

Beiträge zur Auswertung chemischer Reaktionen für mikroanalytische Zwecke.

Von **Richard Berg**.

Chemisches Institut der Universität Königsberg, Pr.

(Eingelangt am 9. April 1930.)

Die Verwendung des o-Oxychinolins zur kolorimetrischen Mikrobestimmung von Metallen.

Magnesium-Bestimmung.

Unter Mitwirkung von **W. Wölker** und **E. Skopp**.

Pharmakologisches Institut der Universität.

Die vor einiger Zeit an dieser Stelle für die gravimetrische Mikrobestimmung der Metalle Magnesium¹⁾ und Aluminium²⁾ beschriebene Methode unter Verwendung des o-Oxychinolins legt den Gedanken nahe, diese auch auf die übrigen, durch o-Oxychinolin fällbaren Metalle auszudehnen. Die Schwerlöslichkeit der Oxychinolinmetallkomplexe, die damit verbundene hohe Fällungsempfindlichkeit und niedrige Erfassungsgrenze sowie der geringe Prozentgehalt des im Komplex gebundenen Metalles sprechen zunächst für die Möglichkeit einer mikrochemischen Auswertung, worauf **BERG**³⁾ bereits hingewiesen hat. Wenn diese nicht immer zu erreichen ist, so ist dies darauf zurückzuführen, daß die meisten Metalloxychinolate noch che-

¹⁾ **STREBINGER** und **REIF**, Mikrochemie, **PREGL-FESTSCHRIFT**, 319 (1929).

²⁾ **BENEDETTI-PICHLER**, ebenda, S. 6.

³⁾ **R. BERG**, Journ. f. prakt. Chem., **115**, 178 (1927); Ztschr. f. analyt. Chem., **70**, 341; **71**, 171, 321, 369; **72**, 177 (1927); **76**, 193 (1929); s. a. Pharm. Ztg., **74**, 1364 (1929).

misch gebundenes Wasser enthalten, das beim Trocknen bei höherer Temperatur hartnäckig zurückgehalten wird. Mit dem Entwässerungsprozeß vollzieht sich gleichzeitig ein makroanalytisch zwar nur wenig ins Gewicht fallender Zersetzungsvorgang des Metalloxychinolinkomplexes, der sich jedoch bei Mikromengen erheblich bemerkbar machen kann.

Als in jedem Falle auch für Mikrobestimmungen brauchbar, ist daher die maßanalytische Methode anzusehen und so wurde diese seinerzeit auch zur Bestimmung geringer Metallmengen von BERG empfohlen⁴⁾. Die maßanalytische Bestimmung hat gegenüber der gravimetrischen den Vorteil, daß sie unabhängig vom Wassergehalt der gefällten Oxychinolinmetallverbindungen die organische Komponente mit der Genauigkeit einer jodometrischen Bestimmung eines Phenolderivates zu erfassen gestattet⁵⁾. Die Begründung nebst Ausführungsweise wurde seinerzeit ausführlich beschrieben und es sei hier deshalb nur darauf verwiesen.

Eine weitere Auswertung der Oxychinolinmethoden für mikroanalytische Zwecke bietet das kolorimetrische Verfahren. Dieses ist von YOSHIMATSU⁶⁾ zur Bestimmung des Magnesiums im Blute ohne vorhergehende Abscheidung des Calciums, wie es im Prinzip seinerzeit für die Makrotrennung ausgearbeitet wurde⁷⁾, empfohlen worden.

Die kolorimetrische Bestimmung beruht darauf, daß das o-Oxychinolin als Phenolderivat mit Phosphormolybdänsäure, bzw. Phosphor-Wolfram-Molybdänsäure⁸⁾ in alkalischer Lösung unter Bildung von blau gefärbten kolloid gelösten niederen Oxyden des Molybdäns und Wolframs reagiert. Durch Vergleich einer unter gleichen Bedingungen erzeugten Färbung in einer Standardlösung oder mit einer entsprechenden Farbenskala kann die Magnesiummenge ermittelt werden.

