

Eine rasche Bestimmung von Calcium und Magnesium.

Von
H. Flaschka.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der
Universität Graz.

(Eingelangt am 28. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Febr. 1949.)

In einer jüngst erschienenen Arbeit¹ (dortselbst auch weitere Literaturangaben) wurde gezeigt, daß das Calcium über die manganometrische Titration seines Kalium- oder Diammoniumdoppeleyanoferrates (II) gut bestimmbar ist. Magnesium fällt unter den gegebenen Bedingungen ebenfalls, und zwar quantitativ, so daß es vor der Calciumbestimmung zu entfernen ist. Da dies mit 8-Oxychinolin nach *R. Berg* sehr rasch vonstatten geht, ergibt sich durch Kombination beider Verfahren für die Trennung von Calcium und Magnesium ein großer Zeitgewinn, was für eine Anzahl technischer Analysen von Bedeutung ist. Da Mg auf gleiche Art wie Ca bestimmbar ist, kann ein weiterer erheblicher Zeitgewinn erzielt werden, indem man in zwei aliquoten Teilen der Probe-lösung nebeneinander einmal die Summe Ca + Mg (ausgedrückt als Ca) manganometrisch und zum anderen das Mg über das Oxychinolat bromatometrisch bestimmt. Nach Umrechnung des Mg-Wertes auf Calcium und Subtraktion von der Summe resultiert der Ca-Wert. Für die Bestimmung des Gehaltes beider Bestandteile wird die Zeitdauer von ein bis eineinhalb Stunden nicht überschritten, was nur ein Bruchteil der Zeit ist, die sonst z. B. für die Bestimmung des Calciums als Oxalat allein benötigt wird.

Die Bestimmung des Magnesiums gestaltet sich gegenüber der des Calciums insofern etwas schwieriger, als der Cyanoferratniederschlag in weitaus feinerer Form fällt und schwerer zu filtrieren und zu waschen ist. Nimmt man aber die Fällung in Gegenwart von sehr viel Ammoniumchlorid vor, so werden, wenn nicht mehr als 50 bis 70 mg Magnesium vorliegen, durchaus normale Filtriergeschwindigkeiten erreicht.

¹ *H. Flaschka*, Österr. Chemiker-Ztg. 50, 89 (1949).

Weiters verhält sich der Magnesiumniederschlag bei der Titration anders als der des Calciums. Letzterer löst sich in verdünnter Schwefelsäure sofort auf, während die Magnesiumverbindung nur teilweise in Lösung geht und somit die Titration im trüben Medium begonnen werden muß. Mit fortschreitender Zugabe der Maßlösung tritt aber Klärung ein, die kurz vor dem Endpunkte vollständig wird. Dann sind nur mehr wenige Tropfen vonnöten und der Farbumschlag von grünlichgelb auf goldgelb zeigt das Ende der Titration an. Dieser Umstand ist insofern von Bedeutung, als man gezwungen wird, die Titrationsbedingungen so zu wählen, daß ein eventuelles Ausfallen des schwerlöslichen Kalium-Mangan-cyanoferrats(II) mit Sicherheit vermieden wird.² Dies ist durch Arbeiten in genügend verdünnter und stark saurer Lösung unschwer zu erreichen.

Die Anwesenheit von Alkalien ist auf die Bestimmung ohne Einfluß. Barium und Strontium stören. Ferner muß die Lösung frei von oxydierenden Substanzen sein.

Die Arbeitsvorschrift zur Durchführung einer Analyse ist im nachstehenden gegeben. Sie gilt sowohl für die einzelnen Kationen als auch für die Ermittlung ihrer Summe.

