

Zur Bestimmung von Magnesium mit Oxychinolin in Pflanzenaschen

Autor(en): **Zobrist, Leo**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Berichte der Schweizerischen Botanischen Gesellschaft = Bulletin de la Société Botanique Suisse**

Band (Jahr): **47 (1937)**

PDF erstellt am: **16.05.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-31813>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Zur Bestimmung von Magnesium mit Oxychinolin in Pflanzenaschen.

Von *Leo Zobrist*.

(Aus dem Institut für spezielle Botanik der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich.)

Eingegangen am 18. Februar 1937.

Bei der quantitativen Analyse von Blattaschen war u. a. auch der Magnesiumgehalt zu ermitteln. Die nur in beschränkten Mengen zur Verfügung stehenden Aschenlösungen enthielten, wie ein Tastversuch zeigte, nur sehr wenig Magnesium; es musste daher eine Methode gefunden werden, welche die Bestimmung sehr kleiner Magnesiummengen erlaubt, und welche ausserdem durch die Anwesenheit von Alkali- und Erdalkalitionen nicht beeinflusst wird.

Die übliche gravimetrische Bestimmung, die Fällung als Magnesium-Ammoniumphosphat und Glühen zum Magnesiumpyrophosphat, kam wegen der geringen Magnesiummengen (4—8 mg) in der vorgelegten Lösung nicht in Frage.

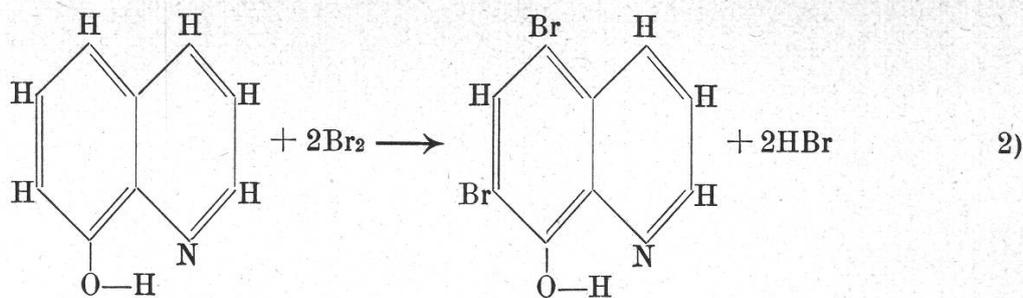
Dagegen zeigte es sich, dass die von Hahn (1926) und Berg (1927, 1935) beschriebene Oxychinolin-Methode die gestellten Forderungen restlos erfüllt. Da die einzelne Bestimmung ausserdem nur wenig Zeit in Anspruch nimmt, eignet sich das Verfahren sehr gut für Serienuntersuchungen, wie sie der physiologisch arbeitende Botaniker oft auszuführen hat.

Prinzip der Methode.

Das o-Oxychinolin C_9H_7ON (von den beiden Autoren abgekürzt auch « Oxin » genannt) bildet mit den verschiedensten Metallionen gefärbte Verbindungen, die als innere Komplexsalze aufzufassen sind. Dabei entfällt auf ein Äquivalent des Metalles ein Molekül Oxin; z. B. für die Bindung des Mg^{++} werden somit zwei Moleküle Oxychinolin beansprucht. Demnach ergibt sich für das « Magnesiumoxychinolat » die Formel $(C_9H_6ON)_2Mg$. Diese Metallverbindung fällt grobkristallin aus und lässt sich gut abfiltrieren und auswaschen. Bei Zusatz von HCl zersetzt sich der Niederschlag zu Oxychinolin und $MgCl_2$ nach der Gleichung :

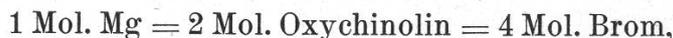
$$(C_9H_6ON)_2Mg + 2 HCl \longrightarrow 2 C_9H_7ON + MgCl_2 \quad 1)$$

Mit Brom bildet das Oxychinolin ein Dibromsubstitutionsprodukt, auf dessen Eigenschaft die bromometrische Titrationsmethode des an das Metall gebundenen Oxychinolinrestes beruht.

