Die Bestimmung von Calcium, Strontium und Baryum als Oxalate.

Von

CHARLES A. PETERS.¹

In einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium² wurden die Versuchsbedingungen beschrieben, unter denen es möglich ist Oxalsäure in Gegenwart von Salzsäure titrimetrisch mit Permanganat zu bestimmen; es wurde damals gefunden, daß der Mehrverbrauch an Permanganat, der gewöhnlich zu konstatieren ist, wenn man diese Titration in der üblichen Weise ausführt, vermieden werden kann, wenn man vor der Titration der Oxalsäure Manganosalz hinzufügt. Diese Thatsache führte zu dem Versuche, die Lösung der Erdalkalioxalate mit Salzsäure zu bewirken, und die freie Oxalsäure mit Permanganat in Gegenwart von Manganosalz zu titrieren; weiterhin wurde hierdurch veranlaßt das Studium der Versuchsbedingungen, unter denen die Niederschläge von Baryum- und Strontiumoxalat in einer für quantitative Zwecke hinreichenden Vollständigkeit ausgefällt werden könnten. Die entsprechenden Verhältnisse für das Calciumoxalat sind bereits ermittelt worden.

Der Titer der Permanganatlösung wurde mit frisch umkrystallisiertem Ammonoxalat und mit Oxalsäure eingestellt; beide Bestimmungen ergaben das gleiche Resultat.

Calciumoxalat.

Es ist bekannt, daß man das Calcium bestimmen kann, indem man das ausgefällte Calciumoxalat mit Schwefelsäure behandelt und die frei gemachte Oxalsäure mit Permanganat titriert.³ Bei der

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² GOOCH und PETERS, *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 7, 466.

³ MOHR, *Titriermethode*, 6. Aufl., S. 227.

vorliegenden Untersuchung wurde der Calciumoxalatniederschlag in Salzsäure gelöst, und die Oxalsäure in Gegenwart von Mangano-
salz mit Permanganat titriert. Die Methode wird folgendermaßen
ausgeführt: Man fällt die kochend heiße Lösung von Calciumchlorid
mit Ammonoxalat, läßt sie 12 Stunden lang stehen und dekantiert
die Flüssigkeit über Asbest. Den Niederschlag wäscht man zwei-
bis dreimal durch Dekantieren mit 50—100 ccm kaltem Wasser
aus und bringt ihn dann auf das Filter. Hierauf wird der Tiegel
mit Inhalt in das zur Fällung benutzte Becherglas zurückgebracht,
mit 100—200 ccm Wasser und 5—10 ccm konzentrierter Salzsäure
übergossen, und mit 0.5—1.0 g Manganochlorid versetzt, worauf
man die Oxalsäure bei 35—45° titriert. Die in Tabelle I zusamen-
gestellten Analysenwerte sind, wie man sieht, ausgezeichnet; sie
zeigen, daß man das Calcium als Oxalat in Gegenwart von Chlor-
wasserstoffsäure und Mangano-
salz durch Permanganat quantitativ
bestimmen kann.

Langandauerndes Waschen mit heißem Wasser ist zu ver-
meiden, wenn das zur Fällung verwendete Ammonoxalat völlig
entfernt ist. Bei einem Versuche z. B., bei dem der Niederschlag
auf dem Asbest 14mal mit je 50 ccm heißem Wasser gewaschen
worden war, wurden durch diese Menge Waschwasser je 2—6 Tropfen
einer annähernd $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung entfärbt, so daß im
ganzen ein Verlust von 0.0034 g CaO stattfand.

Tabelle I.

CaO, angew. als CaCl_2 g	Ammon- oxalat g	Vol. bei der Fällung ccm	Gefunden CaO g	Fehler g
0.0656	0.3	100	0.0657	+ 0.0001
0.0656	0.3	100	0.0656	0 0000
0.0656	0.3	150	0.0658	+ 0.0002
0.0656	0.3	100	0.0655	— 0.0001
0.0985	0.5	175	0.0981	— 0.0004
0.1313	0.6	150	0.1315	+ 0.0002
0.1313	0.6	200	0.1315	+ 0.0002

Strontiumoxalat.

