

# Mikrochemischer Nachweis von Alkalien und Säuren; Notiz über die Auffindung kleiner Mengen von Ozon und Wasser

von

**F. Emich.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1901.)

Bei Versuchen, welche die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Gase zum Gegenstande hatten, stellte sich die Nothwendigkeit heraus, Methoden auszuarbeiten, welche den Nachweis kleinster Mengen der in der Überschrift genannten Körper ermöglichen. Da die betreffenden Beobachtungen einen gewissen Abschluss erreicht haben, ist es vielleicht gerechtfertigt, dass sie zum Gegenstande einer besonderen Mittheilung gemacht werden.

## A. Mikrochemischer Nachweis von Alkalien und Säuren mittels »Lackmusseide«.

Um den Lackmusfarbstoff in eine für die mikrochemische Analyse geeignete Form zu bringen, wird er mittels der Seidenfaser fixiert.

Zu diesem Zwecke kocht man käuflichen Lackmus mit etwas weniger als dem gleichen Gewichte Wasser und entfernt den bekanntlich sehr unreinen ersten Auszug. Der Rückstand wird nochmals mit wenig heißem Wasser behandelt, die Lösung filtriert, siedend mit Schwefelsäure übersättigt und zum Färben

von Seide verwendet, welche man etwa eine halbe Stunde lang im heißen Bade verweilen lässt, um sie schließlich in fließendes Wasser zu bringen, wo die rein rothe Farbe bald einen Stich ins Violette erhält. Nach dem Trocknen wird das Präparat, die »rothe Lackmusseide« im Dunklen aufbewahrt.

Behufs Herstellung der »blauen Lackmusseide« übergießt man die rothe mit wenig Wasser, setzt vorsichtig stark verdünnte Lauge zu, spült rasch einmal mit destilliertem Wasser ab, presst zwischen Papier und trocknet. (In einem speciellen Falle wurden für 0.15 g rothe Seide 0.6  $cm^3$  Lauge, 1  $cm^3$  = 2.6 mg NaOH, gebraucht.)

Die Färbungen der Präparate werden unter dem Mikroskope beurtheilt, wobei Condensorbeleuchtung und etwa zweihundertfache Vergrößerung erforderlich sind. Beide Indicatoren müssen kräftig gefärbte Fäden zeigen, und es mag sowohl die rothe wie die blaue Seide einen schwachen Stich ins Violette besitzen. Bei makroskopischer Betrachtung, d. h. im auffallenden Lichte, erscheint die erstere rein, die letztere violettroth; die Lackmusseide ist deshalb nur als mikrochemisches Reagens brauchbar und nicht etwa geeignet, Lackmuspapier zu ersetzen. Bloß violette Seide herzustellen, möchte ich nicht empfehlen.

Aus den Angaben über die Gewinnung der blauen Lackmusseide lässt sich ein Schluss auf die Empfindlichkeit des Indicators ziehen. Da 0.15 g Seide etwa 450  $m$  (unbeschwerten) Coconfaden repräsentieren,<sup>1</sup> und da die Färbung eines 0.02  $mm$  langen Stückes mit Sicherheit festgestellt werden kann, ist mit Rücksicht auf die erwähnte Alkalimenge zu erwarten, dass man etwa den fünfzehnten Theil eines Milliontelmilligramms Ätznatron nachzuweisen imstande sein werde. Soll diese Empfindlichkeit erreicht werden, so muss man ein entsprechend kleines Stück Coconfaden (etwa mittels Mikrotoms geschnitten) anwenden, was zeitraubend und mühsam ist. Bei dem nun zu beschreibenden Verfahren, wo sich die Wirkung der Lauge anfangs auf einen größeren Theil des Fadens erstrecken muss, ist der Grenzwert, wie wir sehen werden, ein etwas größerer.

---

<sup>1</sup> Dammer, Lexikon der Verfälschungen, S. 850.

### Über den Gebrauch der Lackmusseide

ist vor allem zu bemerken, dass er hauptsächlich dann Vortheile gegenüber der bisher üblichen Verwendung von Lackmus-extract oder Congo<sup>1</sup> bietet, wenn es sich um besonders kleine Mengen von Alkalien oder Säuren handelt.