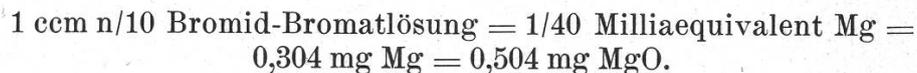


Der Bromüberschuss kann durch einen geeigneten Indikator z. B. Methylrot erkannt und jodometrisch mit Thiosulfat zurücktitriert werden.

Nach den oben angeführten Reaktionsgleichungen 1) und 2) entsprechen



und somit



Aus dieser Berechnungsweise folgt, dass sich mit der Oxychinolin-Methode Mengen von weniger als ein Milligramm noch einwandfrei bestimmen lassen.

Erforderliche Reagenzien und Lösungen.

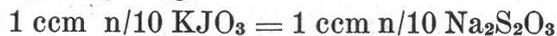
n/10 Bromid-Bromatlösung. 2,785 g bei 103° getrocknetes KBrO_3 und 11 g KBr werden zu 1000 ccm in Wasser gelöst. Die Lösung ist vor Licht geschützt in brauner Glasstöpselflasche aufzubewahren.

Feststellung des Wirkungswertes: 20 ccm der Bromid-Bromatlösung werden in einem 400 ccm Erlenmeyerkolben mit 5 ccm 20 %iger KJ -Lösung gemischt und dann rasch mit 30 ccm verdünnter Salzsäure versetzt. Das ausgeschiedene Jod wird mit n/10 Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung titriert. Gegen das Ende der Titration werden 10—15 Tropfen Stärkelösung zugefügt.



n/10 Natriumthiosulfat-Lösung. 24,820 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ werden in destilliertem, frisch ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser in einer sterilisierten, dunkelbraunen Flasche zu 1000 ccm gelöst.

Feststellung des Wirkungswertes: 20 ccm n/10 KJO_3 , entsprechend 0,07134 g bei 180° getrocknetem KJO_3 , werden mit 5 ccm 20 %iger KJ -Lösung gemischt und dann rasch mit 30 ccm verdünnter Salzsäure versetzt. Das ausgeschiedene Jod wird mit der Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung titriert. Gegen das Ende der Titration werden 10—15 Tropfen Stärkelösung zugefügt.



Stärkelösung. 1 g Weizenstärke wird mit 100 g Wasser erhitzt und filtriert.

Kaliumjodid-Lösung. 20 g KJ werden in Wasser zu 100 ccm gelöst und in brauner Flasche aufbewahrt.

2 % ige o-Oxychinolin-Lösung. Man löst 2 g o-Oxychinolin (Präparat « Merck ») in 95 %igem Äthylalkohol zu 100 ccm. Das Reagens ist in brauner Flasche aufzubewahren. Haltbarkeit 10 Tage.

Ammoniak (ca. 2-normal). Durch Verdünnen von konzentriertem Ammoniak stellt man sich eine Lösung vom spez. Gew. 0,9845 her (annähernd 3,5 %ig).

Verdünnte Essigsäure. 57 ccm Eisessig werden zu 1 Liter verdünnt.

Ammoniumoxalat-Lösung. 35,53 g Ammoniumoxalat werden in Wasser zu 1000 ccm gelöst.

Ammoniumacetat-Lösung. 137,1 g Ammoniumacetat werden in Wasser zu 1000 ccm gelöst.

Ammoniakwasser. Man verdünnt 100 ccm ca. 3,5 %iges Ammoniak mit Wasser zu 1 Liter.

Verdünnte Salzsäure (ca. 8—10 %ig). Man verdünnt 250 ccm HCl (spez. Gew. 1,19) mit Wasser zu 1 Liter.

