

# Über die Trennung von Kalk und Magnesia

von

Prof. Dr. Ernst Murmann, Pilsen.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Dezember 1910.)

Konnte ich in einer vorhergehenden Arbeit<sup>1</sup> eine scharfe Trennung von Kalk und Magnesia zeigen, sobald die Menge des Kalkes bereits annähernd bekannt ist, sogar bei minimalen Mengen Kalkes, so soll im folgenden eine Anzahl Versuche beschrieben werden, welche eine scharfe Trennung beider Elemente bezwecken bei beliebigem Verhältnis, ohne so viel Mühe und Aufmerksamkeit zu erfordern als die bei größeren Mengen Kalkes gute Methode von Richards. Die ersten Versuche waren ohne Erfolg, aber endlich fanden sich doch drei Methoden, die ich nunmehr als Ersatz der bisherigen Trennung durch Ammonoxalat empfehle, da diese, ohne besondere Sorgfalt ausgeführt, besonders bei relativ geringen Kalkmengen bedeutende Fehler ergibt, woher die vielen Analysendifferenzen und die vielen Versuche und Vorschriften zur Ausführung der Trennung stammen.

## I. Versuche unter Zusatz von Quecksilberchlorid.

Reiner kohlenaurer Kalk wurde lufttrocken gewogen (99·8%  $\text{CaCO}_3$ ), in einigen Tropfen Salzsäure gelöst und dann das Magnesiumchlorid in großem Überschufz zugefügt.

1. Verwendet 0·0328 g  $\text{CaCO}_3$ , 2 g kristallisiertes  $\text{MgCl}_2$ , 5  $\text{cm}^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 100  $\text{cm}^3$  Wasser und 2 g  $\text{HgCl}_2$ . Das Quecksilberchlorid sollte, wie ich meinte, an Stelle von Magnesiumchlorid mitgerissen werden und dann beim Glühen sich verflüchtigen. Die Fällung geschah mit Ammonoxalat im Überschufz und kochend heiß und schließlich mit verdünntem

<sup>1</sup> Zeitschrift für analytische Chemie 1910, p. 688 bis 698.

Ammoniak bis zur Erreichung der Neutralität, durch Methylorange angezeigt. Das Calciumoxalat schied sich nur langsam ab. Nach zwei Tagen wurde abgesaugt und  $0\cdot0167\text{ g CaO}$  erhalten, entsprechend  $0\cdot0299\text{ g CaCO}_3$ . Der Niederschlag war etwas magnesiumhaltig.

2. Verwendet  $0\cdot0599\text{ g CaCO}_3$ ,  $2\text{ g}$  kristallisiertes  $\text{MgCl}_2$ ,  $1\text{ cm}^3$  konzentrierte Salmiaklösung,  $100\text{ cm}^3$  Wasser und  $2\text{ g HgCl}_2$ . Gefällt wurde heiß mit konzentrierter Kaliumoxalatlösung und dann mit Ammoniak bis zur Erreichung der Neutralität. Nach 4 Stunden wurde filtriert und  $0\cdot1200\text{ g CaO}$  erhalten, also größtenteils Magnesia.

Der Quecksilberzusatz hat sonach keine Wirkung geäußert.

## II. Versuche in essigsaurer Lösung.

3. Verwendet  $0\cdot0056\text{ g CaCO}_3$ ,  $2\text{ g}$  kristallisiertes  $\text{MgCl}_2$ ,  $2\text{ g}$  Ammonacetat,  $50\text{ cm}^3$  Wasser. Die Lösung wurde schwach essigsauer und heiß mit Ammonacetat gefällt, zuletzt mit Ammoniak neutralisiert und blieb 22 Stunden stehen. Erhalten  $0\cdot0030\text{ g CaO}$ , entsprechend  $0\cdot0053\text{ g CaCO}_3$ ; enthielt etwas Magnesia.

4. Verwendet  $0\cdot0746\text{ g CaCO}_3$ ,  $1\text{ g MgCO}_3$ ,  $2\text{ g}$  Ammonacetat,  $50\text{ cm}^3$  Wasser. In schwach essigsaurer Lösung heiß gefällt, dann mit Ammoniak neutralisiert,  $\frac{1}{2}$  Stunde heiß, 16 Stunden kalt gestanden. Erhalten  $0\cdot0474\text{ g}$ , entsprechend  $0\cdot0847\text{ g CaO}$ , also stark magnesiahaltig.

## III. Versuche mit Natriumsulfat und Schwefelsäure.

5. Verwendet  $0\cdot0720\text{ g CaCO}_3$ ,  $1\text{ cm}^3$  konzentrierter Magnesiumchloridlösung, einige Tropfen Salzsäure, mit Schwefelsäure abgedampft. Der Rückstand wurde mit einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfat aufgenommen. Der hier zurückbleibende schwefelsaure Kalk wurde mit Wasser aufgenommen und mit Ammonoxalat gefällt. Erhalten  $0\cdot0507\text{ g CaO}$ , entsprechend  $0\cdot0905\text{ g CaCO}_3$ , also wesentlich zuviel.

