

Ein einfaches Verfahren zur Ermittlung der Farbe kleiner Mengen von schwach gefärbten Flüssigkeiten und seine Anwendung in der mikrochemischen Analyse

von

F. Emich und J. Donau.

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

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Mai 1907.)

I. Allgemeiner Teil

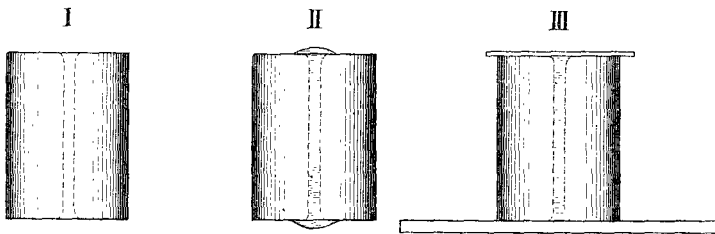
von

F. Emich.

In einigen kleineren Arbeiten¹ ist gezeigt worden, wie gewisse Färbungs- und Fällungsreaktionen der mikrochemischen Analyse dienstbar gemacht werden können, wenn man den Stoff, welcher die Erkennung vermittelt, inpassender Weise auf einer Gespinnstfaser fixiert. Hiebei können natürlich nur solche Stoffe in Betracht kommen, die unlöslich sind, wie z. B. die edlen Metalle oder solche, welche sich auf Faserstoffe niederschlagen, wie Lackmus u. dgl. Dagegen sind analytische Reaktionen von einer derartigen Verfeinerung ausgeschlossen, wenn sie zu gefärbten Lösungen führen, die sich weder mittels einer Faser fällen noch auf anderem Wege, z. B. durch Eindampfen konzentrieren lassen. Um in derartigen Fällen, wie etwa bei der schönen Diphenylaminreaktion der Salpetersäure,

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 670; 23, 76; 25, 545. — Annal. d. Chemie, 351, 426 (Lieben-Festschrift 651).

die Empfindlichkeit weiter zu treiben, schien es angebracht, nach einem einfachen Verfahren zu suchen, bei welchem möglichst kleine Mengen einer Flüssigkeit durch Anwendung dickerer Schichten in Bezug auf die Farbe beurteilt werden können. Dies gelingt leicht, wenn man sich eines dickwandigen Kapillarröhrchens von beistehend skizzierter Form (I, Figur) bedient, bei welchem der von A. Lode¹ angewandte Grundsatz der »axialen Durchleuchtung« verwertet wird.



Es soll die »koloriskopische Kapillare« genannt werden. Sie wird gefüllt, indem man den zu prüfenden Tropfen (z. B. aus einer Öse) in das lotrecht gehaltene Röhrchen fließen läßt, bis er am unteren Ende austritt (II). Hierauf bringt man die Kapillare auf den Objektträger und verschließt sie mit dem Deckglas (III). Sollte sich hiebei am oberen Ende des Röhrchens eine Blase zeigen, so kann sie nach dem Abheben des Deckglases mittels eines dünnen Platindrahtes entfernt werden. Wichtig ist auch, daß die Lösung keine trübenden Teilchen enthält. Stehen nur sehr kleine Flüssigkeitsmengen zur Verfügung, so empfiehlt es sich, die beiden Endflächen der Kapillare ganz schwach einzufetten.

Die Färbung wird selbstverständlich im durchfallenden Licht, etwa unter der Brücke'schen Lupe (Vergrößerung 5- bis 10fach) beurteilt, die im Präparierstativ eingeklemmt ist. Natürlich kann auch ein schwach vergrößerndes Mikroskop verwendet werden. Man hat darauf zu achten, daß das Strahlenbündel, welches dem Auge die Färbung vermittelt, die Flüssigkeit möglichst der Länge nach passiert habe.

¹ Ein Apparat zur Messung des Hämoglobingehaltes u. s. w., Ch. C. 1906, II, 1580.

Nach dem Auswaschen wird die Kapillare mittels der Pumpe trocken gesaugt, was wenige Augenblicke in Anspruch nimmt.

Die koloroskopische Kapillare wird von Karl Zeiss in Jena aus einem möglichst farblosen und chemisch widerstandsfähigen Glase hergestellt.

