

Die Mikrobestimmung des Magnesiums mit o-Oxychinolin und seine Trennung vom Calcium.

Von **R. Strebinger** und **W. Reif**.

(Aus dem Institut für analyt. Chemie an der Technischen Hochschule in Wien.)

(Eingelangt am 8. Juli 1929.)

Die von R. BERG¹⁾ zum Zwecke einer Makrobestimmung des Magnesiums durch Fällung mit o-Oxychinolin beschriebene Magnesiumoxychinolin-Verbindung $Mg(C_6H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$, durch Trocknen bei 100 bis 105° erhalten, stellt vom mikroanalytischen Standpunkte eine geradezu ideale Wägungsform dar. Eignen sich doch für die quantitative Mikroanalyse besonders solche Verbindungen, bei denen das Verhältnis des Molekulargewichtes der Wägungsform zu dem des Atomgewichtes des zu ermittelnden Bestandteiles ein ziemlich großes ist — oder kurz gesagt, der „Faktor“ klein ist. Schon F. PREGL²⁾ erwähnt gelegentlich der mikroanalytischen Bestimmung des Phosphors den äußerst günstigen Umstand, daß in diesem Falle ein Niederschlag zur Wägung gebracht wird, der rund 69mal schwerer ist als das zu bestimmende Element, hingegen gelegentlich der Jodbestimmung weist F. PREGL³⁾ darauf hin, daß hierbei Schwierigkeiten auftreten, da die geringsten Verunreinigungen, wie Staub usw., das Gewicht des Niederschlages vermehren, und, da über 50% des gewogenen Jodsilbers auf das zu bestimmende Jod entfallen, naturgemäß höhere Jodwerte resultieren. Wie der eine von uns (St) wiederholt ausgeführt hat⁴⁾, eignen sich am besten solche Fällungsformen für mikroanalytische Zwecke, welche außerdem die Eigenschaft besitzen, keine andere Nachbehandlung als Trocknen bei bestimmter Temperatur erfordern, um brauchbare Wägungsformen zu liefern. Somit kommen in der anorganischen Mikroanalyse vielfach Verbindungen in Verwendung, welche durch Fällung mittels organischer Reagenzien erhalten werden, da diese in der Regel einen

1) R. BERG.: Zeitschr. f. analyt. Chemie. 71, 23 (1927).

2) F. PREGL: Die quantitative organ. Mikroanalyse, II. Auflage, 154, Verlag J. Springer.

3) loc. cit.

4) G. KLEIN u. R. STREBINGER: Fortschritte der Mikrochemie, Seite 6, Verlag F. Deuticke, Wien 1928.

großen Molekülkomplex darstellen und oft wegen ihrer Spezifität auch für Trennungen brauchbar sind. Wo man diesen zwei Grundforderungen — großer Molekülkomplex und einfaches Trocknen — entsprechen kann, wird man davon Gebrauch machen.

Allen diesen Anforderungen entspricht die von R. BERG beschriebene Magnesiumoxychinolin-Verbindung. Wir wählten als Wägungsform die wasserhaltige Verbindung, welche bei einer Trocknungstemperatur von 100 bis 105° erhalten wird, da das wasserfreie Magnesiumoxychinolat bei 140° schon teilweise Zersetzung erleidet und dadurch ungenaue Werte liefert.

Zum Sammeln der Niederschläge verwenden wir in unserem Institut die von F. PREGL⁵⁾ ausgearbeitete Methode der automatischen Aufbringung des Niederschlages in ein „Halogenfiltrerröhrchen“. Diese Methodik hat sich für die verschiedensten Niederschläge, wie der eine von uns (St) an zahlreichen Beispielen gezeigt hat⁶⁾, außerordentlich bewährt und bietet auch in der Hand von weniger geübten Mikrochemikern die Gewähr guter Erfolge. Die Handhabung der PREGL'schen Filtrerröhrchen ist überaus einfach und läßt unsere langjährige Erfahrung im Anfängerpraktikum unseres Institutes den Schluß zu, daß diese Methodik das brauchbarste Filtrationsverfahren für die quantitative Mikroanalyse darstellt, welches derzeit bekannt ist, da schon die ersten quantitativen Mikrobestimmungen der Anfänger mit Hilfe des PREGL'schen Filtrerröhrchens tadellose Werte darstellen.

Wie später gezeigt wird, bietet die Mikrobestimmung des Magnesiums als Oxychinolat keinerlei Schwierigkeiten, hat jedoch einen großen Vorteil gegenüber der Makromethode; während in der Makroanalyse beim Trocknen bei 105° erst in zwei bis vier Stunden Gewichtskonstanz eintritt, ist dieser Punkt in der Mikroanalyse schon nach 20 Minuten sicher erreicht, da das Trocknen mit Hilfe des warmen Luftstromes im Filtrerröhrchen sehr rasch vor sich geht.

Zur Trennung des Calciums vom Magnesium hat sich nur die Methode der vorherigen Abscheidung des Calciums als Oxalat bewährt, wobei festgestellt wurde, daß diese Fällung aus nicht zu schwach essigsaurer Lösung vorgenommen werden muß, soll nicht teilweises Mitfällen des Magnesiums eintreten. Unsere Calcium-

⁵⁾ loc. cit.

