

CCA-529

545.2:546.4

Original Scientific Paper

Die komplexometrische Bestimmungen von Magnesium, Calcium, Strontium und Barium in Anwesenheit von Eisen und Chrom

F. Krleža

Laboratorium für analytische Chemie, Institut für Chemie,
Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Sarajevo,
Sarajevo, Bosnien und Herzegowina, Jugoslawien

Eingegangen am 3. Juli 1968.

Die Möglichkeit der komplexometrischen Bestimmung von Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} und Mg^{2+} (Me^{2+}) in Anwesenheit von Fe^{3+} bzw. Cr^{3+} (Me^{3+}) wurden untersucht und entsprechende Verfahren ausgearbeitet, bei denen die dreiwertigen Kationen mit Glycerin maskiert sind. Bei Gegenwart von Eisen (III) bestimmt man Mg^{2+} gegen Thymolphthaleinkomplexon und pH 10, Sr^{2+} und Ba^{2+} (sowie Ca^{2+}) bei pH 12,5–13, Indikator Calcein. Relativer Standardfehler 0,16 bis 0,55%. In Anwesenheit von Chrom (III) wird Mg^{2+} gegen Erio T, pH 10, Ba^{2+} gegen Methylthymolblau oder Metalphthaleinkomplexon bzw. Metalphthaleinkomplexon + Erio T bei pH 10,6–11,1 und Ca^{2+} und Sr^{2+} nach Rücktitration bei pH 10, Indikator Erio T bestimmt. Relativer Standardfehler 0,08 bis 0,85%.

Die Konzentrationen der zweiwertigen Kationen liegen zwischen $1,16 \cdot 10^{-3}$ bis $1,1 \cdot 10^{-2}$. Die obere Konzentrationsgrenzen des Eisens (III) und des Chroms (III), bei welchen die Methoden für die Bestimmung von Me^{2+} noch anwendbar sind, wurden festgestellt.

Die Verhältnisse zwischen den Stabilitätskonstanten von Me^{+2} und Me^{+3} mit K III und mit Glycerin werden diskutiert.

EINFÜHRUNG

Da $K_{\text{Me}^{+3}}^{\text{S}} - \text{Glycerin} \gg K_{\text{Me}^{+3}}^{\text{S}} - K_{\text{III}}$ ($\text{Me}^{3+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$) ist (1), kann man jene Kationen, die mit Glycerin keine oder besonders schwache Komplexe geben, in Lösungen mit früher erwähnten dreiwertigen Kationen komplexometrisch bestimmen. So haben wir zuerst die Bestimmungen von Nickel, Kobalt, Mangan und Zink in Lösungen mit Eisen (III) und Cr (III) durchgeführt.² Jetzt versuchen wir auch Magnesium, Calcium, Strontium und Barium in Gegenwart von Eisen bzw. Chrom in Mischsystemen Wasser-Glycerin zu bestimmen.

EXPERIMENTELLES

1. Komplexometrische Bestimmungen von Magnesium, Calcium, Strontium und Barium in Mischsystemen Wasser-Glycerin

Indikator Erio T, Puffer pH 10. Magnesium: direkte Titration, Calcium, Strontium und Barium: Substitutionstitration mit Magnesiumversenat.

Die Ergebnisse aus der Tabelle I zeigen, dass Mg, Ca, Sr und Ba in Mischsystemen Wasser-Glycerin bestimmt werden können.

TABELLE I

Komplexometrische Bestimmungen von Magnesium, Calcium, Strontium und Barium in Mischsystemen Wasser-Glycerin

Kation	Anzahl von Messungen	Genommen in 100 ml		Mittlere Abweichung für Me^{2+} in		Standard-Abweichung in mg	Relative Standard-Abweichung in %
		Me^{2+} mg	Glycerin ml	mg	%		
Ca^{2+}	4	10	20	0,03	0,3	0,03	0,33
Sr^{2+}	4	10	20	0,24	2,4	0,05	0,50
Ba^{2+}	4	10	20	0,48	4,8	0,03	0,30

2. Komplexometrische Bestimmungen des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Bariums in Anwesenheit von Eisen

Die Lösung mit Me^{2+} in Konzentration bis $3,4 \cdot 10^{-3}$ und mit Eisen (III), versetzt man mit der, für die Maskierung von Me^{3+} nötigen Glycerinmenge. Das Gesamtvolumen des Systems beträgt 100 ml.

