

218. W. Halberstadt: Erklärung.

(Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die vorstehende Mittheilung des Hrn. Prof. Claus sehe ich mich veranlasst, meine neuliche Notiz über das Verhalten der Paranitrobenzoëssäure gegen Brom dahin zu vervollständigen, dass die Arbeit des Hrn. Lade über die gleiche Reaktion der Orthonitrobenzoëssäure, wie ich leider neulich auszuführen unterlassen habe, bereits beendet war, als ich meine, im Freiburger Laboratorium auf Veranlassung des Hrn. Prof. Claus begonnene Arbeit hier in Aachen wieder aufnahm und dass die von Hrn. Lade bei seiner Untersuchung erhaltenen Resultate mir in mancher Beziehung bei meinen Versuchen zu Anhaltspunkten gedient haben.

Aachen, den 5. Mai 1881.

219. M. A. von Reis: Ueber die Benutzung einiger oxalsaurer Salze in der Analyse.

(Eingegangen am 11. Mai.)

In letzter Zeit ist von A. Classen eine neue quantitative analytische Methode angegeben worden, welche die Bestimmung von Magnesium, Kupfer, Zink, Mangan, Kobalt und Nickel, ferner die Trennung des Magnesiums von den Alkalimetallen und die Trennung des Eisens und Aluminiums (Phosphor- und Arsensäure) von Kupfer, Zink, Mangan u. s. w. gestattet. Ich habe nun diese Methode, welche vor den bisherigen Verfahren erhebliche Vorzüge und Erleichterungen bietet, ausgedehnt zur Bestimmung von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe und ferner Versuche angestellt, welche darthun, dass das Verfahren auch in der qualitativen Analyse mit Vortheil angewandt werden kann.

Die Resultate sind folgende.

Versetzt man eine neutrale Silberlösung mit neutralem Kalium- oder Ammoniumoxalat, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, welcher in dem Fällungsmittel ein wenig löslich ist und zwar etwas mehr in Kaliumoxalat, als in dem Ammoniumsalz. Die Gegenwart von Kaliumverbindungen erhöht die Löslichkeit des oxalsauren Silbers bedeutend. Um Silber als oxalsaures Silber zu bestimmen, verfährt man in folgender Weise. Die neutrale oder schwach essigsäure Lösung wird mit Ammoniumoxalat, unter Vermeiden von Ueberchuss, versetzt, der Niederschlag nach vollständigem Absetzen filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Da das oxalsaure Silber bei etwa 140° ex-

plodirt, lässt es sich nicht direkt durch Erhitzen in wägbaren Zustand überführen. Man bringt daher den Niederschlag sammt Filter in einen Tiegel, setzt etwas concentrirte Salpetersäure hinzu und erhitzt sehr vorsichtig bis zur Rothgluth.

Bei Gegenwart von Kupfer versetzt man die Lösung so lange mit Ammoniumoxalat, bis der sich absetzende Niederschlag rein weiss und die Flüssigkeit blau erscheint. Der Niederschlag wird mit Wasser, welches mit etwas Ammoniumoxalat versetzt ist, ausgewaschen.

Es ist, wenn Kupfer vorwiegt, zu empfehlen, den Niederschlag nach dem Abfiltriren der blauen Lösung mit Ammoniumoxalat zu übergiessen. Färbt sich dabei die Flüssigkeit noch blau, so wird mehr hinzugefügt und nach einiger Zeit filtrirt.

Mit Ammoniumoxalat gefällt:

Angewandt		Gefunden
Silber	Kaliumnitrat	Silber
0.1594 g	—	0.1575 g
0.1594 -	—	0.1580 -
0.1594 -	—	0.1581 -
0.1594 -	—	0.1570 -
0.1594 -	—	0.1585 -
0.1594 -	—	0.1575 -
0.1062 -	—	0.1056 -
0.1062 -	0,2 g	0.1030 -
0.1062 -	0.3 -	0.1010 -

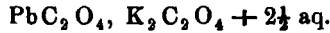
Mit Kaliumoxalat gefällt:

