

I. Einleitung.

Im Sommer des Jahres 1910 bin ich im Verlaufe einer langwierigen Untersuchung zu einem nur in außerordentlich geringer Menge erhältlichen Abbauprodukt gelangt. Damit wurde ich vor die Entscheidung gestellt, diese Untersuchung entweder mit ungewöhnlich großen Mengen von Ausgangsmaterial weiter zu verfolgen oder die quantitative Analyse organischer Substanzen so zu verfeinern, daß auch mit bisher unerhört geringen Mengen korrekte Analysenzahlen, die die sichere Ableitung von Formeln gestatten, zu erhalten sind. Mir schwebte dabei in erster Linie die Notwendigkeit der Ausarbeitung einer quantitativen mikroanalytischen Methode für die Bestimmung des Kohlenstoffes, des Wasserstoffes und auch des Stickstoffes auf gasvolumetrischem Wege vor.

Da in dieser Richtung noch keinerlei Versuche vorlagen, schien es mir um so verlockender, dieses gänzlich unbebaute Gebiet zu betreten und zu bearbeiten. Dazu kam noch, daß bis zu jenem Zeitpunkte Emich für eine Reihe anorganischer Bestimmungsmethoden die prinzipielle Zulässigkeit und die Vorteile des Arbeitens mit kleinen Substanzmengen erwiesen hat, wodurch ein weiterer, allerdings infolge der Verschiedenheit der Objekte ferner liegender Anlaß gegeben war, mit großer Zuversicht an die Lösung der gestellten Aufgabe zu schreiten.

Bis zum Ende des Jahres 1911 war die gestellte Aufgabe im wesentlichen erreicht: die bis zu diesem Zeitpunkt ermittelten Methoden, die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in 7—13 mg organischer Substanz auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stickstoff und geringen Mengen von Halogen und Schwefel, ferner die des Stickstoffes in Mengen von 4—8 mg Substanz sowohl auf gasvolumetrischem, als auch auf alkalimetrischem Wege und endlich auch die des Schwefels und der Halogene, ebenfalls in 4—8 mg nach den Grundsätzen von Carius sind in E. Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Band 5, S. 1307—1356 ausführlich beschrieben. Damit war wenig-

stens die grundsätzliche Anwendbarkeit der organischen Mikroelementaranalyse schon für eine Reihe von Elementen erwiesen, wenn auch noch manche der beobachteten Erscheinungen der Erklärung harren und eine weitere Ausgestaltung der Methodik heischen.

In dieser Hinsicht trugen die Jahre 1912 und 1913 reiche Früchte; bei der Kohlenstoffbestimmung wurde durch Verlängerung der Rohrfüllung und Ersatz des Quecksilbergasometers durch die Mariottesche Flasche die doppelte Durchleitung der Gase durch das Verbrennungsrohr überflüssig gemacht. Die Auffindung einer Reihe bisher gänzlich unbeachtet gebliebener Einflüsse, wie der Umstand, daß neue Kautschukschläuche zu einer starken Verunreinigung der durchströmenden Gase führen, sowie die Ermittlung der für die völlige Zersetzung der organischen Substanz erforderlichen Bedingungen und ihre zahlenmäßige Formulierung mit Rücksicht auf Volumsgeschwindigkeit und Berührungsdauer mit der erhitzten Rohrfüllung, wofür bisher nur die vieldeutigen Ausdrücke „schnell“ und „langsam“ vorlagen, sowie die Untersuchung des Einflusses und Wertes verschiedenartiger Rohrfüllungen, namentlich bei stark halogen- und schwefelhaltigen Körpern gestattete es schließlich, die Substanzmenge schon damals bis auf 2 mg mit Erfolg herabzudrücken.

Bei der gasvolumetrischen Stickstoffbestimmung wurden die Quellen für die fremden Gasbeimengungen, die damals eine Subtraktion von 10 Volumprozenten vom abgelesenen Wert erforderlich machten, erkannt und ihre Entstehung vermeiden gelernt; für die Bestimmung der Halogene und des Schwefels ergab sich schon damals ein prinzipiell neuer Weg, dem die völlige Zerstörung der organischen Substanz durch Verbrennen im Sauerstoffstrom zugrunde liegt. Praktische Bedürfnisse führten zur Ausarbeitung einer mikroanalytischen Kupferbestimmung auf elektrolytischem Wege, sowie zu einer Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Siedepunktserhöhung. Zu jener Zeit erfolgte auch die Ausarbeitung der mikroanalytischen Methoxylbestimmung und fielen die ersten Versuche zur Ermittlung des Methyls am Stickstoff.

