filtration mittels Platin-, Quarz- oder Porzellanstäbchen. 10maliges Waschen mit heißem Wasser. Bariumgehalt 56,2%.

78. Übung. Bestimmung von Magnesium in Bittersalz. Die angesäuerte ammonsalzhaltige Lösung wird ²⁶⁶⁾

²⁶⁶⁾ Treadwell, Quant. Anal. II. 5. Aufl. 58.

mit überschüssiger Phosphorsalzlösung und etwas Phenolphthalein versetzt, im siedenden Wasserbad erhitzt, tropfenweise Ammoniak bis zur bleibenden Rotfärbung hinzugegeben, dann noch $\frac{1}{5}$ der Lösung an Ammoniak beigelegt, erkalten und einige Stunden stehen gelassen. Zum 5 maligen Waschen dient 2%iges Ammoniak. Magnesiumgehalt 9,88%, Resultate um 0,1—0,2% zu niedrig.

An weiteren Analysen wurden (wiederholt) ausgeführt: $\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Dimethylglyoximverbindung; $\text{KNO}_3 \rightarrow$ salpetersaures Nitron; $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaO}$; $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{PtCl}_6$; $\text{Fe}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO}$; $\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$ ²⁶⁷). Es mag dem Praktikanten überlassen bleiben, sich danach noch andere Beispiele auszusuchen.

79. Übung. Trennungen.

Dem gerechtfertigten Wunsch, auch eine Anzahl Trennungen durchzuführen, kann ich nur unvollkommen entsprechen, da auf diesem Gebiet nur wenig Erfahrung vorliegt. Daß sie bei entsprechender Sorgfalt und Übung gelingen müssen, scheint mir sicher. Außer den speziell von Dr. Donau vorgenommenen Trennungen²⁶⁸) haben wir noch mit guten Erfolgen Au, Ag und Cs (Rb)²⁶⁹) getrennt. Bei einer ziemlich großen Zahl von Bestimmungen, bei denen Herr Dr. Benedetti-Pichler Eisen und Aluminium, sowie Calcium und Magnesium zu trennen sich bemühte, waren die Resultate nur teilweise befriedigend und die Versuche müssen noch fortgesetzt werden. Ich würde vorläufig empfehlen, wenn irgend möglich, die Bestandteile eines Gemisches in gesonderten Partien zu bestimmen.

Gute Resultate erzielte Dr. Benedetti-Pichler neustens²⁷⁰) bei folgender Kupfer-Silber-Trennung.

„In einen mit dem Filterstäbchen austarierten Mikrobecher werden Kupfersulfat und Silberacetat eingewogen und am Wasserbad mit etwa 1 cm³ Wasser und 2 Tropfen verdünnter HNO₃ (1:4) erwärmt. Sobald die Auflösung erfolgt ist, wird mit 3—4 Tropfen 25%iger HCl das Silber ausgefällt. Man läßt nun 15—30 Minuten am Wasserbad und ebensolange in der Kälte stehen, filtriert durchs Filtrierstäbchen und wäscht 4 mal mit kaltem Wasser. Das Filtrat wird gleich in einem Porzellantiegel von 15 cm³ Inhalt (hohe Form) aufgefangen und hier mit Wasser verdünnt bis etwa $\frac{2}{3}$ des Tiegels mit Flüssigkeit erfüllt sind. Hierauf erhitzt man den Tiegelinhalt

²⁶⁷) Das gefällte Bariumsulfat wird nach flüchtigem Waschen getrocknet, schwach gegläht, hierauf mit verd. HCl und H₂O vollends gewaschen und nochmals gegläht. Vgl. Methoden S. 296.

²⁶⁸) M. 30, 755 (1909).

²⁶⁹) E. Bayer, M. 41, 223 (1920); E. Suschnig, M. 42, 399 (1921).

²⁷⁰) Unveröffentlichte Versuche. Neustens wurden u. a. bei Calcium-Magnesium-Trennungen gute Resultate gewonnen, doch sind die Versuche auch noch nicht abgeschlossen.

zum Kochen, indem man den Tiegel auf ein Asbestdrahtnetz setzt, das man mittels einer kleinen Gasflamme erhitzt. Man fällt bei Siedehitze durch tropfenweisen Zusatz von 1%iger KOH, bis der Niederschlag sich zusammenballt und dunkel färbt, kocht weitere 2—3 Minuten, läßt kurz absitzen und

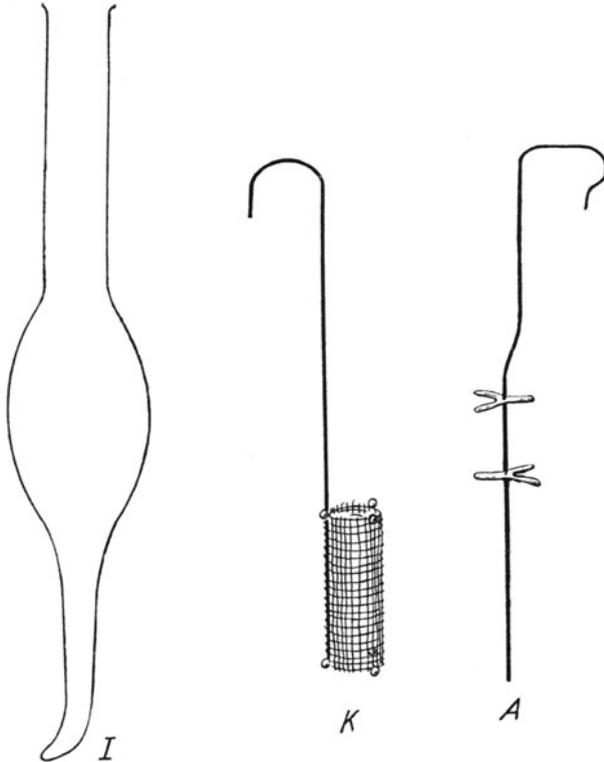


Fig. 68. K Kathode, A Anode, I Innenkühler. Nat. Gr.

zieht die überstehende Flüssigkeit durchs Filterstäbchen ab, wäscht 4 mal mit heißem Wasser und saugt erst zuletzt den Niederschlag trocken. (Kommt das CuO aufs Filter, bevor das Auswaschen beendet ist, so wird es infolge Verlegung des Asbests nötig werden, das Auswaschen vorzeitig abubrechen. Dies schadet jedoch nicht. Man trocknet dann einfach den Tiegel samt Stäbchen, glüht und kann nach dem Erkalten ohne Schwierigkeit mit heißem Wasser zu Ende waschen.)

Das AgCl wird bei 130⁰ getrocknet, das CuO wird im elektrischen Tiegelofen geblüht.“ Die Resultate ergaben im Mittel 0,1% zu wenig Silber und 0,2% zu viel Kupfer.

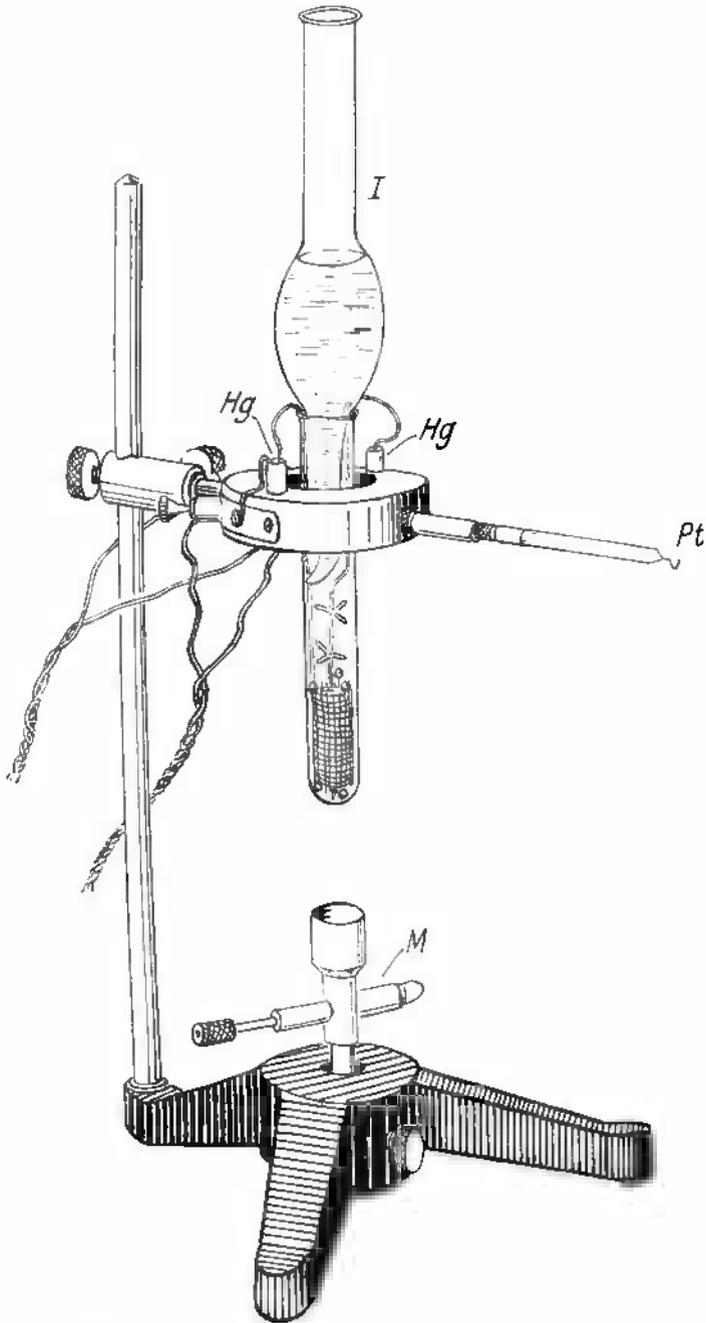


Fig. 69. Pregl's elektrolytischer Apparat. $\frac{1}{6}$ nat. Gr.

