



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Magnesium

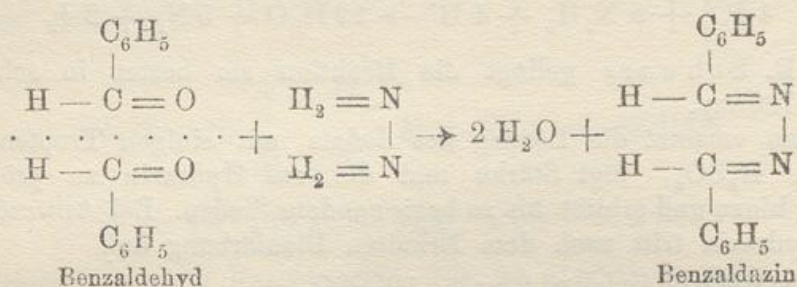
[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

8. Ammoniakalische Silberlösung wird zu Metall reduziert:



Empfindlichkeit = 1:10000000.

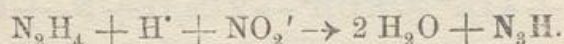
9. Benzaldehyd, erzeugt mit Hydrazinsalzen, am besten bei Gegenwart von ganz wenig verdünnter H_2SO_4 , eine gelbe, kristallinische Fällung von Benzaldazin (F. P. = 93°C):



Dies ist die beste Reaktion zur Identifizierung des Hydrazins (vgl. Curtius u. Jay, Journ. pr. Ch. (2), 39, S. 44).

Empfindlichkeit nach R. Schwarz = 1:100000.

10. Salpetrige Säure erzeugt mit Hydrazinsalzen explosiven Stickstoffwasserstoff:



Für die Ausführung dieser sehr gefährlichen Reaktion siehe Stickstoffwasserstoffsäure.

Magnesium Mg. At.-Gew. = 24.32.

Ordnungszahl: 12; Dichte: 1.75; Atomvolum: 13.9; Schmelzpunkt: 651°C ; Wertigkeit 2; Normalpotential ca. — 2.7.

Vorkommen. Die Magnesiumverbindungen sind in der Natur sehr verbreitet. Die wichtigsten Magnesiumminerale sind Magnesit (MgCO_3), rhomboedrisch, isomorph dem Calcit; Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), rhomboedrisch; Karnallit ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), rhombisch; Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), monoklin; Bittersalz ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), rhombisch; Spinell (MgAl_2O_4), regulär, isomorph dem Magnetit (Fe_3O_4) und dem Chromit (FeCr_2O_4). Ferner kommt das Magnesium in zahlreichen Silikaten vor.

Die Magnesiumsilikate bilden Mischkristalle von außerordentlich variabler Zusammensetzung.¹⁾

Durch Polymorphie und Mischsalzbildung besonders mannigfaltig sind die Verhältnisse bei dem rhombisch und monoklin kristal-

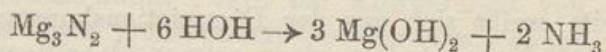
¹⁾ Vgl. J. Jakob, Helv. Chim. A. 3, 669 (1920).

lisierenden Pyroxenen und Amphibolen, denen das Silikat $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4\text{SiO}_2)$ zugrunde liegt, worin Mg durch Fe und Ca ersetzbar ist. Hierher gehören auch die Hornblenden. Forsterit Mg_2SiO_4 als Grundsubstanz der Olivine.

Unter den wasserhaltigen Magnesiumsilikaten sind die Serpentine $(\text{SiO}_4)_2(\text{Mg, Fe})_3\text{H}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ am häufigsten. Grammatit $(\text{SiO}_4\text{SiO}_2)_4\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{H}_2$, ebenso wie der Serpentin oft feinfaserig als Asbest. Talk $(\text{SiO}_3)_4\text{H}_2\text{Mg}_3$, in dichter Form als Speckstein.

Das Chlorophyll, der grüne Pflanzenfarbstoff, enthält organisch gebundenes Magnesium. Bei den Funktionen des tierischen Organismus spielt das Magnesiumion eine wichtige Rolle durch seine regulatorische Wirkung gegenüber den Alkaliionen.

Magnesiummetall ist silberweiß. Es zersetzt das Wasser bei Zimmertemperatur unter Bildung des wenig löslichen Hydroxyds $\text{Mg}(\text{OH})_2$, welches dem Wasser schwach alkalische Reaktion erteilt. Noch unterhalb der Rotglut verliert das Magnesiumhydroxyd ein Mol Wasser und geht in das Oxyd über. Von etwa 300° verbindet an sich das Metall mit trockenem Stickstoff zu grünlichgelbem Nitrid. Der Luftstickstoff kann auf diese Weise vollständig von den Edelfgasen getrennt werden. Das Magnesiumnitrid wird von Wasser leicht zersetzt:

