

Empfindlichkeitsstudien an chemischen Reaktionen.

(Nach Versuchen von Frl. Dr. BERTHA-MARIE SCHALL.)

Von **Wilhelm Böttger**.

Aus der chem. Abteilung des physikal.-chem. Instituts der Universität Leipzig.

(Eingelangt am 15. April 1930.)

I. Über die Erkennung kleiner Blei- und Kobaltmengen.

1. Im ersten Teil dieser Abhandlung wird über Versuche berichtet, die sich auf die Fragen beziehen, ob und in welchem Maße die Empfindlichkeit oder Tragweite eines Nachweises bei einer Fällungsreaktion von der Größe des der Beobachtung unterworfenen Flüssigkeitsvolumens abhängt und ob man mit „Tüpfeln“ weiterkommt als bei der Prüfung auf Trübung mittels des Beleuchtungsapparats.

Die zahlenmäßigen Angaben werden dabei in zweierlei Weise gemacht, nämlich in Gestalt der Konzentration der verdünntesten Lösung, die eine gerade noch erkennbare Reaktion gibt, und weiter wird nach dem Vorbilde von F. FEIGL¹⁾ die Menge in $\frac{1}{1000}$ mg (= μ g) angegeben, die in der direkt beobachteten oder angewandten Flüssigkeit enthalten ist. Als Beispiel sind der Nachweis von Blei mittels Chromat und von Kobalt mittels Nitroso- β -Naphthol gewählt worden.

Der Wiedergabe der Resultate sollen einige Angaben vorausgeschickt werden über die Steigerung der Empfindlichkeit einer Reaktion, wenn zur Prüfung auf Trübung der Beleuchtungsapparat herangezogen wird (vergl. Tabelle 1). Die Versuche sind sämtlich so ausgeführt worden, daß immer 10 ccm (= Lösung + Reagens + eventuell andere Zusätze, wie Na-Acetat bei der Prüfung

¹⁾ Mikrochemie, I, 6 (1923).

auf Wismut mit Kaliumchlorid) zur Verwendung gekommen sind. Es sind hierbei nur die Werte für die „Erfassungsgrenze“ angegeben, wie sie kürzlich durch Frl. Dr. SCHALL für einen Beitrag zu den „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“ von LUNGE-BERL ermittelt worden sind.

Tabelle 1.

Die Zahlen bedeuten $1/1000$ mg (μg) in 10 cc.

Reaktion auf	Abgeschied. Stoff	Konz. des Reag. u. and. Zusätze	ohne bezw. mit Beleuchtungsapparat	mit Beleuchtungsapparat
Pb ^{..}	PbCl ₂	HCl = 0,2 norm.	6400	7100
Pb ^{..}	PbSO ₄	H ₂ SO ₄ = 0,2 norm.	29	17
Ag [.]	AgCl	HCl = 0,2 norm. HNO ₃ = 0,2 norm.	12,6	5
Hg ^{..}	HgCl	SnCl ₂ = 0,2 mol.	20	4
Cu ^{..}	Cu-Ferrocyanid	K ₄ Fe(CN) ₆ = 0,05 n. HCl = 0,2 norm.	14	1,2
Bi ^{...}	BiOCl	HNO ₃ = 0,002 norm. KCl = 0,1 norm. Na-acetat = 0,012	43	5
Fe ^{...}	Fe(SCN) ₃	KSCN = 0,25 norm.	0,6	1
Fe ^{...}	Fe-Ferrocyanid	K ₄ Fe(CN) ₆ = 0,05 n. HCl = 0,01 norm.	3,4	3,4
Ni ^{..}	Ni-Dimethylglyoxim	0,25% ige alkoh. Lös. (1 : 10 verd.) NH ₄ OH = 0,2 norm.	1,2	0,8 ²⁾
Zn ^{..}	Zn-Ferrocyanid	K ₄ Fe(CN) ₆ = 0,05 n. HCl = 0,2 norm.	26	0,08

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, daß man durch Beobachtung im Lichtkegel einer Bogenlampe in der Mehrzahl der Fälle weiterkommt als ohne dieses Hilfsmittel. Die entgegengesetzte Feststellung bei der Prüfung auf Eisen-(3)Ion mit Rhodan beruht darauf, daß die grellere Beleuchtung für die Erken-

