

## Maßanalytische Bestimmung des Magnesiums.

Von Studienrat W. DAUBNER.

(Eingeg. 15. Juli 1935.)

Mitteilung aus dem Tonchemischen Laboratorium der Staatlichen Keramischen Fachschule Landshut i. Bayern.

Die gravimetrische Bestimmung des Magnesiums als Pyrophosphat ist für die Erreichung von genauen Werten zeitraubend und verlangt außerdem große Sorgfalt.

So tritt z. B. bei der Veraschung des Filters infolge des dabei auftretenden Kohlenstoffes und des in der Hitze aus dem Magnesiumammoniumphosphat frei werdenden Ammoniaks immer eine teilweise Reduktion des vorhandenen Phosphates zu Phosphid ein, so daß nur durch nachträgliche Oxydation mit Salpetersäure einwandfreie Werte erhalten werden können. Wird die Veraschung des Filters im Porzellantiegel vorgenommen, so erfordert das Glühen des Magnesiumpyrophosphates über dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz längere Zeit. Schneller kommt man zwar bei Verwendung eines Platintiegels zum Ziel; dabei ist aber größte Vorsicht geboten, um den Tiegel durch das Auftreten der erwähnten Reduktionen nicht zu zerstören.

Eine schnellere und sicherere Bestimmung des Magnesiums ermöglicht nun die im folgenden beschriebene maßanalytische Methode.

Die Bestimmung gründet sich auf die Überführung des zu bestimmenden Magnesiums in Magnesiumammoniumarseniat. Die an das Magnesium gebundene Arsensäure kann dabei nach ihrer maßanalytischen Bestimmung ohne weiteres auf Magnesium umgerechnet werden.

### I. Darstellung von Magnesiumammoniumarseniat.

Man gibt die auf Magnesium zu untersuchende salzsaure Lösung, welche außer den Alkalien keine weiteren Metalle enthalten darf, in eine mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung von sekundärem Natriumarseniat. Auf 1 mg Magnesium nimmt man zweckmäßig 5 cm<sup>3</sup> Fällungsvolumen. In bezug auf Arsenpentoxyd soll die Lösung 0,3% ig sein; ein Zusatz von Ammoniumchlorid bis zu 5% ist zu empfehlen. Nach vorsichtigem, tropfenweisem Zusatz von Ammoniak und unter ständigem Umrühren der Lösung mit einem Glasstab tritt allmählich die Bildung von Magnesiumammoniumarseniat ein, welches sich in Kristallen absetzt. Zur vollständigen Fällung läßt man nach Zusatz von 10% iger Ammoniaklösung bis zu  $\frac{1}{10}$  des Fällungsvolumens die Lösung 4 bis 5 h lang stehen. Wenn man in dieser Weise verfährt, erhält man den Niederschlag völlig rein. Gibt man umgekehrt das Fällungsreagens in die ammoniakalische Magnesiumsalzlösung, so besteht die Möglichkeit einer teilweisen Bildung von tertiärem Magnesiumarseniat,  $Mg_3(AsO_4)_2$ , wobei die Werte zu niedrig ausfallen. Überschreitet der Prozentgehalt von Arsenpentoxyd den Wert 0,3 wesentlich, so erfolgt teilweise Bildung von  $Mg(NH_4)_4(AsO_4)_2$ , wodurch sich etwas zu hohe Werte ergeben.

### II. Reduktion der gebundenen Arsensäure zu arseniger Säure.

Nun filtriert man den erhaltenen Niederschlag, Magnesiumammoniumarseniat, durch ein gewöhnliches Papierfilter und wäscht mit 90% igem Äthylalkohol (Brennspiritus) bis zur völligen Entfernung des Fällungsreagens, löst den Niederschlag im Filter in heißer n-Salzsäure und läßt die Lösung in einen Erlenmeyerkolben von ungefähr 300 cm<sup>3</sup> Inhalt einlaufen. Jetzt gibt man im Überschuß eine konzentrierte Lösung von Schwefeldioxyd hinzu und läßt diese eine Stunde lang einwirken.

### III. Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure.

Als dann erhitzt man unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd zum Sieden bis zum völligen Entweichen des Schwefeldioxyds (Prüfung mit schwachrot gefärbter Kaliumpermanganatlösung), kühlt ab und gibt nach Zusatz von 2 Tropfen Methylorange primäres Natriumcarbonat

im Überschuß hinzu (nach der Neutralisation noch etwa 1 g). Nach Beigabe von etwas Stärkelösung läßt man Jodlösung von bekanntem Titer bis zum Auftreten einer bleibenden schwachblauen Färbung zufließen. Der Verbrauch von 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  Jodlösung entspricht einer Menge von 0,001216 g Magnesium bzw. 0,002016 g Magnesiumoxyd.