6. Verwendet  $0\cdot0638\text{ g CaCO}_3$ ,  $1\text{ cm}^3$  konzentrierter  $\text{MgCl}_2$ -Lösung, einige Tropfen Salzsäure und etwas Wasser zusammen abgedampft, dann einige Kubikzentimeter Wasser dazugegeben und  $10\text{ g}$  Natriumsulfat darinnen gelöst, dazu kamen dann noch  $10\text{ cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure. Es schied sich nur wenig aus, weshalb der Versuch nicht weiter fortgesetzt wurde. Ein zweiter ähnlicher Versuch, bei dem noch wenig Alkohol zugesetzt wurde, ergab ein um  $10\%$  zu hohes Resultat.

## IV. Andere Trennungsversuche.

7. Es wurde eine Reihe qualitativer Versuche gemacht, die Chloride oder Nitrate von Kalk und Magnesia mit und ohne Zusatz des Kalisalzes derselben Säure durch Äther-Alkohol, Anilin, Pyridin, Aceton usw. zu trennen, aber ohne Erfolg.

## V. Versuche mit Anilin.

Die Überlegung, daß das Magnesiumoxalat und nicht das Doppeloalat mit Ammon vom Calciumoxalat nach Richards eingeschlossen wird, führte mich dazu, ein nur wenig ionisiertes Salz zur Doppelsalzbildung an Stelle des Ammonoxalates anzuwenden, um so auch das Ammonchlorid, das die Dissoziation hindern soll, überflüssig zu machen, denn dieses Salz hat immer einen schwach lösenden Einfluß auf das Calciumoxalat geäußert. Das nächstliegende Salz ist da Anilinchlorhydrat.

8. Verwendet  $0.0217\text{ g CaCO}_3$ ,  $1\text{ cm}^3$  konzentrierter  $\text{MgCl}_2$ -Lösung,  $1\text{ g}$  Anilinchlorhydrat, einige Tropfen Salzsäure und  $70\text{ cm}^3$  Wasser. Die Lösung wurde mit  $\frac{1}{2}\text{ g}$  Anilinoxalat versetzt und dann heiß mit einer Emulsion von Anilin und Wasser in geringem, durch Methylorange erkanntem Überschuß versetzt. Nach 5 Minuten wurde abgesaugt, der Rückstand getrocknet und geglüht. Erhalten  $0.0118\text{ g CaO}$ , entsprechend  $0.0217\text{ g CaCO}_3$ . Spurenweise magnesia-hältig.

9. Es wurde eine Lösung I hergestellt aus  $1.0101\text{ g CaCO}_3 = 0.56566\text{ g CaO}$  und  $5\text{ g}$  krystallisiertes  $\text{MgCl}_2$  zu  $250\text{ cm}^3$  aufgefüllt. Von dieser wurden  $5\text{ cm}^3$ , entsprechend  $0.0113\text{ g CaO}$ , verwendet. Dazu kamen noch  $1\text{ g}$  krystallisiertes  $\text{MgCl}_2$ ,  $1\text{ g}$  Anilinchlorhydrat,  $50\text{ cm}^3$  Wasser und  $\frac{1}{2}\text{ g}$  Anilinoxalat. Die Fällung wurde heiß vorgenommen und nach einigen Minuten filtriert. Übrigens schied sich auch nach längerem Stehen nichts mehr ab. Erhalten  $0.0114\text{ g CaO}$  statt  $0.0113\text{ g}$ . Spurenweise magnesia-hältig.

10. Verwendet  $25\text{ cm}^3$  Lösung I,  $5\text{ g}$  Anilinchlorhydrat,  $200\text{ g}$  Wasser, die Lösung heiß mit  $1\text{ g}$  Oxalsäure und  $1\text{ g}$  Anilinchlorhydrat in  $10\text{ cm}^3$  Wasser gelöst, versetzt und dann mit einer heißen Lösung von  $1\text{ g}$  Anilinchlorhydrat und Anilin in heißem Wasser in deutlichem Überschuß versetzt. 1 Stunde auf dem Wasserbad gestanden, dann noch warm filtriert. Erhalten  $0.0552\text{ g CaO}$  statt  $0.0566\text{ g}$ ; enthielt etwas Magnesia.

11. Verwendet  $15\text{ cm}^3$  Lösung I,  $5\text{ g}$  Anilinchlorhydrat,  $100\text{ g}$  Wasser, heiß mit einer heißen Lösung von  $0.1\text{ g}$  Oxalsäure und endlich mit einer Lösung von Anilin in heißem Wasser + 1 Tropfen Salzsäure in geringem Überschuß versetzt. Erhalten  $0.0277\text{ g CaO}$  statt  $0.0339\text{ g}$ . Bis zum anderen Tag war noch viel ausgeschieden.

12. Verwendet  $15\text{ cm}^3$  Lösung I,  $1\text{ g}$  Anilinchlorhydrat,  $50\text{ cm}^3$  Wasser, heiß mit  $\frac{1}{2}\text{ g}$  Anilinoxalat versetzt und dieses zerrieben. Eine Viertelstunde erhitzt, dann abgekühlt und filtriert. Erhalten  $0.0320\text{ g CaO}$  statt  $0.0339\text{ g}$ . War deutlich magnesia-hältig.

