Ueber eine titrimetrische Bestimmung des Magnesiums.

Von E. Rupp.

(Eingegangen den 16. X. 1903.)

In ähnlicher Weise wie dies für die Jodsäure¹⁾ dargetan worden, habe ich im Verein mit Herrn cand. chem. Bergdolt die Arsensäure der Metalltitration dienstbar zu machen versucht.

Hierbei wurde in erster Linie das Magnesium in Betracht gezogen, dessen Ammondoppelsarsenat ja auch in der gravimetrischen Analyse eine Rolle spielt.

Es war zunächst geboten die genaueste und einfachste volumetrische Bestimmungsweise der Arsensäure zu ermitteln, und wurden daher die verschiedenartigsten Reduktionsmittel zwecks Ueberführung von As_2O_5 in As_2O_3 erprobt, welch letzteres alsdann jodometrisch gemessen werden sollte.

Nach einer von Rohmer²⁾ gemachten Beobachtung lassen sich große Mengen pentavalenten Arsens mit $\text{HCl} + \text{SO}_2$ rasch reduzieren und übertreiben, wenn die Lösung Bromwasserstoffsäure enthält. Es sollte nun zunächst festgestellt werden, ob durch HBr sich nicht in der Weise eine direkte Titration ermöglichen ließe, daß die angesäuerte As_2O_5 -Lösung mit $\text{KBr} + \text{KJ}$ in Reaktion versetzt und durch Messung der ausgeschiedenen Jodmenge der As_2O_5 -Wert bestimmt wurde. In den nachstehenden diesbezüglichen Versuchsreihen wurde von einer bestimmten Menge As_2O_3 ausgegangen, diese mit der eben erforderlichen Jodmenge von 11,2 ccm $\frac{1}{10}$ -Lösung in As_2O_5 übergeführt, und die nach erfolgter Reduktion zur Bindung ausgeschiedenen Jods benötigte Thiosulfatmenge mit dem ursprünglichen Jodwerte verglichen. Es wurde nach der erstmaligen Titration in den angegebenen Zeitfristen so oft mit Thiosulfat auf farblos titriert, bis nach 5 Minuten langem Stehen keine Jodabscheidung mehr erfolgte.

I. $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{ca. } 25 \text{ ccm } \text{H}_2\text{O}, + 5 \text{ ccm verdünnter } \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ g KJ} + 1 \text{ g KBr},$

nach 3 Stunden	7,2 ccm		
+ 1 Stunde	1,5 "		
+ $\frac{1}{2}$ "	0,9 "		
+ $\frac{1}{2}$ "	0,5 "		
+ $\frac{1}{2}$ "	0,5 "	geline	erwärmt
+ $\frac{1}{2}$ "	0,3 "	"	"
+ $\frac{1}{2}$ "	0,1 "	"	"
+ 15 Stunden	0,1 "	"	"

11,1 ccm Thiosulfat.

¹⁾ Dieses Archiv 241, 435.

²⁾ Berl. Ber. 34, 33.

II. $\text{As}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{KJ} + \text{KBr} + 5 \text{ ccm verdünnter HCl}$,

nach 3 Stunden . . .	7,4	ccm	
+ 1 Stunde	1,7	"	
+ 1 "	1,8	"	
+ $\frac{1}{2}$ "	0,65	"	
+ $\frac{1}{2}$ "	0,25	"	
+ $\frac{1}{2}$ "	0,15	"	
+ 15 Stunden . . .	0,2	"	
+ $\frac{1}{2}$ Stunde	0,1	"	gelinde erwärmt
	0,08	"	
<hr/>			
	11,33	ccm	Thiosulfat.

Vergleichsversuche ohne KBr:

III. $\text{As}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KJ}$,

nach 3 Stunden . . .	7,1	ccm	
+ 1 Stunde	1,40	"	
+ $\frac{1}{2}$ "	0,8	"	
+ $\frac{1}{2}$ "	0,55	"	
+ 15 Stunden . . .	0,45	"	
+ $\frac{1}{2}$ Stunde	0,3	"	gelinde erwärmt
+ $\frac{1}{2}$ "	0,2	"	" "
+ $\frac{1}{2}$ "	0,1	"	" "
	10,95	ccm	Thiosulfat.