⁶⁾ R. STREBINGER: Mikrochemie, 1 bis 5, 7.

werte waren anfangs alle, infolge der zu geringen Acidität, zu hoch und die Magnesiumwerte zu niedrig, erst durch Steigerung des Essigsäurezusatzes erhielten wir gute Werte. Das Calcium wurde als $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gewogen, einer Wägungsform, deren Brauchbarkeit erst kürzlich von einem von uns (St) wieder bestätigt wurde⁷⁾.

Eine Beobachtung soll hier noch erwähnt werden. Bei extrem geringen Calciummengen (0,04 mg) neben viel Magnesium (5 mg) trat selbst nach mehrtätigem Stehen mit Ammonoxalat keine Fällung ein, auch unter dem Mikroskop ist keine Fällung wahrnehmbar.

Experimenteller Teil.

A. Die Bestimmung des Magnesiums.

In einer Fällungseprouvette wurde die in einer PREGL'schen Mikrobürette abgemessene Magnesiumchloridlösung mit einer Messerspitze festem Ammonchlorid und drei Tropfen Ammoniak konz. versetzt, im Wasserbadeinsatz auf 70° erwärmt und hierauf das Magnesium mit einer 1% igen alkoholischen Oxychinolinlösung im Überschuß (kenntlich an der beginnenden Gelbfärbung der überstehenden Flüssigkeit) gefällt. Nach 20 Minuten Absetzenlassen wurde in ein PREGL'sches Filterröhrchen übergesaugt, abwechselnd mit heißem, ammoniakhaltigem Wasser und Alkohol gewaschen, um auch die letzten Reste des Niederschlages auf die Asbestschicht zu bringen, schließlich mit Alkohol nachgespült und stark trockengesaugt. Nach dem Trocknen im PREGL'schen Trockenblock, und zwar zehn Minuten in der weiten und zehn Minuten in der engen Bohrung bei 105° , wird abkühlen gelassen und gewogen. Der Niederschlag enthält 6,98% Mg. Die gefundenen Werte sind in der Tabelle I verzeichnet.

B. Die Calcium-Magnesium-Trennung.

Aus zwei PREGL'schen Mikrobüretten wurde in eine Fällungseprouvette je eine abgemessene Menge einer Calciumchloridlösung und einer Magnesiumchloridlösung eingefüllt, mit zwei bis drei Tropfen Eisessig versetzt und auf 70° im Wasserbadeinsatz erwärmt. Hierauf zur Fällung des Calciums tropfenweise eine zur Hälfte mit Wasser verdünnte, kaltgesättigte Ammonoxalatlösung

⁷⁾ R. STREBINGER: Mikrochemie, 7, 100 (1929).

zugefügt, noch fünf Minuten im Wasserbad belassen und dann eine Stunde in der Kälte absitzen gelassen. Nach dem Absaugen in ein PREGL'sches Filtrerröhrchen mit kaltem Wasser und Alkohol abwechselnd gewaschen, bei 105° getrocknet und als $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gewogen. Das in einer Saugprouvette⁸⁾ gesammelte Filtrat wird mit einer Messerspitze Ammonchlorid versetzt, tropfenweise Ammoniak konzentriert bis zum deutlichen Überschuß zugegeben und, wie früher geschildert, mit o-Oxychinolin gefällt und weiterbehandelt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle II angeführt.

Tabelle I.

1 ccm MgCl_2 -Lösung = 0,986 mg Mg.

ccm	$\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Mg gefunden	Mg berechnet	Δ mg
0,5	7,061 mg	0,493 mg	0,493 mg	$\pm 0,0$
0,4	5,577 mg	0,389 mg	0,394 mg	- 0,005
0,35	4,818 mg	0,344 mg	0,336 mg	- 0,008
0,3	4,310 mg	0,301 mg	0,296 mg	+ 0,005
0,2	2,894 mg	0,202 mg	0,198 mg	+ 0,004
0,1	1,560 mg	0,108 mg	0,099 mg	+ 0,009
0,1	1,328 mg	0,093 mg	0,099 mg	- 0,006

Die verwendete Magnesiumlösung wurde makrochemisch nach R. BERG bestimmt, durch Fällen von 50 und 100 ccm.

Tabelle II.

1 ccm CaCl_2 -Lösung = 0,900 mg Ca.

	ccm	Auswage mg	Gefunden mg	Berechnet mg	Δ mg
Ca	1	3,276 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,899 Ca	0,900 Ca	- 0,001 Ca
Mg	0,5	7,092 $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,495 Mg	0,493 Mg	+ 0,002 Mg
Ca	0,5	1,654 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,454 Ca	0,450 Ca	+ 0,004 Ca
Mg	1	14,110 $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,985 Mg	0,986 Mg	- 0,001 Mg
Ca	0,25	0,838 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,230 Ca	0,225 Ca	+ 0,005 Ca
Mg	0,75	10,453 $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,730 Mg	0,739 Mg	- 0,009 Mg
Ca	0,75	2,450 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,672 Ca	0,675 Ca	- 0,003 Ca
Mg	1	14,243 $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,994 Mg	0,986 Mg	+ 0,008 Mg

Die verwendete Calciumlösung wurde makrochemisch nach C. WINKLER bestimmt, durch Fällen von 50, bzw. 100 ccm.

⁸⁾ R. STREBINGER: Mikrochemie 7, 103 (1929).