Angewandt	Gefunden
Silber	Silber
0.1062 g	0.1030 g
0.1062 -	0.1042 -
0.1062 -	0.1040 -

Bei Gegenwart von Kupfer

Angewandt		Gefunden
Silber	Kupfer	Silber
0.1062 g	0.2 g	0.1055 g
0.1594 -	0.4 -	0.1584 -
0.2122 -	1.0 -	0.2100 -
0.2122 -	0.5 -	0.2120 -
0.1640 -	0.01 -	0.1635 -
0.1640 -	0.08 -	0.1630 -
0.1640 -	0.15 -	0.1635 -
0.1640 -	0.36 -	0.1625 -

Blei verhält sich dem Silber sehr ähnlich, es ist jedoch in Kaliumoxalat löslicher, mit welchem es ein Doppelsalz bildet, von der Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden
PbO	44.18	44.01 pCt.
K ₂ O	18.54	18.40 -
C ₂ O ₃	28.41	28.44 -
H ₂ O	8.87	8.95 -
	100.00	99.80 pCt.

Das Blei lässt sich indessen sehr gut nach der von Classen für Zink u. s. w. angegebenen Methode bestimmen. Man versetzt die neutrale Lösung des Salzes mit etwa der dreifachen Menge von Kalium- oder Ammoniumoxalat und erhitzt mit dem doppelten Volumen concentrirter Essigsäure zum Sieden. Die Bleiverbindung setzt sich als schwerer krystallinischer Niederschlag ab, der mit einer aus gleichen Theilen Alkohol, Essigsäure und Wasser bestehenden Mischung ausgewaschen wird. Das Bleioxalat wird in einem Porzellantiegel vorsichtig erhitzt und nach erfolgter Zersetzung mit geschmolzenem Ammoniumnitrat geglüht.

Ist neben Blei Kupfer vorhanden, so verfährt man, da das Bleioxalat in Ammoniumoxalat schwer löslich ist, wie beim Silber.

Angewandt		Gefunden
Bleioxyd	Kaliumnitrat	Bleioxyd
0.2300 g	—	0.2290 g
0.2300 -	—	0.2300 -
0.2300 -	—	0.2297 -
0.2300 -	—	0.2297 -
0.2300 -	—	0.2295 -
0.2300 -	—	0.2300 -
0.2300 -	—	0.2298 -
0.2300 -	1.0 g	0.2300 -
0.2300 -	1.0 -	0.2295 -
0.2300 -	1.5 -	0.2296 -
0.2300 -	1.5 -	0.2296 -

Gegenwart von Kupfer.

Angewandt		Gefunden
Bleioxyd	Kupferoxyd	Bleioxyd
0.2300 g	0.14 g	0.2285 g
0.2300 -	0.10 -	0.2295 -
0.2300 -	0.25 -	0.2286 -
0.2300 -	0.50 -	0.2295 -
0.2300 -	1.50 -	0.2290 -
0.2300 -	2.50 -	0.2280 -

Das oxalsaure Cadmium zeigt ein dem oxalsauren Zink ähnliches Verhalten. Die oxalsauren Alkalien geben mit einer neutralen Cadmiumlösung einen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist, aus welcher Lösung oxalsaures Cadmium durch Essigsäure gefällt wird. Sind Chloralkalien vorhanden, so wird das Cadmium unvollkommen oder garnicht gefällt.

Die Bestimmung des Cadmiums geschieht in einer chlorfreien, neutralen Lösung desselben mit Kaliumoxalat und Essigsäure, genau wie beim Blei angegeben wurde.

Das Cadmiumoxalat wird in einen Porzellantiegel sehr vorsichtig erhitzt und nach erfolgter Zersetzung mit etwas Ammoniumnitrat schwach geglüht.