Mg^{2+} bestimmt man bei Puffer pH 10, gegen Thymolphthaleinkomplexon auf Braun, des beim Stehenlassen in eine braunrötliche Nuance übergeht. Sr^{2+} und Ba^{2+} wurden mit 0,02 M K III gegen Calcein, Puffer pH 12,5–13 auf schwarzer Unterlage mit Seitenbeleuchtung von grünlicher Fluoreszenz auf Rosig titriert. In der Tabelle II sind, zum Vergleich, auch die Resultate für Calcium, das früher bestimmt wurde³

TABELLE II

Komplexometrische Bestimmungen des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Bariums in Anwesenheit von Eisen

Kation Me^{2+}	Anzahl von Messungen	Genommen in 100 ml			Mittlere Abweichung		Standard-Abweichung mg	Relative Standard-Abweichung %
		Me^{2+} mg	Fe^{3+} mg	Glycerin ml	mg	%		
Mg^{2+}	8	8,14	6,67	13,5	0,012	0,15	0,026	0,32
	8	8,14	20,01	27,0	0,024	0,29	0,022	0,17
	8	8,14	30,02	35,5	0,024	0,29	0,396	0,49
Sr^{2+}	8	10,00	13,40	20	0,022	0,22	0,055	0,55
	8	43,25	25,70	25	0,082	0,19	0,069	0,16
	8	43,25	71,68	50	0,090	0,21	0,097	0,22
Ba^{2+}	8	6,67	13,4	20	0,015	0,22	0,017	0,26
	8	34,65	25,7	25	0,080	0,23	0,078	0,23
	8	34,65	71,68	50	0,102	0,29	0,109	0,30
Ca^{2+}	4	16,03	11,04	10	0,020	0,12	0,026	0,16
	4	16,03	46,68	30	0,020	0,12	0,026	0,16
	4	16,03	99,36	60	0,025	0,16	0,067	0,42

angeführt. Die obere Konzentrationsgrenze des Eisens bei welcher die Methode noch anwendbar ist, beträgt für die Bestimmung von Mg cca 30 mg, für Sr und Ba cca 70 mg und für Ca cca 100 mg in 100 ml Lösung.

3. Komplexometrische Bestimmungen des Magnesiums, Calciums und Strontiums in Anwesenheit von Chrom

Die Lösungen mit cca 10 mg Me^{2+} und Cr^{3+} bis 40 mg (bei Mg^{2+}) und bis 30 mg (bei Ca^{2+} und Sr^{2+}) versetzt man mit Glycerin in Mengen, die für die Maskierung nötig sind, sowie mit Wasser bis 150 ml. Systeme mit Magnesium lässt man zwei Stunden stehen, und nach Neutralisieren kocht man einige Minuten. Dann wurde Mg^{2+} bei Zimmertemperatur, Puffer pH 10, gegen Erio T bei guter Seitenbeleuchtung titriert bis Violett in dauerndes Blau umschlägt. Calcium und Strontium wurden nach Rücktitration des überschüssigen K III mit 0,02 ZnSO_4 -Lösung bestimmt, Puffer pH 10, Indikator Erio T, Farbenumschlag von Blau in Violett. Die obere Konzentrationsgrenze des Chroms für die Bestimmung von Mg^{2+} liegt bei cca 40 mg und von Ca^{2+} und Sr^{2+} bei cca 30 mg in 150 ml Lösung.