IV. $\text{As}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} + \text{KJ}$,

nach 3 Stunden . . .	7,4	ccm	
+ 1 Stunde	1,75	"	
+ $\frac{1}{2}$ "	0,7	"	
+ 15 Stunden . . .	0,5	"	
+ $\frac{1}{2}$ Stunde	0,3	"	gelinde erwärmt
+ $\frac{1}{2}$ "	0,2	"	" "
+ $\frac{1}{2}$ "	0,1	"	" "
+ $\frac{1}{2}$ "	0,1	"	" "
	11,15	ccm	Thiosulfat.

Vorteile waren also nicht erzielt worden. Im einen wie im anderen Falle, vollzieht sich die Reduktion auch bei häufiger Wegnahme des freien Jods nur sehr allmählich. Ebenso resultatlos verliefen Versuche mit Ferrosalzen, Oxalsäure, Ameisensäure. Es ergab sich, daß ein Gleichgewichtszustand zwischen As_2O_3 und As_2O_5 allenthalben sich einstellt, wenn sehr angenähert $\frac{2}{3}$ der angewandten As_2O_5 -Menge (Jodwert 7,4) reduziert sind. Es mag hierin eine Bestätigung für die von A. Joly¹⁾ verfochtene Verbindungsfähigkeit der

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 31, 432.

arsenigen Säure mit Arsensäure erblickt werden. Eine obigem Jodwerte entsprechende Verbindung $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ beschreibt Joly als rectanguläre Blättchen. Eine Konstitutionsformel, welche prozentisch in voller Uebereinstimmung mit der Joly'schen Bruttoformel steht, läßt sich in ganz zwangloser Weise wie folgt ableiten. 2 Moleküle arseniger Säure reagieren in Form der metarsenigen Säure mit 1 Molekül Arsensäure unter Wasserabspaltung nach der Gleichung:

Es würde also die Verbindung eine Diarsenylarsensäure darstellen. Daß unter den bei obigen Titrationen obwaltenden Verhältnissen nicht die neutrale Triarsenylverbindung sich bilden wird, da ja in saurer Lösung gearbeitet wurde, steht nur im Einklange mit den bekannten Saturationsverhältnissen der Arsensäure. Die Joly'sche Formel ist bimolekular,

Das Molekül H_2O wurde von Joly durch das Minusgewicht des Erhitzungsrückstandes ermittelt. Nach obigem wäre dasselbe jedoch kein Krystallwasser, sondern entsteht durch extramolekulare Abspaltung in folgender Weise:

Es restiert also eine Tetraarsenylpyroarsensäure. In speziell präparativer Behandlung dieser Frage wird späterhin die Darstellung der Mono- und Triarsenylarsensäure versucht und die Konstitution der übrigen von Joly dargestellten Verbindungen von $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_5$ erforscht werden. Vom gleichen Standpunkte aus sollen auch die mannigfaltigen und betreffs ihrer Konstitution so verschiedenartig interpretierten Antimonsäurederivate in Angriff genommen werden.

Für die Titration der Arsensäure blieben somit nur noch die beiden Wege offen, durch Kochen mit Jodwasserstoff bezw. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KJ}$ frei werdendes Jod in Jodkalium überzudestillieren und zu titrieren, oder wie von Gooch und Morris¹⁾ und schon viel früher in derselben

¹⁾ Chem. Zentr.-Bl. 1900, II., 820.

