

## Eine neue Methode zur maßanalytischen Schnellbestimmung des Calciums in Magnesiten

Von H. Flaschka, Graz, und H. Jakobljevič, Leoben

*(Eine neue Methode zur raschen Bestimmung des Calciums in Magnesiten mit Hilfe von Komplexon. Maskieren der Sesquioxyde mit Triäthanolamin. Es werden detaillierte Richtlinien für die Anwendung dieser Methode gegeben.)*

*(A new rapid method of determining calcium in magnesite with the aid of complexon. Masking the sesquioxides with triethanol amine. Detailed directions for the application of this method are given.)*

*(Une nouvelle méthode pour déterminer rapidement la teneur en calcium dans la magnésite à l'aide du complexon. Déguisement des sesquioxides par triethanolamine. Des instructions détaillées de l'emploi de cette méthode sont données.)*

Jede Calciumbestimmung, die über eine Fällung des Calciums als Oxalat läuft, erfordert einen erheblichen Zeitaufwand, was bei Analysen zum Zwecke der laufenden Betriebskontrolle sehr stark ins Gewicht fällt. Die Zeitdauer der Calciumbestimmungen in Magnesiten wird noch erheblich vergrößert, da sich ein Umfällen des Niederschlages als unumgänglich erweist, wenn man auf einigermaßen genaue Werte reflektiert.

Versuche, das Problem zu lösen, indem man die Fällung des Calciums mit anderen Fällungsmitteln bewerkstelligte, haben wohl Verbesserungen erbracht, ohne jedoch voll befriedigen zu können. Über die Verwendung von Naphthalhydroxamsäure bei der Analyse von Magnesiten haben in dieser Zeitschrift FLASCHKA und HUDITZ eingehend berichtet (1, 2). Die Fällung ist rasch durchgeführt und der Niederschlag enthält so wenig mitgerissenes Magnesium, daß die komplexometrische Titration des Calciums gegen Murexid als Indikator nicht gestört wird. Allerdings muß der Niederschlag vorher verascht werden.

Um die Calciumfällung mit Oxalat ungestört durchzuführen, ist die Möglichkeit der vorherigen Abtrennung der Hauptmenge des Magnesiums mit Hilfe von Natronlauge herangezogen worden. Im Filtrat oder Dekantat dieser Fällung kann in einem aliquoten Teil das Calcium ohne den erheblichen Magnesiumballast niedergeschlagen werden. Aber auch dieses Verfahren hat seine Schwierigkeiten, da nämlich sehr leicht ein wenig Calcium durch Mitreißen oder aber, wenn nicht in absolut carbonatfreiem Medium gearbeitet wird, durch Fällung als Calciumcarbonat in den Magnesiumniederschlag geht. Eine Störung durch den Carbonatgehalt der Lösungen läßt sich ausschalten, wenn man wie GREEAR und WRIGHT (3) gezeigt haben, nur 95 % des vorhandenen Magnesiums fällt, was aber die Analyse dann nicht mehr sonderlich vereinfacht.

Durch die Verbindung der Magnesiumhydroxydfällung mit der komplexometrischen Calciumtitration gelangt man aber zu einer neuen Möglichkeit, die es gestattet, das Calcium in Magnesiten sehr rasch und genau zu bestimmen. Die Grundlage hierfür ist die Tatsache, daß das Calcium von der Aethylendiamintetraessigsäure erheblich stärker gebunden wird, als das Magnesium (4). Das bedeutet, daß in einer

Lösung, die Calcium und Magnesium enthält, nach Zugabe von Komplexon das Magnesium durch Natronlauge als Hydroxyd niedergeschlagen werden kann, ohne daß die Gefahr besteht, daß Calcium mitgerissen wird. Auch eine Fällung des Calciums als Carbonat ist nicht zu befürchten, weil das Calcium gegen dieses maskiert ist. Da die Mengen vorhandenen Calciums nicht genau bekannt sind, muß ein Überschuß an Komplexon zugegeben werden, wodurch auch eine kleine Menge Magnesium gebunden wird. Diese stört aber bei der weiteren Verarbeitung des Filtrates oder Dekantates nicht. In einem aliquoten Teil der vom Magnesiumhydroxyd abgetrennten Flüssigkeit wird der Komplexonüberschuß mit einer Calciumlösung gegen Murexid als Indikator zurücktitriert. Hierbei spielt sich gemäß den Komplexkonstanten zwischen dem zugegebenen Calcium und dem vorhandenen Magnesiumkomplexonat folgender Vorgang ab:



wobei mit Y das Anion der Aethylendiamintetraessigsäure (Komplexon) bezeichnet wird. (Die Grundlagen der komplexometrischen Titrations sind kürzlich (1) eingehend behandelt worden.)