80. Übung. Elektrolytische Kupferbestimmung nach Pregl.

Von den zahlreichen elektrolytischen Mikromethoden²⁷¹⁾ haben Verfahren zur Bestimmung des Kupfers am meisten Anklang gefunden, wir begnügen uns deshalb mit der Berücksichtigung des von Pregl vorgeschlagenen Apparats²⁷²⁾, dessen Beschreibung der Autor folgendermaßen gibt. Vorausgeschickt sei, daß Pregl die Flüssigkeit nicht mechanisch rührt, sondern während der Elektrolyse in gelindem Sieden erhält. Die Unterbrechung des Stromes darf erst nach erfolgter Abkühlung eintreten.

„Der wichtigste Teil der für die Ausführung des Verfahrens notwendigen Erfordernisse²⁷³⁾ sind wohl die beiden Elektroden. Als Kathode dient eine zylindrisch gestaltete Netzelektrode (Fig. 68 K) aus Platin mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 30 mm. An diese ist der Länge nach, wie aus der Figur hervorgeht, ein stärkerer Platindraht angeschweißt, der über ihr (der Elektrode) oberes Ende 100 mm vorragt. Um zu vermeiden, daß die Elektrode beim Herausziehen aus dem Elektrolysengefäß die Wand berührt, sind an ihrer oberen und unteren Kreisperipherie je drei Glaspfropfen von 1,5 mm Durchmesser angeschmolzen. Es ist bemerkenswert, daß sich für diesen Zweck sogenanntes Schmelzglas nicht geeignet gezeigt hat, weil dasselbe auch in diesen kleinen Quantitäten durch das Kochen während der Elektrolyse merklich in Lösung geht und fälschliche Gewichtsabnahmen verursacht. Als Anode (Fig. 68 A) dient ein Platindraht von 130 mm Länge, der der Zeichnung entsprechend abgebogen ist und an zwei Stellen übereinander 2 Y-förmig gestaltete Glasausläufer angeschmolzen trägt, um der Anode eine bestimmte axiale Lage innerhalb der Kathode vorzuschreiben und zu vermeiden, daß sie die Kathode beim Herausziehen berührt Das Elektrolysengefäß besteht aus einem einfachen Reagenrohr von 16 mm äußerem Durchmesser und einer Länge von 105 mm, welches zweckmäßigerweise in einer aus der Zeichnung ersichtlichen Haltevorrichtung eingespannt

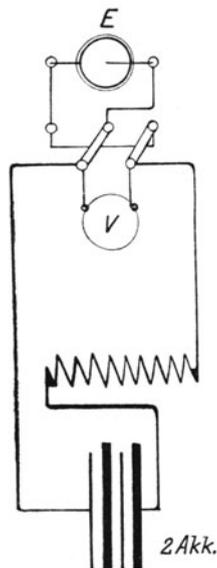


Fig. 70. Pregl's elektrolyt. Apparat; Schaltungschema.

²⁷¹⁾ Literatur zum großen Teil zitiert in den Methoden 299ff.

²⁷²⁾ Pregl, O. M. 164 ff.

²⁷³⁾ Bezugsquellen: Mechaniker A. Orthofer, Universität Graz, Wagner und Munz, München, Karlstr. 42.

wird. Dort kann das Elektrolysengefäß bequem in der Höhe und nach der Seite hin verstellt werden und die umgebogenen Elektrodenenden zum Eintauchen in die beiden Quecksilbernapfchen gebracht werden, von denen aus die Stromzuleitung erfolgt.

Es hat sich schon bei den ersten Versuchen gezeigt, daß geringe Verluste durch Verspritzen oder auch nur Haftbleiben von Flüssigkeitströpfchen an der Wand des leeren Teiles des Elektrolysengefäßes verursacht werden. Diesem Übelstand kann sehr leicht dadurch gesteuert werden, daß in die Öffnung des Elektrolysengefäßes ein lose schließender, in das Innere mit seinem seitwärts gewendeten Schnabel an der Wand desselben sich stützender Innenkühler (Fig. 68, 69 I) aufgesetzt wird. Er wird aus einem gewöhnlichen Reagensglas durch Aufblasen einer Kugel in seiner Mitte und Ausziehen des geschlossenen Endes zu einem etwa 50 mm langen Schnabel, entsprechend der Zeichnung, angefertigt und kommt mit Wasser gefüllt nach vorheriger Entfettung seiner äußeren Oberfläche mit Chromschwefelsäure in geschilderter Weise in Verwendung.

Als Stromquelle verwendet man am besten zwei Akkumulatoren, in deren Strom, wie aus der Stromleitungsskizze hervorgeht, 1. ein Widerstand, 2. ein Stromwender und 3. ein Voltmeter eingeschaltet sind. Nebestehendes Schaltungs-schema (Fig. 70) erhellt die Anordnung.

Die Ausführung der elektrolytischen Kupferbestimmung hat damit zu beginnen, daß man die Platinkathode, gleichgültig ob mit Kupfer beladen oder nicht, der Reihe nach in konzentrierte Salpetersäure, dann in Wasser, dann in Alkohol und schließlich in reinen Äther taucht und hoch über den Flammengasen des Bunsenbrenners trocknet. Die geringe Wärmekapazität des Platins einerseits, und das gute Wärmeleitungsvermögen andererseits, gestatten es schon nach kurzer Zeit, die Elektrode zu wägen. Zum Zwecke des Auskühlens hängt man sie an das an einem Glasstab angeschmolzene Platinhäkchen am Mikro-Elektrolysenapparat (Fig. 69 Pt). Die Kathode läßt sich bequem auf der linken Wagschale aufstellen, wo sie auf den drei unteren Glaströpfchen aufruht. Das Elektrolysengefäß sowie der Kühler werden mit Chromschwefelsäure gereinigt und mit Wasser abgespült. Beim Einfüllen der der Elektrolyse zu unterwerfenden Flüssigkeit in das Gefäß hat man darauf zu achten, daß die Flüssigkeit nicht höher als etwa 35—40 mm vom Boden aus reicht. Nun führt man die gewogene Kathode, hierauf die Anode in das Gefäß ein und bringt ihre freien Enden in den entsprechenden Quecksilbernapfchen zum Eintauchen. Endlich verschließt man die Öffnung des Elektrolysengefäßes mit dem mit kaltem Wasser

gefüllten Kühler, wobei darauf zu achten ist, daß sein unterer Schnabel die Gefäßwand berührt, um so ein kontinuierliches Nachfließen der Flüssigkeit zu sichern. Nach erfolgtem Stromschluß bringt man durch Handhabung des Widerstandes die Spannung auf 2 Volt und beginnt mit der kleinen Mikroflamme von unten her zu heizen. Der an der axial stehenden Anode sich abscheidende Sauerstoff verhütet den Eintritt des Siedeverzuges, so daß die Flüssigkeit, ohne zu stoßen, in lebhaftes Wallen gerät. Es ist gut, ein passend durchlochstes Glimmerblatt über das Elektrolysengefäß bis zum Flüssigkeitsspiegel zu schieben, um Erhitzung der höher gelegenen Teile zu vermeiden.

Ändert sich im Verlaufe des Versuches die Spannung, so bringt man sie durch Handhabung des Widerstandes auf den Wert von 2 Volt. In 10—20 Minuten kann man sicher sein, daß auch die letzten Kupferspuren auf die Elektrode aufgeladen sind. Man kann sich davon durch die Ferrocyanalkaliumprobe leicht überzeugen.