In der Regel wurden Kapillaren von 0.2 mm oder 0.5 mm innerem Durchmesser und 2 oder 3 cm Länge benützt, engere zu nehmen, empfiehlt sich kaum. Auch ist aus den unten angeführten Versuchen zu ersehen, daß man schon mittels der angegebenen Dimensionen leicht die Empfindlichkeitsgrenzen erreichen kann, welche im allgemeinen der mikrochemischen Analyse eigen sind.

Wir brauchen kaum hinzuzufügen, daß das Verfahren in optischer Beziehung unvollkommen ist. Aber es gestattet, ohne besondere Übung vorauszusetzen, eine nennenswerte Verfeinerung einiger Färbungsreaktionen mittels sehr einfacher Hilfsmittel, die im chemischen Laboratorium entweder vorhanden sind oder leicht beschafft werden können. Aus dem angegebenen Grunde haben wir auch vom Gebrauch des Spektralkulars Abstand genommen, das z. B. bei der Prüfung auf seltene Erden gewiß gute Dienste leisten könnte.

Durch die vorliegende Notiz soll zunächst die Brauchbarkeit der Methode für mikrochemische Zwecke dargetan werden. Hiefür dürfte die Besprechung der folgenden Beispiele, bei welchen unter anderen absichtlich einige sehr bekannte Reaktionen herangezogen worden sind, ausreichen. Vielleicht könnte sich die Kapillare aber auch auf anderen Gebieten nützlich erweisen, worüber noch Versuche geplant sind.

II. Experimenteller Teil

von

J. Donau.

1. Farbe einer Lösung von Methylenblau.

1 mm^3 einer Lösung, welche 0.0017 mg Methylenblau im Kubikzentimeter enthält, reicht hin, um ein deutlich gefärbtes Feld zu erzeugen, während der Tropfen, schlechthin betrachtet, natürlich völlig farblos erscheint. Hiebei wurde die $20 \times 0.2\text{ mm}$ -Röhre verwendet. Die absolute Menge

des Farbstoffes betrug in diesem Falle $0\cdot002\ \mu\text{g}^1$ entsprechend $0\cdot0002\ \mu\text{g}$ Schwefel; sie stellt wohl nur eine annähernde obere Grenze dar, da sich aus verdünnten Lösungen des Farbstoffes bekanntlich stets ein Teil am Glase abscheidet.

Merkwürdigerweise liefert die Methode der Fadenfärbung kaum wesentlich kleinere Zahlen. Der Grund liegt offenbar darin, daß in diesem Falle doch nur ein Teil des Farbstoffes auf die Faser übertragen werden kann. Wir kommen auf einen ähnlichen Fall noch zurück.

2. Diphenylaminreaktion der Salpetersäure.

Zu einer Auflösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure, welche sich z. B. in einer Glasöse befindet, bringt man das zu untersuchende Tröpfchen; nachdem die Mischung erfolgt ist, wird der ganze Tropfen in der koloriskopischen Kapillare betrachtet.

Platinösen sind zu vermeiden, da sie namentlich im frisch ausgeglühten Zustande auch bei Abwesenheit von Salpetersäure eine Blaufärbung der Diphenylaminschwefelsäure hervorrufen.

Die Reaktion gelingt mit $1\ \text{mm}^3$ einer Salpeterlösung $1 : 100.000$, d. h. mit rund $0\cdot01\ \mu\text{g}$ Salpetersäure.

3. Kolloidales Gold.

Eine Platin- oder Glasöse, welche mit einer verdünnten Lösung von Wasserstoffgoldchlorid gefüllt ist, wird kurze Zeit in die Bunsenflamme (besser Wasserstoffflamme) gehalten oder mehrmals durch dieselbe hindurchgezogen. Dabei erfolgt Bildung einer kolloidalen Goldlösung. (Diese Art Reduktionswirkung soll noch näher studiert werden.) Bei der Prüfung des Tropfens in der koloriskopischen Kapillare erhält man mittels 1 bis $2\ \text{mm}^3$ einer Lösung von $0\cdot002\ \text{mg}$ Wasserstoffgoldchlorid im Kubikzentimeter eine deutliche Rotfärbung.

¹ $1\ \mu\text{g} = 0\cdot001\ \text{mg}$.

Die kleinste nachweisbare Menge ist daher zirka $0\cdot002$ bis $0\cdot004\ \mu\text{g}$ Gold. (Kapillare zu $2\ \text{cm}$ Länge und $0\cdot2\ \text{mm}$ Durchmesser, beziehungsweise $3\ \text{cm}$ Länge und $0\cdot2\ \text{mm}$ Durchmesser.)