SOUCHAY und LENSSEN¹ haben festgestellt, daß Strontiumoxalat
in 12000 Teilen Wasser löslich ist. Diese Thatsache erschien ein

¹ Lieb. Ann. 102, 35.

erfolgreiches Studium der quantitativen Abscheidung des Strontiums zu verbürgen. Das Strontiumoxalat wurde in der folgenden Untersuchung sowohl in alkoholischer als auch in wässriger Lösung ausgefällt; beide Fälle sollen gesondert besprochen werden. Der Gehalt der Strontiumsalzlösungen — deren Reinheit geprüft war — wurde festgestellt durch Fällung mit Schwefelsäure aus einer Lösung, die wenigstens zur Hälfte ihres Volumens aus Alkohol bestand; bei einigen Lösungen wurde zur Kontrolle der Gehalt durch Abdampfen mit Schwefelsäure bestimmt.

Fällung in alkoholhaltiger Lösung. Um festzustellen, ob die Fällung des Oxalats in alkoholhaltiger Lösung quantitativ wäre, wurde Strontiumnitrat durch Ammonoxalat aus einer Lösung, die ein Drittel ihres Volumens an Alkohol enthielt, ausgefällt; die Flüssigkeit blieb über Nacht stehen; sodann wurde sie über Asbest filtriert und der Niederschlag wurde in dem mit Untersatz versehenen Filtertiegel mit Schwefelsäure behandelt, gegläht und als Sulfat gewogen.

Die Resultate sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

SrO, angew. als $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ g	Ammon- oxalat g	Vol. bei der Fällung ccm	Vol. des Alkohols	SrO, gef. als SrSO_4 g	Differenz g
0.2434	0.8	180	$\frac{1}{3}$	0.2440	+ 0.0006
0.2434	0.8	180	$\frac{1}{3}$	0.2437	+ 0.0003
0.0022	0.2	100	$\frac{1}{3}$	0.0022	0.0000
0.0013	0.2	100	$\frac{1}{3}$	0.0014	+ 0.0001
0.0004	0.04	100	$\frac{1}{3}$	0.0004	0.0000

Es geht aus dieser Zusammenstellung hervor, daß die Fällung auch geringer Mengen von Strontiumsalzen aus einer Lösung, die ein Drittel ihres Volumens an Alkohol enthält, praktisch vollständig ist.

Um die für eine quantitative Fällung des Strontiumoxalats erforderliche Minimalmenge von Alkohol zu bestimmen, wurden einige Versuche ausgeführt, bei denen verschiedene Mengen Alkohol von 85%, sowie verschiedene Mengen Ammonoxalat zur Verwendung gelangten; die Filtrate der so ausgefallten Niederschläge wurden durch Zusatz von mehr Alkohol auf Strontium geprüft.

Die Resultate sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.

SrO, angew. als $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ g	Ammon- oxalat g	Vol. der Flüssigkeit cem	Zugesetzte Menge 85 %igen Alkohols	SrO im Filtrat, gewogen als SrSO_4 g
0.1	0.4	100	$\frac{1}{5}$	0.0000
0.1	0.4	100	$\frac{1}{10}$	0.0000
0.1	0.4	100	$\frac{1}{20}$	0.0004
0.1	0.2	100	$\frac{1}{5}$	0.0000
0.1	0.2	100	$\frac{1}{10}$	0.0009
0.1	0.2	100	$\frac{1}{20}$	0.0020
0.1	0.1	100	$\frac{1}{3}$	0.0002

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß bereits bei einem mäßigen Überschuße von Ammonoxalat ein Fünftel des Gesamtvolumens an 85 %igem Alkohol genügt, die Vollständigkeit der Strontiumoxalatfällung zu bewirken.

Nachdem die Versuchsbedingungen festgestellt waren, unter denen Strontiumoxalat unlöslich ist, wurde die volumetrische Bestimmung des Strontiums folgendermaßen ausgeführt: Die heiße Lösung des Strontiumsalzes wurde mit Ammonoxalat gefällt, sodann wurde etwa ein Fünftel bis ein Drittel des Gesamtvolumens an 85 %igem Alkohol hinzugefügt. Das Gemisch blieb über Nacht stehen und die klare Flüssigkeit wurde dann über ein Asbestfilter dekantiert. Das Auswaschen geschah durch Dekantieren mit einer Mischung gleicher Volumina von Wasser und 85 %igem Alkohol. Der Niederschlag kam auf das Filter, wurde zur Entfernung des Alkohols über der Flamme getrocknet und hierauf in das vorher gleichfalls getrocknete Becherglas zurückgebracht, in dem er mit Schwefelsäure oder mit 5—10 cem Salzsäure behandelt wurde. (Im letzteren Falle mußten noch 0.5—1 g Manganosalz hinzugefügt werden.) Die Oxalsäure wurde mit Permanganat titriert. — Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate (Tabelle IV) sind genau.