13. Verwendet  $15\text{ cm}^3$  Lösung I, dazu  $\frac{1}{2}\text{ g}$  Anilinchlorhydrat und  $50\text{ cm}^3$  Wasser. Dann wurden  $3\text{ g}$  Anilinoxalat in  $150\text{ cm}^3$  heißem Wasser gelöst und auf einmal zugesetzt. Nach halbstündigem Stehen in der Wärme wurde abgekühlt und filtriert. Erhalten  $0.0342\text{ g CaO}$  statt  $0.0339\text{ g}$ .

14. Neue Lösung II, dargestellt aus 1·1204 g CaO, aus Oxalat hergestellt, und 10 g kristallisiertes Magnesiumchlorid, zu 1 l gelöst.

Verwendet 25 cm<sup>3</sup> Lösung II, 3 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salmiaklösung, eine Lösung von 1/4 g Kaliumchlorid und 1 g kristallisiertes Natriumsulfat in wenig Wasser, 1 Tropfen Salzsäure, 50 cm<sup>3</sup> Wasser, kalt gefällt mit 5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Oxalsäurelösung und mit konzentrierter Anilininlösung bis zur rotgelben Färbung des zugesetzten Methylorange, 22 Stunden gestanden, dann 5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Ammonoxalatlösung zugesetzt, umgeschüttelt und nach einer Viertelstunde filtriert. Erhalten 0·0295 g CaO statt 0·0280 g. Keine Magnesia nachweisbar, das Filtrat schied noch eine Spur Oxalat aus.

15. Verwendet 15 cm<sup>3</sup> Lösung II, 3 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salmiaklösung, 1 Tropfen Salzsäure, 50 cm<sup>3</sup> Wasser, kalt gefällt mit 5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Oxalsäurelösung mit einer Lösung von Anilin in Wasser bis zur rotgelben Färbung des Methylorange. Nach 20 Stunden 5 cm<sup>3</sup> konzentrierte Ammonoxalatlösung zugesetzt, umgeschüttelt und nach 10 Minuten abgesaugt. Erhalten 0·0169 g CaO statt 0·0168 g. Das Filtrat schied nichts mehr aus.

16. Verwendet 100 cm<sup>3</sup> Lösung II, 15 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salmiaklösung, 100 cm<sup>3</sup> Wasser, 5 Tropfen Salzsäure, 1/2 g Kaliumchlorid, 1 g Natriumsulfat, kalt gefällt mit Anilin und dann mit einer Emulsion von Anilin in Wasser bis zur rostgelben Färbung des Methylorange. Nach 18 Stunden wurden 10 cm<sup>3</sup> konzentrierter Ammonoxalatlösung zugesetzt, umgeschüttelt und nach einer Viertelstunde abgesaugt. Das Volumen betrug zuletzt zirka 350 cm<sup>3</sup> ohne Waschflüssigkeit. Erhalten 0·1167 g CaO statt 0·1120 g. Magnesiahaltig. Bis zum nächsten Tag schieden sich noch 0·5 mg aus. Eine weitere Zugabe von 10 cm<sup>3</sup> Ammonoxalatlösung vermehrte die Fällung nicht.

## VI. Versuch nach Treadwell's Handbuch.

17. Verwendet 15 cm<sup>3</sup> Lösung I, dazu 250 cm<sup>3</sup> Wasser, 5 cm<sup>3</sup> konzentrierte Chlorammoniumlösung, zum Kochen erhitzt. Dann wurden 0·2 g Oxalsäure, 1·1 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salzsäure und 20 cm<sup>3</sup> Wasser vermischt, erhitzt und damit die Lösung gefällt. Dann wurde mit verdünntem Ammoniak (1 : 20) während einer halben Stunde langsam die Neutralität erreicht, worauf 5 g Ammonoxalat, in 50 cm<sup>3</sup> heißem Wasser gelöst, auf einmal zugesetzt wurden. Nun wurde die Lösung 4 Stunden beiseite gestellt und filtriert. Erhalten 0·0342 g CaO statt 0·0339 g. 0·1 mg MgO enthalten.

## VII. Versuche mit Pyridin.

18. Verwendet 15 cm<sup>3</sup> Lösung I, 1 g Anilinchlorhydrat, 50 cm<sup>3</sup> Wasser, heiß mit 1/2 g Anilinoxalat versetzt und dieses zerrieben, dann zur Abstumpfung der Säure noch 3 Tropfen Pyridin zugesetzt. Erhalten 0·0344 g CaO statt 0·0339 g. 0·3 g MgO enthalten.

19. Verwendet 15 cm<sup>3</sup> Lösung I, 25 cm<sup>3</sup> Wasser, dazu 1 g kristallisierte Oxalsäure, dann mit Pyridinlösung (1 : 50) während 5 Minuten die heiße

Flüssigkeit bis zur ziegelroten Färbung versetzt. Mit verdünnter Ammonoxalatlösung, zuletzt mit wenig Wasser gewaschen, ebenso auch alle folgenden Versuche. Erhalten  $0\cdot0341\text{ g}$  CaO statt  $0\cdot0339\text{ g}$ .  $0\cdot1\text{ g}$  MgO enthalten.