Um den Versuch zu Ende zu führen, taucht man das Elektrolysengefäß, während der Strom noch durch die Elektroden kreist, in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas, das nach einigen Minuten gegen ein zweites ausgetauscht wird. Der Mikro-Elektrolysenapparat ist in dieser Hinsicht sehr bequem, weil er durch Handhabung einer einzigen Klemmschraube gestattet, die ganze in Betrieb stehende Apparatur aus dem Bereiche der Flamme hinaus in das Kühlwasser zu befördern. Nach erfolgter völliger Abkühlung entfernt man den Kühler, ergreift, nachdem man sich die Hände sorgfältig gewaschen, mit der einen Hand die Anode, mit der anderen den Bügel der Kathode und zieht mit der einen Hand zuerst die Anode und sofort darauf die Kathode unter Vermeidung jeglicher seitlicher Berührung aus dem Elektrolysengefäß heraus. Die mit Kupfer beladene Kathode taucht man zuerst in destilliertes Wasser, dann in Alkohol, schließlich in Äther, trocknet sie hoch oben in den Flammgasen eines Bunsenbrenners und hängt sie an das Platinhäkchen. Nach erfolgter Abkühlung wägt man sie wieder.

Bei der Kupferbestimmung in Konserven ist der so erhaltene erste Kupferniederschlag auf der Elektrode meistens noch durch Beimengungen anderer Metalle, insbesondere Eisen und Zink, aber auch durch anhängende Spuren von Kieselsäure verunreinigt. Aus diesem Grunde wird die gewogene Elektrode in das mittlerweile ausgespülte und mit 5 cm³ Wasser, dem ein Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt ist, gefüllte Elektrolysengefäß zurückgebracht, durch Wendung des Stromes das Kupfer völlig gelöst, bis die Netzelektrode wieder ihre ursprüngliche Farbe zeigt und nun das in Lösung ge-

brachte Kupfer neuerlich auf die Kathode in der geschilderten Weise aufgeladen. Das sich nunmehr abscheidende Kupfer sieht nicht mehr trüb und mißfarbig aus, sondern scheidet sich in der typischen Farbe des Kupfers mit glänzender Oberfläche ab. Man findet in diesen Fällen auch immer das Gewicht nach der zweiten Elektrolyse geringer als bei der ersten und kann sich durch eine darauffolgende dritte davon überzeugen, daß der Wert der zweiten Elektrolyse oft bis auf 0,005 mg reproduzierbar ist.“

Benedetti-Pichler hat die Elektrolyse statt in schwefelsaurer in schwach salpetersaurer Lösung vorgenommen, wodurch verschiedene Legierungen der Analyse zugänglich werden ²⁷⁴).

81. Übung. Molekulargewichtsbestimmung nach K. Rast.

Rast ²⁷⁵) hat im Campher ein Lösungsmittel gefunden, das sich durch eine so hohe Depression auszeichnet, daß es die Möglichkeit eröffnet, statt des Beckmann Thermometers ein gewöhnliches, in ganze Grade geteiltes Thermometer zu benutzen und die Messung im Schmelzpunktsapparat vorzunehmen. Die Gefrierpunktsdepression des Camphers beträgt nämlich 40° für ein Mol im Kilogramm Lösungsmittel, d. h. für „eine Normalität“, während die betreffenden Zahlen z. B. für Benzol 5°, für Wasser nur 1,86° sind. Auch besitzt der Campher ein hervorragendes Lösungsvermögen. Man bestimmt den Schmelzpunkt unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln, auf die z. B. S. 139 hingewiesen worden ist.

Erstes Verfahren: „Man schmilzt einige Milligramme Substanz mit der 10–20fachen Menge Campher in einem sehr kleinen, mit Bichromat und Schwefelsäure gereinigten Proberöhrchen zusammen, nimmt von dem erstarrten Schmelzkuchen etwas mittels eines Mikrospatels ²⁷⁶) heraus und bestimmt davon den Schmelzpunkt.“

Das Proberöhrchen wird auf der Wage in die Bohrung eines Korkes gesetzt. Nach dem Einwägen der Substanzen wird es durch einen Kork verschlossen, in den eine zugespitzte Stricknadel gesteckt ist. Durch Eintauchen in ein kleines Bad aus heißer Schwefelsäure oder Paraffin wird der Inhalt geschmolzen und gemischt. Dies dauert nur einige Sekunden. Die hierbei oben ansublimierenden Spuren Campher wurden anfänglich nach ihrer Entfernung zurückgewogen; doch zeigte sich, daß sie niemals einen merkbaren Fehler verursachen. Die Masse wird nun herausgestochen, wobei die eigentümliche Weichheit des Camphers sehr zustatten kommt und auf ein Achatschälchen oder Uhrglas gegeben. Man drückt nun ein dünnwandiges Schmelzpunktsöhrchen gegen die Körner, schiebt diese dann

²⁷⁴) Pregl, O. M. 170. Fr. 62, 321 (1923).

²⁷⁵) B. 55, 1051, 3727 (1922).

²⁷⁶) Aus hartem Messingdraht durch Plattschlagen und Feilen leicht zu fertigen.

mittels eines Glasstäbchens hinab und drückt sie zusammen. Das Röhrchen wird nun in die seitliche Öffnung eines Schmelzpunktsapparates eingeführt oder besser 2 cm über der Substanz capillar ausgezogen und mittels der etwa 15 cm langen Capillare mit Schwefelsäure an das Thermometer angeklebt.

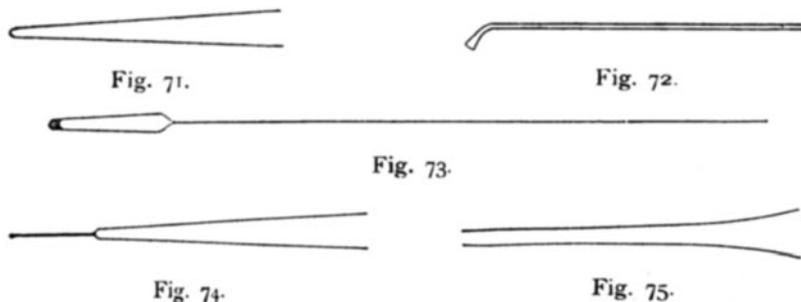
Die Mischung beginnt schon weit unter dem Schmelzpunkt auszu- sehen wie tauendes Eis, um schließlich zu einer trüben Flüssigkeit zu werden, in der man mit Hilfe einer Lupe scharf ein zartes Krystallskelett sieht, das anfänglich die ganze Schmelze durchsetzt, bei langsamer Temperatursteigerung aber sich von oben her auflöst. Das Verschwinden der letzten Kryställchen am Boden bezeichnet den richtigen Schmelzpunkt.⁴

Es ist nach Rast überflüssig, Korrekturen für den herausragenden Faden oder Normalthermometer anzuwenden, da es sich ja nur um Differenzbestimmungen handelt.

J. Houben²⁷⁷⁾, der die Anwendbarkeit des Verfahrens auf nicht zu leicht flüchtige Flüssigkeiten erwiesen hat, empfiehlt hingegen, Normalthermometer zu benutzen, da gewöhnliche Instrumente oft ungleiche Intervalle aufweisen.

Die von Rast angegebenen Mengen können verkleinert werden. Beispielsweise erhielt Herr Dr. B. Pichler²⁷⁸⁾ mit 2,84 mg Acetanilid, gelöst in 53,9 mg Campher eine Depression von $157 - 143 = 14^{\circ}$, was einem Molekulargewicht von 151 (ber. 135) entspricht. Man arbeite einige solche Beispiele durch, wobei etwa noch Pikrinsäure (M. G. 229) oder Phenolphthalein (M. G. 314) angewandt werden können.

Zweites Verfahren. Herstellung der Lösungen. „Es hat sich gezeigt, daß man die Capillaren ohne Gefahr für die



Zur Molekulargewichtsbestimmung nach K. Rast.

Genauigkeit etwas weiter wählen darf als gewöhnlich, nämlich mit einem Lumen von 2—3 mm. Außerdem läßt man sie sich gegen das offene Ende konisch erweitern, so daß sie die Gestalt der Fig. 71 bekommen. Dagegen ist Dünnwandigkeit und abgerundete Bodenform nach wie vor unerlässlich. Zum Einfüllen dient ein Mikrospatel (Fig. 72).

²⁷⁷⁾ J. pr. [2] 105, 27 (1923).

²⁷⁸⁾ Unveröffentlichte Versuche.