Bei diesen Bemühungen wurde ich zum Teil durch meine Mitarbeiter, und zwar durch meine früheren Assistenten die Herren Dr. Max de Crinis und Dr. S. Edlbacher, ferner die Herren Dr. Heinrich Poda, Dr. Emil Schwinger - Graz, Dr. Johann

Dubsky - Zürich und später insbesondere durch meinen jetzigen Assistenten Herrn Dr. Hans Lieb auf das nachdrücklichste unterstützt. Eine niedrige, oberflächliche Schätzung ergab, daß für die Gewinnung der notwendigen Einsicht bei der Ausarbeitung der organischen Mikroanalyse rund 10 000 Präzisionswägungen erforderlich waren.

Schon während meiner Innsbrucker Tätigkeit (1910—1913) wurde von seiten namhafter Fachgenossen großes Interesse der Mikroanalyse entgegengebracht; vor allem von Prof. G. Goldschmiedt, der mir bis zu seinem Tode freundschaftliches Entgegenkommen bewies und dem ich darüber hinaus stets ein dankbares Andenken bewahre. In seinem Institute in Wien wurden meine Methoden von mir schon im Jahre 1912 eingeführt und von da ab zuerst von seinen Assistenten Dr. E. Philippi und Dr. Bregant und sogar von ihm selbst und später auch von seinen Schülern geübt und angewendet. Sehr angenehm erinnere ich mich noch der schönen Stunden, die ich in gemeinsamer Arbeit mit meinem lieben Innsbrucker Kollegen Carl Brunner verbrachte. Ebenso gedenke ich an dieser Stelle besonders noch des Herrn Geh.-Rates Albrecht Kossel-Heidelberg und des Kollegen Fritz Strauss-Straßburg, die ich in meinem Innsbrucker Institute als Gäste nebst vielen anderen begrüßen durfte.

Auf der Naturforscherversammlung in Wien (September 1913) hatte ich Gelegenheit, in einem Experimentalvortrage in großen Zügen das bis dahin im Rohbau schon fertige Gebäude der organischen Mikroanalyse vorzuführen. Die Folge davon war, daß von da ab bis zum Beginne des Weltkrieges eine Reihe von Fachgenossen sich in meinem Institute die Methoden angeeignet haben. Ich nenne kurz in zeitlicher Reihenfolge die Herren:

Dr. Eckert - Prag,
Dr. F. Hansgirk - Graz,
Dr. Birkenbach - Ludwigshafen,
Cand. med. Kolisko - Wien,
Dr. Schranz - Leverkusen,
Dr. Brigl und Dr. Neber - Tübingen,
Dr. Virgin - Upsala,
Prof. Franzen - Karlsruhe,
Priv.-Doz. Dr. Schrader - Heidelberg,
Dr. Yllner - Stockholm,

Dr. Sernagiotto - Bologna,

Dr. Cornubert - Sorbonne, Paris.