Um solche zu entdecken, befestige ich einen gefärbten einzelnen Cocon-(Doppel-)Faden an einem Wachsstückchen, schneide ihn mit einer scharfen Scheere so ab, dass ein etwa centimeterlanger Theil frei bleibt, ziehe diesen behufs Reinigung durch einen Tropfen Alkohol hindurch und überzeuge mich mittels des Mikroskops von der tadellosen Beschaffenheit des Endstückes. Von der Flüssigkeit, deren Reaction festgestellt werden soll, wird ein Tröpfchen von etwa 0·05 *mg* auf eine passende Unterlage gebracht und in dessen Mitte das Ende des Coconfadens lothrecht eingetaucht, damit es während des Verdunstungsprocesses der Wirkung der sich concentrirenden Lösung ausgesetzt ist. Sehr bequem erweist sich hiebei ein Präparierstativ, bei welchem man einen J-förmigen Glasstab leicht einklemmen kann, der am unteren Ende Wachsklötzchen und Coconfaden trägt.

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, eventuell wieder abgeschnitten und damit für einen folgenden Versuch bereit gemacht.

Bezüglich der Einzelheiten ist noch zu bemerken, dass die Messung der Flüssigkeitsmengen stets mittels Platinösen geschah, wie überhaupt Glasgeräte nach Thunlichkeit vermieden wurden;<sup>2</sup> insbesondere dienten zum Eindunsten der zu prüfenden Tropfen Deckgläschen aus Bergkrystall (welche mir von der optischen Werkstätte Zeiß in Jena in ausgezeichnete Beschaffenheit geliefert wurden).

<sup>1</sup> Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, 2. Aufl., S. 139.

<sup>2</sup> Die einzigen Glasgefäße waren die zur Aufbewahrung des destillierten Wassers dienenden, theils alte Säureflaschen, theils Gefäße, welche seit mehreren Decennien als Standgläser für den ersterwähnten Zweck verwendet werden.

### Versuche mit rother Lackmusseide.

I. Zur directen Bestimmung der Empfindlichkeit wurde Natronlauge so lange verdünnt, bis eine bestimmte Menge —  $0.05 \text{ mg}^1$  — eben noch eine wahrnehmbare Reaction, d. h. deutlichen Farbenumschlag von roth in blau am Ende des Coconfadens, hervorrief. Es zeigte sich, dass dies der Fall war, wenn ich

$$\frac{3}{10,000.000} \text{ Milligramme Ätznatron}$$

zur Anwendung brachte.

Zur Sicherheit stellte ich analoge Versuche auch mit den folgenden Substanzen an, wobei mit den angegebenen Mengen stets deutliche Reactionen eintraten.

	Milliontel Milligramme
Natriumcarbonat . . . . .	0.5
Kaliumhydroxyd . . . . .	0.3
Kaliumcarbonat . . . . .	0.5
Lithiumcarbonat . . . . .	0.3
Cäsiumcarbonat . . . . .	0.3
Rubidiumcarbonat . . . . .	0.5
Baryumhydroxyd . . . . .	30
Calciumhydroxyd . . . . .	10

Baryum- und Calciumcarbonat zeigen deutlich ihre Alkaliscenz, wenn man unwägbare Mengen davon mit Wasser verreibt und die Lösung in der angegebenen Weise prüft. Beim Calciumcarbonat kann die Reaction aus naheliegenden Gründen durch Anhauchen des verriebenen Tröpfchens gefördert werden.

---

<sup>1</sup> Durch die Anwendung so kleiner Flüssigkeitsmengen konnte ich mich vom Alkaligehalte des destillierten Wassers unabhängig machen, welches, nebenbei bemerkt, sehr rein war und erst in einer Menge von  $50 \text{ mg}$  eine deutlich alkalische Reaction zeigte. Übrigens wurde auch Wasser verwendet, welches nach Mylius und Förster (B. B., 24, 1492) unter Säurezusatz aus einem Platinapparate destilliert worden und mit Glasgefäßen überhaupt nicht in Berührung gekommen war.

Anscheinend liegen hier wohl die kleinsten bisher mittels chemischer Reactionen<sup>1</sup> nachweisbaren Stoffmengen vor. Selbst die so überaus empfindlichen Flammenfärbungen versagen (mit Ausnahme der Natriumreaction, welche knapp noch wahrnehmbar ist) bei den oben angegebenen Mengen vollständig. Man kann sich sehr leicht eine Lösung von einem der Carbonate des Lithiums, Kaliums, Rubidiums oder Cäsiums herstellen, von welcher eine bestimmte Tropfengröße keine Spur einer Flammenfärbung, wohl aber eine sehr entschiedene Reaction mit Lackmusseide gibt.

