

Nachweis und Messung kleinster Magnesiummengen.

Von **Friedrich L. Hahn.**

(Aus dem chem. Institut der Universität Frankfurt a. M.)

(Eingelangt am 8. Juni 1929.)

Vorblick.

Mengen von einigen Mikrogramm Magnesium können kolorimetrisch mit guter Genauigkeit bestimmt werden; das hierfür ausgearbeitete Verfahren der „Stufenkolorimetrie“ gestattet allgemein kolorimetrische Bestimmungen mit einfachsten Hilfsmitteln und dabei recht genau durchzuführen. Magnesiummengen bis herab zu $0,001 \gamma$ können noch erkannt und mit einiger Genauigkeit abgeschätzt werden; hierfür wird eine einfach herzustellende Vorrichtung beschrieben, mit der Tropfen von etwa 1 cm Inhalt abgemessen werden können, und eine ebenfalls einfach herzustellende Zentrifuge für Reaktionskapillaren.

Vor einiger Zeit habe ich gemeinsam mit H. WOLF und G. JÄGER einen höchst empfindlichen Farbnachweis für Magnesium angegeben¹⁾: Die rotviolette alkalische Lösung des 1,2,5,8-Tetra-oxy-anthrachinons wird durch Magnesium nach kornblumenblau umgefärbt. Es konnte 1γ ($0,5 \gamma$) Mg^2) in 1 cm sicher erkannt werden. Es sollte weiterhin erprobt werden, ob sich diese Reaktion auch zur Messung so kleiner Magnesiummengen eignet, wenn ja, ob sie eine einfache Bestimmung kleinster Magnesiumgehalte in Aluminiumlegierungen ermöglicht, und schließlich, wie weit die Erfassungsgrenze durch Übergang zu mikrochemischer Arbeitsweise herabgedrückt werden kann. Über den Erfolg dieser Untersuchung wird im folgenden berichtet.

Der Farbton der magnesiumhaltigen Lösung setzt sich aus dem Rotviolett der alkalischen Farbstofflösung und dem Blau des Magnesium-Farblacks zusammen. Der Farblack flockt bei größeren Konzentrationen aus; die magnesiumfreie, natronalkalische Lösung ist nicht unverändert haltbar. Es ist deshalb ausge-

¹⁾ Ber. deutsch. Chem. Ges. 57 (1924), 1394.

²⁾ Ich konnte an mir selbst und an verschiedenen meiner Mitarbeiter die Beobachtung machen, daß sich das Unterscheidungsvermögen für Farbtöne merklich bessert. Wir konnten $0,5 \gamma$ sicher erkennen; 1γ wurde auch von ungeübten Beobachtern normaler Farbempfindlichkeit stets sofort als verschieden von der Blindprobe angesprochen; selbstverständlich wurden alle derartigen Prüfungen so ausgeführt, daß der Prüfer eine größere Zahl von Proben unbekanntem Inhaltes in gleich und verschieden gefärbte ordnete.

schlossen, den Farbton der magnesiumhaltigen Lösung etwa in einem Keilkolorimeter zu bestimmen. Man muß vielmehr die zu messende Lösung, kurz „Probe“ genannt, und Maßlösungen bekannten Magnesiumgehaltes gleichzeitig mit Farbstoff und Natronlauge versetzen und nun die Probe in die Reihe der Maßlösungen einordnen. Jetzt ist, auch wenn die Farbstofflösung in ihrem Gehalt nicht genau festgelegt ist, doch das eine gewährleistet, daß alle verglichenen Proben gleich zusammengesetzt sind, und es war nur noch zu prüfen, ob in einem nicht zu kleinen Gebiete der Konzentration der Farbton mit mäßigen Unterschieden im Magnesiumgehalt merklich schwankt. Diese Bedingung ist erfüllt.

Man kann die zu prüfenden Lösungen einfach in Reagensgläsern gegen einen gleichmäßig beleuchteten, am besten mit Aluminiumbronze gestrichenen Hintergrund vergleichen, oder auch in einem Kolorimeterblock, wie er zur Bestimmung von P_H nach MICHAELIS verwendet wird, mit oder ohne Vorschaltung einer Gelbscheibe; bei welchem Verfahren die Unterschiede am schärfsten erkannt werden, hängt ein wenig von dem persönlichen Farbempfinden des Prüfers ab. Aus diesem Grunde wird jeder Beobachter auch die Farbstoffmenge, mit der er die Unterschiede in einem bestimmten Gebiet am besten sieht, selbst etwas erproben müssen. Wir verwendeten (für Gehalte von etwa 0,5 bis 10 γ /ccm) auf 1,5 ccm Analysenlösung 0,5 ccm 2n-NaOH und 0,2 ccm Farblösung der folgenden Zusammensetzung: 0,1 g Farbstoff werden mit 5 g kristallisiertem Natriumacetat innig verrieben und von diesem Gemisch 0,1 g in 20 ccm 96% igen Alkohols gelöst. Die Lösung ist lange haltbar.