TABELLE III

Komplexometrische Bestimmungen des Magnesiums, Calciums und Strontiums in Anwesenheit von Chrom

Kation Me^{2+}	Anzahl von Messungen	Genommen in 150 ml			Mittlere Abweichung für Me^{2+} in		Stan- dard- Abwei- chung in mg	Relative Stan- dard- Abwei- chung in %
		Me^{2+} mg	Cr^{3+} mg	Glycerin ml	mg	%		
Ca^{2+}	6	10,21	10	40	0,100	0,98	0,012	0,12
	6	10,21	22,5	45	0,102	1,00	0,017	0,17
	6	10,21	30	60	0,107	1,06	0,008	0,08
Sr^{2+}	6	10,49	10	40	0,060	0,57	0,076	0,74
	6	10,49	22,5	45	0,080	0,76	0,087	0,85
	6	10,49	30	60	0,120	1,14	0,085	0,83
Mg^{2+}	6	10	20	80	0,11	1,10	0,017	0,17
	6	10	30	80	0,10	1,00	0,056	0,56
	6	10	40	80	0,16	1,60	0,037	0,37

4. Für die komplexometrische Bestimmungen des Barium in Anwesenheit von Chrom sind mehrere Methoden vorgeschlagen:

a) Lösungen mit cca 24 mg Ba^{2+} , cca 21 mg Cr^{3+} und mit Glycerin werden mit Wasser auf 100 ml gebracht, durchgemischt und nach zwei Stunden einige Minuten gekocht. In das lauwarme System gibt man 1—2 Puffertabletten Riedel, neutralisiert und bringt schliesslich mit 25% Ammoniak auf pH-Wert 10,6—11,1. Nach Zugabe von 0,5 ml 0,1% Metalphthaleinkomplexonlösung titriert man mit 0,02 M K III von Rot über Schmutzignblau auf Klargrün (Tabelle IV-1).

b) Die Bestimmung wird wie bei a) durchgeführt, aber ohne Puffertabletten mit Farbenumschlag von Intensivviolett auf Blassviolett (Tabelle IV-2).

c) Bestimmung wie bei b), aber mit Mischindikator: 0,1% Metalphthaleinkomplexon und Erio T, Farbumschlag von Rotviolett auf Blaugrün. Sobald man die Farbänderung bemerkt, gibt man noch einige Tropfen K III-Lösung zu, bis die rötliche Nuance in Violett verschwindet (Tabelle IV-3).

TABELLE IV

Komplexometrische Bestimmungen des Bariums in Anwesenheit von Chrom

Nr.	Anzahl von Messungen	Genommen in 100 ml			Mittlere Abweichung für Me ²⁺ in		Standard-Abweichung in mg	Relative Standard-Abweichung in %
		Ba ²⁺ mg	Cr ³⁺ mg	Glycerin ml	mg	%		
1	6	23,62	21,10	20	0,100	0,42	0,085	0,36
2	6	23,62	21,10	20	0,145	0,61	0,152	0,64
3	6	23,62	21,10	20	0,073	0,31	0,122	0,52
4	6	34,65	13,05	30	0,090	0,26	0,103	0,30
5	6	34,65	20,81	40	0,085	0,25	0,226	0,65

d) Die schwarzbraune Lösung mit Ba²⁺ bis 2,10⁻³, Cr³⁺ bis 21 mg, Glycerin bis 40 ml wird gut durchgemischt und nach kurzer Zeit mit noch 10—12 ml 25% Ammoniak und Wasser bis 100 ml versetzt und gegen Methylthymolblau von Intensivblau auf Violett mit rötlichen Nuance (Tabelle IV-4 und 5) titriert.

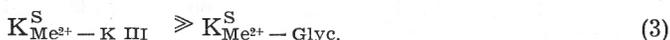
Die obere Konzentrationsgrenze des Cr³⁺ bei Bestimmung von Barium beträgt cca 21 mg in 100 ml Lösung.