Die schwach saure Probelösung, die nicht mehr als je 50 bis 70 mg Ca bzw. Mg enthalten soll, wird mit konz. Ammoniak tropfenweise bis zum Umschlag von Neutralrot auf Gelb (p_H zirka 8) versetzt. Nun verdünnt man mit soviel 96%igem Alkohol³ wie Flüssigkeit vorliegt. Zu der nunmehr ungefähr 50%igen alkohol. Lösung gibt man sehr reichliche Mengen festen Ammoniumchlorids zu und erwärmt auf dem Wasserbade auf 50° C (nicht höher). Wenn die Temperatur erreicht ist, nimmt man vom Wasserbade und fällt mit einer möglichst frisch bereiteten Lösung (15 bis 20% in Wasser) von Kaliumcyanoferrat(II), die man unter kräftigem Rühren tropfenweise zugibt. Nach zirka 10 Min. hat sich die Hauptmenge des Niederschlages abgesetzt und man filtriert durch einen Glasfiliertiegel G 4. Gewaschen wird mit warmem 50%igen Alkohol, der etwas Ammonchlorid enthält. Das Waschen wird beendet, wenn ein Tropfen des Filtrats keine Berlinerblaureaktion gibt, was im allgemeinen nach vier- bis fünfmaligem Aufgießen der Fall ist. Nun spült man noch die letzten Alkoholreste mit Aceton aus dem Niederschlag und spritzt diesen mit einem Wasserstrahl von der Filterplatte in einen geräumigen Titrierkolben. Der letzte Substanzrest wird mit verd. Schwefelsäure (1 : 20) vom Filter gelöst und mit reichlich Wasser nachgespült. Durch weitere Zugabe von Wasser wird das Flüssigkeitsvolumen im Titrier-

² Vgl. E. Müller und O. Diefenthaler, Z. anorg. Chem. 67, 418 (1910).

³ Die Verwendung von mit Methylalkohol oder Benzin vergälltem Alkohol ist auf die Ergebnisse ohne Einfluß. Dieser Hinweis ist für die Kostengestehung von Serienbestimmungen nicht ohne Bedeutung.

kolben auf 350 bis 400 ccm gebracht, mit 10 bis 15 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und titriert.

Bei Anwesenheit von viel Magnesium bleibt, wie schon erwähnt, nach dem Ansäuern eine mehr oder weniger starke Trübung bestehen. In diesem Falle wird die Maßflüssigkeit in solchen Portionen zugegeben, daß jedesmal eine leichte Rotfärbung auftritt. Diese verschwindet alsbald wieder, wobei die Trübung abnimmt. Zuletzt bleibt nur noch eine geringe Opaleszenz bestehen, die durch einige Tropfen Permanganatlösung weggenommen wird, worauf nach wenigen weiteren Tropfen der Farbumschlag erfolgt.

Zur Titration können Maßlösungen verschiedener Normalität verwendet werden (vgl. Beleganalysen). Stärkere Lösungen als n/10 sind wegen des verhältnismäßig hohen Umrechnungsfaktors nicht zu empfehlen.

Die Berechnung der Analyse erfolgt nach:

$$\text{ccm n/10 MnO}_4 \times 4,008 = \text{mg Ca}, \quad (\text{a})$$

$$\text{ccm n/10 MnO}_4 \times 2,432 = \text{mg Mg}. \quad (\text{b})$$

Wurde also die Summe von Ca + Mg titriert und nach (a) als Ca berechnet, so ist die Menge des in der Parallelprobe als Oxychinolat bestimmten Magnesiums auf Calcium umzurechnen und von der Summe Ca + Mg abzuziehen. Die Differenz ist der tatsächliche Gehalt an Calcium.

Da für die Calciumbestimmung in der Arbeit von *H. Flaschka* (l. c.) bereits Beleganalysen gegeben sind, beschränken wir uns hier auf die Wiedergabe einiger Resultate für Mg und Ca + Mg.

Die Magnesiumbestimmungen wurden nach obiger Arbeitsvorschrift an verschiedenen Mengen einer Magnesiumchloridlösung bekannten Gehaltes durchgeführt. Sämtliche Proben wurden mit n/10 KMnO₄-Lösung titriert.

Tabelle 1.