²⁾ Bei dieser Reaktion ist von einem früheren Mitarbeiter (L. GUCHMANN aus Baku) ein etwa hundertmal so kleiner Wert erhalten worden. Da es mir bisher nicht gelungen ist, mit Herrn G. wieder in Verbindung zu kommen, so ist es nicht möglich, zu sagen, ob bei ihm etwa ein Irrtum in den Zahlenangaben vorliegt.

nung einer schwachen Färbung keinen Vorteil bietet, sofern nicht noch Farbfilter benutzt werden. Die Abweichung beim Bleichlorid ist jedenfalls nur eine scheinbare und dürfte damit zusammenhängen, daß die Zahlenangaben mit einer Unsicherheit von etwa 20% behaftet sind. Bei sehr kleinen Werten ist die Unsicherheit eher noch größer. Bei der Prüfung auf Eisen(3)chlorid mit Eisen(2)cyanid bietet die Anwendung des Beleuchtungsapparats ebenfalls keinen Vorteil, wie auch bei der Erkennung einer Trübung durch Nickel-Dimethylgloxim ein größerer Unterschied nicht vorliegt. Im übrigen bestehen in den anderen Fällen recht erhebliche Abweichungen, die offenbar darauf beruhen, daß die Unterschiede in den Eigenschaften des abgeschiedenen Stoffes gegenüber denen der homogenen Lösung, die für die Erkennung maßgebend sind, durch die stärkere Beleuchtung eine recht verschiedene Steigerung erfahren.

2. Über die neueren Versuche über Bleichromat ist folgendes zu berichten. Das verwendete Präparat von Kaliumchromat war ein Reagaran-Präparat der Firma de Haen, das nochmals umkristallisiert worden ist, da die Lösung des nicht umkristallisierten Präparats in der gleichen Verdünnung wie bei den Versuchen mit Bleisalz bei der Prüfung im Beleuchtungsapparat eine schwache Trübung erkennen ließ.

Die Prüfung der Mischung von Bleinitrat mit Kaliumchromat auf Trübung wurde erst nach eintägigem Stehen vorgenommen, weil sich herausgestellt hatte, daß sehr schwache Trübungen von Bleichromat erst nach mehreren Stunden auftreten. Durch Verschließen der Reagenzgläser mit Stopfen wurde der Inhalt vor dem Eindringen von Staub und dergleichen geschützt.

Über die Ausführung der Versuche ist noch zu bemerken, daß die verdünntesten Lösungen häufig frisch hergestellt wurden durch Verdünnen einer aus einer bestimmten Salzmenge bereiteten Stammlösung, um zu verhindern, daß eine Täuschung über die Grenzkonzentration infolge der Adsorption der kleinen Salzmengen durch die Glaswand in den verdünntesten Lösungen vor Zugabe des Reagens stattfinden könne.

Es sind Versuche mit

10 cc Flüssigkeit in Reagenzgläsern von der üblichen Dimension,

1 cc Flüssigkeit in Reagenzgläsern von 7 mm Durchmesser,
0,2 cc Flüssigkeit in Gläschen von 4 bis 5 mm Durchmesser
ausgeführt worden.

Bei der Betrachtung der ganz kleinen Gläschen schiebt man zweckmäßig einen Schirm aus schwarzem Papier über das untere Ende, um die störende Wirkung von Nebenlicht zu beheben.

Mit den Reagenzgläsern von den üblichen Dimensionen wurde gefunden, daß eine Lösung von der Konzentration 1×10^{-6} Mol Bleinitrat eine mit dem Auge eben noch erkennbare Trübung gab. Der daraus sich ergebende Wert für die Erfassungsgrenze ist $2 \mu\text{g}$.

Bei der Prüfung im Lichtkegel des Beleuchtungsapparats sind die Werte für die Grenzkonzentration 1×10^{-8} Mole/L. und für die Erfassungsgrenze $0,02 \mu\text{g}$. Von dem in Fußnote 2 genannten Mitarbeiter, dessen Resultate noch nicht veröffentlicht worden sind, ist als Grenzkonzentration 8×10^{-8} Mole/L. gefunden worden, und zwar für den Fall, daß die Konzentration des Reagens 2×10^{-4} beträgt, während bei den hier erwähnten Versuchen das Kaliumchromat in der Konzentration 0,05 Mole/L. zur Anwendung gelangte. Es ist nicht verwunderlich, daß bei der größeren Konzentration des Reagens ein kleinerer Wert für die Grenzkonzentration gefunden worden ist.