(S. Tabelle IV, S. 149.)

Bei dem letzten Versuche, bei dem eine relativ große Menge Strontiumsalz bei ziemlich geringer Konzentration vorhanden war, ist ein kleiner Verlust zu verzeichnen, der aller Wahrscheinlichkeit nach darauf zurückzuführen ist, daß eine geringe Menge Oxalsäure durch das sich bildende Strontiumsulfat okkludiert wird. Es wäre

Tabelle IV.

SrO, angew. als $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ g	Ammon- oxalat g	Vol. bei der Fällung ccm	Zusatz v. 85 % igem Alkohol	Die während der Titration vorhandene Säure	Gef. SrO g	Fehler g
0.0974	0.4	100	$\frac{1}{5}$	HCl	0.0973	− 0.0001
0.0974	0.4	100	$\frac{1}{5}$	HCl	0.0983	+ 0.0009
0.0974	0.4	100	$\frac{1}{5}$	HCl	0.0975	+ 0.0001
0.0974	0.8	100	$\frac{1}{5}$	HCl	0.0981	+ 0.0007
0.1948	0.4	200	$\frac{1}{5}$	HCl	0.1943	− 0.0005
0.1948	0.8	200	$\frac{1}{5}$	HCl	0.1942	− 0.0006
0.0974	0.4	100	$\frac{1}{3}$	H_2SO_4	0.0970	− 0.0004
0.0974	0.4	100	$\frac{1}{5}$	H_2SO_4	0.0977	+ 0.0003
0.0974	0.4	100	$\frac{1}{5}$	H_2SO_4	0.0976	+ 0.0002
0.1948	0.6	150	$\frac{1}{5}$	H_2SO_4	0.1938	− 0.0010

demnach also zweckmäfsig, die Titration bei stärkerer Verdünnung vorzunehmen, wenn man zum Ansäuern Schwefelsäure verwendet, und wenn gröfsere Mengen von Strontiumoxalat vorhanden sind.

Fällung in wässriger Lösung. Um die Vollständigkeit der Fällung von Strontiumsalzen in rein wässriger Lösung zu prüfen, wurden 0.0974 g Strontiumoxyd — als Nitrat — mit Ammonoxalat ausgefällt; das Gemisch blieb über Nacht stehen, sodann wurde der Niederschlag über Asbest abgesaugt und mit Wasser, dem sein halbes Volumen an 85 % igem Alkohol zugesetzt war, ausgewaschen. Das Strontiumoxalat wurde im Tiegel mit Untersatz mit einigen Tropfen Schwefelsäure behandelt und als Sulfat zur Wägung gebracht. Es ergaben sich 0.0973 g Strontiumoxyd. Es ist also die Fällung des Strontiumoxalats auch in wässriger Lösung bei Anwendung eines hinreichenden Überschusses von Ammonoxalat völlig quantitativ.

Um die für die Ausfällung des Strontiumoxalats in wässriger Lösung erforderliche Menge Ammonoxalat festzustellen, wurden einige Versuche mit wechselnden Mengen des letzteren angestellt. Die Niederschläge blieben über Nacht in der Flüssigkeit, sodann wurde diese über Asbest dekantiert und die gefällte Substanz zwei bis dreimal mit 10—20 ccm kaltem Wasser ausgewaschen. Die bei der Titration der Oxalsäure mit Permanganat erhaltenen Resultate zeigen, dafs es notwendig ist, eine mehrfach so grofse Menge Ammonoxalat zu verwenden, als theoretisch erforderlich ist, wenn man eine quantitative Abscheidung des Strontiumoxalats erzielen will. Die Versuchsdaten sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V.