Ist alles vorhandene Komplexon an Calcium gebunden, dann reagiert der erste Tropfen überschüssiger Calciumlösung mit dem Murexid und ein Farbwechsel von Blauviolett nach Rotviolett zeigt das Ende der Titration an.

Diesen Weg einer raschen Bestimmung von Calcium neben Magnesium haben BRUNISHOLZ und Mitarbeiter (5) beschrieben, wobei sie allerdings über ein Verhältnis  $\text{Ca} : \text{Mg} = 1 : 3$  nicht hinausgegangen sind. Wie eigene Versuche an reinen Lösungen zeigten, ist aber auch eine Steigerung des Verhältnisses bis zu den Gegebenheiten im Magnesit ohne Einfluß auf die Genauigkeit der Calciumwerte, wenn nur in nicht zu konzentrierten Lösungen gearbeitet wird.

Die komplexometrische Titration des Calciums gegen Murexid wird jedoch durch die Anwesenheit von Eisen, Aluminium und Mangan gestört. Eisen und, wenn ein Oxydationsmittel anwesend ist, auch Mangan, würden bei der Abscheidung des Magne-

siums mit entfernt werden, da höherwertige Metalle mit steigendem pH immer schwächer gebunden werden und bei der herrschenden Alkalität durch Calcium oder Magnesium aus dem Komplexonkomplex verdrängt werden. Das Aluminium aber findet sich als Aluminat im Filtrat. Solange nur kleine Mengen davon vorhanden sind, macht sich die Störung lediglich in einem Ziehen des Umschlages bemerkbar. Bei größeren Mengen jedoch wird die Titration unmöglich. Es muß also  $R_2O_3$  unschädlich gemacht werden. Eine Abscheidung mittels normaler Ammoniakfällung führt nicht zum Ziele, da bei der nachher nötigen Verreibung der Ammoniumsalsze alle gewonnene Zeit wieder verloren ginge. Man kann jedoch auf eine Abtrennung der Sesquioxyde verzichten, wenn man ein Maskierungsmittel findet, das mit diesen Metallen stärkere Komplexe bildet, als mit Murexid und Komplexon, ohne die für Calcium und Magnesium geltenden Bedingungen zu verändern. Solch eine Substanz im Triäthanolamin entdeckt zu haben ist das Verdienst PRIBILS (6). Triäthanolamin bildet mit Eisen einen roten, mit Aluminium einen farblosen, leicht löslichen inneren Komplex von hoher Stabilität. Mit Mangan bildet sich in Gegenwart von Luftsauerstoff unter gleichzeitiger Oxydation des Mangans zur dreiwertigen Stufe ein grüner Triäthanolaminkomplex. Eine Störung der Calciumtitration durch die Anwesenheit der gefärbten Komplexe ist bei Magnesitanalysen nicht zu befürchten, da die Gehalte an Eisen und Mangan verhältnismäßig gering sind. R. PRIBIL (6) hat, was auch durch Nacharbeitung von H. FLASCHKA bestätigt wurde, gefunden, daß bei Anwesenheit von 70 bis 85 mg  $Fe_2O_3$  in der Titrationsprobe absolut einwandfreie Resultate erhalten werden können. Dies bedeutet, daß bei einer Einwaage von 1 g oder auch 2 g Probe mit 10 %  $Fe_2O_3$  die kritische Menge von Eisenoxyd in dem zur Titration verwendeten aliquoten Anteil weit unterschritten wird. Die Methode ist also auch für eisenreiche Magnesite allgemein anwendbar.

Die Anwendung aller eben mitgeteilten Erkenntnisse führte zu einer weitgehenden Vereinfachung und Verkürzung der Calciumbestimmung, die nunmehr (vom Zeitpunkt der Einwaage an gerechnet) nicht mehr als  $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden in Anspruch nimmt. Die meiste Zeit hierbei geht auf den Aufschluß und das Absitzenlassen des Magnesiumhydroxydes. Es muß aber bedacht werden, daß man während der Stehzeit die Aufarbeitung des Unlöslichen und die Bestimmung der Sesquioxyde erledigen kann, so daß eine Gesamtanalyse in rund zwei Stunden erledigt ist.