20. Verwendet  $15\text{ cm}^3$  Lösung I, dazu  $1\text{ cm}^3$  konzentrierte Ammonchloridlösung, 3 Tropfen Salzsäure und  $25\text{ cm}^3$  Wasser. Die heiße Lösung wurde mit einer heißen Lösung von  $1\text{ g}$  Oxalsäure in  $20\text{ cm}^3$  Wasser gefällt und dann mit Pyridinlösung (1 : 50) langsam die Neutralität (bis zur ziegelroten Farbe des Methylorange) hergestellt. Erhalten  $0\cdot0337\text{ g}$  CaO statt  $0\cdot0339\text{ g}$ . Bis zum nächsten Tag war noch eine  $0\cdot8\text{ mg}$  CaO+MgO entsprechende Menge Oxalat ausgeschieden.

21. Verwendet  $50\text{ cm}^3$  Lösung I, dazu  $50\text{ cm}^3$  Wasser, 1 Tropfen Salzsäure, erhitzt, dazu  $1\text{ g}$  Oxalsäure, in  $10\text{ cm}^3$  Wasser gelöst, gesetzt und nun mit Pyridinlösung (1 : 50) mit ganz wenig Salzsäure langsam bis zur ziegelroten Farbe neutralisiert, abgekühlt und gleich filtriert. Erhalten  $0\cdot1151\text{ g}$  CaO statt  $0\cdot1131\text{ g}$ . Darauf wurde zum Filtrat noch Pyridinlösung bis zur gelben Färbung gesetzt, wodurch nach 3 Stunden noch eine Fällung, meist Magnesia, erhalten wurde, die, gegläht,  $0\cdot0037\text{ g}$  wog.

22. Verwendet  $5\text{ cm}^3$  Lösung I,  $25\text{ cm}^3$  Wasser, 2 Tropfen Salzsäure, erhitzt, dazu  $1\text{ g}$  Oxalsäure, in  $10\text{ cm}^3$  Wasser gelöst, gesetzt. Dann wurde mit Pyridinlösung (1 : 50), mit ganz wenig Salzsäure versetzt, bis zur noch roten Färbung neutralisiert und gleich filtriert. Erhalten  $0\cdot0117\text{ g}$  CaO statt  $0\cdot0113\text{ g}$ . Später schied sich nichts mehr aus.

23. Verwendet  $25\text{ cm}^3$  Lösung I,  $25\text{ cm}^3$  Wasser, 1 Tropfen Salzsäure, erhitzt, dazu langsam  $5\text{ g}$  Oxalsäure, in heißem Wasser gelöst, gesetzt und endlich die Pyridinlösung (1 : 50) wie bei Nr. 22. Erhalten  $0\cdot0576\text{ g}$  CaO statt  $0\cdot0566\text{ g}$ . Am Ende erreichtes Volumen der Flüssigkeit zirka  $100\text{ cm}^3$ .

24. Verwendet  $5\text{ cm}^3$  Lösung I,  $1\text{ cm}^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 1 Tropfen Salzsäure, erhitzt, dazu  $5\text{ cm}^3$  konzentrierte Oxalsäurelösung, dann mit Pyridinlösung (1 : 50) bis zur noch roten Färbung versetzt. 1 Stunde kalt gestanden. Erhalten  $0\cdot0115\text{ g}$  CaO statt  $0\cdot0113\text{ g}$ .

25. Neue Lösung III, enthaltend  $0\cdot5670\text{ g}$  CaO in  $250\text{ cm}^3$  und  $5\text{ g}$  kristallisiertes  $\text{MgCl}_2$ . Verwendet  $10\text{ cm}^3$  Lösung, 3 Tropfen Salzsäure, etwas verdünntes Pyridin,  $5\text{ cm}^3$  Oxalsäurelösung, erhitzt, dann Pyridinlösung (1 : 50) bis zur noch roten Färbung. 3 Stunden kalt gestanden. Schließlich erreichtes Volumen zirka  $70\text{ cm}^3$ . Erhalten  $0\cdot0229\text{ g}$  CaO statt  $0\cdot0227\text{ g}$ .

26. Verwendet  $25\text{ cm}^3$  Lösung III,  $75\text{ cm}^3$  Wasser, dazu  $3\text{ cm}^3$  nicht verdünntes Pyridin, dann Salzsäure bis zur sauren Reaktion, dann  $5\text{ cm}^3$  konzentrierte Oxalsäurelösung und dann wieder Pyridinlösung (1 : 50) bis zur eben gelben Färbung zugesetzt, eine halbe Stunde heiß, 14 Stunden kalt gestanden. Erhalten  $0\cdot0574\text{ g}$  CaO statt  $0\cdot0567\text{ g}$ .

27. Verwendet  $25\text{ cm}^3$  Lösung II,  $75\text{ cm}^3$  Wasser,  $3\text{ g}$  Anilinchlorhydrat, 3 Tropfen Salzsäure, dazu  $5\text{ cm}^3$  Oxalsäurelösung und schließlich Pyridinlösung bis zur noch roten Färbung. Erhalten  $0\cdot0565\text{ g}$  statt  $0\cdot0567\text{ g}$  CaO. Bis zum nächsten Tag schied das Filtrat noch eine Spur Oxalat aus.