Ausführung der Bestimmung.

Die nachfolgend beschriebene Ausführung des Analysenganges bezieht sich speziell auf die Bestimmung von geringen Mengen Magnesium in Gegenwart von Phosphorsäure und Calcium, wie sie naturgemäss in Blattaschenlösungen vorhanden sind.

5 ccm schwach salzsaure Aschenlösung werden in ein Becherglas pipettiert, mit destilliertem Wasser auf ca. 50 ccm verdünnt und gut durchgemischt. Dieser Lösung wird 2 n-Ammoniak bis zur eben bestehenbleibenden Opaleszenz zugesetzt und darauf mit verdünnter Essigsäure wieder schwach angesäuert. Das Calcium wird mit 10 ccm Ammoniumoxalat-Lösung, die in kleinen Portionen zuzusetzen sind, als Calciumoxalat gefällt und der nun milchig getrübbten Lösung 5 ccm Ammoniumacetat beigegeben. Ohne vom Calciumoxalatniederschlag abzufiltrieren, gibt man in der Kälte etwa 5 ccm 2 %ige alkoholische Oxychinolinlösung zu und lässt 5 Minuten stehen. (Es soll ein genügender Überschuss an Oxychinolin vorhanden sein, erkennbar an der Gelbfärbung der überstehenden Lösung.) Hierauf wird tropfenweise verdünntes Ammoniak zugesetzt, bis die Lösung gegen Phenolphthaleïn (Tüpfelprobe !) schwach alkalisch reagiert; dabei vertieft sich der an-

Tabelle 1.

Bestimmung des Magnesiums in reiner Magnesiumsulfatlösung, sowie bei Zusatz von Kalium, Phosphorsäure und Calcium.

Vorgelegte Menge Magnesium (gegeben als MgSO ₄) in mg	Bei einem Zusatz von mg			Mit Oxychinolin titrimetrisch bestimmt (Mittelwerte) mg Mg	Fehler in %
	K ⁺	PO ₄ ⁻⁻⁻	Ca ⁺⁺		
5,0				5,03	+0,6
10,0				9,86	-1,4
20,0				19,89	-0,5
20,0				20,81 ¹	+4,0
50,0				51,30 ¹	+2,6
5,0	5			4,93	-1,4
10,0	10			9,82	-1,8
20,0	20			19,98	-0,1
5,0		5		5,15	+3,0
10,0		10		9,82	-1,8
20,0		20		19,95	-0,2
5,0			5	4,84	-3,2
10,0			10	9,86	-1,4
20,0			20	19,40	-3,0

¹ Kontrollwerte als Pyrophosphat bestimmt.

fänglich grau-grünliche Farbton. Nach Erhitzen bis zum Siedebeginn wird die Lösung erkalten gelassen. Die überstehende Flüssigkeit wird durch ein Wattefilter gegossen und verworfen. Der zurückbleibende Niederschlag wird dreimal mit warmem Ammoniakwasser dekantiert, aufs Filter gebracht und solange mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos abläuft.

Nun stellt man das Becherglas, in dem gefällt wurde, unter den Trichter und löst den ausgewaschenen Niederschlag mit 20—30 ccm heisser, verdünnter Salzsäure. Wattebausch und Trichter sind mit heissem Wasser quantitativ auszuwaschen.

Das in der verdünnten Salzsäure gelöste Magnesiumoxychinolat wird in der Kälte nach Zusatz von einigen Tropfen Methylrot mit eingestellter n/10 Kaliumbromid-Bromatlösung titriert. Durch das freiwerdende Brom wird der Farbstoff zerstört und es tritt ein Farbumschlag nach gelb ein. Da der Umschlagspunkt nicht sehr deutlich erkennbar ist, muss ein Überschuss von 1—3 ccm Bromid-Bromatlösung zugegeben werden und unmittelbar darauf 5 ccm 20 %ige Kaliumjodidlösung. Es bildet sich dabei ein schokoladebraunes Jodadditionsprodukt, das bei der nachfolgenden Titration wieder in Lösung geht. Man fügt

Tabelle 2.