Dazu muß bemerkt werden, daß sich in der Magnesitindustrie Bestrebungen geltend machen, den Wert „in HCl Unlösliches“ möglichst durch den eindeutigen Wert der „Kieselsäure“ zu ersetzen. Dafür kann für betriebliche Erfordernisse ein durch eine Vielzahl von Serienanalysen ermittelbarer Faktor verwendet werden oder es muß die Kieselsäure auf übliche Weise abgeschieden werden, was natürlich mit einem Mehraufwand an Zeit erkauft werden müßte.

### Lösungen und Reagenzien

1. Komplexonmaßlösung 0,05 m · 18,605 g Komplexon III (Dinatriumäthylendiamin-tetraacetatdihydrat der Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz) werden in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
2. Calciumchloridmaßlösung 0,05 m · 5,0045 g Calciumcarbonat p. a. werden in etwas Salzsäure gelöst, kurz aufgekocht und nach dem Abkühlen mit destilliertem Wasser auf einen Liter gebracht. Die Einwaage kann auch nur approximativ erfolgen, wonach man den Titer der Lösung gegen die Komplexonlösung ermittelt.
3. Natronlauge 4 n. Man löst 160 g NaOH p. a. zu 1 Liter in destilliertem Wasser.
4. Triäthanolamin p. a. 50 %/ig.
5. Murexidindikator. Murexid (Ammoniumpurpureat) wird mit Natriumchlorid p. a. im Verhältnis 1:200 zu einem staubfeinen Pulver innigst verrieben.

### Versuche an reinen Lösungen

Calciumlösungen verschiedener Menge wurden mit Magnesiumchloridlösung, entsprechend etwa 850 mg MgO in einen 500-ml-Maßkolben gebracht und mit Komplexonlösung im Überschub versetzt. Sodann wurde mit Wasser auf 450 ml aufgefüllt, mit Natronlauge gefällt und nach Auffüllen zur Marke gut durchgeschüttelt. Nach viertel- bis halbstündigem Stehen wurde ein aliquoter Teil der klaren Flüssigkeit abgehebert und der Komplexonüberschub nach Zusatz von Murexid bis zum Umschlag Blauviolett nach Rotviolett mit Calciumlösung zurücktitriert.

Es wurden zu solchen Lösungen von Calcium und Magnesium auch Zusätze von Eisen, Aluminium und Mangan gegeben, in Mengen, wie sie ungefähr bei Magnesiten zu erwarten sind. Die Fremdmetalle wurden mit Triäthanolamin maskiert und ansonsten genau so wie oben verfahren. Über die guten Resultate informiert Tabelle 1, in der die neben Fremdmetallen gemachten Analysen durch ein Sternchen gekennzeichnet sind.

Auf Grund der bei diesen Voruntersuchungen gemachten Erfahrungen wurde für die Analyse von Magnesiten nachstehende Vorschrift ausgearbeitet:

Tabelle 1

Bestimmung von CaO neben jeweils etwa 850 mg MgO

Die mit Sternchen versehenen Bestimmungen wurden in Gegenwart von Fe, Al und Mn, die durch Triäthanolamin maskiert worden war, durchgeführt.

mg CaO vorgelegt	gefunden	Differenz
28.0	27.8	–0.2
42.1	42.1	0.0*
	41.9	–0.2
	41.8	–0.3*
56.1	55.8	–0.3
64.5	64.6	0.1*

### Arbeitsvorschrift für die Magnesitanalyse

Eine Einwaage von 2 g rohem oder gebranntem Magnesit wird in der üblichen Art mit Salzsäure unter eventueller Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure aufgeschlossen. Man filtriert vom Unlöslichen ab und sammelt Filtrat und Waschwasser in einem 500-ml-Maßkolben. Man füllt bis zur Marke auf und zieht mittels Pipette 200 ml ab, die zur Fällung der Sesquioxide verwendet werden. Die Pipette spült man mit Wasser in den Kolben hinein aus und spritzt auch die Spitze ab. Die nunmehr im Kolben befindliche Flüssigkeitsmenge ist 300 ml Urlösung äquivalent und wird auf Calcium verarbeitet. Hierzu neutralisiert man mit Natronlauge bis zum Erscheinen einer leichten Trübung, die mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure wieder weggenommen wird. Sodann versetzt man mit 3—5 ml 50%igem Triäthanolamin und 25,00 ml 0,05 m Komplexonlösung und füllt mit Wasser auf etwa 450 ml auf. Unter gutem Schwenken läßt man nunmehr langsam etwa 15 ml 4 n Natronlauge zufließen, füllt mit Wasser zur Marke und schüttelt kräftigst durch. Nachdem der Kolben 30—60 Minuten ruhig gestanden hat, ist das Absetzen so weit gediehen, daß man mittels Pipette 200 ml klare Flüssigkeit abziehen kann. Diese bringt man in einen Titrierkolben, versetzt mit 5 ml 4 n Natronlauge und soviel Murexidindikator, daß eine kräftige Blauviolett-färbung erzeugt wird und titriert sofort (!) mit 0,05 n Calciumchloridlösung bis zum Umschlag nach Rotviolett.

