

# ÜBER AUSFÜHRUNG MIKROCHEMISCHER REAKTIONEN.

Von

**WILHELM BÖTTGER.**

Aus der chemischen Abteilung des Physikalisch-chemischen Institutes der  
Universität Leipzig.

*(Eingelangt am 23. September 1936.)*

Das Mikroskop findet als Hilfsmittel bei qualitativen Arbeiten noch immer nicht in dem Maße Verwendung, wie es nach dem, was damit geleistet werden kann, gerechtfertigt wäre. Die bestehende Scheu findet wohl in erster Linie darin ihre Begründung, daß brauchbare und charakteristische Kristallformen nur nach größerer Übung erzielt werden. Der Mangel in der Beschaffenheit der auf dem Objektträger hervorgebrachten Fällungen wird man sich bewußt, wenn man damit die in der Natur entstandenen Kristallabscheidungen, wie man sie bei Pflanzenpräparaten vorfindet, vergleicht. Um zu gleichen oder wenigstens ähnlichen Ergebnissen zu kommen, muß man die Bedingungen nachahmen, wie sie in den Pflanzenzellen bestehen. D. h. es muß die Entstehung von zahlreichen Keimen und deren rasches Wachsen verhindert werden, weil es sonst zu leicht zu Unregelmäßigkeiten in der Anordnung der Kristallelemente kommt. Beide Umstände hängen von dem Ausmaß der Übersättigung an dem auskristallisierenden Stoff und die Keimbildung außerdem von dem Vorhandensein fester Stoffe (Staub, Nebel und dgl.) ab. In diesem kurzen Beitrag zum Jubiläumsband für Herrn Hofrat MOLISCH soll an zwei Beispielen gezeigt werden, wie man auf einfache Weise zu recht befriedigenden Ergebnissen kommen kann. Im allgemeinen möge noch vorausgeschickt werden, daß die Nachweise in vielen Fällen sicherer gelingen, wenn die Ausführung so eingerichtet wird, daß der eine Stoff (Reagenz oder das zu prüfende Material) als feste Phase in win-

ziger Menge mit einer Lösung von hinreichend kleiner Konzentration des anderen Stoffs zur Umsetzung gebracht wird, als wenn zwei Tröpfchen der beiden Lösungen nebeneinander auf den Objektträger gebracht werden, wobei sich die Vermischung durch Diffusion vollzieht. Worauf dies zurückzuführen ist, ob sich vielleicht unsichtbare kleine Teilchen als Zwischenstufe bis zur molekularen Verteilung von dem Kristall ablösen, die als Keime wirken, mag dahingestellt bleiben.

In welchem Maße die Regelung der Konzentration der (oder eines der) an der Umsetzung beteiligten Stoffe von Einfluß ist, und wie dies von Fall zu Fall zu geschehen hat, soll durch zwei Beispiele erläutert werden, mit denen wir uns seit Jahren bei der Bearbeitung von Aufgaben im Rahmen des chemischen Praktikums eingehend beschäftigt haben.

Prüfung auf Silberhalogenid. Die Prüfung einer in saurer Lösung erhaltenen Fällung mit Silbernitrat auf  $\text{AgCl}$  läßt sich bekanntlich leicht in der Weise ausführen, daß man ein sehr kleines Bröckchen des Niederschlags in Ammoniak löst, die Lösung von dem Rückstand abschleppt und einige Minuten an der Luft stehen läßt. Es bilden sich dann in großer Zahl ziemlich kleine undurchsichtige, somit braunschwarze Kristalle von quadratischer Begrenzung. Man erhält dabei besser ausgebildete und größere Kristalle, wenn man mit konzentriertem Ammoniak arbeitet. Dies ist überraschend, wenn angenommen wird, daß bei der Auflösung wirkliche Sättigung an  $\text{AgCl}$  erreicht wird. Denn es wird natürlich bei Verwendung von konz. Ammoniak eine größere Menge  $\text{AgCl}$  gelöst und dementsprechend ist die Übersättigung nach Verdampfen des Ammoniaks erheblich größer als beim Arbeiten mit verd. Ammoniak. Aber wahrscheinlich kommt es, wenn nicht durch besondere Maßnahmen dafür gesorgt wird, daß das feste Silberchlorid nicht nur mit der angrenzenden Flüssigkeit in Berührung kommt, gar nicht (oder nur lokal) zur Sättigung und dann erfährt natürlich die Bildung von Keimen und Kristallen nach Maßgabe des Überschusses von Ammoniak eine Verzögerung, und damit ist die Bedingung gegeben, daß besser ausgebildete Kristalle erzielt werden. Dies ist naturgemäß noch mehr der Fall, wenn nach dem Abschleppen vom nicht gelösten  $\text{AgCl}$  noch etwas konz. Ammoniak zugegeben wird.



Wie weit man damit kommt, zeigt die Abbildung 1 von einer Kristallisation von Silberbromid (bei 220facher Vergrößerung), die so erhalten worden ist, daß die an AgBr gesättigte Lösung (nach Filtrieren) mit dem dreifachen Volumen von konz. Ammoniak vermischt und der Objektträger mit einem großen Uhr-glas bedeckt wurde, um die Abgabe von  $\text{NH}_3$ -Dämpfen noch mehr zu verlangsamen. Die Kristalle von Silberbromid unterscheiden sich von solchen des AgCl dadurch, daß zunächst dünne Tafeln von blaugrauer Farbe und drei- oder sechseckigem Umfang<sup>1</sup> entstehen.