SrO, angew. als $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ g	Ammon- oxalat g	Vol. bei der Fällung ccm	Anwesende Säure	SrO, gefunden g	Fehler g
0.0487	0.064	100	H_2SO_4	0.0441	−0.0046
0.0487	0.0768	100	H_2SO_4	0.0465	−0.0022
0.0487	0.16	100	H_2SO_4	0.0488	−0.0001
0.0974	0.128	100	H_2SO_4	0.0939	−0.0025
0.0974	0.16	100	H_2SO_4	0.0959	−0.0015
0.0974	0.32	100	H_2SO_4	0.0975	+0.0001

Die auflösende Wirkung einer großen Menge Wasser auf das Strontiumoxalat wurde geprüft durch Auswaschen eines Niederschlages (mit einem Oxydgehalt von 0.0974 g) mit 150 ccm kaltem Wasser. Der als Sulfat gewogene Rückstand zeigte einen Verlust von 0.0033 g (auf Oxyd berechnet) und diese Quantität konnte auch aus dem Filtrat durch Zusatz von Ammonoxalat und Alkohol wieder gewonnen werden. Es ist deswegen offenbar ein allzu reichliches Nachwaschen mit Wasser zu vermeiden. Bei der quantitativen Bestimmung des Strontiums mußte deswegen, wenn die Fällung des Oxalats in wässriger Lösung ausgeführt wurde, die Menge des Waschwassers nach Möglichkeit beschränkt werden. Es zeigte sich, daß 30—40 ccm Wasser bei zweckmäßiger Anwendung hinreichen, das ganze Ammonsalz aus dem Niederschlage herauszuwaschen, ohne daß von diesem eine merkliche Menge in Lösung ging.

Die Ausführung der quantitativen Bestimmung war der in alkoholischer Lösung durchaus analog; nur wurde der Alkoholzusatz fortgelassen, und die Menge des Waschwassers wurde auf ein Minimum beschränkt; da also Alkohol, der die Titration beeinflussen konnte, nicht vorhanden war, so wurde der Niederschlag vor der Titration mit Permanganat nicht getrocknet. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

(S. Tabelle VI, S. 151.)

Bei den unter A in der Tabelle VI zusammengestellten Versuchen wurde das Strontiumoxalat mit Schwefelsäure behandelt und bei 80° titriert; das Volumen der Lösung betrug 200—300 ccm. Bei den Versuchen unter B wurde der Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und bei 35—45° in einem Volumen von

Tabelle VI.

SrO, angew. als $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ g	Ammon- oxalat g	Vol. bei der Fällung cem	Anwesende Säure	SrO gef. g	Fehler g
A					
0.0974	0.5	100	H_2SO_4	0.0966	− 0.0008
0.0974	0.5	100	H_2SO_4	0.0985	+ 0.0011
0.0974	0.5	100	H_2SO_4	0.0977	+ 0.0003
0.0974	0.5	100	H_2SO_4	0.0963	− 0.0011
0.0974	0.8	100	H_2SO_4	0.0981	+ 0.0007
0.0974	0.8	100	H_2SO_4	0.0966	− 0.0008
0.0974	1.0	100	H_2SO_4	0.0965	− 0.0009
0.0974	2.0	100	H_2SO_4	0.0963	− 0.0011
0.0974	2.0	100	H_2SO_4	0.0970	− 0.0004
0.0778	0.5	100	H_2SO_4	0.0792	+ 0.0014
0.0778	0.5	100	H_2SO_4	0.0767	− 0.0011
0.0778	0.5	100	H_2SO_4	0.0776	− 0.0002
0.0778	0.5	100	H_2SO_4	0.0776	− 0.0002
SrO angew. als SrCl_2					
0.0974	0.8	250	H_2SO_4	0.0973	+ 0.0001
0.0974	2.0	250	H_2SO_4	0.0975	− 0.0001
B					
0.0974	0.8	100	HCl	0.0971	− 0.0003
0.0974	0.8	100	HCl	0.0980	+ 0.0006
0.0974	0.8	100	HCl	0.0975	+ 0.0001
0.0974	0.8	100	HCl	0.0980	+ 0.0006
0.0974	0.8	100	HCl	0.0973	− 0.0001
0.0974	0.8	100	HCl	0.0978	+ 0.0004
C					
0.2425	0.384	125	H_2SO_4	0.2376	− 0.0049
0.2436	0.384	125	H_2SO_4	0.2402	− 0.0034
0.2436	0.64	125	H_2SO_4	0.2411	− 0.0025
0.2436	0.8	125	H_2SO_4	0.2367	− 0.0069
0.2436	2.0	125	H_2SO_4	0.2376	− 0.0060
0.2436	2.0	125	H_2SO_4	0.2402	− 0.0034
D					
0.2436	0.8	250	H_2SO_4	0.2443	+ 0.0007
0.2436	0.8	250	H_2SO_4	0.2446	+ 0.0010
0.2436	2.0	250	H_2SO_4	0.2440	+ 0.0004
0.2436	2.0	250	H_2SO_4	0.2431	− 0.0005

Tabelle VI (Fortsetzung).