28. Verwendet 25  $cm^3$  Lösung III, 75  $cm^3$  Wasser, 3 g Anilinchlorhydrat, 1  $cm^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 3 Tropfen Salzsäure, dann 5  $cm^3$  Oxalsäurelösung, dann wurde mit Pyridinlösung in der Hitze bis zur noch roten Färbung neutralisiert. Eine halbe Stunde heiß, dann 38 Stunden kalt gestanden. Erhalten 0·0566 g CaO statt 0·0567 g. Im Niederschlag war keine Magnesia nachzuweisen.

29. Verwendet 25  $cm^3$  Lösung III, dazu 3  $cm^3$  nicht verdünntes Pyridin und so viel Salzsäure, daß Methylorange davon einen Überschuß anzeigte, dann 5  $cm^3$  Oxalsäurelösung und endlich kalt mit Pyridinlösung (1 : 50) rasch versetzt und 16 Stunden kalt gestanden. Der Niederschlag war genügend grob zum Filtrieren. Erhalten 0·0565 g CaO statt 0·0567 g, keine Spur Magnesia darinnen nachzuweisen.

30. Verwendet 25  $cm^3$  Lösung III, 3  $cm^3$  nicht verdünntes Pyridin, 25  $cm^3$  Wasser und so viel Salzsäure, daß die durch Methylorange hervorgerufene Färbung in Rot übergegangen war, dann 5  $cm^3$  Oxalsäurelösung, dann Pyridinlösung bis zur noch roten Farbe. Hierbei tritt schon deutlich der Pyridingeruch auf. Eine halbe Stunde heiß, 14 Stunden kalt gestanden. Erhalten 0·0570 g CaO statt 0·0567 g, enthielt eine Spur Magnesia.

31. Verwendet 10  $cm^3$  Lösung III, 1  $cm^3$  konzentrierte Ammonchloridlösung, 3 Tropfen Salzsäure, 3  $cm^3$  Oxalsäure, kalt mit Pyridinlösung (1 : 50) bis zur noch roten Färbung versetzt, nach 1 Stunde bis zur gelbroten Färbung, 7 Stunden im ganzen gestanden. Erhalten 0·0227 g CaO, also so viel, wie verwendet. Magnesia war nicht nachweisbar.

32. Dieselbe Mischung, jedoch zuerst 4 Stunden stark sauer gestanden, dann bis Gelbrot mit Pyridinlösung (1 : 50) neutralisiert und nach einer halben Stunde filtriert. Erhalten 0·0224 g CaO statt 0·0227 g.

33. Verwendet 0·3120 g CaO, 25  $cm^3$  MgCl<sub>2</sub>-Lösung mit zirka 0·08 g MgO, 3 g Anilinchlorhydrat, 100  $cm^3$  Wasser, 1  $cm^3$  Salmiaklösung, heiß mit Pyridinlösung (1 : 50) bis zur rotgelben Färbung versetzt. Eine halbe Stunde auf dem Wasserbad belassen, dann 14 Stunden kalt gestanden. Zuletzt erreichtes Volumen zirka 150  $cm^3$ . Erhalten 0·3104 g. Die Flüssigkeit war rot durch Abdunsten von Pyridin. Zum Filtrat wurden noch 12  $cm^3$  Ammonoxalatlösung und etwas Pyridinlösung gesetzt und so noch erhalten: 0·0015 g CaO mit höchstens einer schwachen Spur Magnesia, zusammen also 0·3119 g CaO statt 0·3120 g.

34. Verwendet 25  $cm^3$  Lösung III, 25  $cm^3$  Wasser, 3  $cm^3$  Pyridin, dann Salzsäure in schwachem Überschuß, dann 2  $cm^3$  konzentrierte Ammonchloridlösung, dann 5  $cm^3$  Oxalsäurelösung, dann eine halbe Stunde erhitzt, dann 19 Stunden kalt gestanden. Erhalten 0·0567 g CaO, also so viel, als verwendet. Magnesia war nicht darinnen nachweisbar.

35. Verwendet 1  $cm^3$  Lösung III, 3  $cm^3$  konzentrierte Ammoniumchloridlösung, 1 g kristallisiertes MgCl<sub>2</sub>, 3  $cm^3$  Oxalsäurelösung, mit Pyridinlösung (1 : 50) kalt bis zur schwach roten Färbung neutralisiert. Nach 8 Stunden war noch nichts ausgeschieden, nach 30 Stunden wurden 0·5 mg CaO erhalten statt 2·3 mg.

36. Verwendet 100  $cm^3$  Lösung II, 3  $cm^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 3 Tropfen Salzsäure, gefällt mit 10  $cm^3$  konzentrierter Oxalsäurelösung und Pyridinlösung (1 : 50) mit sehr wenig Salzsäure, kalt, bis zur gelbroten Färbung. 22 Stunden gestanden, eine halbe Stunde vor dem Filtrieren 10  $cm^3$  konzentrierte Ammonoxalatlösung zugesetzt und umgeschüttelt. Erhalten 0·1120 g CaO, wie verwendet. Weiterhin schied sich nichts mehr aus. Nur eine Spur von Magnesia enthalten.