Das Gebiet stärkster Farbänderung liegt zwischen 5 und 12 γ Magnesium in der ganzen Probe (3 bis 8 γ /ccm); in diesem Gebiete können um je 1 γ steigende Stufen leicht unterschieden werden. Die Prüfung wird aber wesentlich erleichtert, wenn man die Maßlösungen um den doppelten Betrag, also um 2 γ , auseinanderhält und nun die Probe entweder einer der Maßlösungen gleichsetzt oder sie als gerade zwischen zwei Maßlösungen liegend anspricht. Diese Entscheidung läßt sich fast immer mit Sicherheit auf den ersten Blick treffen; fühlt man sich unsicher, so sehe man von den Proben fort, um das Auge ausruhen zu lassen, und dann von neuem hin. Kann man sich auch dann nicht entscheiden (das wird nur recht selten vorkommen), so wertet man die Probe

zu einer Viertelstufe, also z. B., wenn man nicht recht entscheiden kann, ob sie gleich 6 oder zwischen 6 und 8 (das heißt gleich 7) anzusetzen ist, dann setzt man sie gleich 6,5.

Auf diese Weise kann mühelos eine *Abschätzung* der einzelnen Probe erreicht werden, die auf 10 bis 20% der vorhandenen Menge genau ist; durch einen ganz einfachen Kunstgriff läßt sich das Verfahren aber so ausgestalten, daß es zu einer *Messung* mit wesentlich kleinerem Fehler wird. Schätzt man nämlich nicht eine, sondern mehrere Proben in solchen Gehaltsstufungen, daß die Schätzungsfehler das Ergebnis abwechselnd erhöhen und erniedrigen, so muß der Mittelwert dieser Schätzungen von Abrundungsfehlern weitgehend befreit sein. Eine der möglichen Ausführungsformen dieses Verfahrens ist die folgende:

Von einer Stammlösung, die 10 γ Mg in 1 ccm enthält, mißt man 0,6, 0,8 und 1 ccm ab und bringt die Mengen mit destilliertem Wasser auf 1,5 ccm. Dies ergibt drei Maßlösungen von 6, 8 und 10 γ Mg. Von der zu prüfenden Lösung mißt man, wenn sie völlig unbekannt ist, zunächst 0,1, 0,2, 0,4, 0,8 und 1,5 ccm ab, bringt alle Proben mit destilliertem Wasser auf 1,5 ccm, gibt erst in alle Röhren Farbstoff und dann Natronlauge³⁾ und vergleicht; man erhält so die erste Schätzung für Gehalte zwischen 4 und 100 γ Mg je ccm. Nun mißt man einige Proben ab, die nach dieser Schätzung ziemlich gleichmäßig verteilt über das Gebiet von 6 bis 10 γ Mg liegen, vergleicht diese mit neuen Maßlösungen, wiederholt das, wenn größere Genauigkeit verlangt ist, mit weiteren Proben und bildet aus allen Werten das Mittel⁴⁾. Um zu zeigen, wie rasch hierbei die Fehler verschwinden, die durch Abrundung auf feste Stufen entstehen, sei zunächst angenommen, daß sonstige Fehler nicht vorkommen, daß also jede Probe immer der nächstgelegenen Stufe (Stufe = Gehalt einer Maßlösung oder Mittelwert zwischen zwei benachbarten Gehalten) zugeordnet wird.

³⁾ Nach dem Zusatz der Natronlauge verändern die Lösungen allmählich ihren Farbton durch Reifen des Farbstoffes; gibt man in eine Reihe von zehn Röhren aus einer Meßpipette oder Bürette rasch hintereinander die Lauge, so ist der geringe Zeitunterschied zwischen erstem und letztem Röhrchen nach fünf Minuten bedeutungslos geworden, und man kann nun vergleichen, ebenso auch nach längerer Wartezeit. Man darf aber nicht etwa frisch angesetzte Proben mit einige Zeit vorher angesetzten Meßröhren vergleichen.

