Maassanalytische Bestimmung des Magnesiums.

Von

Dr. H. Precht,

Chemiker am Salzbergwerke Neu-Stassfurt.

Die bisher übliche Bestimmungsmethode des Magnesiums durch Fällen als phosphorsaure Ammonmagnesia ist sehr zeitraubend, besonders bei Gegenwart von Kalksalzen, deren Abscheidung zunächst erfolgen muss. Ich bediene mich daher seit längerer Zeit bei der Bestimmung des Magnesiums in den Stassfurter Salzen einer Titirmethode, welche auf der Unlöslichkeit der Magnesia beruht.

Die in Wasser löslichen Magnesiasalze werden durch Kalilauge von bekanntem Gehalt gefällt, und der Ueberschuss mittelst einer titrirten Säure bestimmt. Um neben einer genügenden Genauigkeit schnell zum Ziele zu gelangen, ist folgende Art der Ausführung, besonders für technische Analysen, empfehlenswerth.

10 g Substanz werden mit 50 cc Kalilauge gefällt, wenn weniger, und mit 100 cc, wenn mehr als 50 % Magnesiumsulfat in der Substanz enthalten sind. 50 cc der Kalilauge neutralisiren 100 cc Normal-Schwefelsäure. Die Fällung kann in der Kälte oder in der Wärme geschehen, Erhitzen bis zum Sieden befördert die Abscheidung des Magnesiahydrats. Entsteht durch den letzten Zusatz von Kalilauge keine Fällung mehr, so füllt man die Maassflasche bis zur Marke und lässt nach kräftigem Umschütteln 30 Minuten ruhig stehen, nach welcher Zeit sich der Niederschlag soweit abgesetzt hat, dass man 50 cc zum Zurücktitriren mit $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure klar abheben kann. Aus den gefundenen Zahlen lässt sich dann leicht der Magnesiumgehalt berechnen. Von den vielen Versuchen unter Anwendung dieser Methode führe ich folgende Zahlen als Beleganalysen an.

10 g Bittersalzkrystalle mit 48,78 % MgSO_4 wurden in einem Halbliterkolben gelöst, durch 50 cc Kalilauge gefällt, die Maassflasche bis zur Marke gefüllt und 50 cc = $\frac{1}{10}$ der Flüssigkeit mit $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure zurücktitirt. Es waren 19,1 cc erforderlich, demnach entspricht die gefällte Magnesia 80,9 cc Normal-Schwefelsäure = 48,54 % MgSO_4 .

Eine in gleicher Weise ausgeführte Bestimmung im reinen Kainit ergab 16,32 % MgO , während mittelst der Magnesiabestimmung als phosphorsaure Ammonmagnesia 16,50 % MgO erhalten wurden. Die Resultate fallen um etwa 0,3 % zu niedrig aus, weil zwei negative

Fehlerquellen vorhanden sind. Zunächst bewirkt das Volum des Niederschlags eine grössere Concentration der Flüssigkeit; der hierdurch entstehende Fehler beträgt unter den gewöhnlichen Umständen bei einem Gehalt von 50 % Magnesiumsulfat minus 0,08 % MgSO_4 . Ausserdem ist durch die Löslichkeit der Magnesia ein grösserer Alkaligehalt vorhanden, welcher durch die Schwefelsäure mit neutralisirt werden muss.

Nach Fresenius ist Magnesia in 55368 Th. H_2O löslich; als Mittel von mehreren Versuchen fand ich, dass sich dieselbe bei Gegenwart von Kalilauge in 62000 Wasser löst. In 50 cc der zum Zurücktittiren verwendeten Lösung sind 0,8 mg MgO gelöst, welche 0,08 % MgO oder 0,24 % MgSO_4 entsprechen. Bei Berücksichtigung der erwähnten Fehler sind die Resultate genau.

Diese Methode ist anwendbar für alle in Wasser löslichen Magnesiumsalze bei Abwesenheit von Ammoniak und Metallsalzen, bei Gegenwart einer freien Säure wird die Lösung vorher mit Kalilauge neutralisirt. Kalksalze, welche durch Kalilauge gefällt werden, müssen vor oder nach der Fällung der Magnesia durch neutrales oxalsaures Kali abgeschieden werden; auch Gyps erleidet durch verdünnte Kalilauge eine theilweise Zersetzung, dagegen bleibt oxalsaurer Kalk unverändert.

Eine andere, weniger genaue Bestimmung des Magnesiums würde in der Weise ausführbar sein, dass man Chlormagnesium in Alkohol und Aether löst, während die Chlorverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden mit Ausnahme des Chlorkaliums darin unlöslich sind. Schwefelsaure Salze müssen vor der Behandlung mit Alkohol und Aether mit Chlorbaryum und Kalksalze mit oxalsaurem Kali gefällt werden; freie Säuren, welche etwa zugegen sein könnten, neutralisirt man am besten mit Baryumcarbonat.

Handelt es sich um die quantitative Bestimmung des Carnallits, Kainits, Kieserits und Steinsalzes neben einander, so kann in diesem Falle von der Löslichkeit des Chlormagnesiums nicht nur vortheilhafte Anwendung gemacht werden, sondern es ist dies sogar die einzig mögliche Methode, weil sich Carnallit und Kainit gegen Alkohol verschieden verhalten. Carnallit, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, zerfällt in absolutem Alkohol in lösliches Chlormagnesium und unlösliches Chlorkalium, während aus dem Kainit, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, selbst in sehr fein zerriebenem Zustande kein Chlormagnesium gelöst wird. Aus der volumetrischen Bestimmung des Chlormagnesiums lässt sich der Gehalt an Chlorkalium im Carnallit berechnen.