37. Verwendet 100  $cm^3$  Lösung II, 1  $cm^3$  konzentrierter Salmiaklösung, 2 g Anilinchlorhydrat, 3 Tropfen Salzsäure, kalt gefällt durch 10  $cm^3$  konzentrierter Oxalsäurelösung und Pyridinlösung (1 : 50) bis zur gelbroten Farbe. Eine halbe Stunde vor dem Filtrieren wurden 10  $cm^3$  konzentrierter Ammonoxalatlösung zugesetzt und umgeschüttelt. Erhalten 0·1121 g CaO statt 0·1120 g. Nur eine Spur Magnesia enthalten. Am nächsten Tag war noch eine Spur Oxalat ausgeschieden.

38. Verwendet 50  $cm^3$  Lösung II, 3  $cm^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 2 Tropfen Salzsäure, kalt gefällt mit 3  $cm^3$  konzentrierter Oxalsäurelösung und einem Gemisch von 2  $cm^3$  Oxalsäurelösung und Pyridinlösung (1 : 50), fest umgeschüttelt, 22 Stunden gestanden. Eine halbe Stunde vor dem Filtrieren wurden 10  $cm^3$  konzentrierte Ammonoxalatlösung zugesetzt und umgeschüttelt. Erhalten 0·0563 g CaO statt 0·0560 g, kaum eine Spur Magnesia enthalten. Weiterhin schied sich nichts mehr aus.

39. Verwendet 100  $cm^3$  Lösung I, 3  $cm^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 3 Tropfen Salzsäure, kalt gefällt mit 10  $cm^3$  konzentrierter Oxalsäurelösung, über Nacht gestanden, dann mit Pyridinlösung (1 : 50) bis zur gelbroten Färbung versetzt und wieder über Nacht gestanden. Erhalten 0·1129 g CaO statt 0·1120 g; magnesiahaltig. Weiterhin schied sich nichts mehr aus.

40. Verwendet 50  $cm^3$  Lösung II, 3  $cm^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 3 Tropfen Salzsäure, 50  $cm^3$  Wasser, kalt mit 5  $cm^3$  konzentrierter Oxalsäurelösung versetzt und langsam mit Pyridinlösung (1 : 50) unter Umrühren bis zur gelbroten Färbung gefällt. Über Nacht gestanden, dann Pyridinlösung (1 : 50) bis zur gelben Färbung zugesetzt, dann 10  $cm^3$  konzentrierte Ammonoxalatlösung, stark umgeschüttelt und abgesaugt. Erhalten 0·0560 g CaO, also so viel wie verwendet. Keine Spur Magnesia enthalten. Bis zum nächsten Tag schied sich nichts mehr aus.

41. Verwendet 100  $cm^3$  Lösung II, 3  $cm^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 100  $cm^3$  Wasser, 3 Tropfen Salzsäure, dazu eine filtrierte Lösung von  $\frac{1}{2}$  g Kaliumchlorid und 1 g krystallisiertes Natriumsulfat in wenig Wasser, gefällt mit 10  $cm^3$  konzentrierter Oxalsäurelösung und Pyridinlösung (1 : 50) bis zur gelbroten Färbung des zugesetzten Methylorange, 20 Stunden gestanden, dann 10  $cm^3$  konzentrierte Ammonoxalatlösung zugesetzt, stark umgerührt und nach einer halben Stunde abgesaugt. Erhalten 0·1201 g CaO statt 0·1120 g; magnesiahaltig.

42. Verwendet 50  $cm^3$  Lösung II, 3  $cm^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 100  $cm^3$  Wasser, 3 Tropfen Salzsäure, dazu eine filtrierte Lösung von  $\frac{1}{2}$  g Kaliumchlorid + 1 g krystallisiertes Natriumsulfat in wenig Wasser, heiß gefällt

mit 10  $cm^3$  konzentrierter Oxalsäurelösung und Pyridinlösung (1 : 50) bis zur gelbroten Färbung des zugesetzten Methylorange, stark umgerührt, schnell abgekühlt, mit 10  $cm^3$  konzentrierter Ammonoxalatlösung versetzt und sofort abgesaugt. Erhalten 0·0570  $g$  CaO statt 0·0560  $g$ . Nochmals gelöst, mit Salmiak versetzt und mit Pyridinlösung gefällt; erhalten 0·0554  $g$  CaO statt 0·0560  $g$ . Der erste gewogene Kalk enthielt eine Spur Magnesia.