Angewandt		Gefunden
Cadmiumoxyd	Chlorkalium	Cadmiumoxyd
0.1620 g	—	0.1617 g
0.1620 -	—	0.1600 -
0.1620 -	—	0.1615 -
0.1620 -	—	0.1625 -
0.1620 -	—	0.1610 -
0.1620 -	0.2 g	0.1520 -
0.1620 -	0.15 -	0.1550 -

Eine Wismuthlösung mit oxalsaurem Alkali und Essigsäure behandelt, zeigt ein von den bisher untersuchten Metallverbindungen abweichendes Verhalten; es scheidet sich dabei nicht das oxalsaure Wismuth aus, sondern ein Doppelsalz der Zusammensetzung:

$$\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4.$$

	Berechnet	Gefunden
Bi_2O_3	55.06	54.24 pCt.
K_2O	11.06	10.25 -
C_2O_3	33.88	—
	<u>100.00.</u>	

Das Filtrat von der Fällung mit Ammoniumsalz färbt sich durch Schwefelwasserstoff schwach braun; dasjenige aber vor der Fällung mit Kaliumsalz bleibt farblos. Zur Bestimmung des Wismuths verfährt man wie folgt.

Aus der Auflösung von Wismuth wird die freie Säure durch Eindampfen entfernt und das Salz mit Hülfe von Essigsäure in Lösung gebracht. Das Wismuth wird nun mit Kaliumoxalat in die Doppelverbindung übergeführt und diese mit Essigsäure gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird auf Zusatz von Ammoniumnitrat geglüht und der Rückstand, zur Entfernung des Kaliumcarbonats, mit heissem Wasser ausgelaugt. Wendet man statt Kaliumoxalat das Ammoniumsalz an, so umgeht man das Auswaschen, die Resultate fallen dann aber etwas zu niedrig aus.

Mit Kaliumoxalat.

Angewandt	Gefunden
Wismuthoxyd	Wismuthoxyd
0.2336 g	0.2328 g
0.2336 -	0.2332 -
0.2336 -	0.2334 -
0.2336 -	0.2330 -
0.2336 -	0.2334 -
0.2336 -	0.2335 -

Mit Ammoniumoxalat.

Angewandt	Gefunden
Wismuthoxyd	Wismuthoxyd
0.2316 g	0.2305 g
0.2316 -	0.2298 -
0.2316 -	0.2315 -
0.2316 -	0.2300 -
0.2316 -	0.2296 -
0.2316 -	0.2308 -

Bestimmung der Thonerde.

Wenn man zu einer neutralen Lösung der Chloride oder Sulfate des Eisenoxyds, der Thonerde und des Chromoxyds, etwas Chlorcalcium und dann tropfenweise Ammoniumoxalat hinzuffügt, so löst sich der entstandene Niederschlag von Calciumoxalat wieder auf. Man kann das Hinzufügen von Ammoniumoxalat bis zu einem gewissen Punkt fortsetzen, ehe das Calciumoxalat sich bleibend niederschlägt. Die nöthige Menge von Ammoniumoxalat, sowie die Leichtigkeit des Lösens des entstandenen Niederschlages ist bei den drei Oxyden sehr verschieden. In einer Eisenoxydlösung verschwindet der Niederschlag sofort ohne Erwärmen. Die zur Erzeugung einer bleibenden Trübung nothwendige Menge von Ammoniumoxalat ist gleich vier Molekülen auf ein Molekül Eisenoxyd.

In einer kalten Thonerdelösung verursacht der erste Tropfen von Ammoniumoxalat eine Trübung, die jedoch nach einigem Stehen sich wieder löst. Erhitzt man aber zum Sieden, so verschwindet die Trübung leicht. Die erforderliche Menge Ammoniumoxalat entspricht drei Molekülen auf ein Molekül Thonerde.

Beim Chromoxyd endlich verschwindet der Niederschlag nicht sogleich beim Erhitzen, sondern es erfordert ein andauerndes Kochen, um das Calciumoxalat zu lösen. Ein Zusatz von Chlorammonium erleichtert die Reaktion. Hat man zu einem der drei Oxyde soviel Ammoniumoxalat zugesetzt, dass ein bleibender Niederschlag entsteht,