Die kolorimetrische Bestimmung der Metalle, die mit o-

⁴⁾ R. BERG (l. c.), s. a. KOLTHOFF, Pharm. Ztg., **72**, 1173 (1927).

⁵⁾ R. BERG, Pharm. Ztg., **71**, 1542 (1926).

⁶⁾ The Tohoku, Journ. of Exp. Med., **14**, 29 (1929).

⁷⁾ R. BERG, Ztschr. f. analyt. Chem., **71**, 33 (1927).

⁸⁾ FOLIN u. DENIS-TISDALL, Journ. of biol. Chem., **22**, 305 (1915), u. ebenda **44**, 409 (1920).

Oxychinolin fällbar sind, dürfte mit wenigen Ausnahmen⁹⁾ eine allgemeine Anwendung finden, wobei die seinerzeit angegebenen Fällungsempfindlichkeiten sich durch geeignete Arbeitsweise, wie im weiteren gezeigt wird, noch soweit steigern lassen, daß solche Metallmengen bestimmbar werden, mit denen wir es bei biologischen Prozessen zu tun haben.

Da die Methode der Magnesiumbestimmung von YOSHIMATSU (l. c.) nur unter bestimmten Bedingungen zuverlässige Werte liefert, wird im folgenden das modifizierte Verfahren beschrieben, wobei an entsprechender Stelle auf die wesentlichen, zur Erzielung befriedigender Resultate maßgebenden Punkte hingewiesen wird.

Für die im folgenden beschriebenen Bestimmungen wurden nur reinste Reagenzien (MERCK) verwendet. Die Lösungen wurden mit einem in Quarzgefäßen destillierten Wasser hergestellt.

Zur Herstellung des Phenolreagenses¹⁰⁾ werden 100 g Natrium-Wolframat, 20 g Phosphor-Molybdänsäure und 50 ccm 85%ige Phosphorsäure mit so viel Wasser versetzt, daß eine vollkommene Lösung eintritt. Darauf wird 2 Stunden gekocht, abgekühlt und zu einem Liter mit Wasser aufgefüllt.

In einem Zentrifugierröhrchen aus Quarz (etwa 15 ccm Inhalt) wird die Magnesiumlösung mit 0,3 bis 0,5 g Ammoniumchlorid versetzt, auf 5 ccm mit Wasser aufgefüllt und auf etwa 90° erwärmt. Darauf werden 0,2 ccm einer frisch bereiteten 2%igen alkoholischen o-Oxychinolinlösung und 0,4 ccm einer 25%igen Ammoniaklösung hinzugegeben. Der Fällungsvorgang wird nun dadurch eingeleitet, daß man mit Hilfe eines in einem Glasstab eingeschmolzenen Glassplitters aus Schott'schem Hartglas¹¹⁾ durch leichtes Ansetzen der Spitze an die Gefäßwandung zwei Minuten mit mäßigem Druck reibt. (Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß besonders bei der Bestimmung geringer Magnesiummengen unter 15 γ die Glassorte eine wesentliche Rolle bei der Fällung spielt.) Diese so angeimpfte Reaktionsflüssigkeit wird dann 10 Minuten in kochendem Wasserbade stehengelassen. Durch darauffolgendes 4 Minuten langes Zentrifugieren (bis

⁹⁾ Nach bisherigen Untersuchungen wird die Wechselwirkung zwischen o-Oxychinolin und Heteropolysäuren durch Kupfer stark beeinflusst. (Biochem. Ztschr. zurzeit im Druck.)

¹⁰⁾ RONA, „Das Praktikum der Physiol. Chem.“, II, Berlin (1929).

¹¹⁾ Von den verschiedenen Glassorten erwies sich das Blei-Zinkglas am geeignetsten.