Weise von Jonnger¹⁾ vorgeschlagen, im Destillationsrückstande die gebildete As_2O_3 mit Jod zu titrieren. Letzteres Verfahren ist das zuverlässigere und liefert genaue Resultate. Man bringt die Arsensäurelösung mit 5–10 ccm verdünnter H_2SO_4 3–5 g Jodkalium und einigen Siedestückchen aus Glas oder besser Platin in einen langhalsigen Kochkolben und erhitzt in geneigter Stellung 10–15 Minuten auf freier Flamme. Nachdem die Jodfärbung auf weingelb zurückgegangen, verdünnt man mit Wasser auf das ursprüngliche Volum, setzt ca. 5 ccm Schwefligsäurelösung hinzu, wodurch vollständige Entfärbung eintritt, kocht nochmals 2–3 Minuten, saturiert nach dem Erkalten mit einem kleinen Ueberschusse von Bikarbonat und titriert mit Jodlösung. 10 ccm As_2O_3 -Lösung, welche zur Oxydation 10–10,03 ccm $\frac{n}{10}$ Jod bedurften, verlangten nach der auf obige Weise durchgeführten Wiederreduktion 10–10,02 ccm $\frac{n}{10}$ Jod zur abermaligen Ueberführung in As_2O_5 . Die zu nachfolgenden Bestimmungen verwertete Arsenatlösung war bereitet worden durch Versetzen einer heißen ca. 3–4%igen Arsensäurelösung mit Soda bis keine CO_2 -Entwicklung mehr erfolgte, enthielt also im wesentlichen das einfach saure Salz Na_2HAsO_4 . Der Jodwert betrug 4,43 ccm. $\frac{n}{10}$ -Lösung pro 1 ccm = 0,03145 g H_3AsO_4 = 31,45 g im Liter.

Magnesiumbestimmung.

Die Bestimmung von Magnesium oder Arsensäure als arsensaures Ammonium-Magnesium erfordert bekanntlich eine durch den merkbaren Löslichkeitsfaktor dieses Doppelsalzes bedingte Korrektur, die nach den von Fresenius aufgestellten Tabellen²⁾ erfolgt. Dieselbe wird zumeist nur nach der Menge des angewandten Waschwassers festgesetzt, da die in der ursprünglichen Lösung selbst auftretenden Fehlbeträge nur von ganz untergeordneter Bedeutung sind. Von einer volumetrischen Indirektbestimmung, durch Messen überschüssiger Arsensäure in aliquotem Filtrattheile war hier also bei Einhaltung gewisser Konzentrationsgrade eine Umgehung der Korrektur zu erhoffen. Dieses Vortheiles begibt sich die von Meade³⁾ empfohlene Titrationsmethode für Magnesium und Zink vollkommen, indem dort die erhaltenen Arsenatniederschläge ganz wie für gewichtsanalytische Zwecke zu sammeln und auszuwaschen sind und dann eben anstatt getrocknet und gewogen, in HCl gelöst und mit KJ versetzt werden, worauf das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert wird. Abgesehen hiervon steht diese direkte Titrierbarkeit von H_3AsO_4 im Widerspruch mit

¹⁾ Chem. Zentr.-Bl. 1900, I., 813.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 10, 54.

³⁾ Journ. of Amer. Chem. Soc. 21, 746 und 21, 353.

obiger, ganz analog zusammengesetzter Versuchsreihe No. IV. Es ist hier so wenig wie dort die As_2O_5 -Reduktion ohne mehrmalige Jodwegnahme eine totale.

In nachstehenden Versuchsreihen wurden zu 0,5 g Chlorammonium 10 ccm konzentriertes Ammoniak und 10 ccm Arsenatlösung in ca. 50 ccm Wasser bei Siedehitze 0,3 g krystallisiertes Magnesiumsulfat, in Wasser gelöst, hinzugefügt und das Volum auf 100 ccm gebracht. Die Mischung wurde sodann zu Beginn des öfteren kräftig durchgeschüttelt, hierauf verschieden lange Zeiträume stehen gelassen und alsdann in 50 ccm Filtrat nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure in der oben ausgeführten Art der As_2O_5 -Ueberschuß festgestellt.