⁴⁾ Man kann auch die gleichen Proben in drei weitere Meßröhren von 5, 7 und 9 γ einordnen, die man gleich von vornherein mit ansetzt.

I. Gehalt der Lösung 5,8 γ /ccm.

Probe Nr.	Volumen der Probe cm ³	Gehalt γ	Schätzung γ	
			in der Probe	in 1 cm ³
1)	1,5	8,7	9	6,0
2 a)	1,0	5,8	6	6,0
b)	1,1	6,4	6 oder 7	5,5 oder 6,4
c)	1,2	7,0	7	5,8
d)	1,3	7,5	7 oder 8	5,4 oder 6,2
e)	1,4	8,1	8	5,7
<hr/>				
Mittel: 5,7 oder 5,9 oder 6,0.				

II. Gehalt der Lösung 9,7 γ /ccm.

Probe Nr.	Volumen der Probe cm ³	Gehalt γ	Schätzung γ	
			in der Probe	in 1 cm ³
1)	0,8	7,8	8	10,0
2 a)	0,6	5,8	6	10,0
b)	0,7	6,8	7	10,0
c)	0,9	8,7	9	10,0
3 a)	0,65	6,3	6	9,2
b)	0,75	7,3	7	9,3
c)	0,85	8,2	8	9,4
d)	0,95	9,2	9	9,5
<hr/>				
Mittel: 9,68.				

Bemerkungen. Die Proben 2 b und 2 d des ersten Beispielles liegen sehr nahe an Viertelabständen; um zu zeigen, wie wenig eine falsch geschätzte Probe ausmacht, sind sie nicht als schwer erkennbar angenommen und Viertelwerten zugeordnet worden, sondern willkürlich den benachbarten Stufen. Die angegebenen Mittelwerte beziehen sich also auf die drei Möglichkeiten, daß beide Proben zu niedrig, eine zu niedrig und eine zu hoch oder beide zu hoch eingeordnet wurden. — Beim zweiten Beispiel ist die vollkommene Übereinstimmung der ersten vier Messungen als Warnung aufzufassen, die eine weitere Meßreihe erforderlich macht; eine derartige Übereinstimmung ist nur dann möglich, wenn alle Abrundungsfehler nach einer Richtung liegen.

Selbstverständlich kann eine derartige Genauigkeit bei der praktischen Messung nicht immer erreicht werden, da hier noch tatsächliche Fehler im Farbton der einzelnen Lösungen auftreten müssen (das heißt Abweichungen zwischen dem Farbton, den die Lösungen ihrem Gehalt nach haben sollten und den sie wirklich haben), veranlaßt durch Meßfehler, ungleichmäßiges Reifen des

Farblackes usw. Aber auch diese Fehler verteilen sich regellos streuend auf die Einzelmessungen, vergrößern also ihre Abweichung vom Mittelwert, bewirken somit, daß eine größere Zahl von Einzelmessungen zur Erzielung einer bestimmten Genauigkeit erforderlich ist, verschieben aber den Mittelwert nicht. Es seien zunächst einige Analysen angeführt, die nach einem weniger systematischen Vergleichsverfahren mit zwei oder drei Proben erhalten wurden⁵⁾, und dann vier Messungen genau nach der oben beschriebenen Art. In allen Fällen war, um Selbsttäuschungen zu vermeiden, dem Prüfenden der Gehalt der Lösungen unbekannt.

Analyse Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Gehalt	7,2	9,7	10,5	11,1	12,3	14,0	18,0	22,0	24,0	24,0	γ/ccm
Gefunden	9	9	11	10	13	13	16,5	23	25	22	γ/ccm
Fehler	+ 20	- 8	+ 5	- 11	+ 7	- 8	- 10	+ 5	+ 4	- 10	% der vorh. Menge

Messung A.

Volumen der Probe	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2 ccm
Schätzung der Probe	7	7	8	9	10 γ
Also in 1 ccm	8,8	7,8	8,0	8,2	8,3 γ

Mittel: 8,2. Gehalt: 8,0 γ/ccm . Fehler: + 2,5%.

Messung B.

Volumen der Probe	0,8	1,0	1,2	1,4 ccm
Schätzung der Probe	6	7	8,5	10 γ
Also in 1 ccm	7,5	7,0	7,1	7,1 γ

Mittel: 7,2. Gehalt: 7,2 γ/ccm .

Messung C.

Volumen der Probe	0,9	1,1	1,3	1,5 ccm
Schätzung der Probe	6	7	8,5	10 γ
Also in 1 ccm	6,7	6,4	6,5	6,7 γ

Mittel: 6,6. Gehalt: 6,4 γ/ccm . Fehler: + 3,4%.