und filtrirt dann ab, so kann man im Filtrate den Gehalt an Oxalsäure mit Chamäleon bestimmen. Verfährt man in dieser Art, so zeigen sich die Resultate um 1 bis 2 pCt. zu hoch. Wahrscheinlich wird dann Calciumoxalat in Lösung gehalten. Um nun die Thonerde zu titriren, verfährt man in folgender Weise. Die Lösung der Thonerde wird zur Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak versetzt, mit Essigsäure schwach angesäuert, zum Sieden erhitzt und etwas Chlorcalcium zugefügt. Operirt man mit einer schwefelsauren Lösung, so ist zu beachten, dass nicht zu viel Chlorcalcium zugesetzt wird, weil sonst das sich ausscheidende Calciumsulfat Anlass zu Irrungen geben kann. Man setzt nun nach und nach eine titrirte Lösung von Ammoniumoxalat hinzu, hält die Flüssigkeit im Sieden und beobachtet, wann eine deutliche Trübung eintritt, welche das Ende der Reaktion anzeigt. Für drei Moleküle Ammoniumoxalat bringt man ein Molekül Thonerde in Rechnung.

Versucht man auf diese Weise Eisenoxyd zu titriren, so erhält man stets zu hohe Werthe.

Angewandt		Gefunden
Kalialaun, darin	Thonerde	Thonerde
0.6037 g	0.0647 g	0.0670 g
0.5252 -	0.0564 -	0.0570 -
0.5657 -	0.0606 -	0.0628 -
0.2742 -	0.0294 -	0.0301 -
0.9330 -	0.100 -	0.1012 -
0.9830 -	0.1046 -	0.1080 -
0.5067 -	0.0543 -	0.0568 -
0.6720 -	0.0718 -	0.0716 -

In folgender Reihe ist die Thonerdelösung vom Kaliumoxalat abfiltrirt und die Oxalsäure mit Chamäleon titirt.

Angewandt		Gefunden
Kalialaun, darin	Thonerde	Thonerde
0.8860 g	0.0949 g	0.1108 g
0.7324 -	0.0785 -	0.0904 -
0.8414 -	0.0902 -	0.0987 -
0.5840 -	0.0626 -	0.0693 -
0.7074 -	0.0752 -	0.0904 -

Benutzung der oxalsauren Verbindungen in der qualitativen Analyse.

Wenn in dem durch Schwefelammonium erzeugten Niederschlag phosphorsaure und oxalsaure Erden vorhanden sind, so ist bekanntlich die Untersuchung derselben bedeutend erschwert; auch ist die Aus-

scheidung der Phosphorsäure, wie man sie nach den bisherigen Methoden ausführen muss, keine leichte Manipulation. Bei Befolgung der Classen'schen Methode umgeht man diese Schwierigkeiten, weil nach diesem Verfahren die Metalle abgeschieden werden und die Phosphorsäure in Lösung bleibt. Der Schwefelammoniumniederschlag wird zu diesem Zwecke wie gewöhnlich mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff behandelt und die von Kobalt und Nickel abfiltrirte Lösung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit Hilfe von etwas Essigsäure durch Kaliumoxalat in Lösung gebracht und dann mit dem doppelten Volumen Essigsäure zum Sieden erhitzt. Wenn der hierbei entstandene Niederschlag A sich abgesetzt hat, so filtrirt man ab und versetzt das Filtrat mit zwei Volumen starken Alkohols. Nachdem der hierdurch entstandene Niederschlag B sich ausgeschieden hat, wird wiederum abfiltrirt. Im Filtrate befindet sich nun sämtliche Phosphorsäure, welche mit Ammoniak und Chlormagnesium gefällt resp. nachgewiesen werden kann.

Der Niederschlag A enthält Mangan, Zink, Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum als oxalsaure Salze. Diese werden mit der aus gleichen Theilen bestehenden Mischung von Alkohol, Essigsäure und Wasser ausgewaschen. Die verschiedenen Oxyde werden nun in folgender Weise nachgewiesen. Ein kleiner Theil des Niederschlages wird auf Platinblech erhitzt. Wird die Probe dunkel, so ist Mangan vorhanden. Durch Schmelzen mit Soda und etwas Salpeter lässt sich die Anwesenheit von Mangan noch bestätigen. Der andere Theil des Niederschlages wird mit einer concentrirten Salmiaklösung unter Zusatz von Essigsäure ausgekocht. In Lösung gehen: Mangan-, Zink-, Strontium- und Baryumoxalat; Calciumoxalat bleibt ungelöst zurück. Letzteres wird in Salzsäure aufgenommen, mit Schwefelsäure versetzt und wenn kein Niederschlag entsteht (ein Zeichen, dass mit Salmiak genügend ausgekocht war), starker Alkohol zugefügt, wodurch Calciumoxalat ausgeschieden wird.