Dabei hatte ich, unterstützt durch die Sorgfalt des Herrn Dr. Lieb, reichlich Gelegenheit zu beurteilen, welche Maßnahmen und Handgriffe sich für die allgemeine Empfehlung eignen und welche nicht, und das bisherige Erfahrungsmaterial somit wesentlich zu bereichern. Damit hat aber die organische Mikroanalyse schon Verbreitung und Liebhaber gefunden, bevor die gemachten Erfahrungen durch Druck von mir veröffentlicht worden wären; denn ich vermied es bisher immer noch, früher vor die Öffentlichkeit zu treten, bevor nicht die volle Sicherheit dafür gewonnen war, daß sich jede der empfohlenen Methoden außerhalb des Bereiches etwa noch unerkannter, aber sich vorteilhaft kompensierender Fehler bewegt und daß alles etwa noch Ungeklärte und rätselhaft Erscheinende eine voll befriedigende Erklärung gefunden hat. Denn auch eine große Reihe von mit der Theorie übereinstimmenden Analysen ist noch kein Beweis für die Zulässigkeit eines analytischen Verfahrens, so lange nicht alle seine elementaren Bedingungen erkannt, geprüft und erfüllt sind. Nicht unwesentlich wurden unsere Erfahrungen noch dadurch gesteigert, daß es Herr Dr. Hans Lieb stets gern übernommen hat, auf Wunsch den verschiedensten Fachgenossen Mikroanalysen auszuführen, wodurch wir Gelegenheit fanden, nicht nur Körper der verschiedensten Konstitution zu untersuchen, sondern bei der Häufigkeit der Fälle in die Lage kamen, allen möglichen störenden Vorkommnissen wenigstens einmal zu begegnen und sie vermeiden zu lernen.

Die mitzuteilenden mikroanalytischen Verfahren sind also nicht etwa nur theoretischen Überlegungen und gelegentlichen Versuchen entsprungen, sondern sie sind vielmehr durch die unmittelbaren Erfahrungen aus der Praxis befruchtet und machen daher den berechtigten Anspruch, für die Praxis geschaffen zu sein.

Es ist in der Natur der Sache begründet, daß die Zahl derjenigen, die sich bei ihren Arbeiten der organischen Mikroanalyse bedienen, in der Zeit nach dem Weltkrieg noch weiter wachsen und daß die Mikroanalyse über die rein wissenschaftlichen Laboratorien hinaus ihre Anwendungsgebiete vermehren wird; denn die ver-

schiedenen technischen Untersuchungsmethoden können aus der Mikroanalyse durch Ersparnis an Zeit und Material, die sie bietet, reichlich Nutzen ziehen¹⁾. Auch in dieser Richtung sind bereits die ersten Anfänge gemacht: die elektrolytische Kupferbestimmung in Gemüsekonserven liegt fertig vor, und Herr Dr. Ripper, Direktor der landwirtschaftlichen Versuchsstation in Görz, hat die Mikroanalyse bereits für die Zwecke der Untersuchung des Weines mit Erfolg herangezogen und unter anderem auch ein zum Unterschiede von unserer bisherigen amtlichen Glycerinbestimmungsmethode einfaches, exaktes mikroanalytisches Verfahren dafür ausgearbeitet.

Es wird mir zur größten Genugtuung gereichen, wenn die noch junge organische Mikroanalyse nach glücklicher und, wie Eckert²⁾ sich ausdrückt, „rascher Überwindung aller Kinderkrankheiten“ sich in der Folge im Leben immer mehr behaupten sollte; ich werde daher auch jede ernstliche, erfolgreiche Förderung derselben stets dankbar empfinden!

II. Die mikrochemische Wage von Kuhlmann und das Wägen mit derselben.

Die vorzüglichen Leistungen W. Kuhlmanns auf dem Gebiete der Wagenbaukunst waren mir schon zu einer Zeit bekannt, als er noch die Werkstätte des erblindeten Paul Bunge in Hamburg leitete; denn schon in den 90er Jahren stand mir eine kurzarmige Wage dieser Herkunft zur Verfügung. Später arbeitete ich jahrelang ausschließlich mit einer analytischen Schnellwage (4b seiner Preisliste), wodurch ich mit den Vorteilen der Einrichtung Kuhlmannscher Wagen so vertraut wurde, daß es mir schwer fiel, mich anderer Wagen zu bedienen. Schon in jener Zeit baute Kuhlmann „Probierwagen für Edelmetalle“ mit 20 g Maximalbelastung. Emich erwähnt sie in seinem Vortrag über Mikrochemie³⁾ als Beispiel dafür, daß es Wagen gebe, welche 1—2 Hundertel Milligramm sicher angeben, und zieht sie als Hilfs-

¹⁾ Emich, Ch. Ztg. Jahrg. 39(1915), S. 839. Zitiert von H. Meyer im Vorwort zur 3. Auflage: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen 1916.

²⁾ In H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung. 3. Auflage. S. 981. 1916.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43 (1910), S. 29.