Bei den Versuchen mit den kleineren Reagenzgläsern ergab sich, daß schwächere Trübungen erkannt werden können. Der Blindversuch mit dem Reagens allein fiel nämlich günstiger aus, offenbar, weil eine kleinere Schicht der Flüssigkeit zur Beobachtung gelangte. Der Grenzwert der Konzentration ist, wenn der Versuch mit 1 cc ausgeführt wird, 1×10^{-9} , und die Erfassungsgrenze ist $0,0002 \mu\text{g}$.

Bei den Versuchen mit 0,2 cc konnte noch mit einer halb so konzentrierten Lösung eine Trübung wahrgenommen werden. Die Grenzkonzentration ist daher $0,5 \times 10^{-9}$, und der Wert der Erfassungsgrenze ist $0,00002 \mu\text{g}$.

Es sind somit außerordentlich geringfügige Trübungen von Bleichromat, die gegen einen blinden Versuch noch erkannt werden können. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

3. Über die Erkennung sehr kleiner Mengen von Kobalt mittels Nitroso- β -Naphthol als Reagens ist folgendes zu berichten.

Das Reagens soll nach den Angaben von ILINSKI und v. KNORRE³⁾ in Gestalt einer mit 50%iger Essigsäure bereiteten gesättigten Lösung zur Anwendung kommen. Dagegen ist von F. W. ATACK⁴⁾ darauf hingewiesen worden, daß eine schwach alkalische Lösung sich zur Prüfung auf kleine Kobaltmengen besser eignet, weil sie haltbarer ist. Das Reagens soll vor Zugabe der zu prüfenden Lösung mit dem gleichen Volumen Ammoniumchloridlösung versetzt werden. Zu den hier beschriebenen Versuchen ist eine nach ATACK bereitete Lösung benutzt worden, weil sich herausgestellt hatte, daß eine Lösung in 50%iger Essigsäure nach der Verdünnung auf das zehnfache Volumen eine ziemlich starke Trübung erkennen ließ. Das ATACK'sche Reagens verhielt sich viel günstiger, obwohl nicht verschwiegen werden darf, daß sich im Laufe der Versuche in dieser Hinsicht doch Schwierigkeiten ergeben haben.

Es wurde immer auf ein Gesamtvolumen von 10 cc ein Zusatz von 1 cc Reagens und 1 cc 10%iger (also rund 2-norm.) Lösung von Ammoniumchlorid angewendet. Der Zusatz von Ammoniumchlorid wurde auch bei dem Blindversuch gemacht.

Bei der Betrachtung von 10 cc Flüssigkeit konnte nach eintägigem Stehen mit einer Lösung von der Konzentration 1×10^{-7} Co/L. noch eine Trübung festgestellt, das heißt, es können noch 0,06 μ g Kobalt erkannt werden. Bei der Beobachtung im Lichtkegel der Bogenlampe sieht man noch eine Trübung, wenn die Konzentration des Kobalts 2×10^{-8} beträgt, das heißt man erkennt noch eine Trübung mit 0,012 μ g Kobalt.

Wenn die Lösungen nach dem Vermischen in kleinere Reagenzgläser umgefüllt werden und 1 cc zur Beobachtung gelangt, ergab sich noch mit der Konzentration 1×10^{-10} Mol/L. eine im Beleuchtungsapparat erkennbare Trübung, woraus sich für die Erfassungsgrenze der ungewöhnlich niedrige Wert von 0,000006 μ g ergibt.

Bei den Versuchen mit noch kleineren Flüssigkeitsmengen (0,2 cc) haben sich insofern Schwierigkeiten ergeben, als die Blindversuche nicht hinreichend optisch leer ausfielen, und zwar auch bei Verwendung derselben Reagenzlösung, die sich vorher als brauchbar erwiesen hatte. Es war anscheinend mit der Lösung

³⁾ Ber., 18, 699 (1885).