Messung D.

Volumen der Probe	1,10	1,15	1,20	1,25	1,30	1,35	1,40	1,45	1,50 ccm
Schätzung der Probe	6	6	7	8	7	8	8,5	8	7 γ
Also in 1 ccm	5,5	5,2	5,8	6,4	5,4	5,9	6,1	5,5	4,7 γ

Mittel: 5,6. Gehalt: 5,6 γ/ccm .

Besonders eindrucksvoll ist die letzte Reihe: Hier ist durch die unvermeidlichen Arbeits- und Schätzungsfehler die vierte Probe

⁵⁾ Vergl. die Dissertation von HELMUT MEYER, Frankfurt a. M. 1927.

um eine Stufe und die letzte um eineinhalb Stufen falsch eingeordnet worden, was bei den kleinen Gehalten für die Einzelmessung eine sehr große Abweichung ergibt, aber dieser Fehler fällt aus dem Mittelwert völlig heraus. Läge nun durch einen ungünstigen Zufall bei beiden besonders falschen Schätzungen die Abweichung im gleichen Sinne, wäre also die letzte Probe nicht auf 7, sondern auf 10 geschätzt worden, dann ergäbe sich für sie 6,7 und als Mittelwert 5,8 γ /ccm, also immer noch nur ein Fehler von 3,6% der vorhandenen Menge.

Um in dieser Weise Magnesium im Aluminium bestimmen zu können, wurde zunächst erprobt, wieviel Aluminium neben Magnesium vorhanden sein kann, ohne daß der Farbton der Lösung verändert wird⁶⁾; das Grenzverhältnis wurde zu 2,5 Gewichtsteilen Aluminium auf 1 Teil Magnesium gefunden. Indem man aus wässriger Lösung durch Einleiten von HCl-Gas $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ausfällt, kann man von Legierungen, die 0,5% Magnesium oder mehr enthalten, in einfachster Weise zu Lösungen kommen, die nicht mehr als 2 Teile Al auf 1 Teil Mg enthalten, also kolorimetriert werden können; fällt man mit Äther-Salzsäure, so kann man noch Legierungen bis herab zu 0,05% Magnesium genügend anreichern⁷⁾.

Arbeitsweise. 5 g Legierung werden in 2n-Salzsäure gelöst und auf 200 ccm aufgefüllt. Davon werden 40 ccm in einem Maßkolben von 50 ccm unter Eiskühlung mit HCl-Gas gesättigt und mit eisgekühlter rauchender Salzsäure aufgefüllt. Die Lösung wird durch eine trockene Glasnutsche in ein trockenes Röhrchen gesaugt und aus diesem werden mit einem passenden Stechheber 5 bis 10 ccm entnommen (Vollpipette mit kurzer Auslaufspitze und einer Marke dicht über dem Bauch; der Inhalt wird durch Auswägen oder Auslaufenlassen in eine Bürette festgestellt). Diese werden auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft, der Rückstand wird zu 100 ccm gelöst und die Lösung wie oben beschrieben gemessen. Findet man hierbei den Magnesiumgehalt zu klein, so wird eine zweite Probe mit Äther-Salzsäure gefällt.

20 ccm der ersten Lösung werden mit 20 ccm Äther in einen Maßkolben von 50 ccm gebracht und unter Eiskühlung mit HCl-Gas gesättigt, indem dieses in kräftigem Strom in die wässrige

⁶⁾ Aluminium färbt, wie bei der Atackschen Probe, nach rot hin, täuscht also, wenn es in zu großer Menge vorhanden ist, zu wenig Magnesium vor.

⁷⁾ Einzelheiten enthält die Dissertation von MEYER.

Schicht geleitet wird. (Ist das Einleitungsrohr eng und der Gasstrom lebhaft genug, so läßt sich ein Rücksteigen sicher vermeiden; das $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ fällt bei dieser Arbeitsweise körnig und frei von Magnesium aus.) Nach der Sättigung füllt man mit Äther auf, saugt bei schwachem Minderdruck ab, entnimmt dem Filtrat zwei Füllungen des Stechhebers, verdunstet diese und verfährt weiter wie oben.