### Berechnung

Es seien:

- E Einwaage in mg  
 V<sub>k</sub> ml vorgelegte Komplexonlösung  
 V<sub>Ca</sub> ml zur Rücktitration verbrauchte Calciumlösung  
 U ml aliquoter Teil zur Natronlaugefällung  
 M ml aliquoter Teil zur Calciumtitration

Bei Verwendung eines 500-ml-Kolbens und Gebrauch von 0,05 m Maßlösungen ergibt sich die Formel:

$$\frac{(V_k - \frac{500}{M} V_{Ca}) \cdot \frac{500}{U} \cdot 280,4}{E} = \% \text{ CaO}$$

Bei Gebrauch der in der Vorschrift gegebenen Mengen vereinfacht sich die Formel zu

$$\frac{(10 - V_{Ca}) \cdot 1168}{E} = \% \text{ CaO}$$

Für den Fall, daß nicht exakte Maßlösung verwendet wurde, müssen V<sub>k</sub> und V<sub>Ca</sub> noch mit den entsprechenden Faktoren multipliziert werden.

### Bemerkungen zur Arbeitsvorschrift

Kleinere Gefäße als 500-ml-Maßkolben sollen nicht verwendet werden, es sei denn, man geht auch mit der Einwaage herunter. Bei zu großen Konzentrationen

geht das Absitzen zu langsam vonstatten und auch das Ca-Mg-Komplexongleichgewicht stellt sich nur langsam ein.

Der Murexidumschlag bedarf zur eindeutigen Festlegung einiger Übung. Es wird empfohlen, nur bei Tageslicht zu titrieren.

Die Komplexonlösung behält ihren Titer unverändert bei, wenn sie in einem Glase aufbewahrt wird, das keine Calcium- und/oder Magnesiumionen mehr aus der Wand abgibt (4). Man behandelt daher vorteilhaft die Standflasche mit einer alkalischen Komplexonlösung in der Siedehitze.

Das für die Bereitung der Lösungen und zum Gebrauch bei den Analysen verwendete Wasser muß absolut frei von Calcium und Magnesium sein. Erfahrungsgemäß entspricht übliches destilliertes Wasser diesen Anforderungen nicht immer streng. Man soll daher mit den in der Vorschrift angegebenen Mengen an Lösungen und Reagenzien einen Blindversuch anstellen. Ein sich hier allenfalls ergebender Blindwert ist bei der Auswertung der Analyse in Rechnung zu stellen. Sehr zu empfehlen ist es, zumindest das für die Bereitung der Reagenzien und Maßlösungen verwendete Wasser über einen Kationenaustauscher (in der Säureform) laufen zu lassen, z. B. Wofatit K (7).

Die in der Arbeitsvorschrift angeführten Mengen an Substanz und Reagenzien sind so berechnet, daß sie für einen Gehalt an CaO bis etwa 6% ausreichen.

Will man keine Totalanalyse machen, sondern nur den Calciumgehalt bestimmen, dann braucht nicht abfiltriert zu werden. Für die Berechnung ist dann der Faktor 500/U in Formel 1 wegzulassen. Interessant ist in diesem Zusammenhange folgende Erscheinung, die während der experimentellen Untersuchungen gemacht wurde. Analysiert man einmal ohne, ein andermal mit Abtrennung des Unlöslichen, so sind bisweilen an ein und demselben Magnesit die neben dem Unlöslichen gefundenen Werte höher. Die niederen Werte stimmen mit den nach der Oxal-methode gefundenen (ebenfalls nach Abfiltration des Unlöslichen!) genau überein. Wir möchten dies so deuten, daß es sich dann bei diesen Materialien um Proben handelt, die das Calcium zum Teil als Silikat gebunden enthalten. In der stark alkalischen, Komplexon enthaltenden Lösung wird nunmehr, wenn das Unlösliche nicht abfiltriert wurde, das gebundene Calcium ganz oder zum Teil aus dem Silikat heraus in den Komplexonkomplex übergeführt. Dies erscheint bei der hohen Komplexkonstante keineswegs verwunderlich, da ja die Komplexonlösungen imstande sind, aus der Glaswand des Aufbewahrungsgefäßes ebenfalls Calcium herauszulösen (siehe oben).