43. Verwendet 0·1167  $g$  reines Calciumcarbonat, in möglichst wenig Salzsäure und einigen Tropfen Wasser gelöst, 2  $g$  krystallisiertes Magnesiumchlorid, 1 Tropfen Salzsäure, 3  $cm^3$  konzentrierte Salmiaklösung, ohne Wasserzugabe (zirka 25  $cm^3$ ) kalt gefällt mit 5  $cm^3$  konzentrierter Oxalsäure und Pyridinlösung (1 : 20) bis zur noch roten Färbung des Methylorange. Nach 15 Stunden bis zur gelbroten Färbung neutralisiert, Volumen nur 74  $cm^3$ , dann 5  $cm^3$  Ammonoxalatlösung dazugegeben, umgeschüttelt und nach einer halben Stunde abgesaugt. Erhalten 0·0647  $g$  CaO statt 0·0654  $g$ . War magnesiafrei. Aus dem Filtrat schieden sich nach 5 Stunden bereits 2·5  $mg$  und bis zum nächsten Tag noch sehr viel aus.

### VIII. Versuche mit Chinolin.

Da Chinolin eine noch schwächere Base wie Pyridin ist, so vermutete ich, daß man sie sogar in merklichem Überschuß zusetzen könnte, ohne daß Magnesia mitgerissen würde. Zudem löst sich Chinolin nur langsam in saurer Lösung auf und man erreicht so ohne jede Aufmerksamkeit eine langsame Ausfällung des Oxalates.

44. Verwendet 100  $cm^3$  Lösung II, 3  $cm^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 3 Tropfen Salzsäure, kalt gefällt mit 10  $cm^3$  konzentrierter Oxalsäurelösung und 4  $cm^3$  reinem Chinolin und umgeschüttelt. Der Farbenumschlag des zugesetzten Methylorange geht nur bis Gelbrot. 20 Stunden gestanden, erhalten 0·1125  $g$  CaO statt 0·1120  $g$ . Eine Spur Magnesia enthalten.

45. Verwendet 50  $cm^3$  Lösung II, 3  $cm^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 3 Tropfen Salzsäure, heiß gefällt mit 5  $cm^3$  Oxalsäurelösung und Chinolin im Überschuß, heiß eine halbe Stunde gestanden, öfters umgeschwenkt. Erhalten 0·0564  $g$  CaO statt 0·0560  $g$ . Magnesia nicht nachweisbar.

46. Verwendet 50  $cm^3$  Lösung II,  $\frac{1}{2}$   $g$  Kaliumchlorid, 1  $g$  krystallisiertes Natriumsulfat, 1 Tropfen Salzsäure, 3  $cm^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 50  $cm^3$  Wasser, kalt gefällt mit 10  $cm^3$  Oxalsäurelösung und 3  $g$  Chinolin, also in deutlichem Überschuß, Färbung gelbrot, über Nacht gestanden. Erhalten 0·0601  $g$  CaO statt 0·0560  $g$ . Nochmals in Salzsäure gelöst und nach Zugabe von Salmiak durch Oxalsäure und verdünntem Ammoniak gefällt, wurde erhalten: 0·0561  $g$  CaO statt 0·0560  $g$ .

47. Verwendet 50  $cm^3$  Lösung II, 3  $cm^3$  konzentrierte Salmiaklösung, 100  $cm^3$  Wasser, 3 Tropfen Salzsäure, dazu eine filtrierte Lösung von  $\frac{1}{2}$   $g$  Kaliumchlorid und 1  $g$  krystallisiertes Natriumsulfat in wenig Wasser, heiß gefällt mit 10  $cm^3$  konzentrierter Oxalsäurelösung und Chinolin im Überschuß bis



zur noch roten Färbung des zugesetzten Methylorange, dann rasch abgekühlt, 10  $cm^3$  konzentrierte Ammonoxalatlösung zugesetzt und kräftig gemischt und nach 10 Minuten abgesaugt. Erhalten 0·0559 g CaO statt 0·0560 g.

Aus all diesen Versuchen ergibt sich:

1. Die Fällungen in essigsaurer Lösung, die unter Zusatz von Quecksilberchlorid, und die mit Natriumsulfat mißlingen.

2. Die Fällung durch Anilin bei Gegenwart von Anilinsalz, besser noch Salmiak, ergab bei heißer und kalter Fällung wenigstens in verdünnter Lösung gute Resultate (Nr. 8 bis 16). Bei heißer Fällung muß innerhalb einer Stunde filtriert werden, bei kalter darf erst nach etwa 20 Stunden filtriert werden.

3. Die Fällung durch verdünntes Pyridin ergab gute bis sehr gute Resultate, vorausgesetzt, daß nur bis zur noch ganz schwach sauren Reaktion Pyridin zugesetzt wurde, daß ferner Salmiak zugesetzt und ferner die Flüssigkeit genügend verdünnt war, dies insbesondere dann, wenn heiß gefällt wurde (0·2 g MgO auf 100  $cm^3$ ). Bei kalter Fällung ergaben sich noch etwas genauere Resultate (Nr. 15 bis 43), selbst bei größerer Stärke der Lösung (0·5 g MgO auf 100  $cm^3$  in Nr. 43).

4. Bei relativ ganz kleinen Mengen Kalk (unter 2%) auf viel Magnesia (98%) versagt die Methode der Fällung mit Ammoniak, wie auch die neuen mit Anilin, Pyridin und Anilin (Nr. 35). Für solche Fälle bleibt nur die Fällung als Sulfat brauchbar, wie in meiner anfangs angeführten Abhandlung angegeben.