Das Verfahren wurde an Gemischen genau eingestellter Lösungen von reinstem (mehrfach mit HCl umgefälltem) $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ erprobt; die angewandten und die gefundenen Magnesiummengen sind als Prozente der Gesamtmetallmenge gegeben. Angew.: 5, gef.: 5,0, 4,8, 5,2%. — Angew.: 2, gef.: 2,1, 1,8%. — Für 1—0,90, 1,05%. — Für 0,5—0,40, 0,48, 0,505, 0,47, 0,50, 0,46, 0,43%. — Für 0,25—0,23, 0,24, 0,23%. — Für 0,20—0,22%. — Für 0,17—0,17, 0,18%. — Für 0,14—0,15%. — Für 0,12—0,13%. — Für 0,10—0,096, 0,096, 0,110%.

Schon früher ist von anderer Seite nachgewiesen worden⁸⁾, daß man aus Kupfer-Zink-Legierungen diese Metalle durch H_2S abscheiden und im Filtrat das Magnesium kolorimetrisch schätzen kann; nachdem dies jetzt auch für Aluminium gilt, liegt ein allgemein gangbarer Weg vor. Die Abscheidung des Aluminiums durch Chlorwasserstoff ist seit langem bekannt; sie ist aber erst jetzt praktisch verwertbar geworden, nachdem so kleine Mengen Magnesium bestimmt, also auch nur kleine Mengen Aluminium gefällt zu werden brauchen. Daß die anzuwendenden Mengen, sobald dies notwendig erscheinen sollte, noch beträchtlich verkleinert werden können, ergibt sich aus der oben gegebenen Arbeitsvorschrift ohne weiteres.

Nachweis aller kleinster Magnesiummengen.

Der Farbumschlag der alkalischen Anthrachinonlösung auf Zusatz von Magnesium ist auch dann noch überaus deutlich, wenn man Mikrotröpfchen der Lösungen in Kapillaren vermischt; man sollte also ganz außerordentlich kleine Magnesiummengen erkennen und durch Vergleich mit bekannten Lösungen abschätzen können, wenn es nur gelänge, Tröpfchen von etwa 1 ccm Inhalt mit einiger Genauigkeit abzumessen und zu mischen. Nun sind

⁸⁾ SCHÜRMANN und SCHOB, Chemiker Ztg. 49 (1926), 625.

hier eine ganze Reihe von Lösungen abzumessen: Farbstoff, Lauge (diese beiden allenfalls im Gemisch), Probe und Maßlösung; wollte man hierfür je eine der bekannten Mikrobüretten oder -pipetten verwenden, so würde die erforderliche Apparatur umständlich und teuer. Andererseits ist es hier gar nicht erforderlich, das Volumen der Tröpfchen sehr genau zu kennen; es genügt, daß alle verwendeten Tröpfchen gleich groß sind. Dies legte den Gedanken nahe, für alle Lösungen eine einzige Meßvorrichtung zu verwenden, die mit auswechselbaren Saugröhrchen, je einem für jede einzelne Lösung, versehen werden kann. Die im folgenden beschriebene Vorrichtung genügt allen diesen Anforderungen und kann aus einigen Stückchen Glasrohr in wenigen Minuten hergestellt werden.

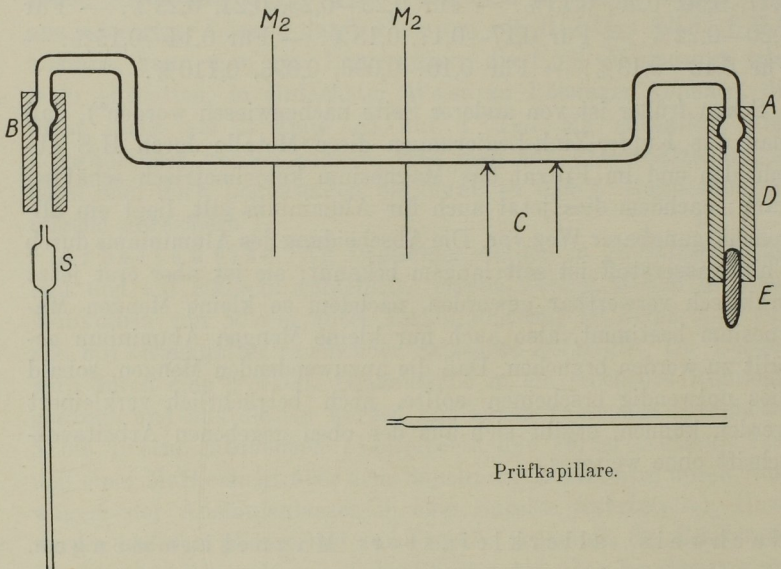


Bild 1.
Abmeßvorrichtung für Mikrotröpfchen.
ca. nat. Gr

Die Meßröhre A-M₁-M₂-B stellt man aus einem dickwandigen Rohr von etwa 1 mm lichter Weite durch Ausziehen her; hat sie im mittleren Teil etwa 0,2 mm im Lichten, so ist 1 cm rund 3 cm lang. Bei B können die Saugröhrchen angesetzt werden, bei A ist die Röhre durch einen Gummischlauch D mit eingeschobenem