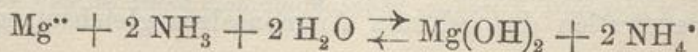


Magnesiumion ist farblos und bildet mit etlichen mehrwertigen Anionen von Säuren mittlerer Stärke schwerlösliche Salze. Seine Salze mit den schwächsten Anionen werden in wässriger Lösung durch Hydrolyse praktisch vollkommen zersetzt, so z. B. das Sulfid. Auch die Salze mit starken Säuren neigen zu hydrolytischer Spaltung. Erhitzt man das Chlorid $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ auf 106° und höher, so entweichen bedeutende Mengen von HCl, während unlösliches basisches Salz zurückbleibt. Die Neigung zur Hydrolyse geht mit der Tendenz zur Bildung wasserhaltiger Salze parallel.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Ammoniak. Versetzt man eine neutrale Magnesiumsalzlösung bei Abwesenheit von Ammonsalzen mit Ammoniak, so entsteht eine weiße gallertige Fällung von Magnesiumhydroxyd, die aber keineswegs quantitativ ist. Durch einen großen Überschuß von Ammoniak wird die Fällung zwar reichlicher; sie bleibt aber unvollständig.

Die Fällung nach der Gleichung:



ist reversibel. Bei Gegenwart von Ammonsalzen ist die Dissoziation des Ammoniaks so weit zurückgedrängt, daß die herrschende OH-Konzentration nicht mehr zur Fällung von Magnesiumhydroxyd ausreicht. In Gegenwart von Ammonsalzen bleibt daher die Magnesiumlösung beim Zusatz des Ammoniaks vollkommen klar, oder es bildet sich beim Eintropfen eine vorübergehende Trübung, die aber beim Umschwenken sofort wieder verschwindet.

Es genügen bereits die nach der obigen Gleichung entstehenden NH_4 -Ionen, um die Fällung des Magnesiums unvollständig zu machen.

Dieses Verhalten ist aus dem Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds und der Dissoziation des Ammoniaks ohne weiteres verständlich. Aus dem Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds

$$(\text{Mg}^{++})(\text{OH}')^2 = 1.4 \cdot 10^{-11}; (\text{OH}') = \sqrt{\frac{1.4 \cdot 10^{-11}}{(\text{Mg}^{++})}} \quad \dots 1)$$

erhalten wir z. B. die OH-Konzentration, die nötig ist, um das Magnesiumion bis auf 10^{-3} Mole pro Liter zu fällen, wie folgt:

$$(\text{OH}') = \sqrt{\frac{1.4 \cdot 10^{-11}}{10^{-3}}} = 1.2 \cdot 10^{-4} \quad \dots 1a)$$

Andererseits ergibt sich aus der Dissoziationskonstanten des Ammoniaks die OH-Konzentration einer ammonsalzhaltigen Lösung zu:

$$1.8 \cdot 10^{-5} = \frac{(\text{NH}_4^*)(\text{OH}')}{(\text{NH}_3)}; (\text{OH}') = 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^*)} \quad \dots 2)$$

worin (NH_3) die Konzentration des freien Ammoniaks und (NH_4^*) die Konzentration der Ammoniumionen in der Lösung darstellt.

Um nun das Magnesiumion bis auf 10^{-3} Mole pro Liter als Hydroxyd zu fällen, muß die Ammoniaklösung die durch Gl. 1a ausgedrückte Alkalität der Magnesiumhydroxydlösung $(\text{OH}') = 1.2 \cdot 10^{-4}$ erreichen. Aus dem Vergleich mit Gl. 2 folgt dann:

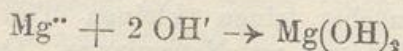
$$1.2 \cdot 10^{-4} = 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^*)}; \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^*)} = 6.7$$

Damit Magnesiumion bis auf 10^{-3} Mol pro Liter gefällt wird, muß das Verhältnis von Ammoniak zu Ammoniumion in der Lösung $(\text{NH}_3):(\text{NH}_4^*) = 6.7$ sein. In ganz analoger Weise findet man, daß bei einem Verhältnis von $(\text{NH}_3):(\text{NH}_4^*) = 2$ die Fällung des Magnesiumions bis auf 10^{-2} Mole erfolgt. Da die Ammonsalze der starken Säuren vollständig dissoziiert sind, dürfen wir in erster Näherung (indem wir die Aktivität der Ionen gleich 1 setzen) (NH_4^*) der molaren Konzentration des gelösten Ammonsalzes gleichsetzen.

Die obige Überschlagsrechnung zeigt, daß nur bei einem sehr großen Überschuß von Ammoniak eine weitgehende Fällung von Magnesiumhydroxyd erfolgen kann. Wir können überdies den allgemeinen Schluß ziehen, daß Metallhydroxyde mit einer Löslichkeit in der Gegend von 10^{-4} Mole pro Liter von Ammoniak allein nicht vollständig gefällt werden und in Gegenwart von einer größeren Konzentration von Ammonsalzen überhaupt nicht gefällt werden.