Die Bestimmung der Arsensäure kann auch nach ihrer Reduktion mit Jodwasserstoff durch Messung des dabei ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat erfolgen.

Die Genauigkeit der Methode zeigt sich in nachstehenden Analyseergebnissen. Zur Verwendung kam chemisch reines kristallisiertes Magnesiumsulfat.

Angew. Menge	$\frac{n}{10}$ Jodlösung in cm <sup>3</sup>	Magnesium-%		Differenz
		berechnet	gefunden	
0,3478 g	28,14	9,87	9,839	—0,031%
0,1265 g	10,25	9,87	9,853	—0,017%
0,1933 g	15,69	9,87	9,87	± 0,000%
0,0565 g	4,6	9,87	9,90	+ 0,03%

Soll die Bestimmung des Magnesiums in Silicatanalysen ausgeführt werden, so bringt man die magnesiumhaltige Lösung nach der Calciumfällung durch Ammoniumoxalat salzsauer mit der sauren Lösung von sekundärem Natriumarseniat zusammen und verfährt genau wie oben angegeben.

In zahlreichen Silicatanalysen im Tonchemischen Laboratorium der Staatlichen Keramischen Fachschule Landshut (Bayern) wurde für die Magnesiumbestimmung dieses Verfahren bereits mit Erfolg angewendet.

Dr. I. Valentin vom chemischen Laboratorium der Luisenschule in Tilsit hat eine maßanalytische Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumammoniumarseniat ( $MgNH_4AsO_4$ ) veröffentlicht<sup>1)</sup>:

In einem 100-cm<sup>3</sup>-Kolben werden 50 cm<sup>3</sup> 1% iger Arseniatlösung mit je 10 cm<sup>3</sup> 10% iger Ammoniaklösung und 5% iger Ammonchloridlösung bis zum Sieden erhitzt; alsdann wird die Magnesiumsalzlösung, die bis 0,04 g Magnesium enthält, tropfenweise unter ständigem Umschwenken des Kolbens hinzugebracht. Nach etwa 2 h füllt man bis zur Marke auf, schüttelt kräftig durch, versetzt in einer Glasstopfenflasche 50 cm<sup>3</sup> Filtrat mit 40 cm<sup>3</sup> 25% iger Salzsäure und 1 g Kaliumjodid und titriert nach 15 min. Die Fällung kann auch bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden. Man bemißt in diesem Fall die Fällungsdauer auf etwa 12 h. Enthält die Magnesiumsalzlösung freie Säure, so ist diese vor dem Zusatz von Ammoniak zu neutralisieren.

Dies Verfahren hat den Nachteil, daß für die Titration nur ein Teil des überschüssigen Fällungsmittels in Frage kommt. Für die sichere Erfassung sehr kleiner Mengen Magnesium eignet sich daher diese Methode nur wenig.

Außerdem führt die Fällung aus stark ammoniakalischer Lösung leicht zur Bildung geringer Mengen von tertiärem Magnesiumarseniat,  $Mg_3(AsO_4)_2$ , was naturgemäß etwas zu niedrige Magnesiumwerte gibt.

Ferner ergibt die Titration keine zuverlässigen Ergebnisse. Die Salzsäurekonzentration soll den Wert 14,5% nicht überschreiten.

Um einwandfreie Werte zu erhalten, muß man folgendermaßen verfahren: Zur Bestimmung von z. B. 0,1 g Magnesium bringt man 1 g Kaliumjodid mit 50 cm<sup>3</sup> 14,5% iger Salzsäure zusammen und läßt diese Lösung kurze Zeit in einem lichtdichten Behälter stehen. Scheidet sich dabei trotzdem etwas Jod ab, so entfernt man dasselbe mit der Thiosulfatlösung. Nun gibt man die farblose Jodwasserstofflösung zur Arseniatlösung, die in bezug auf Salzsäure ebenfalls 14,5% ig sein muß. Nach  $\frac{1}{4}$  stündigem Stehen im lichtdichten Behälter erfolgt sodann die Titration mit der Thiosulfatlösung. [A. 73.]

<sup>1)</sup> Z. analyt. Chem. 54, 76 [1914].