Die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte sind eine Auswahl aus einer sehr großen Zahl von Analysen. Die nach der neuen Methode erhaltenen Werte stimmen sowohl untereinander (bei Doppelbestimmungen) als auch mit den Resultaten der doppelten Oxalatfällung sehr gut überein. Zur Untersuchung wurden sowohl Rohmagnesit als auch gebrannte Produkte verschiedener Herkunft verwendet.

**Tabelle 2**  
Bestimmung von CaO in Magnesiten

% CaO doppelte Oxalatfällung	neue Methode	
0.92	0.89	0.89
1.81	1.79	
2.56	2.60	2.64
2.80	2.85	
3.82	3.87	
3.90	3.90	3.93
4.28	4.29	4.25
5.22	5.16	
10.27	10.18	

Die Komplexonreagenzien stellte uns die Firma Siegfried, Zofingen, Schweiz, zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

#### Zusatz bei der Korrektur:

Der etwas schwer erkennbare Umschlag des reinen Murexids läßt sich durch Gebrauch eines Mischindikators (A. G. Knight, Chem. Ind. 51 (1951) 1141) wesentlich verbessern und wird dann auch von ganz Ungeübten leicht und genau festgelegt. Der Indikator hat folgende Zusammensetzung: 0,2 g Murexid, 0,5 g Naphtolgrün B und 100 g Natriumchlorid werden innigst zu einem staubfeinen Pulver zerrieben. Je 100 ml Titrationsflüssigkeit verwendet man etwa 0,2 g der Mischung. Der Umschlag erfolgt über rein blau über schmutzig Oliv nach trüb rot (bei Titration von Komplexon mit Calciumchlorid). In dieser verbesserten Form arbeitet die Methode nunmehr im Leobener Laboratorium bereits mehrere Monate auch in den Händen frisch angelernten Personals zur vollsten Zufriedenheit.

#### Zusammenfassung

Es wird über eine neue, schnelle und genaue maßanalytische Bestimmung des Calciums in Magnesiten berichtet. Das Calcium wird in einem Teil des Filtrates nach oder auch ohne Abfiltrieren des Unlöslichen bestimmt. Hierzu maskiert man die Sesquioxide mit Triäthanolamin, versetzt mit einer gemessenen Menge Komplexonlösung und fällt das Magnesium durch Zugabe von Natronlauge. In einem aliquoten Teil der nach Absitzen des Magnesiumhydroxydes erhaltenen Flüssigkeit titriert man den

Komplexonüberschuß mit Calciumchlorid gegen Murexid zurück.

#### Summary

A new, quick and accurate volumetric method for determining the calcium in magnesite is described. The calcium is determined in a portion of the filtrate. However, if only the calcium content is to be determined, filtering may be dispensed with. For this purpose the sesquioxides are masked with triethanol amine to which a certain quantity of complexon solution has been added, whereupon the magnesium is precipitated by adding caustic soda solution. In an aliquote portion of the liquid obtained after the sedimentation of the magnesium hydroxide the complexon surplus is determined by means of titration with calciumchloride, murexide (ammonium purpurate) being used as indicator.

#### Résumé

Une nouvelle méthode volumétrique rapide et exacte pour déterminer la teneur de calcium dans la magnésite est exposée. Le calcium est déterminé dans une portion du filtrat après ou même sans filtrage de insoluble. — Pour atteindre ce but les sesquioxides sont masqués par triéthanolamine en y ajoutant une certaine quantité d'une solution de complexon et la magnésite est précipitée ensuite par des additions d'une solution de soude caustique. Dans une partie aliquote du liquide obtenu après la sédimentation de l'hydroxyde de magnésium, l'excès en complexon est déterminé par titration avec du chlorure de calcium, murexide étant utilisé comme indicateur.

#### Literaturverzeichnis

1. Flaschka, H., und F. Huditz, Radex-Rundschau 1952, 181.
2. Skalla, N., Radex-Rundschau 1952, 186.
3. Greear, J. A., und E. R. Wright, Anal. Chemistry 21 (1949) 596.
4. Biedermann, W., und G. Schwarzenbach, Chimia, 2 (1948) 56.
5. Brunisholz, G., M. Genton und E. Plattner, Helv. Chim. Acta 36 (1953) 782.
6. Pribil, R., Privatmitteilung über eine im Druck befindliche Arbeit.
7. Flaschka, H., Mikrochemie, 39 (1952) 38.