Die Capillare wird senkrecht in die Bohrung eines Korkes (außerhalb der Mikrowage) gesetzt. Die Substanz muß vom Spatel auf den Boden der Capillare frei fallen. Dann gibt man den Campher hinzu, schiebt die Körnchen desselben mittels eines nicht abgerundeten Glasstäbchens die Wandungen hinauf und drückt sie auf dem Boden zusammen, was sich sehr reinlich ausführen läßt. Zwischendurch wird die Capillare jedesmal auf der Mikrowage liegend gewogen. Zum Schlusse wird die Capillare zugeschmolzen und wie gewöhnlich zu einem Faden ausgezogen, der mit Schwefelsäure an das Thermometer angeklebt wird (Fig. 73). Durch Schmelzen und Wiedererstarrenlassen wird der Inhalt gemischt.

Zum Anfassen bei der Wägung dient die Holtzsche Pinzette²⁷⁹⁾ oder auch ein kurzes Glasstäbchen, das am Boden angeschmolzen ist und mit den Fingerspitzen gefaßt werden darf (Fig. 74). Die hier gezeichneten Glasformen lassen sich unschwer durch Ausziehen eines Reagensglases über der Schnittbrenner-Flamme und Abschneiden mittels eines scharfen Glasmessers erhalten; sie sind selbstverständlich peinlich vor Staub geschützt aufzubewahren. Auch ein Einfüll-Trichterchen der Fig. 75 leistet ab und zu gute Dienste.

Eine leichte wulstige Verdickung des Bodens der Capillare läßt sich meist nicht vermeiden und schadet auch nichts.

Die Höhe des Schmelzguts in der Capillare darf nicht 2 mm überschreiten; 3 mm Höhe bergen schon die Gefahr eines Fehlers in sich. Man nehme daher so wenig Substanz, als man überhaupt einzufüllen imstande ist ($\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{3}$ mg) und in der Regel 2—3 mg Campher.“

Als Übungsmaterial empfiehlt Rast Naphtalin, Sulfonal, Acetanilid. Man findet z. B. Molekulargewichte von 126 (statt 128), 225 (228), 142 (135).

82. Übung. Maßanalyse.

Man stelle die auf den Seiten 76 erwähnten Maßflüssigkeiten her und kontrolliere sie etwa unter Anwendung von 5—10 mg reiner Soda.

²⁷⁹⁾ Zu beziehen von Bender & Hobein, München.

Liste einiger Behelfe.

Vorbemerkung: Die in jedem chemischen Laboratorium vorhandenen Gerätschaften, wie Stative, Bechergläser, Kolben, Proberöhren usw. sind nicht erwähnt. Mikroskop, Lupe u. dgl. hauptsächlich insofern als besondere Wünsche in Betracht kommen. Einfache Glasgeräte wie Spitzröhrchen, Mikrobecher usw. verfertigt man ohne Schwierigkeiten selbst; gegebenenfalls kann man sich an einen beliebigen Glasbläser wenden, der derlei Gerätschaften nach den vorhandenen Abbildungen leicht herstellen wird. Ich habe mich bisher nicht entschließen können, eine bestimmte Firma für alle Behelfe zu empfehlen, doch sind für einzelne Fälle Hinweise im Text vorhanden.

Die jedem Gerät beigefügte Zahl bedeutet die Seite des Praktikums:

Liste A: Notwendige Gerätschaften.

	Seite
1. Mikroskop, einfaches Stativ mit 2 Objektiven und 2 Okularen, Vergrößerung etwa 50, 100, 200, 400; wenn möglich drehbarer Objektisch, Kondensor, Irisblende, Polarisator, Analysator, Gipsblättchen, Okularmikrometerblättchen, Objektmikrometer . . .	4
2. Taschenlupe	5
3. Kleine Bogenlampe mit Handregulierung	93
Küvette zur Absorption der Wärmestrahlen	93
4. Flüssigkeiten zur Bestimmung der Brechungsindices	13
5. Kleine Proberöhrchen von 1 bis 3 cm ³ Inhalt, Spitzröhrchen, Reinigungsvorrichtung, Block zum Aufbewahren	15
6. Wasserbadaufsatz	16
7. Erhitzungsblock	58, 145
8. Kleine Schalen, Tiegel, Uhrgläschen	18
Ein Platintiegelchen von 1 cm ³ Inhalt mit Deckel	54
9. Kleine Spritzflaschen	18
10. Objektträger und Deckgläschen, einige gefirnißt	19
11. Glasring für die Gaskammer	27
12. Handzentrifuge	19
13. Pinzetten, eine mit Platinspitzen	21
14. Platinnadel, Platinösen, Platinspatel, Rührhäkchen, Präpariernadel	21
15. Kleine Pipetten	25
16. Mikrobecher mit und ohne Ansatzrohr	33, 139
Absaugvorrichtung dazu	34

	Seite
17. Fraktionierröhrchen	38
Mikrodestillationsapparat	135
18. Drahtbügel mit Heft zum Verschließen von Dauerpräparaten	43
Canadabalsam, Wiesein, Maskenlack	45
19. Kuhlmannwage mit Gewichtsatz	48
Rehleder, Flanell, Uhrmacheröl	51
20. 2 Kupferblöcke 2 × 2 × 1 cm zum Abkühlen von Tiegeln	56
21. Mikrobecher mit ebenem Boden	63
Filterstäbchen, Goochtiegelasbest	63
Absaugvorrichtung dazu	65
22. Filtercapillare, Absaugvorrichtung, einfacher Aspirator	67
23. Platinfolie von 0,005—0,008 mm Dicke	69
Kleiner eiserner Amboß (beliebiges Eisenstück von 1/2 bis 1 Kilo Gewicht mit ebener Oberfläche), kleiner Hammer	69
24. Donaus Fällungsröhrchen, kleines Stativ dazu	74
25. Büretten von 10 cm ³ Fassungsraum, in 1/20 geteilt	76
26. Pregls elektrolytischer Apparat	159

Liste B: Sehr wünschenswerte Ergänzung der Liste A.

1. Mikroskop, bestehend aus größerem Stativ, ferner noch ausgestattet mit: A b beschem Beleuchtungsapparat, einem stärkeren Okular, einem ganz schwachen Objektiv für z. B. 10—20fache und einem starken für 1000—1500fache Vergrößerung (ein Apochromat, Trockensystem 3 mm, ist einem Immersionssystem vorzuziehen)	4
Fadenkreuzokular	4
Objektivrevolver, dreifach	5
Paraboloidkondensor	92
Spektralokular	106
2. Binokulares Mikroskop	5
3. Brückesche Lupe, Uhrmacherlupe	5
4. Probe- und Spitzröhrchen aus Quarz	15
Küvette zum Einlegen von Spitzröhrchen usw.	18
5. Mikrodampfbäder (Eiserne Proberöhrchen mit Einsatzrohr)	17
6. Chloräthylstandflaschen	17
7. Celluloid-Objektträger	19
Quarzglas Objektträger, etwa 10 × 25 mm	19
Quarzglas-Deckglas, 8 × 8 mm	19
Objektträger mit Hohlsliff	19
Objektträger mit aufge kitteten Ringen	19
Objektträger mit Halbmillimeterteilung	37
Runde Deckgläschen für Dauerpräparate	44
8. Lenzsche Platte (Methoden S. 88).	
9. Zentrifuge mit elektrischem Antrieb	20
10. Aufsätze zur Zentrifuge für kleine Spitz- und Proberöhrchen	20
11. Schuberpinzetten	21
12. Behrensscher Reagentienkasten	21
13. 1%ige Lösungen aller wichtigen Ionen	23
14. Präparatengläser aus Quarz und Ebonit	22
15. Weitere Quarzgeräte: Kölbchen, Kühlerrohr, kleine Pipetten, Stäbchen.	
16. Platinlöffel, halbkugelig	18

	Seite
17. Strzyzowskische Trichterchen	32
Schwingersche Nutsche	34
18. R. Eders Vakuumsublimationsapparat	41
19. Drehscheibchen	46
20. Fixiervorrichtung für die Kuhlmannwage	51
Tarafläschchen, Pechblende	53, 54
Fernrohrlupe	52
21. Glasfadenwage	55
Projektionsfederwage	55
Nernstwage	47
22. Mikrodosenexsiccator	55
23. Locheisen zum Ausschlagen von kreisrunden Platinfolieblättchen:	
Durchmesser 10, 15, 20 mm	69
Holzhammer und Holzblock	69
Mikrometerschraubenlehre	25
24. Kleiner elektrisch heizbarer Muffelofen, z. B. von Heraeus, Hanau a.M.	70
25. Pregls Röhrenexsiccator	56
Regenerierungsblock	57
26. Kleiner Stählerscher Block	58
Kurzes Thermometer	58
27. Quarzguhrglas	58
Kleine Tiegeldreiecke mit Porzellanverkleidung.	
28. Pregls Platinschiffchen	61
Pregls Wägegläschen	58, 59
29. Pregls Mikromuffel	61
30. Platinfiltrierstäbchen mit Neubauerboden	63
31. Zange für axiale Durchleuchtung von Capillaren	96
32. Schwarzer Kasten zur Untersuchung auf Trübung und Fluoreszenz	102
33. Schwarze Capillaren oder Perlen, an den Polen flach geschliffen	
Koloroskopische (farblose, dickwandige) Capillaren („Methoden“	
S. 155)	107

Liste C: Wünschenswerte Ergänzung der Listen A und B.