⁴⁾ J. Soc. Chem. Ind., 34, 641 (1915).

eine Veränderung vor sich gegangen, vielleicht eine Trübung eingetreten. Es ist nicht gelungen, dieses Verhalten aufzuklären. Da eine neu bereitete Lösung noch stärker getrübt war, wurde diese erhitzt und nach Erkalten durch ein gehärtetes Filter filtriert. Dies führte jedoch ebenfalls nicht zum Ziel. Erst als weniger, nämlich nur 0,5 statt 1 cc, Ammoniumchloridlösung auf 10 cc (Gesamtvolumen) zugesetzt wurde, war bei Betrachtung eines Volumens von 0,2 cc der blinde Versuch hinreichend klar. Bei dieser Arbeitsweise konnte noch mit einer Lösung von der Konzentration 2×10^{-8} Mol/L., das heißt mit $0,00024 \mu\text{g}$ Kobalt in 0,2 cc, eine sichtbare Trübung erhalten werden.

Mit dieser zweiten Reagenslösung ergab sich bei einem Volumen von 10 cc eine im Beleuchtungsapparat noch erkennbare Trübung mit einer Konzentration von 1×10^{-7} Mol/L., also mit $0,06 \mu\text{g}$ Kobalt in 10 cc. Es kann jedoch nicht gesagt werden, ob dieser Wert oder der oben angegebene als der richtigere anzusprechen ist.

Tabelle 2.

Vol. cc	Art der Beobacht. ohne oder mit Bogenlampe	Grenzkonz.	Erfassungsgr. 1/1000 mg = μg	Bemerkungen
Bleichromat (Konzentration des K-chromats = 0,05 Mol/L.)				
10	ohne	1×10^{-6}	2	
10	mit	1×10^{-8}	0,02	
1	mit	1×10^{-9}	0,0002	
0,2	mit	$0,5 \times 10^{-9}$	0,00002	
Kobalt-Nitroso- β -Naphthol (Konzentration des Nitroso- β -Naphthol = 0,0034 Mol/L.)				
10	ohne	1×10^{-7}	0,06	
10	mit	2×10^{-8}	0,012	nur mit einer
1	mit	1×10^{-10}	0,000006	Lös. d. Reag. erhalt.
10	mit	1×10^{-7}	0,06	mit neuer Lös.
0,2	mit	2×10^{-8}	0,00024	mit neuer Lös.

4. Über die Versuche über die Erkennung möglichst kleiner Mengen von Kobalt durch Tüpfeln ist folgendes zu berichten:

Es ist dabei das alkalische Reagens nach ATACK verwendet worden, weil sich ergab, daß die mit 50%iger Essigsäure bereitete Lösung beim Eindunsten einen rotbraunen Fleck hinterläßt, der die für die Kobaltverbindung charakteristische rötliche Farbe viel zu stark verdecken würde. Die ATACK'sche Lösung hinterläßt dagegen einen hellgelbgrünen Fleck, und auf Zusatz eines kleinen Tropfens Kobaltlösung (0,01 cc) hinterbleibt nach Verdampfen ein deutlich roter Ring. Eine Lösung von der Konzentration 1×10^{-5} gibt eine gerade noch erkennbare Verfärbung des Rückstandes im angegebenen Sinne. Die kleinste nachweisbare Menge ergibt sich zu $0,006 \mu\text{g}^5$).

Durch die vorstehenden Angaben könnte der Anschein erweckt werden, daß — wenigstens im Falle des Kobalts — die nephelometrische Prüfung weiter führe als die Prüfung durch Tüpfeln, weil man im letzteren Falle eine rund 500mal so konzentrierte Lösung von Kobaltsalz anwenden muß, wenn man mit 0,01 cc noch einen positiven Ausfall erzielen will und, weil man auch, absolut genommen, eine rund 30mal so kleine Menge von Kobalt durch Untersuchung auf Trübung feststellen kann. Allein man würde sich einem Irrtum hingeben, wenn man diesen Schluß ziehen wollte. Denn das Moment der Spezifität würde dabei ganz außer Betracht bleiben. Bei so schwachen Trübungen, wie sie mit den verdünntesten Lösungen eintreten, ist an eine Identifizierung gar nicht zu denken. Derartige Feststellungen würden für qualitativ-chemische Zwecke ohne Bedeutung sein, sie würden sich allenfalls für die quantitativ-nephelometrische Bestimmung des Kobalts verwerten lassen. Aber auch dabei wird man das Arbeiten mit so schwachen Trübungen lieber zu umgehen suchen, sofern nicht ein zwingender Grund, wie Mangel an Material, dazu vorliegt. — Die Feststellung der Grenzwerte ist aber gleichwohl insofern von Bedeutung, als man dadurch Aufschluß gewinnen kann, wie außerordentlich kleine Mengen eines Stoffes in Gestalt einer Trübung mit so einfachen Mitteln erkannt werden können.