Die Chlorammoniumlösung wird eingeengt, ein Theil davon mit Ammoniak versetzt, doch so, dass die Flüssigkeit sauer bleibt, und mit Schwefelwasserstoff das Zink gefällt. Ein anderer Theil wird ammoniakalisch gemacht und mit Natriumphosphat auf Magnesium geprüft. Dem Rest wird Schwefelsäure zugefügt und die Sulfate von Strontium und Baryum mit Hilfe eines Gemisches von einem Theil Kaliumsulfat und drei Theilen Kaliumcarbonat getrennt.

Der Niederschlag B, welcher die Oxalate von Eisen, Chrom, Uran und Thonerde enthält, wird geglüht, in Salzsäure aufgenommen, und wie gewöhnlich getrennt.

Vorstehende, auf Anregung des Hrn. Prof. Classen entstandene Arbeit ist im Universitätslaboratorium zu Freiburg ausgeführt worden¹⁾.

Aachen, 10. Mai 1881.

220. H. Grüneberg: Die Darstellung von schwefelsaurem Kali aus den Stassfurter Kalirohsalzen.

[Vorgetragen in der Sitzung am 25. April vom Verfasser.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Wie bekannt, enthalten die Stassfurter Kalirohsalze ausser dem Chlorkalium (16 pCt.) in Form von Carnallit ($\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) und anderen Salzen auch schwefelsaures Magnesium in Form des Kieserit ($\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$), von letzterem etwa 17.5 pCt.

Bald nach Beginn der Verarbeitung dieser Stassfurter Rohsalze, welche in das Jahr 1861 fällt, war es das Bestreben, aus demselben nicht allein das für die Salpeterfabrikation erforderliche Chlorkalium darzustellen, sondern auch das für andere hochwichtige Zweige der chemischen Industrie (die Fabrikation von Pottasche und chromsaurem Kali) erforderliche schwefelsaure Kali. Die Gegenwart eines die Schwefelsäure nur leicht gebunden haltenden Salzes, des schwefelsauren Magnesiums, schien hierzu aufzufordern. Verfasser dieses, interessirt in der Fabrikation des Kalisalpers wie der Pottasche, machte sich deshalb bereits im Jahre 1862 an diese Aufgabe und stellte, zunächst mit reinen Materialien arbeitend, das bereits bekannte Doppelsalz aus schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Magnesium dar, indem er 1 Aequivalent Chlorkalium und 2 Aequivalente schwefelsaures Magnesium heiss löste und das gebildete Doppelsalz ($\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$) durch Krystallisation gewann. Aus diesem Doppelsalz das schwefelsaure Magnesium zu entfernen, war die nächste Aufgabe. Durch eine wiederholte Umkrystallisation desselben gelang es zwar, Salze zu gewinnen, welche immer reicher an schwefelsaurem Magnesium und immer ärmer an schwefelsaurem Kalium waren, doch war dies eine umständliche und deshalb recht kostspielige Fabrikation. Ein anderer Weg, dies Doppelsalz mit einem Aequivalent Chlorkalium zu mischen und durch das hierin enthaltene Kalium das Magnesium des Doppelsalzes zu substituiren, nach der Formel $2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + 3\text{KCl} = 3\text{K}_2\text{SO}_4 + (\text{KCl} + \text{MgCl}_2)$ liess das erwünschte Ziel erreichen. Verfasser glaubte Anfangs gefunden zu haben, dass diese Zerlegung nur bei einer hohen Temperatur resp. in Gefässen, welche mit einer Dampfspannung von 2 At-

¹⁾ Die ausführliche Arbeit ist inzwischen als Dissertationsschrift erschienen.
Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XIV.