Berechnung: H_3AsO_4 bzw. $\text{Na}_3\text{HAsO}_4 = 1 \text{ MgSO}_4 = 1 \text{ Mg}$.

$$\begin{array}{rcl} \text{H}_3\text{AsO}_4 & = & 2 \text{ J} \\ \hline 1 \text{ Mg} & = & 2 \text{ J} \\ 24,36 \text{ g} & \text{''} & = 2 \text{ J} \\ 0,001218 \text{ g} & \text{''} & = 1 \text{ ccm } n_{/10} \text{ J.} \end{array}$$

$n_{/10}$ J-Verbrauch pro 50 ccm	pro Mg in toto	Gefunden Prozent der angew. Menge
nach 1 stündig. Stehen 10,15 ccm	24,0 ccm	98,48
" 3 " " 10,05 "	24,2 "	99,28
" 12 " " 10,0 "	24,3 "	99,69
" 24 " " 10,0 "	24,3 "	99,69

Es wurden also ohne Korrektur schon nach 12 stündigem Stehenlassen in kühler Temperatur brauchbare Werte gewonnen. In einigen weiteren Versuchen wurden zu 10 ccm verdünnter und $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ -haltiger Arsenatlösung in der Siedehitze 5 ccm MgSO_4 -Lösung (= 0,029405 g Mg) langsam zugesetzt, das Volum auf 100 ccm ergänzt, und über Nacht stehen gelassen, hernach wie oben weiter behandelt. Titer der Arsenatlösung: 10 ccm = 56,9 ccm $n_{/10}$ J.

$n_{/10}$ J-Verbrauch für 50 ccm	$n_{/10}$ J-Verbrauch pro toto	$n_{/10}$ J-Verbrauch für Mg	Mg gefunden
16,22 ccm	32,44 ccm	24,46 ccm	0,02935 g = 99,81 %
16,28 "	32,56 "	24,34 "	0,02921 " = 99,33 "
16,09 "	32,18 "	24,72 "	0,02966 " = 100,88 "
16,20 "	32,40 "	24,50 "	0,02940 " = 99,98 "

Kaltfällung erwies sich als unstatthaft. Es werden diesen Falles zu hohe Resultate erhalten, indem die Niederschläge vermutlich lösliches Arsenat adsorbieren.

Ueber weitere Titrationen mittelst Arsensäure wird später berichtet werden. Bis jetzt wurde Baryum als ebenfalls mit Arsenatlösung bestimmbar ermittelt.

Die beiden Bestimmungen werden somit auch verwertbar sein zu einer titrimetrischen Trennung von Baryum und Magnesium. Durch Fällung als Doppelsalze der Arsensäure wird die Summe beider Komponenten bestimmt werden. Ein anderer Lösungsteil wird mit bekannten Mengen von Kaliumchromat behandelt, vom Niederschlag, der nur aus Baryumchromat bestehen kann, abfiltriert und durch Restbestimmung des K_2CrO_4 das Baryum gefunden. Daß Wismut auf diesem Wege titrimetrisch faßbar sein muß, ist klar ersichtlich aus den Arbeiten von Salkowski¹⁾, der die gravimetrische Bestimmung dieses Metalls als Arsenat empfohlen hat, und aus der von Kuhara²⁾ gezogenen Nutzenanwendung in Form einer Titration des Arsenats mit Uranacetat nach Bödecker³⁾. Erfolgreichende Versuche mit Zink sind zur Zeit im Gange. Da das Zinkammonarsenat zum Unterschied vom Ammoniummagnesiumdoppelsalz auch in essigsaurer Lösung fällbar ist, so wird sich hier die Möglichkeit zu einer titrimetrischen Trennung von Zink und Magnesium bieten, indem einmal in essigsaurer Lösung nur das Zink, ein anderes Mal in ammoniakalischer Lösung Zink und Magnesium gefällt wird. Von verschiedenen Schwermetallen, die außerdem noch nach dieser Methode als bestimmbar erprobt werden sollen, dürfte in erster Linie auch das Mangan von Interesse sein. Da die Bestimmung dieses Metalles als Ammonmanganophosphat nach Kenna⁴⁾ gravimetrisch die weitaus besten Analysenwerte liefert, so steht von dem isomorphen Arsenat auch eine zuverlässige Titriationsmethode zu erwarten.

Chem. Universit.-Laborator. (Phil. Abt.), Freiburg i. B.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 8, 205.

²⁾ Chem. News 41, 153.

³⁾ Liebigs Anal. 117, 195.

⁴⁾ Chem. Zentr.-Bl. 1891, I, 1002.