Glasstab E verschlossen. Im rechten Teil der Röhre, ungefähr zwischen den Pfeilen bei C, befindet sich ein Tröpfchen Quecksilber. (Man bringt es bei A ein und treibt es, indem man den am freien Ende offenen Schlauch D mit den Fingern verschließt, zusammendrückt, erst am Ende und dann in der Mitte losläßt und dieses Verfahren nach Bedarf wiederholt, so weit in die Röhre, daß nach Einschieben des Glasstabes das Quecksilber noch einen genügenden Abstand von M_1 hat.) Die Marken M_1 und M_2 , die das abzumessende Volumen eingrenzen, sind Striche auf einem Kartenblatt, das irgendwie (z. B. mit übergeschobenen Drahtklammern) an der Röhre befestigt wird; welchen Abstand sie haben müssen, um ein bestimmtes Volumen einzuschließen, kann man annähernd ermitteln, indem man die Röhre ohne und mit Quecksilbertröpfchen wägt und die Länge des Tröpfchens mißt. Will man die Tropfengröße genau ermitteln, was, wie erwähnt, hier nicht nötig ist, so wägt man eine Anzahl Tropfen aus. Natürlich kann man auch für eine Meßröhre Karten mit mehreren Marken verschiedenen Abstandes für Tropfen wechselnder Größe vorrätig halten; man muß dann nur an jeder Karte und an der Röhre je ein Zeichen anbringen, die beim Wechseln stets zur Deckung kommen, für den Fall, daß die Röhre nicht überall gleich weit ist. Die Meßröhre wird zum Gebrauch bei A und B eingespannt.

Zum Abmessen einer Lösung setzt man das zugehörige Saugrohr S bei B an, treibt durch Druck auf das Quecksilber über M_2 hinaus, saugt durch Loslassen von D die Lösung ein, wobei das Quecksilber wieder über M_1 nach rechts gehen muß. Nun treibt man durch Druck auf D das Quecksilber so weit, daß sein vorderes Ende M_1 berührt, tupft die Spitze von S auf einem Filter ab, treibt das Quecksilber bis an M_2 und berührt die Spitze von S mit dem ausgezogenen Ende der Prüfkapillare (Bild 1), die den Tropfen sofort aufsaugt. Man füllt eine Reihe von Prüfkapillaren zunächst mit dem Reagens, dann läßt man in jede in gleicher Weise einen Tropfen der zu vergleichenden Lösungen eintreten und schmilzt die feine Spitze in der Mikroflamme zu; zum Aufbewahren kann man nun auch das andere Ende abschmelzen.

Haben die Tröpfchen einen Inhalt von 1 cmm und sind die Prüfkapillaren 1 mm im Lichten, so ergibt die Mischung zweier Tröpfchen eine Länge von 8 mm; derartige Proben kann man sehr gut vergleichen.

Als Reagens wurde 0,1 g Farbstoffgemisch (Farbstoff + Na-

triumacetat = 1 + 5) in 10 ^{ccm} norm. NaOH verwandt: die Lösung hält sich etwa einen Tag.

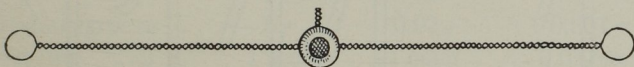
Sicher unterscheidbar waren in 1 ccm Lösung: 0, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2 usw. γ Mg; ein einigermaßen geübter Beobachter kann gut noch Zwischenstufen einschalten; es macht auch keine Schwierigkeiten, mit der Tropfengröße noch merklich unter 1 cmm herabzugehen, nur muß man, wenn die Tröpfchen sehr klein werden, bei der Anfangseinstellung das Saugröhrchen nicht mit einem Filter, sondern mit einem der Prüfkapillare gleichen Abtupfröhrchen berühren. Daß man bei kleineren Tröpfchen die Prüfkapillaren enger wählt, ist selbstverständlich; bei 0,1 cmm Tröpfchengröße ergeben zwei Tropfen in einer Kapillare von 0,4 mm Weite eine Länge von 5 mm.