1. Zum Mikroskop: Großes Stativ zur Projektion und Mikrophotographie geeignet, dazu Kamera, Kassetten und sonstiges Zubehör, namentlich auch Aluminiumschirm und Tubusspiegel; Auswahl an (Kompensations-)Okularen. Immersionssystem 2 mm. Vertikalilluminator. Binokularer Aufsatz. Testobjekte. Zeichenapparat. Quarzglasobjektträger und -Deckglas für Ultramikroskopie, Deckglas für mikrochemische Reaktionen, Spezialobjektiv, Kardioidkondensator, Wechselkondensator.

Mikrospektralphotometer	107
Heizbarer Objektisch	149

 Einrichtung für Fluoreszenzversuche (Quarzkondensator, Euphosedeckglas, Quarzobjektträger, Totalreflexionsprisma aus Quarz zur Beleuchtung; UV-Filter, Nickelbogenlichtlampe usw.) 150
 Elektrolytischer Objektträger („Methoden“ S. 171).
 Uviollampe 150
2. Feinere Nernstwage (s. „Methoden“ S. 233 ff.).
 Wage nach Steele und Grant oder nach H. Pettersson („Methoden“ S. 193, 206 ff.).

- | | |
|---|-------|
| | Seite |
| Torsionsfederwage nach Hartmann und Braun, „Methoden“ S. 252 | 55 |
| 3. Größere Auswahl an Quarzgeräten, z. B. auch Fraktionierkölbchen | |
| 4. Mikrobüretten nach Pilch („Methoden“ S. 308), nach Bang (Mikromethoden z. Blutuntersuchung. 8. München 1922). | |
| 5. Gasanalytische Apparate, z. B. Apparat von Guye und Germann („Methoden“ S. 315) oder von A. Krogh (Skand. Archiv f. Physiologie, XX, 279, 1907). | |

Anhang: Einige sehr einfache Behelfe.

Um auch demjenigen die Anstellung von mikrochemischen Versuchen zu erleichtern, der nur über bescheidene Mittel verfügt, sollen im folgenden einige Ratschläge gegeben werden, durch die man sich Einrichtungen ersparen kann, die in manchen Instituten fehlen dürften. Doch sei ausdrücklich bemerkt, daß es sich um Notbehelfe handelt, die sobald als möglich durch vollkommene Einrichtungen ersetzt werden sollen.

1. Ersatz für das Okularmikrometer. a) Da die Messung der Mikrokristalle meist durch eine Schätzung ihrer Größe ersetzt werden kann, genügt folgende Einrichtung.

Man legt ein Linienblatt²⁸⁰⁾ neben das Mikroskop und zwar so, daß es sich in 25 cm (deutliche Sehweite) Entfernung von dem freien (nicht ins Mikroskop blickenden) Auge befindet; da das Mikroskop gewöhnlich höher sein wird, benutzt man z. B. einige Bücher als Unterlage für das Linienblatt, von dem wir annehmen wollen, daß die Linien einen Abstand von je einem Zentimeter besitzen. Ist nun die Vergrößerungszahl des Systems, mit dem man arbeitet, bekannt, so hat man nur das mikroskopische Bild am Linienblatt abzumessen und durch die Vergrößerungszahl zu dividieren. Ist die Vergrößerungszahl nicht bekannt, so bestimmt man sie mittels der eben erwähnten Zusammenstellung, benutzt aber eine Millimeter- (oder Halbmillimeter-) Teilung als Objekt. Bei den schwächeren Systemen genügen einige, mit einer feinen Reißfeder oder einem gut gespitztem Bleistift gezogene Linien. Für das starke System wird ein solcher Maßstab kaum verwendbar sein. Man hilft sich, indem man ein und dasselbe mikroskopische Objekt, z. B. einen Krystall zuerst mit der schwachen Vergrößerung ausmißt und dann mit starker Vergrößerung und Linienblatt beurteilt. Natürlich braucht das Linienblatt nicht gerade in 25 cm Entfernung angewandt zu werden, man kann den Wert der Teilung natürlich auch für irgendeine andere Entfernung ermitteln, d. h. es z. B. auf die Fläche des Arbeitstisches legen.

b) Für die Barger-Rastsche Molekulargewichtsbestimmung wird diese Arbeitsweise nicht genügen, man wird sich aber unter Zuhilfenahme irgendwelcher Marken leicht helfen können, vgl. S. 131.

2. Der drehbare Objektstisch wird ersetzt durch den drehbaren Objektträger. D. h. man klebt z. B. mittels Marineleim oder Siegellack auf der Unterseite eines Objektträgers einen Ring (aus Metall, Pappe, Kork) an, der in die unter dem Objektiv im Objektstisch befindliche kreisförmige Öffnung paßt. — Sollen Winkel gemessen werden (siehe Übung mit Gips S. 107), so legt man ein Blättchen Papier mit kreisförmigem Ausschnitt auf den Objektstisch und klebt es z. B. mit etwas Klebwachs (Koloophonium-

²⁸⁰⁾ In Österreich „Faulenzer“ genannt.

Wachsmischung) daran fest. Man dreht den Objektträger, bis eine Krystallkante möglichst genau frontal oder sagittal verläuft, was wieder durch Vergleich mit anderen Linien (Tischkante, Rand eines Papiers, Linienblatt), die man mit dem zweiten (freien) Auge wahrnimmt, leicht zu erreichen ist. Dann wird längs der Objektträgerkante auf dem Papier ein Bleistiftstrich gezogen. Hierauf drehen wir den Krystall, bis die zweite Kante mit der früher genannten Richtlinie parallel läuft und machen wieder einen Bleistiftstrich. Der erhaltene Winkel wird mittels des Transporteurs gemessen. — Oft wird es zweckmäßig sein, den drehbaren Objektträger als Unterlage für den eigentlichen Objektträger zu benutzen.

3. Ersatz für Nicolsche Prismen. a) Der Polarisator kann durch verschiedene Spiegel ersetzt werden. Z. B. kann man auf den Beleuchtungsspiegel eine schwarze Glasplatte (s. u.) auflegen, ihn so neigen, daß er einen Winkel von etwa 33° mit der Tubusachse einschließt und dann

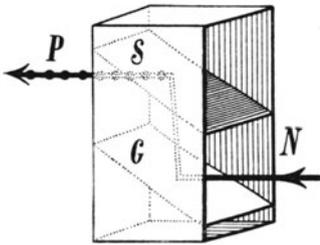


Fig. 76. Polarisator-Ersatz.

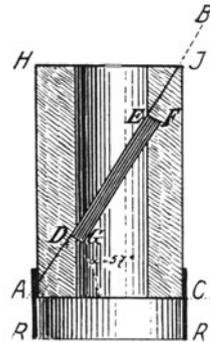


Fig. 77. Analysator-Ersatz.

schräg von unten unter 33° Licht von einem etwa horizontal am Tisch liegenden Spiegel auffallen lassen. Bequemer ist die Vorrichtung Fig. 76²⁸¹⁾. Ein Karton- oder Holzrahmen enthält, unter 33° gegen die Horizontale geneigt, einen Amalgamspiegel G und einen schwarzen Spiegel S. Letzterer wird hergestellt, indem man blanke, sauber geputzte Spiegelglasplatten an der Rückseite mit schwarzem Asphaltlack bestreicht. Die Spiegel sollen doppelt so lange als breit sein, 7×14 cm genügen reichlich. Das bei P austretende polarisierte Licht wird auf den Mikroskopspiegel geleitet. Am einfachsten stellt man den „Polarisator“ auf einen Holzblock, natürlich entsprechend geneigt, in den Gang der Lichtstrahlen, d. h. zwischen Lichtquelle und Beleuchtungsspiegel. b) Als Analysator benutzt man einen Satz von 12–20 Deckgläschen, die, unter etwa 57° gegen die Horizontale geneigt, von einem längsdurchbohrten, innen geschwärzten Kork (Fig. 77) getragen werden. Derselbe ist nach der Ebene AB auseinandergeschnitten, mit einer Ausnehmung DEFG versehen, in der sich die Deckgläschen befinden und hernach wieder zusammengeklebt. HJ ist eine aus schwarzem Karton verfertigte Blende mit einer kreisrunden Öffnung in der Mitte. — Der „Analysator“ ist auf das Okular des Mikroskops aufzulegen; damit er nicht so

²⁸¹⁾ K. Rosenberg, Experimentierbuch für den Unterricht in der Naturlehre, (Wien und Leipzig 1913) II, 497.

leicht herabfällt, stellt man aus Papier einen Rand R her, der das Okular nach abwärts übergreift. Dieser Hilfsapparat bewirkt natürlich keine völlige Verdunklung, doch lassen sich damit alle für unsere Zwecke notwendigen Beobachtungen anstellen.