Die koloroskopische Kapillare liefert daher dieselbe Grenzzahl wie die Fadenfärbung;¹ dies könnte im ersten Augenblick überraschen, da der färbende Stoff im letzteren Fall auf einen weit kleineren Raum zusammengedrängt wird. Es ist aber zu bedenken, daß sich bei der Fadenfärbung wohl nur ein Teil des Goldes in kolloidalem Zustand, die Hauptmasse jedoch wahrscheinlich in dichter Form abscheidet, die für die Erkennung des Metalls nicht in Betracht kommt.

4. Die Farbe der Übermangansäure

ist mittels der koloroskopischen Kapillare bei einer Konzentration von $0\cdot013\ \text{mg}$ Kaliumpermanganat im Kubikzentimeter zu sehen, und zwar genügt $1\ \text{mm}^3$ bei der $2\ \text{cm}$ -Kapillare. Die kleinste nachweisbare Menge ist daher $0\cdot01$ bis $0\cdot02\ \mu\text{g}$ Übermangansäure.

Erwärmt man in einer kleinen Eprouvette etwas Bleisuperoxyd, konzentrierte Salpetersäure (zusammen zirka $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}\ \text{cm}^3$) mit einem kleinen Tropfen einer Lösung von Mangansulfat, so können $0\cdot05$ bis $0\cdot1\ \mu\text{g}$ Mangan nachgewiesen werden, wenn man z. B. die über dem Bleisuperoxyd stehende Lösung mittels eines Pipettchens in die koloroskopische Kapillare überführt.

5. Rhodaneisenreaktion.

Die bekannte Rotfärbung ist bei einer Konzentration von $0\cdot002\ \text{mg}$ Eisen im Kubikzentimeter in der $3\ \text{cm}$ langen und $0\cdot2\ \text{mm}$ weiten Kapillare noch deutlich wahrzunehmen. Das Rhodankalium wird in sehr verdünntem Zustande (zirka $0\cdot01$ prozentig) angewendet; eine kleine damit gefüllte Platinöse wird in einen größeren Tropfen getaucht, welcher sich ebenfalls in einer Öse befindet und die zu untersuchende Flüssigkeit enthält; hierauf wird die Kapillare beschickt. Die geringste nachweisbare Menge beträgt $0\cdot002$ bis $0\cdot003\ \mu\text{g}$ Eisen.

¹ L. c.

6. Platinchlorid und Jodkalium.

Bei einem Gehalt der Lösung von 0·004 bis 0·005 *mg* Platin im Kubikzentimeter ist in der 3 *cm* langen und 0·2 *mm* weiten Kapillare die Rotfärbung noch deutlich zu erkennen. Die Jodkaliumlösung ist beiläufig 10prozentig anzuwenden. Die geringste nachweisbare Platinmenge beträgt zirka 0·005 μg .

7. Nachweis von Säure und Lauge mittels Lackmus.

Für die Erkennung von Säure und Lauge mittels Lackmustinktur bietet die koloroskopische Kapillare gegenüber der Lackmusseide¹ keine Vorteile, da ich nur etwa 0·003 bis 0·006 μg Salzsäure, beziehungsweise Ätznatron nachweisen konnte, während die Empfindlichkeit der Lackmusseide bekanntlich etwa die zehnfache ist.

Die folgende Zusammenstellung enthält die kleinsten mittels der koloroskopischen Kapillare nachgewiesenen Stoffmengen und die dazu gehörigen Äquivalentempfindlichkeiten:²

Nachzuweisender Stoff	Methode	Grenze (Milliontel <i>mg</i>)	Äquivalentempfindlichkeit
Methylenblau	—	2·5	170.000
Salpetersäure	mit Diphenylamin	10	6.300
Gold	als kolloidale Lösung	3	22.000
Übermangansäure	—	15	8.000
Mangan(oxydsalz)	mit $\text{PbO}_2 + \text{HNO}_3$	80	3.600
Eisen(oxydsalz)	Rhodaneisenreaktion	2·5	6.000
Platin(chlorid)	Jodkalium	5	10.000
Salzsäure	} Lackmus	4	10.000
Natriumhydroxyd		4	10.000

¹ L. c.

² Annal. d. Chemie, 351, 428.