Bestimmung des Magnesiums in Aschenlösung und bei Zusatz von Magnesium, Kalium, Phosphorsäure und Calcium.

Aschenlösung Nr. B 7 ccm	Mit einem Zusatz von mg				Mit Oxychinolin titrimetrisch bestimmt (Mittelwert) mg Mg	Gefunden für zugesetztes Magnesium mg
	Mg ++	K +	PO ₄ ---	Ca ++		
5					3,98 ¹	
5					4,03 ²	
5					3,92 ³	
5	5				8,99	5,01
5	10				14,26	10,28
5	20				23,31	19,33
5	5	5			9,04	5,06
5	10	10			14,22	10,24
5	20	20			24,09	20,11
5	5	5	5		9,03	5,05
5	10	10	10		14,49	10,51
5	20	20	20		23,98	20,00
5	5	5	5	5	9,01	5,02
5	10	10	10	10	14,45	10,47
5	20	20	20	20	24,31	20,33

¹ Mittelwert aus 6 Bestimmungen mit einem mittleren Fehler $\pm 0,016$.
² Bestimmt im Filtrat der Calciumfällung aus 30 ccm Aschenlösung.
³ Bestimmt mit Oxychinolin im Filtrat der Calciumfällung.

solange Thiosulfat zu, bis die Lösung hell ocker ist, gibt einige Tropfen Stärkelösung als Indikator zu, und titriert die nun grünlich-bläuliche Lösung auf den anfänglichen gelblichen Farbton.

Berechnung der Ergebnisse.

$$a \text{ ccm } n/10 \text{ Bromid-Bromat} - b \text{ ccm } n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 =$$

$$c \text{ ccm } n/10 \text{ verbrauchte Lösung :}$$

$$c \cdot 0,304 = \text{mg Mg} \text{ oder } c \cdot 0,504 = \text{mg MgO}$$

Zur Prüfung der beschriebenen Methode wurden eine Anzahl Analysen durchgeführt, deren Ergebnisse in den Tabellen 1—3 zusammengestellt sind. Der Magnesiumgehalt einer Magnesiumsulfatlösung wurde mit Oxychinolin und als Kontrolluntersuchung nach dem Pyrophosphat-Verfahren ermittelt. Um den Einfluss der Gegenwart von K⁺, PO₄---, und Ca⁺⁺ auf die Magnesiumfällung zu studieren, wurden der MgSO₄-Vorlage Kalium in Form von Kaliumchlorid, Phosphorsäure als K₂HPO₄ und Calcium in Form von CaCO₃ in verschiedenen Mengen zugesetzt.

Tabelle 3.

Bestimmung des Magnesiums in Aschenlösungen und im Filtrat der Calciumfällung (Mittelwerte).

Gehalt der Aschenlösung %	Mg mit Oxychinolin bestimmt		Mg als Pyrophosphat bestimmt in 50 ccm Filtrat und umgerechnet auf 5 ccm Aschenlösung mg
	in 5 ccm Aschenlösung mg	im Filtrat der Ca-Fällung, entsprechend 5 ccm Aschenlösung mg	
K ₂ O : 2,26 P ₂ O ₅ : 2,00 CaO : 1,84	2,10	2,13	2,04
K ₂ O : 1,62 P ₂ O ₅ : 0,26 CaO : 5,20	5,57	5,48	5,63
K ₂ O : 1,15 P ₂ O ₅ : 0,49 CaO : 2,80	3,94	3,91	4,02
K ₂ O : 1,80 P ₂ O ₅ : 0,51 CaO : 2,80	3,57	3,51	3,70

Die nach der Pyrophosphat-Methode untersuchten Proben (Tab. 1) ergeben etwas höhere Werte, als den vorgelegten Mengen entspricht. Wird der Magnesiumgehalt in der Vorlage von 20 mg auf 50 mg erhöht, so sinkt der Fehler um rund $\frac{1}{3}$. Für unsere Verhältnisse mit einer beschränkten Menge Ausgangslösung von geringem Mg-Gehalt scheidet dieses Verfahren trotzdem aus.