4. Ein Gipsplättchen wird aus klarem Gips (z. B. von Thüringen) durch Spalten hergestellt. Man benutzt ein scharfes Federmesser und setzt das Spalten fort, bis das Plättchen in der S. 11 erwähnten Lage das „Rot erster Ordnung“ zeigt. Das ist dann der Fall, wenn die am Rande befindlichen dünneren Partien des Plättchens grau-weiß-gelb-orange erscheinen. Mitunter wird man nur bei einzelnen Partien des Plättchens die richtige Dicke erzielen. Auch ein solches Plättchen ist verwendbar, man bettet es z. B. zwischen zwei Deckgläschen in Canadabalsam-Xylol ein und klebt eine Stanniolblende darauf, die nur das richtige (d. h. das zwischen gekreuzten Nicols rote) Feld freiläßt. Strichmarke anbringen!

5. Dunkelfeldbeleuchtung. Man verfertigt sich einige Blendscheibchen von 2—3 mm Durchmesser, die z. B. durch Flachs schlagen von kleinen Schrotkörnern leicht zu erhalten sind. Natürlich muß der Durchmesser des Scheibchens den Aperturverhältnissen angepaßt sein, deshalb ist eine gewisse Auswahl notwendig. Das Scheibchen wird auf den Kondensor gelegt, der so weit gesenkt wurde, daß es an den darüber befindlichen Objektträger nicht anstößt. Man entfernt den Objektträger und zentriert das Scheibchen, indem man (schwache Vergrößerung) ins Mikroskop blickt und das Scheibchen mittels eines zugespitzten Hölzchens entsprechend verschiebt. Diese Manipulationen sind bei nicht zu hellem Licht auszuführen. Dann wird das Ultraobjekt, z. B. die kolloide Goldlösung eingelegt, bei der eine entsprechend kräftige Lichtquelle, sowie die starke Vergrößerung benutzt werden muß. Statt des Metallplättchens kann man auch eine Anzahl runder Flecke mittels Asphaltlack auf der Unterseite des Objektträgers herstellen; nur ist dann natürlich eine Verschiebung des Objekts nicht möglich, es sei denn, daß man mit zwei dünnen Objektträgern arbeitet, von denen der untere die Blendscheibchen erhält.

6. Die Zentrifuge kann — allerdings nur recht notdürftig — ersetzt werden durch ein gebohrtes Holzklötzchen, das an einem recht starken Bindfaden mit der Hand im Kreis geschwungen wird. Die Bohrung nimmt die Röhren auf, welche zentrifugiert werden sollen.

Alphabetisches Sachregister.

Das Zeichen * bedeutet, daß der Text nur einen Hinweis auf den betr. Gegenstand enthält.

- | | | |
|---|--|--|
| <p>Abdampfen am Objektträger 19, 84.
 Abkühlen mittels Chloräthyl 17.
 Abkürzungen VIII.
 Absaugen von Krystallen 34, 143.
 Abschleppen 28.
 Absorptionsspektren 106.
 Acetaldehyd 133.
 Acetanilid, Darstellung im Schmelzpunktsröhrchen 143.
 Achsiale Durchleuchtung kleiner Röhrchen 95.
 Achsen, optische 8.
 Acidimetrie 76.
 Additionsfarben 11.
 Äthylalkohol 132.
 Äthylamin 133.
 Alaunreaktionen 102.
 Aldehyde, arom. 149.
 Alizarin 150.
 Alkalimetrie 76.
 Alkaloide 152.
 Aluminium 102.
 Ameisensäure 134.
 Ammonium 111.
 Ammonium - Magnesiumarsenat 90.
 Analysator 8.
 — Ersatz 169.
 Anilin, Darstellung Eigenschaften 141.
 Anthracen 150.
 Anthrachinon 151.
 Antimon 90.
 Aromatische Säuren 149.
 Arsen 89.
 Asbestfilter nach Donau 69.</p> | <p>Atropin 152.
 Aufschließen der Silicate 114.
 Ausgezogenes Röhrchen 30.
 Auslesen v. Pulvern 78.
 Auslöschungsrichtungen 10.
 Ausschleudern 29.
 Ausschütteln 142.
 p-Azoxyanisol 148.
 Barium, Bestimmung als Sulfat 155.
 Bariumsulfat 112.
 Beckmannsche Mischung 134.
 Behrensscher Reagenzienkasten 21.
 Beilstein-Probe 126.
 Benzaldehyd 149.
 Benzidin 146.
 Bettendorff-Probe 89.
 Binokulares Mikroskop 5.
 Blei 83.
 Bleioxyd als Aufschliessungsmittel 115.
 Bogenlampe 6, 93, 102.
 Borate 112.
 Boraxperle 100.
 Brechungsindex 12.
 Brennesselhaar 82.
 Bromide 115.
 Brownsche Bewegung 93.
 Büretten 76.
 Cadmium 98.
 Coffein *153.
 Calcium 107.</p> | <p>Carbonate 113.
 Cäsium, Nachw. 110.
 Capillaren,achsialeDurchleuchtung 95.
 Carbylaminreaktion 133.
 Cerformiat 134.
 Chinin 152.
 Chinone 147.
 Chlor, Bestimmung 155.
 Chloranil 148.
 Chloräthyl als Abkühlungsmittel 17.
 Chloride 115.
 Chrom 104.
 Chrysaminsäure (Reagens) 151.
 Cinchonamin (Reagens) 117.
 Cocain 152.
 Curcumareaktion der Borate 112.
 Cyanide, Verseifung 149.
 Cyanion 137.
 Cyanursäure 140.
 Dauerpräparate 43.
 Deckgläschen 19.
 Destillation 23.
 — fraktionierte 37.
 Dezigrammverfahren 46.
 Dianthracen, Darstellung 150.
 Diazobenzolsulfosäure (Reagens) 134.
 Didym, Reflexionsspektrum 107.
 s-Diphenylharnstoff 145.
 Dimethylglyoxim (Reagens) 100.
 Diphenylamin (Reagens) 117.</p> |
|---|--|--|

- Doppelbrechung 7.
 Dosenexsiccator 55.
 Dosierung der flüssigen Reagenzien 24.
 Drehbarer Objektisch 4.
 — — Ersatz 168.
 Drei Wägungen, Methode der — 59, 62.
 Dunkelfeldbeleuchtung 92.
 — Ersatzeinrichtung 170.
 Durchmustern von Pulvern 78.
- Eichung der Gewichte 52, 153.
 Einbettungsverfahren 12.
 Einfach brechende Kry-
 stalle 8.
 Eisen 101.
 —, Bestimmung 155.
 Elektrolyse (quantitative) 159.
 Elementaranalyse, qua-
 litative 119.
 Erhitzen der Spitzröh-
 ren usw. 16, 17.
 Erhitzungsmikroskop * 149.
 Essigsäure 134.
 Ester, Verseifung 149.
 Exsiccatoren 55.
- Fadenfärbungen 81, 85, 113.
 Fadenkreuzokular 4, 10.
 Fällungsröhrchen nach
 Donau 74.
 Fernrohrlupe 52.
 Fette, Verseifung 136.
 Fettsäuren, höhere 135.
 Filterschälchen 69.
 Filtrieren nach H e m e s 31.
 Filtrieren nach Strzy-
 zowski 32.
 Filtriercapillare 67.
 Fluorescein 147.
 Fluoreszenzmikroskop * 104, 150.
 Fluoreszenzreaktion des
 Al. 102.
 Fluoride 113.
- Flüssige Kohlensäure 17.
 Flüssige Krystalle 148.
 Flüssige Reagenzien 22.
 Formaldehyd 134.
 Fraktionierte Destillation 37.
 Fuchsinschwefelige Säure 133.
- γ 23.
 Gärung von Zucker 140.
 Gasanalyse * 77.
 Gasentwicklungsapparat 27.
 Gasförmige Reagenzien 26.
 Gaskammer 27.
 Gaylussit 108.
 Gefäße 15.
 Gerade Auslöschung 10.
 Gestell für Proberöhrchen 16.
 Gewichte 52, 153.
 Gewichtsbestimmung mit-
 tels mikroskop. Mes-
 sung * 7.
 Gips 107.
 Gipsplättchen 11.
 — Ersatz 170.
 Glasanalyse 114
 Glasfäden 26.
 Glasfederwage 55.
 Glasgefäße, Wägung 53.
 Glasstaub, Ursache von
 Täuschungen 22.
 Glühen der Tiegel usw. 58.
 Gold, kolloide Lösung 92.
 — Nachweis von Spuren 94.
 Grenzverhältnis nach
 Schoorl 84.
- Halbmikrobestimmungen * 46.
 Halogene in organischen
 Substanzen 126.
 Harnstoff, Darstellung 138.
 — Brechungsindex 139.
 — Chemisches Verhalten 139.
 Heber, capillarer 29.
- Hexamethylentetramin 134.
 Hydrazobenzol 146.
 Hydroxylionen, Nachweis 80.
- Impfen 102.
 Indigo 151.
 Isonitritreaktion 133.
 Jodide 115.
 Jodoformreaktion 132
- Kalischmelze 147.
 Kardioidkondensator * 92.
 Kalium, Bestimmung 154.
 — Nachweis 109.
 Kieselsäure 114.
 Kobalt 100.
 Kohlenstoff, Nachweis 119.
 Kolorimetrie * 77.
 Konverg. pol. Licht 9.
 Kritische Temperatur 17.
 Krystalle, flüssige 148.
 Krystallsysteme, Anhalts-
 punkte zur Feststellung 14.
 Kupfer 95.
 — elektrol. Best. 159.
 Kupferferrocyanid (künst-
 liche Zelle) 96.
 Kuhlmannwage 48.
 Kurze Thermometer 58.
 Küvetten 18.
- Lackmuspapier 82.
 Lackmusseide 80.
 Leuchtgas, C-Nachweis 123.
 —, CNH-Nachweis 137.
 —, S-Nachweis 126.
- μ 7.
 Magnesium 108.
 Mangan 106.
 Maßanalyse 76.
 Mercuriion 99.
 Merkurion 86.
 Meßpipetten 25.
 Methode der drei Wä-
 gungen 59, 62.
 Methylrot als Indicator 76.