Bei dem Versuch, mit derartigen äußerst kleinen Tropfen zu arbeiten, ergaben sich nun Schwierigkeiten anderer Art. In sehr verdünnten Lösungen reift der Farblack etwas langsam, und als entsprechend den Erfahrungen bei der Makroprobe versucht wurde, durch Erwärmen und Zentrifugieren der Kapillaren die Probe empfindlicher zu gestalten, zeigten sich stets in allen Röhrchen Flockungen. Zwar waren sie in der Blindprobe (Reagens + ein Tröpfchen Wasser, frisch am Platinspatel kondensiert) gering und rotviolett, mit 0,005 γ Mg stärker und blau gefärbt, aber es war ohne weiteres klar, daß man eine noch wesentlich empfindlichere und sicherere Reaktion bekommen müßte, wenn es nur gelänge, die Blindprobe völlig niederschlagsfrei zu erhalten. Das schien anfangs fast aussichtslos, da selbst zentrifugierte Lösungen beim Überführen des klaren Anteiles in eine neue Kapillare, erneut Erhitzen und Zentrifugieren wieder Flockungen geben; offenbar wird die Glasoberfläche, die ja hier im Verhältnis zum Volumen recht groß ist, von der alkalischen Lösung angegriffen. Dann aber zeigte sich, daß es nicht nötig ist, die Röhrchen zu erhitzen; der Farblack setzt sich auch beim Zentrifugieren in der Kälte vorzüglich ab. Damit ist sofort der Weg, und zwar ein außerordentlich einfacher Weg zu einer einwandfreien Blindprobe gegeben, viel einfacher und zuverlässiger, als etwa sorgfältigstes Reinigen des Farbstoffes und Verwenden von Soda aus Bikarbonat an Stelle der kaum völlig magnesiumfrei zu erhaltenden Natronlauge: Man zentrifugiert ein Röhrchen, das nur Reagens enthält, trennt die Spitze des Röhrchens mit dem Sediment ab, saugt die zu prüfende Lösung ein, schmilzt zu und zentrifugiert von neuem.

Nun zeigte sich nur noch, daß bei starkem Verdünnen mit Wasser das Reagens ein wenig nachflockt; diese Störung läßt sich vermeiden, wenn das Volumen an Reagens gegenüber dem der Lösung groß ist, und da der Niederschlag durch Zentrifugieren gesammelt wird, ist das gut möglich. Man erhält so völlig niederschlagsfreie Blindproben und eine ganz niedere Erfassungsgrenze.

Das Zentrifugieren der Röhrchen ist, wenn man nur eine Handzentrifuge zur Verfügung hat und es bei einigen hundert Proben eigenhändig ausführen soll, eine ziemlich lästige Arbeit; ich habe mir also eine Motorzentrifuge selbst gebaut, die so einfach und wirksam ausgefallen ist, daß sie vielfacher Anwendung fähig scheint. Man braucht nur einen Elektromotor kleinsten Formates, der mit senkrechter Achse läuft, oder ein Rührstativ oder dergleichen. Auf die Achse wird, falls sie glatt ist, ein Gummischlauch aufgeschoben und um diesen der mittlere Teil des Drahtes verdrillt, der vorher schon, wie im Bild 2 gezeichnet, mit einer

Bild 2.
Zentrifuge.
ca. nat. Gr.



Von außen nach innen: Draht, Gummischlauch, Achse.

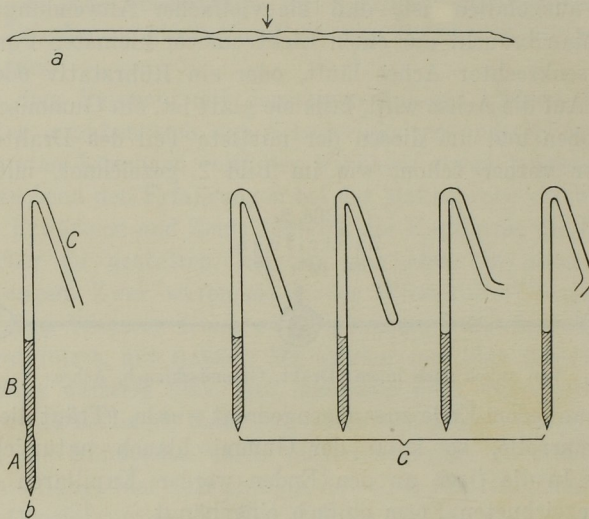
Schlinge an jedem Ende zusammengedreht wurde. (Trägt die Achse eine Schnurrolle, so kann der Gummischlauch natürlich wegbleiben.) In die Ösen an den Enden werden Kapillaren der im Bild 3 gezeichneten Form einfach eingehängt.