Wie die Belegzahlen der Tab. 1 zeigen, scheint die Gegenwart von Kalium keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf zu haben; auch die Phosphorsäure scheint nicht störend zu wirken. Dagegen beeinflusst die Anwesenheit von Calcium die Fällung des Magnesiums mit Oxychinolin im negativen Sinn, so dass die gefundenen Werte um 1,4 bis 3,2 % zu klein sind. Alle diese Bestimmungen wurden mit analysenreinen Chemikalien (Präparate « Merck ») ausgeführt.

Wie verändern sich nun die Ergebnisse der Magnesiumbestimmung durch Zugabe von Aschenlösung? Letztere besitzt selbst einen Magnesiumgehalt von 0,39 % (5 ccm, entsprechend 1 g Blattrocks-substanz, enthalten $3,98 \pm 0,016$ mg Mg), einen Anteil an Kaliumoxyd von 1,52 %, an Phosphorsäure von 0,36 % und an Calciumoxyd von 3,97 %. Ausserdem sind auch noch andere Stoffe (z. B. Eisen) in sehr geringen

Mengen vorhanden. Wie Tab. 2 ausweist, entsteht trotz des beträchtlichen Ca-Gehaltes der Aschenlösung selbst und der zugefügten K^+ , PO_4^{---} und Ca^{++} , keine Vergrößerung der Fehler. Aus den Analysenwerten der Tab. 2 geht somit hervor, dass kleine Magnesiummengen (wie die Beschreibung es vorsieht: 5 ccm Aschenlösung) mit gleicher Genauigkeit bestimmt werden können wie die doppelte oder vierfache Menge.

Ob es sich lohnt, die Filtrate der Calciumfällung bei Serienuntersuchungen zur Magnesiumbestimmung aufzuheben, ist aus Tab. 3 ersichtlich, und muss verneint werden. Die Unterschiede zwischen den beiden Möglichkeiten: aus der Aschenlösung direkt oder aus dem Filtrat der Calciumfällung bestimmt, sind geringfügig.

Zusammenfassung.

Der Vorzug der Magnesiumbestimmungsmethode mit Oxychinolin nach Berg für geringe Magnesiummengen bei Gegenwart von Calcium und Phosphorsäure, wie sie sich speziell in Pflanzenaschen vorfinden, wird durch zahlreiche Versuche bestätigt.

Auch kleine Mengen Ausgangslösung geben ein zuverlässiges Ergebnis.

Wird die Magnesiumbestimmung in Serienuntersuchungen neben Calcium verlangt, so lohnt es sich nicht, das Filtrat der Calciumfällung zur weiteren Verarbeitung aufzuheben.

Herrn Prof. Dr. E. Gäumann (Direktor des Institutes für spezielle Botanik der Eidgenössischen Technischen Hochschule) dankt der Verfasser für die freundlich gewährte Möglichkeit, die vorliegende Untersuchung in seinen Laboratorien ausführen zu können. Herrn Dr. A. Ammann, Assistent am Laboratorium für anorganische Chemie an der E. T. H., möchte ich für die wertvollen Hinweise meinen Dank wiederholen.

Verwendete Literatur:

- Berg, R. 1935: Das o-Oxychinolin «Oxin». Die chem. Analyse. Bd. 14. (Stuttgart, F. Enke, 94 S.) (Mit vollständiger Angabe der einschlägigen Literatur.)
Pharmacopoea Helvetica 1933: Editio quinta, S. 1059 ff.