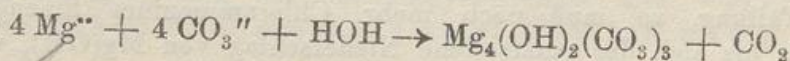
Dieses Verhalten zeigen in der Tat, mit Ausnahme von Beryllium, die zweiwertigen Glieder der Schwefelammoniumgruppe. Im Gegensatz dazu werden die folgenden dreiwertigen Ionen dieser Gruppe Fe^{+++} , Al^{+++} und Cr^{+++} und die seltenen Erden von Ammoniak auch in Gegenwart von Ammonsalzen praktisch vollständig als Hydroxyde gefällt.

2. Bariumhydroxyd und die Alkalihydroxyde fallen in Abwesenheit von Ammoniumionen quantitativ:

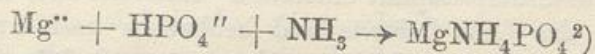


Man darf die Fällung als quantitativ betrachten, wenn die Lösung 0.01-n alkalisch gemacht wird (Indikator Nitramin; deutlich orange braun).

3. Ammonkarbonat¹⁾ fällt bei Abwesenheit von Ammonsalzen stets basisches Salz, meistens nur beim Erwärmen oder nach längerem Stehen. Die Zusammensetzung des ausfallenden Salzes schwankt mit der Temperatur und der Konzentration der Lösung; oft erhält man folgendes Salz:



4. Natriumphosphat, das eigentliche Reagens auf Magnesium, erzeugt in chlorammoniumhaltigen Lösungen, bei Gegenwart von Ammoniak, eine weiße, kristallinische (rhombisch, hemimorph) Fällung von Magnesiumammoniumphosphat:



Reiben der Gefäßwände beschleunigt das Entstehen des Niederschlages. Aus sehr verdünnten Lösungen scheidet sich der Niederschlag oft erst nach längerem Stehen ab.

¹⁾ Verwendet man zu dieser Reaktion eine Lösung des käuflichen Ammonkarbonats (vgl. S. 88), so erhält man nicht den amorphen basischen Niederschlag, sondern einen kristallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Nur bei Gegenwart von Ammoniak entsteht das basische Salz (vgl. Fichter und Osterwalder, Z. f. analyt. Ch. 1916, S. 389).

²⁾ Das Magnesiumammoniumphosphat enthält 6 Molekeln Kristallwasser.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Magnesiumverbindungen werden beim Glühen an der Luft mehr oder weniger verändert, unter Hinterlassung von Oxyd oder von basischem, unlöslichem Salz. Versetzt man aber irgend eine Magnesiumverbindung mit Soda und erhitzt vor dem Lötrohr auf der Kohle, so bleibt weißes, stark leuchtendes Magnesiumoxyd zurück. Dasselbe Verhalten zeigen Calcium-, Strontium- und Aluminiumverbindungen. V

Die Magnesiumsalze sind nicht flüchtig, sie färben daher die Flamme nicht und geben kein Flammenspektrum, wohl aber ein charakteristisches Funkenspektrum.

Nachweis der Alkalien neben Magnesium und Trennung von letzterem.

Es seien diese Metalle in Form ihrer Chloride vorhanden.

Man prüft zunächst einen kleinen Teil der Substanz auf Ammonium, durch Erhitzen mit Natronlauge. Der Rest der Substanz wird zur Prüfung auf Magnesium, Kalium und Natrium verwendet. Man teilt ihn in zwei Teile und prüft den einen Teil auf Magnesium, den anderen auf Kalium und Natrium.

Zur Prüfung auf Magnesium löst man die Substanz in möglichst wenig Wasser, oder wenn eine Lösung vorlag, so verdampft man zur Trockene und löst dann in wenig Wasser, fügt, falls die Prüfung auf Ammoniumverbindungen negativ ausfiel, etwas Chlorammonium hinzu und hierauf Ammoniak. Entsteht jetzt schon eine Fällung, so muß noch mehr Chlorammonium hinzugesetzt werden, bis sich der entstandene Niederschlag von $Mg(OH)_2$ wieder löst. Nun setzt man Natriumphosphatlösung hinzu und reibt die Gefäßwände mit einem Glasstabe. Bei Anwesenheit von Magnesiummengen bis zu einigen Zehntel Milligramm pro 100 ccm Lösung, wird nach 2—3 Minuten sicher eine Fällung von kristallinischem Magnesiumammoniumphosphat entstehen. Entsteht aber keine Fällung, so stelle man das Glas beiseite und beobachte nach zwölfstündigem Stehen, ob sich nicht am Boden und an der Gefäßwandung kleine Kristalle abgesetzt haben, am besten zu sehen nach Ausgießen der Flüssigkeit. Entstehen Kristalle, so sind Spuren von Magnesium vorhanden.¹⁾

Prüfung auf Kalium und Natrium.

Zunächst muß die Lösung von Magnesium befreit werden, und da meistens Ammonsalze zugegen sind, so verdampft man zur

¹⁾ Für eine weitere Trennung vgl. Z. f. angew. Ch. 1915 (Ref.), S. 589.