Nr.	Gegeben mg Mg	Gefunden mg Mg	Differenz	
			in mg	in %
1	41,05	41,03	— 0,02	— 0,05
2	41,05	40,91	— 0,14	— 0,35
3	32,84	32,68	— 0,16	— 0,50
4	25,00	25,03	+ 0,03	+ 0,12
5	25,00	24,94	— 0,06	— 0,24
6	20,00	19,88	— 0,12	— 0,60
7	16,42	16,70	+ 0,28	+ 1,7
8	16,42	16,32	— 0,10	— 0,61

Die Proben zur Bestimmung der Summe Ca + Mg wurden wie folgt zubereitet: Gemessene Mengen von Calcium- bzw. Magnesiumchloridlösungen bekannten Gehaltes wurden in einen Maßkolben gebracht und auf 100 ccm aufgefüllt. Hiervon wurden die in Spalte 2 angegebene Anzahl von Kubikzentimetern zur Analyse entnommen. Wie man sieht, wurden die tatsächlich gefundenen Werte noch mit einer ziemlich hohen Zahl multipliziert (meist 20) und dann die Gegenüberstellung mit den Zahlen der Gehalte von 100 ccm vorgenommen. Die in 100 ccm enthaltenen Mengen an Calcium und Magnesium bzw. die Summe beider, ausgedrückt als Ca, sind in Spalte 3, 4 bzw. 5 eingetragen. Spalte 9 zeigt die Normalität der zur Titration verwendeten

Maßlösung. Für je vier an einer Mischung durchgeführte Bestimmungen ist der Mittelwert angegeben.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr.	Verwendete ccm	Gegeben		Summe Ca + Mg in mg Ca	Gefunden Ca + Mg in mg Ca	Differenz		Normalität
		mg Ca	mg Mg			in mg	in %	
1 a	5	50	328,4	591,2	593,7	+ 2,5	+ 0,42	0,1
b	3				595,3	+ 4,1	+ 0,70	0,1
c	5				587,6	- 3,6	- 0,61	0,1
d	5				595,6	+ 4,4	+ 0,75	0,1
			im Mittel...		593,1	+ 1,9	+ 0,32	
2 a	5	100	164,2	370,6	372,6	+ 2,0	+ 0,54	0,025
b	5				372,6	+ 2,0	+ 0,54	0,025
c	5				367,5	- 3,1	- 0,83	0,025
d	5				371,7	+ 1,1	+ 0,29	0,1
			im Mittel...		371,1	+ 0,5	+ 0,13	
3 a	10	150	123,2	353,0	353,3	+ 0,3	+ 0,09	0,05
b	10				347,5	- 5,5	- 1,56	0,1
c	5				353,3	+ 0,3	+ 0,09	0,025
d	5				351,9	- 1,1	- 0,31	0,025
			im Mittel...		351,5	- 1,5	- 0,43	
4 a	10	200	82,1	335,3	332,1	- 3,2	- 0,96	0,05
b	10				333,5	- 1,8	- 0,54	0,05
c	10				336,1	+ 0,9	+ 0,27	0,1
d	5				337,1	+ 1,9	+ 0,54	0,025
			im Mittel...		334,7	- 0,6	- 0,18	
5 a	20	300	41,05	367,7	368,7	+ 1,0	+ 0,27	0,1
b	20				365,5	- 2,2	- 0,60	0,1
c	5				364,5	- 3,2	- 0,87	0,05
d	5				366,7	- 1,2	- 0,33	0,05
			im Mittel...		366,4	- 1,3	- 0,35	

Zusammenfassung.

Calcium oder Magnesium werden aus ammonsalzhaltiger, 50%iger alkohol. Lösung durch Cyanoferrat (II) gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Permanganat titriert. Man kann so auch die Summe der Metalle fällen und als Calcium berechnen. Bestimmt man in einem aliquoten Teil der Probe Magnesium durch bromatometrische Titration des Oxychinolates, rechnet die Werte auf Calcium um und zieht von der Summe ab, so ergibt sich der tatsächliche Calciumgehalt. Die Bestimmung ist rasch durchführbar.