Mikro-Abderhalden * 77.
 Mikrobecher 33, 63, 139.
 Mikrodampfbad 16, 17.
 Mikrodestillation 35.
 Mikrogramm = γ 23.
 Mikrometer-Okular 7.
 — Ersatz 168.
 Mikrometerschraubenlehre 25.
 Mikromuffel nach Pregl 61.
 Mikronutschen. Schwin-
 ger 34.
 Mikroperle 100.
 Mikroskop 4.
 Mikrospatel 21, 163.
 Mikrospektralphoto-
 meter * 107.
 Mikrosublimation im Va-
 kuum 41.
 Mikurgische Verfahren *
 79.
 Mischprobe 145.
 Milligrammverfahren 46.
 Molekulargewichtsbe-
 stimmung nach Bar-
 ger-Rast 127.
 — nach Rast 162.
 Morphin 152.
 Muffel nach Pregl 61.

Natrium 109.
 Neutralisieren 82.
 Nickel 100.
 Nicolsche Prismen 7.
 Nicotin 153.
 Niederschläge, Abschlep-
 pen 28.
 — Ausschleudern 29.
 — Behandlung im ausge-
 zogenen Röhrchen 30.
 — quantitative Behand-
 lung 62.
 Niederschlagsmessung *
 77.
 Nitrate 117.
 Nitrite 117.
 Nitrobenzol, Darstellung
 141.
 Nitrobenzol, Reduktion
 141.

Nitroglycerin, Darstel-
 lung 136.
 p-Nitrophenylhydrazin
 (Reagens) 149.

Oberflächenspannung *

77.
 Objektiv 4.
 Objektmikrometer 7.
 Objektträger 19.
 Okular 4.
 Öl, in alten Gemälden*136.
 Optisch einachsige Kry-
 stalle 9.
 — zweiachsige Krystalle
 9.
 Ösen zur Dosierung 25.
 Osmotischer Druck * 77.
 Oxalsäure 136.
 Oxydation der Seitenkette
 149.

Paraboloidkondensator 92.

Phenole 147.
 Phloroglucin 148.
 Phosphate 112.
 Pikrinsäure 147.
 Pinzetten 21.
 Pipetten 25.
 Platinbügelschälchen 72.
 Platindraht, Ersatz 112.
 Platindrahtösen 25.
 Platinnadel 21.
 Platinpinzette 21.
 Platin-Rückstandsbestim-
 mung 154.
 Platinschiffchen nach
 Pregl 61.
 Platinschwammfilter nach
 Donau 69.
 Pleochroismus 12
 Polarisation, Drehung des
 polarisierten Lichtes *
 77.
 Polarisator 7.
 — Ersatz 169.
 Präpariernadel 21.
 Proberöhren 15.
 Projektionsversuche 82, 88,
 94, 96, 102, 123, 148, 149.
 Pulver, Durchmustern
 und Auslesen 78.

Quecksilber 86, 99.

Reagenzien, Aufbewah-
 rung, Reinigung, Do-
 sierung 21.
 Reflexionsspektren 107.
 Regenerierungsblock
 nach Pregl 57.
 Rhodanreaktion 137.
 Rinmann-Grün 105.
 Rohanthracen, Reinigung
 150.
 Röhrenexsiccator nach
 Pregl 56.
 Rubidium neben K. 110.
 Rückstandsbestimmun-
 gen 59, 154.
 Rückstände, unlösliche
 117.
 Röhrhäkchen 26
Salpeter, Bestimmung
 mittels Nitron * 156.
 Salpetersäure (Reagens)
 24.
 Saugstäbchen 63.
 Salvioni-Wage 55.
 Schalen 18.
 Schmalere Objektträger
 19.
 Schiefe Auslöschung 10.
 Schmelzpunktsbestim-
 mung 138, 143.
 Schwefel im Leuchtgas
 126.
 — in organischen Sub-
 stanzen 126.
 Schwefelsäure, Bestim-
 mung als Bariumsulfat
 156.
 Senföleaktion 133.
 Silber 87.
 Siedepunktsbestimmung
 35.
 Siedepunktserhöhung *
 77.
 Silicate 114.
 Sodapikrinsäurepapier
 138.
 Spezifisches Gewicht, Be-
 stimmung nach der
 Schwebemethode 142.

- Spektroskopie von Kry-
stallen 106.
— von Flüssigkeiten und
von Pulvern 107.
Spitzröhrchen 15.
— Beobachtung unter d.
Mikroskop 18.
Spritzflasche 18.
Stäbchen s. „Saugstäb-
chen“.
Stählerscher Block 58.
Stickstoff, Lassaigne-
sche Probe 124.
— Nachweis als Ammo-
niak 124.
Strychnin 153.
Sublimation 40.
Subtraktionsfarben 11.
Sulfate 112.
Sulfide 116.

Tara 53.
Thermometer, kurze 58.
Tiegel 18, 54, 60.
Toluol, Umwandlung in
Benzoes. 149.

Tonerdelacke 104.
Traubenzucker, Gärung
140.
Tripelnitritreaktion 83.
Trockenschranke 55.
Trocknen 55.
Trübungen 77, 102.

Uhrglas aus Quarzglas 58.
Ultramikroskopie 92.
Umkrystallisieren 33.
— im Schmelzpunktsröhr-
chen 145.
Unlösliche Rückstände
117.
Uranylformiat (Reagens)
135.
Uranylatriumacetat 110
Uviolampe, Anwendung
150.

Vakuumsublimation 41.
Valeriansaures Kupfer,
Sublimation 135.

Verbrennungsröhrchen
121.
Vergrößerungstabelle 7
Verseifung 136, 149.
Vertikalilluminator * 6.

Wage 46.
Wägegäschchen nach
Pregl 58, 59.
Wasser, Nachweis 80.
Wasser (Reagens) 23.
Wasserstoffionen, Nach-
weis 80.
Wechselkondensator 92
Winkelmessung 108, 168.
Wismut, Nachweis 96.

Zentigrammverfahren 46.
Zentrifuge 19.
— Ersatz 170.
Zigarettenrauch, CNH-
Nachweis 137.
Zimtsäure 150.
Zink 105.
Zinn 90.

VERLAG VON J. F. BERGMANN IN MÜNCHEN.