Um Ammoniak nachzuweisen, bringt man ein kleines Stückchen rother Lackmusseide auf ein Deckgläschen, benetzt es eventuell mit Wasser oder neutraler Lithiumchloridlösung und setzt es der Einwirkung der zu prüfenden Flüssigkeit aus, welche sich im concaven Ausschliffe des Objectträgers befindet. Ammonsalze werden mit einem Tröpfchen zehnpocentiger Lauge vermenget. Nöthigenfalls kann die Probe durch Annäherung eines heißen Platindrahtes an die Unterseite des Objectträgers ein wenig erwärmt werden.

Die Wirkung tritt bei  $\frac{1}{4000}$  mg Ammoniak in wenigen Augenblicken ein. Wollte man die Empfindlichkeit steigern, so müssten die Dimensionen der feuchten Kammer verkleinert werden, da es vor allem darauf ankommt, dem Ammoniak eine bestimmte Tension zu ertheilen, was sich in befriedigender Weise durch Verringerung der Menge des Indicators nicht erreichen lässt. Ich habe z. B. statt eines größeren ( $\frac{1}{2}$  bis 1 mm langen) Coconstückchens nur ein solches von 0.01 mm Länge angewendet und damit keine Vortheile erzielt. In Zusammenhang damit steht die Thatsache, dass die mittels Ammoniak gebläute Seide an der Luft oder über Schwefelsäure wieder roth wird.

Behrens<sup>2</sup> konnte durch Überführung in Magnesiumammoniumphosphat 0.00005 mg Ammoniak nachweisen.

Auch mit einigen organischen Basen wurden Versuche angestellt, aus welchen hervorgieng, dass man z. B. die alkalische Reaction von Strychnin, Morphin und Guanidincarbonat leicht nachweisen kann, wenn sich die Mengen in den Hunderttausendsteln der Milligramme bewegen.

<sup>1</sup> Über die Empfindlichkeit der Spectralmethoden vgl. diese Sitzungsberichte, Bd. 109, II a, S. 411, über die der Natriumreaction insbesondere die Fußnote in Fischer und Penzoldts Abhandlung, A. d. Ch., 239 (1887), S. 135, welche auf eine irrthümliche Angabe der Kirchhof-Bunsen'schen Arbeit aufmerksam macht.

<sup>2</sup> L. c., S. 118.

II. Bringt man auf die Oberfläche unedler Metalle, namentlich auf Aluminium, Zink, Eisen, auch Kupfer, einen kleinen Wassertropfen und lässt in denselben über Nacht (in einer feuchten Kammer) ein Fädchen Lackmusseide eintauchen, so wird das Ende gebläut.

III. Schmilzt man Soda in einem (gebrauchten) Platintiegel, so dringen Spuren von Alkali derart in die Wandung ein, dass man selbst nach wiederholtem Auskochen mit Salzsäure immer wieder kleine Mengen von alkalisch reagierenden Substanzen durch kochendes Wasser ausziehen kann, welche sich mittels Lackmusseide entdecken lassen.

IV. Die Zersetzung, welche Glas durch Wasser erleidet, kann constatirt werden, wenn man 0.1 *mg* mit 1 *mg* in der Achatschale verreibt und die Probe in bekannter Weise prüft. Der Versuch gelang mit sehr verschiedenen Glassorten, auch z. B. mit dem schwer angreifbaren Jenenser Gerätheglas und mit Schott'schem Einschmelzrohre. Porzellan gibt unter den erwähnten Bedingungen keine nachweisbaren Alkalimengen ab.