5. Im Falle des Bleichromats kann die experimentell bestimmte Bleikonzentration, die mit einer gegebenen Chromatkonzentration

⁵⁾ Diese Menge ist ein Achtel von der, die nach F. FEIGL und R. STERN (Ztschr. analyt. Chem., 62, 32, 1921) durch Tüpfeln unter Verwendung einer mit 50%iger Essigsäure bereiteten Lösung des Reagens erkannt werden kann.

eine Trübung gibt, dazu benutzt werden, um die Menge zu schätzen, die als Trübung in der Lösung vorhanden sein muß, damit sie als solche erkannt wird. Das Löslichkeitsprodukt des Bleichromats hat nach v. HEVESY und RÓNA⁶⁾ den Wert 4×10^{-14} . Der Konzentration des Chromats 0,05 würde sonach eine Bleikonzentration von $0,8 \times 10^{-12}$ entsprechen. Die tatsächlich ermittelten Werte sind naturgemäß größer, weil die Trübung nur erkannt wird, wenn eine gewisse Menge Bleichromat in der Lösung abgeschieden ist. Aus den Versuchen mit 1, bzw. 0,2 cc haben sich für die Grenzkonzentration des Bleiions die Werte 1, bzw. $0,5 \times 10^{-9}$ ergeben. Die Differenz zwischen diesen Werten und $0,8 \times 10^{-12}$, nämlich 1, bzw. $0,5 \times 10^{-9}$ (da $0,8 \times 10^{-12}$ dagegen verschwindet) ergibt den Wert, der für die Erkennung des Bleiions als Bleichromat charakteristischen Eigenschaft, die man als „Wahrnehmbarkeit“ oder „Sichtbarkeit“⁷⁾ bezeichnen kann. Von den beiden Werten kommt der kleinere der Wirklichkeit wahrscheinlich näher als der größere.

Man ersieht aus diesen Darlegungen, daß bei so wenig löslichen Stoffen die kleinste Menge eines Bestandteiles, die noch nachgewiesen werden kann, durch die als Wahrnehmbarkeit bezeichnete Eigenschaft bestimmt wird. Bei abnehmender Schwerlöslichkeit kommt naturgemäß die Löslichkeit als bestimmende Größe für die Grenzkonzentration mehr zur Geltung, und wenn die Löslichkeit so groß ist, daß sie (unter Berücksichtigung eines Überschusses vom Fällungsmittel) ein Vielfaches von dem Wert der Sichtbarkeit ausmacht, wird der Wert der Grenzkonzentration im wesentlichen von der Löslichkeit abhängen. In solchen Fällen wird man daher aus derartigen Fällungsstudien zu ziemlich richtigen Werten für die Löslichkeit gelangen können, während man sich bei schwerer löslichen Stoffen größeren Irrtümern aussetzt, solange nicht über die Wahrnehmbarkeit verschiedener Stoffe weitere Unterlagen vorliegen. Über die Abhängigkeit der Wahrnehmbarkeit vom chemischen Charakter und den physikalischen Eigenschaften der Abscheidung im Verhältnis zu denen des Lösungsmittels lassen sich keinerlei Voraussagen machen. Es hat aber nach den Ver-

⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem., **89**, 294 (1915).

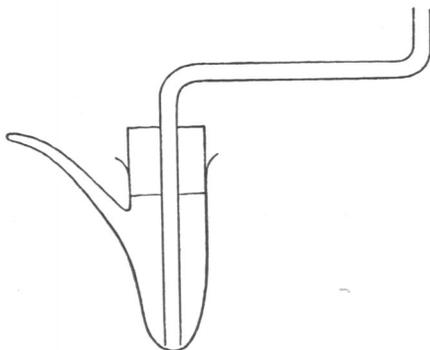
⁷⁾ Von L. GUCHMANN ist dieser Wert auf andere Weise zu $1,6 \times 10^{-9}$ bestimmt worden. In Anbetracht der Kleinheit des Wertes kann die Übereinstimmung als ziemlich gut angesehen werden.

suchen von L. GUCHMANN den Anschein, daß die Unterschiede in den Werten der Wahrnehmbarkeit für die verschiedenen Stoffe nicht so groß und von der Größenordnung 10^{-7} bis 10^{-9} sind.