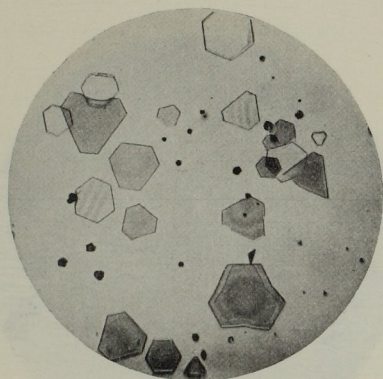


Abb. 1.

Bei der üblichen einfachen Ausführung der mikrochemischen Prüfung auf AgCl oder AgBr unter Verzicht auf Filtration spielt möglicherweise für das Auftreten besser ausgebildeter Kristalle beim Arbeiten mit konz. Ammoniak auch der Umstand eine Rolle, daß es mit konz. Ammoniak eher zur völligen (molekularen) Auflösung des AgCl bezw. AgBr kommt, während mit verd. Ammoniak

<sup>1</sup> In diesem Zusammenhang sei der Leser auf die von K. SCHAUM und FR. KOLB erhaltenen sehr interessanten Ergebnisse mit AgBr (Ztschr. f. wissensch. Photographie 31, 11 [1933]) in der Arbeit über: Ultramikroskopische Beobachtungen an lichtempfindlichen Kristallen I, aufmerksam gemacht. Die noch wesentlich größeren und gut ausgebildeten Individuen von etwa 0,4 mm Kantenlänge sind allerdings bei ganz langsamem (wochenlang dauerndem Abdunstenlassen des  $\text{NH}_3$  bei 10–15° erhalten worden.

zum Teil auch kolloiddisperses  $\text{AgCl}$ , bzw.  $\text{AgBr}$  entsteht, wobei diese Teilchen als Keime wirken.

Nachweis von Magnesium: Als weiteres Beispiel für den ausschlaggebenden Einfluß der Konzentration möchte ich noch auf die Ausführung der Prüfung auf Magnesium (als  $\text{Mg NH}_4\text{PO}_4$ ) eingehen, deren „unzuverlässiger“ Ausfall vielleicht mit dazu beiträgt, daß man den mikrochemischen Reaktionen mit Mißtrauen begegnet. Man kann dieser Reaktion auf einfache Weise einen sehr sicheren Verlauf geben. Als Reagenz verwendet man eine 0,1%ige

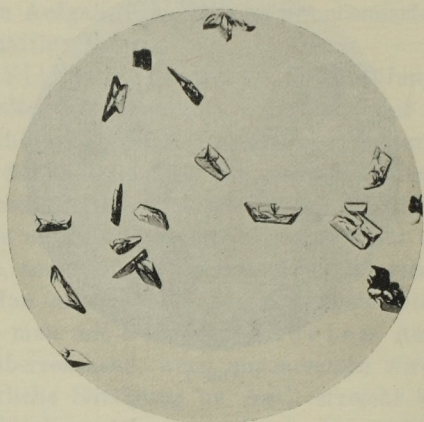


Abb. 2.

Lösung von  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  und bringt an den Rand eines Tröpfchens ein winziges Körnchen von dem festen Material. Es kann schon unter diesen Umständen zur Bildung von Kristallen von  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  kommen. Dies tritt aber in kürzester Frist ein, wenn man den umgekehrten Objektträger einer offenen Flasche mit Ammoniak nähert. Und zwar ist es ganz entscheidend, ob man verd. oder konz.  $\text{NH}_3$  verwendet. Mit verd. (etwa 0,5 n) Ammoniak erhält man sehr schöne charakteristische Kristalle wie in der Ab-



bildung 2, während es beim Räuchern mit konz. Ammoniak zu einer Unzahl von kleinen, wenig charakteristischen Kristallen kommt, die für die Identifizierung des Magnesiums ganz wertlos sind (Abb. 3)<sup>2</sup>. Man geht am besten so vor, daß man vom Räuchern mit Ammoniak zunächst ganz absieht und nur in dem Falle, daß keine Kristalle auftreten, den umgekehrten Objektträger für einen Augenblick der Ammoniakflasche nähert.

Die Aufnahmen sind von Herrn stud. chem. et phys. GERHARD KRAMER, der sich diesen Studien mit großem Interesse und viel

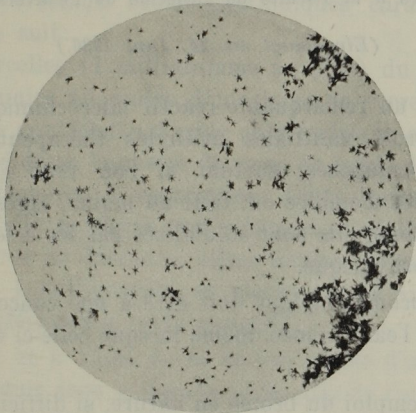


Abb. 3.

Geschick gewidmet hat, mittels eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Mikroskops mit Mikrokamera (von der Firma F. BUSCH) angefertigt worden. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Herrn KRAMER möchte ich auch an dieser Stelle für die Unterstützung aufs beste danken.

<sup>2</sup> In beiden Fällen ist die Vergrößerung 120fach.