

## Новый кондуктометрический способ определения магния в присутствии щелочей.

(Лаборатория количественного анализа ТИИ).

Весовые способы определения магния в виде фосфорнокислого магния аммония и взвешивание в виде пиррофосфорнокислого магния, как известно, всегда представляли довольно длительные процессы; к тому же точность самого определения магния, судя по работе Majdel'я (Zeit. an. Chemie, 82, 1930 г.; 425), сравнительно невелика и зависит от содержания аммонийной соли. Majdel брал определенное количество магниевой соли (теоретически соответствовавшее 0,3195 г пиррофосфорнокислого магния) и, работая по способу Schmitz'a, определял, какие количества пиррофосфорнокислого магния у него получались практически при изменяющемся содержании аммонийной соли; ему удалось точно установить, что при малом содержании хлористого аммония количество пиррофосфорнокислого магния получается на 3% ниже теоретического и что точность определения повышается при увеличенном количестве хлористого аммония, не превышая, однако, 0,22% в лучшем случае.

Объемные способы определения магния в этом отношении дают также мало преимуществ (см. напр., Rauch, Zeit. an. Ch. 84; 1931 г., стр. 336).

Гораздо удобнее и проще было бы применять способ кондуктометрического титрования. Однако старый способ Dubouх (Comp. rend. de l'Acad. de Sc 159,320, 1914), основанный на кондуктометрическом титровании магниевой соли при помощи фосфорной кислоты в присутствии аммиака и нашатыря, не дает каких-либо преимуществ, в отношении точности, сравнительно с весовым способом, к тому же при употреблении этого способа, вводятся фосфорнокислые соли, затрудняющие дальнейшее определение щелочей.

Новый способ Harned'a (Jour. Amer. Chem. Soc. 39,252, 1917 или Zeit. an. Ch. 75,1928 г., стр. 160) дает, действительно, прекрасные результаты, но он применим только в отсутствии щелочей; этот способ основан на кондуктометрическом титровании сульфата магния при помощи гидрата окиси бария.

Мною был произведен ряд опытов, один из которых я привожу ниже, имевших целью установить возможность определения количества магния в водном растворе в присутствии щелочей; однако, во всех случаях получались плавные кривые, не дававшие достаточно резкой переломной точки, которая могла бы указать на конец титрования.

Для опытов был взят раствор гидрата окиси бария, один куб. сантим. которого соответствовал 5,81 мг безводного сульфата магния. Для нижеописанного опыта было взято 50 мг сульфата магния и 19,5 мг сульфата натрия (считая на безводные соли).

При этом опыте, как и последующих, для титрования практически удобной была найдена форма сосуда, конструкция которого приводится на рис. 1.

В этот сосуд (емкостью около 100 куб. см.) впаяны два платиновых электрода (перед опытом платинированных); отводная трубка служит для перемешивания помещенного в сосуд раствора при помощи воздуха, освобожденного от углекислоты предварительным пропусканием через концентрированный раствор едкого натрия.

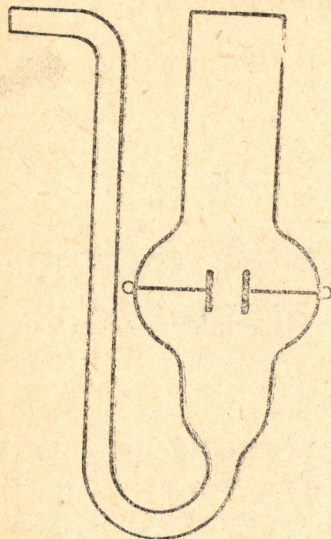


Рис. 1

Через каждую минуту из бюретки, соответственно предохраненной от углекислоты, приливался один куб. см раствора гидрата окиси бария, а через половину минуты делался, по мостуку Weatston'a, отсчет минимума звука при помощи обычного телефона. Сопротивление магазина бралось постоянным, равным 1000 омв.

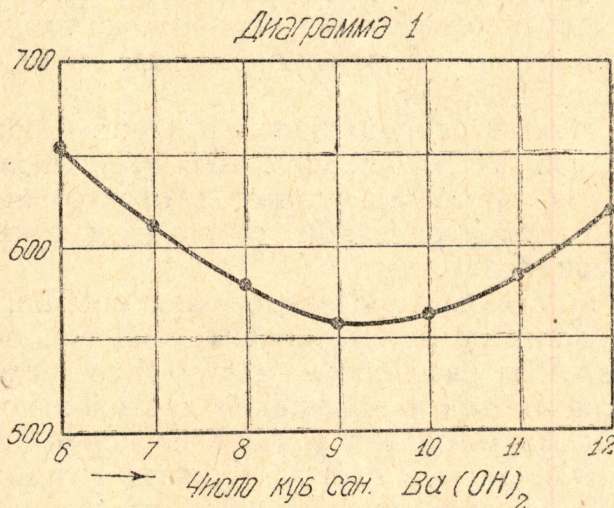
Для указанного выше способа кондуктометрического титрования в водном растворе были получены нижеследующие данные минимума звука:

Ва (ОН) <sub>2</sub>	6 см <sup>3</sup>	656
	7 "	612
	8 "	581
	9 "	560
	10 "	563
	11 "	583
	12 "	620

Нанеся эти данные на диаграмму, мы получим кривую диагр. 1.