Der Nachweis gestaltet sich nun wie folgt: Kapillaren von 0,3 bis 0,4 mm lichter Weite und etwa 15 cm Länge werden in der Mitte so ausgezogen, wie es Bild 3a zeigt, und dann an der durch den Pfeil bezeichneten Stelle auseinandergebroschen. Man läßt nun durch die Spitze Reagens einsteigen (zirka 5 mg Oxyanthrachinon in 2 ccm normal NaOH), schmilzt die Spitze ab, läßt in der Mikroflamme den oberen Teil der Röhre durch die eigene Schwere so abknicken, wie in Bild 3b gezeichnet, und zentrifugiert kurz. Zeigt sich nun bei Betrachtung unter dem Mikroskop, daß ein Luftbläschen im verengten Teil hängt, so kann man dieses leicht entfernen, indem man die Kapillaren von A nach B streifend an der Mikroflamme vorbeiführt. Man zentrifugiert dann weiter, bis der Niederschlag in A zusammengedrängt ist und B völlig klar

und rötlich erscheint. Nun bricht man an der Einschnürung zwischen A und B durch, läßt Probelösung eintreten, schmilzt zu und zentrifugiert von neuem; nach längstens fünf Minuten kann man die Röhrchen unter dem Mikroskop prüfen. Man kann eine ganze Schar Röhrchen gleichzeitig in eine Öse der Zentrifuge einhängen; um sie zu unterscheiden, läßt man das freie Ende von C verschiedenartig zuschmelzen oder ein wenig umbiegen, vergleiche Bild 3c.

Bild 3.

Länge: ca. nat. Gr. Breite: 4—5mal vergrößert.



Zentrifugier-Kapillaren.

- a) Mittelteil einer Kapillare vor dem Auseinanderbreiten.
 b) Kapillare mit Reagens.
 c) Kapillaren mit Reagens und verschiedenen Lösungen, durch verschiedene Ansätze gekennzeichnet. Durch Zuschmelzen der freien Enden können aus den beiden letzten Formen nochmals zwei neue erhalten werden.
 ca. nat. Gr.

Bei einer Weite von 0,3 bis 0,4 mm hat 0,1 cm eine Länge von 3 bis 4 mm; es gelingt also leicht, $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{40}$ von 1 cm einzusaugen. Die blinde Probe mit frisch an einem Platinspatel kondensiertem Wasser blieb nun in allen Fällen völlig frei von Niederschlag; bei einem Gehalt von 0,01 γ/cm zeigte sich manchmal, aber nicht immer, eine Spur Niederschlag, bei 0,02 γ/cm stets eine deutlich erkennbare Abscheidung, auch wenn eine ganz minimale Menge Lösung eingesaugt wurde. Die Erfassungsgrenze ist

also sicher niedriger als 0,001 γ . Steigerung der Konzentration auf das jeweils Doppelte der vorangegangenen Lösung ergibt sehr deutliche Unterschiede der Niederschlagsmengen; bei einiger Übung sind Zwischenstufen erkennbar. Alle Niederschläge sind rein blau.

Sehr interessant ist noch eine Zusammenstellung von Erfassungsgrenze und Konzentrationsempfindlichkeit bei Ausführung der Probe im Reagensrohr, in der Farbkapillare und im Zentrifugierröhrchen, wobei überall die Werte eingesetzt sind, die sich ohne besondere Schwierigkeit und sicher erkennen lassen. Sie zeigt, wie man das ja gewohnt ist, daß zunächst die Verkleinerung der Erfassungsgrenze mit einem merklichen Sinken der Konzentrationsempfindlichkeit erkauft wird. Während die Erfassungsgrenze auf $\frac{1}{50}$ sinkt, steigt die Mindestkonzentration auf das Zwanzigfache. Der Übergang zum Zentrifugieren aber stellt eine so wesentliche Verbesserung der Ausführungsform dar, daß nun die Erfassungsgrenze nochmals auf $\frac{1}{20}$ sinkt, ohne daß die Empfindlichkeit weiter vermindert wird.

	Reagensglas	Farbkapillare	Zentrifuge
Erfassungsgrenze . . .	1 γ	0,02 γ	0,001 γ
Gelöst in	1 ccm	1 cmm	0,05 cmm
Empfindlichkeit . . .	10^{-6}	$2,10^{-5}$	$2,10^{-5}$