Physikalisch-chemische Untersuchungen über Phagozyten. Ihre Bedeutung von allgemein biologischem und pathologischem Gesichtspunkt. Von Dr. H. J. Hamburger, Professor in Groningen. 1912. 9.— Goldmark; 2,15 Dollar

Über den chemischen Unterschied zwischen dem lebendigen und toten Organismus. Von Dr. Paul Jensen, o. ö. Professor der Physiologie und Direktor des physiologischen Instituts Göttingen. (Sonderdruck aus den Anatomischen Heften, Heft 179. Herausgegeben von E. Kallius und Fr. Heiderich). 1921. 0,75 Goldmark; 0,20 Dollar

Die Biochemie und Biologie des Kolostrums. Von Doz. Dr. St. Engel u. Doz. Dr. J. Bauer. (Aus Ergebnisse der Physiologie. Herausgegeben von L. Asher und K. Spiro.) 1912. 1,80 Goldmark; 0,40 Dollar

Neubauer-Hupperts Analyse des Harns. Zum Gebrauch für Mediziner, Chemiker und Pharmazeuten. Bearbeitet von Professor Ellinger, Frankfurt a. M., Dr. Falk, Wien, Dr. Henderson, Boston u. a. Zwei Bände. Mit Abbildungen und Tafeln. Elfte Auflage. 1913. 42.— Goldmark; 10,— Dollar

Der chemische Giftnachweis. Von Professor Dr. C. Ipsen. (Aus „Gerichtsärztliche und polizeiärztliche Technik“. Herausgegeben von Th. Lochte.) 1914. 3,60 Goldmark; 0,85 Dollar

Die Methodik der Stoffwechseluntersuchungen. Von Professor Dr. L. Mohr, Direktor, und Dr. H. Beuttenmüller, I. Assistent der medizinischen Universitätspoliklinik in Halle a. S. Mit 20 Abbildungen im Text. 1911. 4,40 Goldmark; 1,05 Dollar

Die Umwelt des Lebens. Eine physikalisch-chemische Untersuchung über die Eignung des Anorganischen für die Bedürfnisse des Organischen. Von Assist. Prof. Lawrence J. Henderson. Nach vom Verfasser verbesserten und erweiterten englischen Original übersetzt von R. Bernstein. 1914. 5.— Goldmark; 1,20 Dollar

Chemie und Biochemie der Lipide. Von Prof. Dr. Ivar Bang in Lund. 2. Auflage. Bearbeitet von Professor Dr. Ernst Schmitz in Breslau. Erscheint 1924.

Zeitschrift für analytische Chemie. Begründet von R. Fresenius. Herausgegeben von Wilhelm Fresenius, Remigius Fresenius und Ludwig Fresenius. Bisher erschienen 62 Bände, der 63. Band ist im Erscheinen. Preis eines jeden Bandes von 12 Heften 24.— Goldmark; 5,70 Dollar

VERLAG VON J. F. BERGMANN IN MÜNCHEN.

Mikromethoden zur Blutuntersuchung. Von Prof. Dr. Ivar Bang in Lund. Vierte und fünfte unveränderte Auflage. Mit 7 Abbildungen. 1922. 3,— Goldmark; 0,70 Dollar

Chemie der Enzyme. Von Prof. Dr. Hans Euler, Stockholm.
I. Teil: **Allgemeine Chemie der Enzyme.** Zweite nach schwedischen Vorlesungen vollständig umgearbeitete Auflage. Mit 32 Textabbildungen und 1 Tafel. 1920.

12,— Goldmark; 2,85 Dollar

II. Teil: **Spezielle Chemie der Enzyme.** 1. Abschnitt. Die hydrolysierenden Enzyme der Ester, Kohlenhydrate und Glukoside. Mit 44 Textabbildungen. 1922. 12,— Goldmark; 2,85 Dollar

Deskriptive Biochemie mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Arbeitsmethoden. Von Prof. Dr. Sigmund Fränkel, Wien. Mit einer Spektraltafel. 1907. 17,— Goldmark, 4,05 Dollar; gebd. 18,60 Goldmark, 4,45 Dollar

Dynamische Biochemie. Chemie der Lebensvorgänge von Prof. Dr. Sigmund Fränkel, Wien. 1911. 18,60 Goldmark, 4,43 Dollar; gebd. 20,20 Goldmark, 4,80 Dollar

Praktischer Leitfaden der qualitativen und quantitativen Harnanalyse (nebst Analyse des Magensaftes) für Ärzte, Apotheker und Chemiker. Von Prof. Dr. Sigmund Fränkel, Wien. Dritte, umgearbeitete und erweiterte Auflage. Mit 6 Tafeln und 6 Blatt Erklärungen. 1919. Gebd. 4,— Goldmark; 0,95 Dollar

Lehrbuch der physiologischen Chemie. Unter Mitwirkung von Prof. S. G. Hedin in Upsala, Prof. J. E. Johansson in Stockholm und Prof. T. Thunberg in Lund, herausgegeben von Olof Hammarsten, ehem. Professor der medizinischen und physiologischen Chemie an der Universität Upsala. Zehnte, gegenüber der neunten unveränderte Auflage. Mit einer Spektraltafel. 1923. 24,— Goldmark; 5,70 Dollar

Festschrift, Olof Hammarsten zu seinem 65. Geburtstag, den 21. August 1906 gewidmet. Upsala läkare förenings förtidslingar N. F. Bd. Suppl. XXXI. Mit Abbildungen, 1 Bildnis, 9 Tafeln und 3 farbigen Karten. 1906. 15,— Goldmark; 3,55 Dollar

Die Bedeutung der Haematoporphyrine in Physiologie und Pathologie von Dr. Hans Günther, Privatdozent für innere Medizin an der Universität Leipzig. (Sonderabdruck aus Ergebnisse der „Allgemeinen Pathologie und pathologischen Anatomie des Menschen und der Tiere“ von O. Lubarsch und R. Ostertag. XX. Jahrgang, 1. Abt. 1922. 4,— Goldmark; 0,95 Dollar

Physiologisches Praktikum für Mediziner. Von Dr. R. F. Fuchs, Professor an der Universität Breslau. Zweite verbesserte und erweiterte Auflage. Mit 110 Abbildungen. 1912. 8,— Goldmark; 1,90 Dollar

VERLAG VON J. F. BERGMANN IN MÜNCHEN.

Physikalisch-chemische Untersuchungen über Phagozyten. Ihre Bedeutung von allgemein biologischem und pathologischem Gesichtspunkt. Von Dr. H. J. Hamburger, Professor in Groningen. 1912. 9.— Goldmark; 2,15 Dollar

Über den chemischen Unterschied zwischen dem lebendigen und toten Organismus. Von Dr. Paul Jensen, o. ö. Professor der Physiologie und Direktor des physiologischen Instituts Göttingen. (Sonderdruck aus den Anatomischen Heften, Heft 179. Herausgegeben von E. Kallius und Fr. Heiderich). 1921. 0,75 Goldmark; 0,20 Dollar

Die Biochemie und Biologie des Kolostrums. Von Doz. Dr. St. Engel u. Doz. Dr. J. Bauer. (Aus Ergebnisse der Physiologie. Herausgegeben von L. Asher und K. Spiro.) 1912. 1,80 Goldmark; 0,40 Dollar

Neubauer-Hupperts Analyse des Harns. Zum Gebrauch für Mediziner, Chemiker und Pharmazeuten. Bearbeitet von Professor Ellinger, Frankfurt a. M.; Dr. Falk, Wien, Dr. Henderson, Boston u. a. Zwei Bände. Mit Abbildungen und Tafeln. Elfte Auflage. 1913. 42.— Goldmark; 10,— Dollar

Der chemische Giftnachweis. Von Professor Dr. C. Ipsen. (Aus „Gerichtsärztliche und polizeiärztliche Technik“. Herausgegeben von Th. Lochte.) 1914. 3,60 Goldmark; 0,85 Dollar

Die Methodik der Stoffwechseluntersuchungen. Von Professor Dr. L. Mohr, Direktor, und Dr. H. Beuttenmüller, I. Assistent der medizinischen Universitätspoliklinik in Halle a. S. Mit 20 Abbildungen im Text. 1911. 4,40 Goldmark; 1,05 Dollar

Die Umwelt des Lebens. Eine physikalisch-chemische Untersuchung über die Eignung des Anorganischen für die Bedürfnisse des Organischen. Von Assist. Prof. Lawrence J. Henderson. Nach vom Verfasser verbesserten und erweiterten englischen Original übersetzt von R. Bernstein. 1914. 5.— Goldmark; 1,20 Dollar

Chemie und Biochemie der Lipide. Von Prof. Dr. Ivar Bang in Lund. 2. Auflage. Bearbeitet von Professor Dr. Ernst Schmitz in Breslau. Erscheint 1924.

Zeitschrift für analytische Chemie. Begründet von R. Fresenius. Herausgegeben von Wilhelm Fresenius, Remigius Fresenius und Ludwig Fresenius. Bisher erschienen 62 Bände, der 63. Band ist im Erscheinen. Preis eines jeden Bandes von 12 Heften 24.— Goldmark; 5,70 Dollar