Mit Bezug auf das Kobalt-Nitroso- β -Naphthol ist der Schluß berechtigt, daß diesem Stoff eine sehr geringe Löslichkeit eigen ist, da sich für die Grenzkonzentration ein Wert ergibt, der von der Größenordnung der Sichtbarkeit ist, obwohl das Reagens in der mäßigen Konzentration von 0,0034molar zur Anwendung gelangt ist.

II. Nachweis von Borsäure mittels der Borsäureesterflamme.

In Verbindung mit den vorstehenden Versuchen ist noch eine ganz andere Erscheinung, nämlich das Brennen von Borsäuremethylester mit grüner Farbe, auf ihre Tragweite untersucht worden. Ich bin dabei im Hinblick auf die schöne und intensive Farb-



erscheinung bei makrochemischer Ausführung des Versuches⁸⁾ von der Annahme ausgegangen, daß es möglich sein dürfte, auf einfache Weise ganz besonders kleine Mengen von Bor zu erkennen. Diese Erwartung hat sich allerdings nicht bestätigt. Vielmehr ist die Erkennung nur bis zu einer Menge von $0,06 \mu\text{g}$ gelungen. Man würde wahrscheinlich durch Verkleinerung der Dimensionen der benutzten Vorrichtung noch um ein oder zwei Zehnerpotenzen weiter kommen können. Doch würde dieses Ziel nur auf Kosten der Einfachheit der Ausführung erreicht und es würde doch nicht

⁸⁾ W. BÖTTGER, Qualitative Analyse, 4. Aufl., S. 344.

so viel gewonnen werden, das heißt, man würde doch nicht zu so kleinen Mengen kommen, wie ich bei Aufnahme der Versuche erwartet habe.

Die schließlich angenommene Arbeitsweise beruht auf der Verwendung eines Gefäßchens von der beistehenden Gestalt, das in natürlicher Größe abgebildet ist. Von der Boraxlösung (0,001molar), welche also in 1 cc 0,043 mg Bor enthielt, wurden 0,5 cc unter Durchleiten von Luft und Einsetzen in ein kleines Wasserbad verdampft, was etwa 10 Minuten in Anspruch nahm. Zu dem Rückstand wurden 0,2 cc Methylalkohol und ein Tropfen konz. Schwefelsäure gegeben. Durch Einsetzen in ein auf 53 bis 63° gehaltenes Wasserbad wurde der Inhalt auf die geeignete Temperatur gebracht, alsdann ein langsamer Luftstrom (3 Blasen in der Sekunde) aus einer großen Flasche, in die man aus einer anderen etwa 1 m höher stehenden Flasche Wasser einfließen ließ, durch das Gefäß geleitet und das austretende Dampfluftgemisch gegen die Spitze einer Mikroflamme gerichtet. Durch geeignete Wahl der Austrittsöffnung kann erreicht werden, daß ein seitlich zur Mikroflamme mit schwach grüner Farbe brennendes Flämmchen von etwa 0,5 cm Länge entsteht. Zur besseren Erkennung der Farbe des Flämmchens wurde hinter der Vorrichtung ein Stück schwarze Pappe angebracht. Das Flämmchen zeigte etwa 6 Minuten lang die charakteristische Farbe, und da eine Zeitdauer von einer Sekunde völlig ausreichend ist, um die Beobachtung zu machen, können somit 0,06 μg Bor auf die angegebene Weise erkannt werden.

Diese Arbeitsweise führt somit längst nicht so weit wie das schon vor langer Zeit von F. EMICH⁹⁾ angegebene Verfahren auf Grund der Färbung von Gespinnstfaser, die mit CurcumaLösung imprägniert ist. Damit kommt man zu Mengen, die 600mal so klein sind, das heißt es gelingt noch, 0,0001 μg Bor zu erkennen.

Frl. Dr. SCHALL möchte ich auch an dieser Stelle für ihre hilfreiche Mitarbeit meinen wärmsten Dank aussprechen.

⁹⁾ Ann. d. Chem., 351, 430 (1907).