V. Andere alkalihältige Silicate verrathen sich ebenfalls häufig, wenn man sie wie Glas behandelt. Bei Prüfung einer größeren Reihe wurden die in der folgenden Übersicht enthaltenen Daten gewonnen, wobei Mengen von 5 bis 10 *mg* mit etwa der gleichen Menge Wasser zur Anwendung gelangten.<sup>1</sup>

Kräftig alkalische Reaction	Schwach alkalische Reaction	Keine Reaction
Leucit (Vesuv) Gmelinit (Montecchio maggiore) Lasurstein (Baikal-See) Nephelin (Vesuv) Apophyllit (Seisseralpe) Analcim (Fassa-Thal) Nathrolith (Fassa) Prehnit (Kilpatrick) Labradorit (Labrador) Lepidolit (Rožna)	Desmin (Island) Spodumen (Ratschinges) Heulandit (Fassa-Thal) Oligoklas (Ytterby) Harmotom (Strontian) Albit (Saualpe) Orthoklas (2 Proben)	Kaliglimmer (Chester) Chabasit (Birnberg)

<sup>1</sup> Die Proben stammen aus dem hiesigen steierm. landschaftl. Joanneum, und ich bin Herrn Custos Dr. E. Hatle für die Überlassung derselben zu herzlichem Danke verpflichtet.

Beim Kalifeldspat scheint es sich indes nicht um den Beginn des Verwitterungsprocesses zu handeln, sondern um bereits fertig gebildetes Kaliumcarbonat (oder Phosphat? . . .), weil das Mineralpulver nach längerem Liegen unter Wasser keine nachweisbaren Alkalimengen mehr abgibt. Inwieweit ähnliche Verhältnisse etwa noch bei anderen Silicaten bestehen, wurde nicht untersucht.

VI. Wenn wir schließlich noch erwähnen, dass z. B. die Asche eines millimeterlangen Stückes von einem Kopfhare oder die des Blütenstaubes aus einer inneren Blüte (Scheibenblüte) von *Bellis perennis* deutlich alkalische Reaction zeigen, und dass derselbe Versuch auch mit 1 *mg* reinsten Baumwolle oder »aschefreien« Filtrierpapiers ausgeführt werden kann, so dürfte die Verwendbarkeit der rothen Lackmusseide zur Genüge dargethan sein. Die

#### Versuche mit blauer Lackmusseide

haben zu ganz entsprechenden Resultaten geführt. Beispielsweise ließen sich die folgenden Säuremengen durch Rothfärbung des Endstückes deutlich nachweisen:

	Milliontel Milligramm
Schwefelsäure } .....	0·5
Salzsäure } .....	
Salpetersäure } .....	
Oxalsäure .....	1
Essigsäure .....	3

Bringt man 1 *mg* Wasser auf einen Objectträger und bspült es einige Secunden lang mit einem Leuchtgasflämmchen, so nimmt es »stark« saure Reaction an. Da der Versuch auch mit brennendem Spiritus oder Wasserstoff (elektrolytisch aus Lauge) gelingt, so dürfte es sich vorwiegend um die bekannte Bildung von Salpeter- oder salpetriger Säure handeln. Mit Rücksicht auf diese Beobachtung ist es bei manchen mikrochemischen Versuchen rathsam, den zu erwärmenden Objectträger nicht direct mit der Flamme in Berührung zu bringen, sondern ihn, entfernt von ihr, auf ein heißes Porzellanstück oder dergleichen zu legen.

### Andere Indicatoren

lassen sich natürlich auch mit Hilfe von Seidenfaser fixieren und in analoger Weise zur Verwendung bringen; ich habe indes weder mit Cyanin, noch mit Congo, Jodeosin oder Helianthin günstigere Resultate erzielt. Der letztgenannte Farbstoff überrascht zwar durch den überaus prägnanten Umschlag von gelb in violett, erweist sich aber leider als nicht sehr empfindlich.

Schließlich könnte man auch daran denken, Bakterien mit geeigneten Stoffen zu färben, was ja bekanntlich sehr leicht gelingt, und das einzelne Individuum als Indicator zu verwenden. Die so zu erreichende Empfindlichkeit dürfte die der Lackmusseide bedeutend, vielleicht um das hundertfache, übertreffen, müsste aber mit der Überwindung einiger technischen Schwierigkeiten erkaufte werden.

### B. Mikrochemischer Nachweis von Ozon.

Da bei den Oxydationswirkungen des Ozons häufig sauer oder alkalisch reagierende Stoffe entstehen, so können die eben beschriebenen Reactionen zu seiner Erkennung benützt werden. Als Reductionsmittel lassen sich unter anderem verwenden:

Bei Benützung von rother Lackmusseide Jodkalium oder Ferrocyankalium,  
bei Benützung von blauer Lackmusseide Schwefel oder Schwefelcyankalium.