Как видно из диаграммы, никакого резкого минимума на кривой усмотреть нельзя. Вместо теоретически ожидаемой для данного количества сульфата магния (30 мг) точки перегиба в 8,6 см<sup>3</sup>, мы ее не получаем даже для 9 см<sup>3</sup> прибавленного раствора гидрата окиси бария. Очевидно, способ Нарнед'a не применим для определения (и отделения) магния от щелочей. Точка перегиба не получается в момент полного осаждения магния, конечно, потому, что продолжается осаждение хорошо диссоциированного сернокислого натрия (или калия) гидратом окиси бария.

Картина графиков совершенно изменилась, когда мною к раствору сульфатов был добавлен равный объем этилового спирта (96%); в этом случае, как это видно из нижеследующего примера, получилась кривая с резким переломом в момент полного осаждения гидрата окиси магния; присутствие самых различных количеств сульфатов щелочей не мешало точности определения.



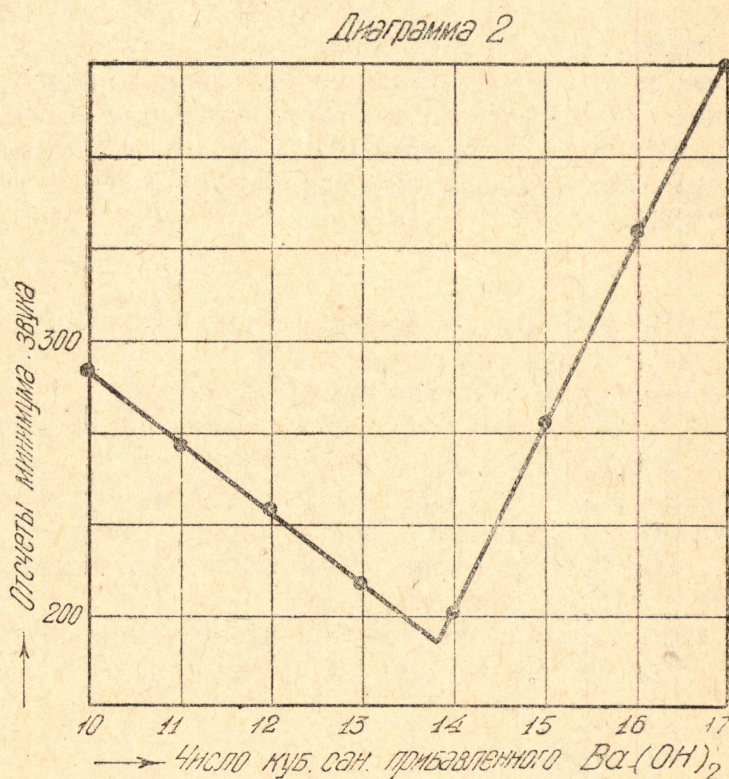
Ниже приводятся данные и график одного из опытов титрования в водно-спиртовом растворе 80 мг сульфата магния и 19,5 мг сульфата натрия (всегда в расчете на безводные соли):

Число куб. сант.	Отсчет.
10 . . . . .	289
11 . . . . .	272
12 . . . . .	256
13 . . . . .	235
14 . . . . .	226
15 . . . . .	278
16 . . . . .	330
17 . . . . .	384

На основании этих данных был построен график диагр. 2.

В результате получаем точку перегиба в точке, соответствующей 13,8 куб. см. Ва (ОН)<sub>2</sub>, что соответствует 80,2 мг сульфата магния, т. е. ошибка = +0,25%.

В дальнейшем, не приводя графиков, даю цифровой материал и результаты еще 3-х кондуктометрических титрований с сульфатом калия и в смеси сульфатов калия и натрия.



Число см <sup>3</sup> Ва (ОН) <sub>2</sub>	Взято 50 мг MgSO <sub>4</sub>	Взято 50 мг MgSO <sub>4</sub> + 40 мг K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Взято 50 мг MgSO <sub>4</sub> + 40 мг K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 19,5 мг Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
5	365	583	596
6	346	572	589
7	322	557	584
8	297	545	578
9	293	567	580
10	348	608	610
11	401		646
12	461		
Точка перегиба	8,68	8,52	8,70
Получ. MgSO <sub>4</sub>	50,4	49,5	50,5
Ошибка в %	+0,8	-1,0	+1,0

Не приводя ряда других данных, можно сказать, что описанный метод дает возможность определять количество магния с точностью до  $\pm 1,0\%$ . Точность определения можно значительно повысить, взяв более разбавленный раствор гидрата окиси бария, а также при наличии большого содержания магниевой соли в задаче (до нескольких десятых долей процента).

Особенно важное значение разработанный способ имеет для анализа питьевой воды, если воспользоваться способом Kolthoff'a (Chem. Centr. 1918, I, 654), состоящим, в общих чертах, в том, что сухой остаток выпаривают с серной кислотой, остаток прокаливают до постоянного веса (применяя углекислый аммоний) и затем обрабатывают 50% этиловым спиртом; при этом в фильтрате получают сульфаты магния и щелочи. Далее полученный фильтрат, согласно вышеразработанному мною способу, можно непосредственно применить для определения количества магния. Параллельно проведенные обычным способом анализа и моим, для различных натуральных вод, дали расхождение только в десятых долях миллиграмма.

#### Выводы:

1. Разработан и проверен способ кондуктометрического определения магния в присутствии щелочей.
2. Выяснена неприменимость способа Harned'a кондуктометрического определения магния в водном растворе в присутствии щелочей.
3. Разработанный способ в десятки раз ускоряет количественное определение магния, сравнительно с применявшимися до сих пор методами весового определения, не уступая последнему в точности.
4. Указан наиболее удобный и быстрый путь для определения количества магния в воде.

Работа продолжается для применения разработанного способа по определению магния и щелочей в силикатах.

г. Томск  
1/VI—1935 г.