DISKUSSION

Auf Grund der Messungen können wir folgende Schlussfolgerung über die verhältnisse der Stabilitätskonstanten Me²⁺-Glycerin ziehen (Me²⁺ = Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺): Wenn sich diese zweiwertige Kationen überhaupt mit Glycerin komplexieren lassen, ist die relative Reihenfolge der Stabilitätskonstanten von Komplexen Me²⁺-Glycerin folgende:



Die Reihenfolge der Stabilitätskonstanten von Komplexen Me²⁺—K III⁴ ist der Reihenfolge (2) entgegengesetzt. Aus der Tabellen geht hervor, dass:



Die zweiwertigen Kationen Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ und Ba²⁺ können komplexometrisch in Systemen mit Fe³⁺ bzw Cr³⁺ gerade auf Grund der Verhältnisse zwischen den Stabilitätskonstanten dieser Kationen mit K III und mit Glycerin bestimmt werden (Gleichungen 1 bis 3). Der pH-Wert für die Bestimmung von Ca²⁺, Sr²⁺ und Ba²⁺ bei Anwesenheit von Fe²⁺ liegt zwischen pH 12,5—13, weil bei diesem pH-Wert die Komplexe Fe³⁺-Glycerin fast farblos sind und Fe³⁺ total maskiert ist. Zweiwertige Kationen in Anwesenheit von Cr³⁺ sowie Mg²⁺ in Anwesenheit von Fe³⁺ bestimmt man gegen verschiedene Indikatoren bei pH-Werten 10—11, welche pH-Werte Maskierung der dreiwertigen Kationen und scharfe Farbumschläge der Indikatoren ermöglichen mit besonderer Rücksicht auf die Mischsysteme Wasser-Glycerin.

LITERATUR

1. F. Krleža, *Michrochim. Acta* **1966**, 785.
2. F. Krleža, *Croat. Chem. Acta* **39** (1967) 47.
3. F. Krleža, *Glasnik hem. i teh. B i H* **15** (1966—67) 73.
4. L. G. Sillen und A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, The Chemical Society London, **1964**, 635—640.

IZVOD

**Određivanje magnezijuma, kalcijuma, stroncijuma i bariuma
u sistemima koji sadrže ferum ili krom***F. Krleža*

Ispitana je mogućnost određivanja Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , i Mg^{2+} (Me^{2+}) u sistemima koji sadrže Fe^{3+} ili Cr^{3+} (Me^{3+}) kompleksometrijskom titracijom i izrađeni su odgovarajući postupci. Trovalentni kationi se kod toga maskiraju glicerinom. Mg^{2+} određujemo uz Fe^{3+} kod pH 10 indikator timolftaleinkomplekson, Sr^{2+} i Ba^{2+} (kao i Ca^{2+}) uz Fe^{3+} kod pH 12,5—13, indikator kalcein. Uz Cr^{3+} određuje se Mg^{2+} kod pH 10, indikator erio T, dok se Ba^{2+} može odrediti kod pH 10,6—11,1, indikator metiltimolplavo ili metalftaleinkomplekson ili metalftaleinkomplekson + erio T. Sr^{2+} i Ca^{2+} uz Cr^{3+} retitiraju se kod pH 10, indikator erio T, sa 0,02 M ZnSO_4 . Relativna standardna pogreška kod određivanja uz željezo iznosi 0,16 do 0,55%, a kod određivanja uz krom 0,08 do 0,85%.

Koncentracije dvovalentnih kationa leže između $1,16 \cdot 10^{-3}$ — $1,1 \cdot 10^{-2}$ M. Nadalje su ustanovljene gornje granične koncentracije za Me^{3+} uz koje su određivanja Me^{2+} po ovim postupcima moguća.

Prodiskutirani su odnosi između konstanti stabilитета Me^{2+} i Me^{3+} sa K III i sa glicerinom.

LABORATORIJ ZA ANALITIČKU KEMIJU
INSTITUTA ZA KEMIJU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
UNIVERZITET SARAJEVO

Primljeno 3. srpnja 1968.