Statt Rhodankalium kann auch das Calciumsalz genommen werden, dessen Lösung sich durch die Ozonwirkung in einen Brei von Gypsnadeln verwandelt.

Alle diese Reactionen und noch manche andere, welche sich — wie z. B. die Bleichung der Jodstärke — aus dem Verhalten des Ozons leicht ergeben, gelingen mit sehr kleinen Mengen und völliger Sicherheit, wenn ihm in dem betreffenden Raume eine gewisse Concentration zukommt; hingegen ist es mir trotz vieler Mühe nicht geglückt, eine verlässliche mikrochemische Ozonreaction aufzufinden, welche die Entdeckung sehr kleiner Mengen dann ermöglichen würde, wenn sie mit sehr großen Mengen gewöhnlichen Sauerstoffes vermischt sind.<sup>1</sup>

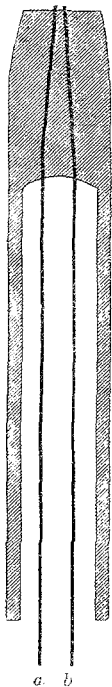
---

<sup>1</sup> Da gerade vom Ozon die Rede ist, dürfte eine Bemerkung gestattet sein, welche sich auf meine Mittheilung über explosive Gasgemische, Monatshefte für Chemie, 21, 1061 (Sitzb. der kaiserl. Akad., mathem.-naturw. Cl., 109, II a, Mai 1900) bezieht. Ich musste daselbst bei Durchsicht der Correctur mit Rücksicht auf eine inzwischen erschienene Mittheilung von O. Brunck die



### C. Nachweis kleiner Wassermengen.

Da das Zerfließen sehr kleiner Mengen von hygroskopischen Substanzen unter Umständen nicht ganz sicher beobachtet werden kann, habe ich versucht, die betreffende Salzprobe zwischen sehr kleinen Elektroden anzubringen, wobei sich die Bildung der Lösung durch das Eintreten eines stark vermehrten Leitungsvermögens kundgeben muss. Um einen derartigen Apparat herzustellen, schmilzt man zwei Platindrähte *a* und *b* von 0·1 mm Durchmesser in ein Glasrohr ein und stellt sich durch Schleifen, Ätzen und Polieren eine Art kleiner elektrolytischer Zelle her, deren Gestalt aus der Zeichnung ohneweiters verständlich ist. Der Abstand der oberen



Enden der Drähte mag circa  $\frac{1}{100}$  mm betragen. Wird an diese Stelle ein möglichst kleiner Tropfen Chlorlithiumlösung gebracht, und werden ferner die unteren Drahtenden mit Galvanometer und Stromquelle<sup>1</sup> verbunden, so lässt sich das Austrocknen oder Zerfließen der Salzprobe leicht in unzweifelhafter Weise feststellen, und ich glaube, dass man mit dem Apparate etwa 0·00001 mg Wasser sicher nachweisen kann. Freilich ist auch hier das Zustandekommen einer gewissen Dampftension die unerlässliche Vorbedingung für das Eintreten der Reaction, und infolge dessen können sich kleine Wassermengen dann der Erkennung entziehen, wenn sie auf große Räume vertheilt sind und man zudem noch auf Gefäße von Glas angewiesen ist, dessen hygroskopische Eigenschaften sich bei solchen Versuchen in sehr störender Weise bemerkbar machen.

Resultate, welche bei Verwendung ozonhaltigen Knallgases gewonnen wurden, als unsicher hinstellen, weil die Methode der Ozonbestimmung nicht einwandfrei erschien. Neuerdings haben Ladenburg und Quasig eine Untersuchung (B. B., 1901, 1184) veröffentlicht, aus welcher hervorgeht, dass die von mir angewandte Methode der Ozonbestimmung doch richtige Resultate liefert. Die Versuche bedürfen daher der l. c. erwähnten Überprüfung nicht.

<sup>1</sup> Sie bestand aus einer Clarkzelle, die durch einen Widerstand von 10.000 Ohm geschlossen war. Das Galvanometer (nach Szymański) und die oben beschriebene Zelle waren in eine Zweigleitung eingeschaltet, welche aus naheliegenden Gründen einen Commutator enthielt.