5. Alkalien dürfen in größerer Menge weder bei der Fällung mit Anilin noch mit Pyridin vorhanden sein, sonst muß die Fällung wiederholt werden, wenn man genauere Resultate wünscht (Nr. 14, 16, 41, 42, 46). Doch rührt auch in diesem Fall der positive Fehler nicht von den beim heftigen Glühen sich verflüchtigenden Alkalien her (man sieht sie in Form eines Nebels entweichen), sondern von der Magnesia.

6. Bei heißer Fällung durch Pyridin kann man sofort filtrieren, muß es sogar, wenn man bei der Neutralisierung bereits die gelbe Farbe des Methylorange erreicht hat, bei kalter darf man es erst nach 12 bis 20 Stunden, doch gibt diese noch etwas genauere Resultate.

7. Es empfiehlt sich, 10 bis 30 Minuten vor dem Filtrieren noch 5 bis 10  $cm^3$  konzentrierte Ammonoxalatlösung zuzusetzen und kräftig umzuschütteln, um die Fällung zu vervollständigen.

8. Die Fällung mit Chinolin in geringem Überschuß (bis zur gelblichroten Färbung des Methylorange) kann ziemlich sorglos geschehen in der mit Salmiak und Oxalsäure versetzten kalten oder heißen, schwach salzsauren Lösung. Bei heißer Lösung kann nach 10 Minuten filtriert werden. Die Resultate sind gut, selbst bei größerer Konzentration der Magnesia lösung (0.2 g Mg auf 100  $cm^3$ ) (Nr. 44 bis 47). Diese Methode dürfte sich daher für technische Zwecke am meisten empfehlen, wenn die Magnesia nicht in derselben Probe bestimmt werden soll; andernfalls ist die Fällung mit Pyridin vorzuziehen, dieses durch Ammoniak zu verdrängen und auf dem Wasserbad zu verflüchtigen. Größere Mengen von Alkalien dürfen nicht vorhanden sein, wenn genaue Resultate gewünscht werden.

9. Aus allen Resultaten folgt, daß bei Anwendung von Anilin, Pyridin und Chinolin als Neutralisierungsmittel die Konzentration der Magnesiumsalze viel größer sein kann, namentlich bei kalter Fällung (in dem extremen Fall Nr. 43 sogar 0.5 g MgO auf 25  $cm^3$  Lösung vor, 100  $cm^3$  Lösung nach der Fällung), gegenüber der Angabe von Treadwell's Handbuch für die Fällung durch Ammoniak von höchstens  $n/_{50}$ -Lösung, d. i. 0.04 g auf 100  $cm^3$  Lösung. Dadurch erspart man die großen Flüssigkeitsmengen und vermindert die Gefahr des unvollständigen Ausfallens. Wichtig ist nur, daß die Fällung in noch nicht neutraler oder gar alkalischer Lösung geschieht, sondern in noch ganz schwach saurer. Außerdem kann die Ausfällung in wesentlich kürzerer Zeit (längstens 10 Minuten) vorgenommen werden gegenüber der Fällung durch verdünntes Ammoniak (mindestens  $\frac{1}{2}$  Stunde). Der Grund liegt in dem sauren Charakter der gebildeten Anilin-, Pyridin- und Chinolin-salze.

Ob auf diese Fälle die Erklärungen T. W. Richards's bezüglich der günstigsten Bedingungen zur Fällung mittels Ammoniak in allen Punkten ohneweiters übertragen werden können, muß einstweilen dahingestellt bleiben. Jedenfalls steht

in erster Linie als ein Hauptergebnis meiner Versuche fest, daß in Übereinstimmung damit um so mehr Magnesia eingeschlossen wird, je mehr die Flüssigkeit sich der alkalischen Reaktion nähert, d. h. je mehr die H-Ionen abnehmen, beziehungsweise je stärker die Reaktion alkalisch wird. Daher sind die angewandten drei Basen in dieser Hinsicht dem Ammoniak überlegen, da ihre Salze sauer reagieren und bei Pyridin und besonders bei Chinolin erst bei einem deutlichen Überschuß die alkalische Reaktion eintritt. In zweiter Linie kommt nach meinen Versuchen erst die Konzentration der Oxalate und der Lösung überhaupt in Betracht. Hingegen läßt sich mit den angeführten Erklärungen vorläufig nicht vereinen, daß in meinen Versuchen bessere Resultate bei kalter Fällung erhalten werden als bei heißer. Augenscheinlich sind also noch andere Umstände maßgebend und sogar in stärkerem Maße. Ich denke da an die Neigung der Magnesia zur Bildung basischer Salze sowohl in kalter als namentlich in heißer Lösung sowie daran, daß das Chlorammon, beziehungsweise die Chlorhydrate von Anilin, Pyridin und Chinolin durch doppelte Umsetzungen mit Magnesiumoxalat die Menge dieses Salzes so verringern, daß dadurch der Einschluß dieses Salzes im Calciumoxalat aufhört.

Jedenfalls erfordert die Klärung dieser Erscheinungen noch weitere Untersuchungen in chemisch-physikalischer Hinsicht.

---