2000 Touren) wird der Niederschlag abgeschleudert und nach dem Abhebern der überstehenden Lösung dreimal mit je 2 ccm einer warmen 5%igen gegen Phenolphthalein mit Ammoniak neutralisierten Ammoniumacetatlösung gewaschen. Die Trennung von der Waschflüssigkeit geschieht ebenfalls durch Zentrifugieren. Nunmehr wird das Magnesiumoxychinolat in 0,5 ccm n-Salzsäure gelöst und in ein Meßkölbchen von 25 ccm Inhalt mit wenig Wasser übergespült. Nach Zusatz von 5 ccm 20% iger Sodalösung und 1 ccm des Phenolreagens wird bis zur Marke aufgefüllt, eine halbe Stunde auf 80° erwärmt und nach einer halben Stunde mit einer unter gleichen Bedingungen gleichzeitig angesetzten Standardlösung kolorimetrisch verglichen. Bei Mengen bis zu 5 γ hat sich die Anwendung des DUBOSQ-Kolorimeters ausgezeichnet bewährt. Bei geringeren Mengen ist es zweckmäßiger, mit einer Farbenskala zu vergleichen.

Die folgende Tabelle zeigt die Resultate einiger Bestimmungen reiner Mg-Lösungen, die nach der oben beschriebenen Methode ausgeführt wurden. Um jegliche Beeinflussung auszuschalten, wurden dem Ausführenden¹²⁾ unbekannte Mengen zur Bestimmung gegeben. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, stehen die gefundenen Werte im allgemeinen mit den gegebenen in zufriedenstellender Übereinstimmung.

Tabelle I.

Gegebene Magnesiummenge	Gefundene Magnesiummenge	Gegebene Magnesiummenge	Gefundene Magnesiummenge
	in γ		in γ
15	14,9	9	9
15	15,1	8	8,3
13	11,5	7	8,5
12	11,1	6	5,5
10	11	5	4,4

Die Bestimmung geringer Mengen Magnesium in Gegenwart extrem hoher Mengen Calcium veranschaulicht die Tabelle II. Die Ausführung war im allgemeinen wie oben beschrieben, mit dem

¹²⁾ E. SKOPP (s. o.).

einzigsten Unterschiede, daß zur Fällung des Magnesiums 0,5 ccm der 2%igen alkoholischen Oxychinolinlösung verwendet wurden. Dies geschah im Hinblick darauf, daß auch Calcium mit Oxychinolin komplexe Verbindungen liefert, die jedoch im Gegensatz zum Magnesium unter den genannten Arbeitsbedingungen in Lösung bleiben¹³⁾.

Tabelle II.

In Gegenwart von 100 γ Ca		In Gegenwart von 200 γ Ca	
gegebene Magnesiummenge in γ	gefundene Magnesiummenge	gegebene Magnesiummenge in γ	gefundene Magnesiummenge
13	12,2	13	11,8
11	11,8	10	10,9
10	9,5	10	8,9
10	9,0	7	7,7
8	8,4	6	5,3
7	7,3	5	5,7

Das folgende Beispiel zeigt die praktische Anwendung der Oxychinolinmethode für die Bestimmung des Magnesiums im Pferdeblutserum. Hierbei bedeutet a) die gefundene Menge Mg in 0,5 ccm des entweißten Blutserums. Bei b) wurde vor der Bestimmung noch eine gemessene Menge Magnesiumlösung, und zwar 5 γ Magnesium entsprechend hinzugefügt.

a) In 0,5 ccm Blutserum gefunden: 17 γ g, bzw. 16 γ g Magnesium.

b) In 0,5 ccm Blutserum + 5 γ g Mg gefunden: 20 γ g, bzw. 20 γ g Magnesium.

Statt des im Mittel aus der Versuchsreihe a) und b) ermitteltem Magnesiumgehalte von 21,5 γ g wurden demnach 20 γ g gefunden¹⁴⁾, was einem absoluten Fehler von —7% entspricht.

Bei einiger Übung dieser technisch nicht ganz einfachen Methode, lassen sich noch auf $\pm 3\%$ genaue Werte erzielen.

¹³⁾ Siehe R. BERG (l. c.).

¹⁴⁾ W. WÖLKER (s. o.).