SrO, angew. als $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ g	Ammon- oxalat g	Vol. bei der Fällung ccm	Anwesende Säure	SrO, gef. g	Fehler g
		E			
0.2436	0.8	500	H_2SO_4	0.2396	— 0.0040
0.2436	2.0	500	H_2SO_4	0.2403	— 0.0033
0.2436	2.0	500	H_2SO_4	0.2413	— 0.0023
0.2436	4.0	500	H_2SO_4	0.2410	— 0.0026
0.2436	8.0	500	H_2SO_4	0.2407	— 0.0029
0.4872	2.0	500	H_2SO_4	0.4837	— 0.0035
0.4872	4.0	500	H_2SO_4	0.4855	— 0.0017
0.5430	5.0	500	H_2SO_4	0.5422	— 0.0008
0.4579	10.0	500	H_2SO_4	0.4554	— 0.0025
0.7307	5.0	500	HCl	0.7262	— 0.0045

100—200 ccm titriert, nachdem 0.5—1.0 g Manganochlorid hinzugefügt waren.

Die Resultate zeigen, daß 0.1 g des Strontiumsalzes, als Oxyd berechnet mit einem guten Grad von Genauigkeit als Oxalat bestimmt werden können, wenn es in 100—250 ccm Wasser durch einen genügenden Überschuß von Ammonoxalat gefällt wird. In den Versuchen, welche in Reihe C wiedergegeben sind und in denen die Menge von Strontiumsalz in 125 ccm Wasser vermehrt wird, schleicht sich ein negativer Fehler ein, der nicht durch Anwendung einer grossen Menge von Ammonoxalat vermindert werden kann. Vergrössert man jedoch die Verdünnung auf 250 ccm, wie dies in den Versuchen der Reihe D der Fall ist, so daß die Bedingungen denjenigen der Reihen A und B sich nähern, dann reduzieren sich die Fehler auf ein Minimum.

Bei den unter E verzeichneten Versuchen, welche mit Verdünnungen von 500 ccm ausgeführt wurden, trat eine Fehlerquelle hervor, die durch die Gegenwart eines grossen Überschusses von Ammonoxalat nicht aufgehoben wird und die unabhängig ist von der angewandten Menge des Strontiumsalzes. Acht von den Wasserfiltraten und den Waschwässern der in Tabelle VI zusammengestellten Versuche wurden durch Zusatz von Alkohol auf Spuren von Strontium geprüft und stets wurde eine geringe Menge Strontium gefunden, die im Mittel 0.0010 g für 100 ccm Flüssigkeit betrug.

Baryumoxalat.

Baryumoxalat ist nach SOUCHAY und LENSSEN¹ in 2590 Teilen kaltem Wasser löslich; nach BERGMANN² ist es in Alkohol überhaupt kaum löslich. Es wurde der Versuch gemacht, Baryum durch Fällung mit Ammonoxalat in einer alkoholischen Flüssigkeit zu fällen. Dabei ergab sich, daß in den Filtraten von Baryumoxalatniederschlägen, welche aus 0.1—0.2 g Baryumoxyd (als Nitrat) in 100 ccm Flüssigkeit mit einem Gehalte von 30 ccm abs. Alkohol gewonnen waren und über Nacht gestanden hatten, durch Schwefelsäure im Mittel nur noch etwa 0.0001 g Oxyd (als Sulfat) gefällt werden konnte. Die Unlöslichkeit des Baryumoxalats unter diesen Versuchsbedingungen ist demnach praktisch vollständig.

Die Bestimmung des Baryums erfolgte nun folgendermaßen: Zu einer Baryumsalzlösung, die 30^o/₁₀₀ ihres Volumens an Alkohol

Tabelle VII.

BaO, angew. als Ba(NO ₃) ₂ g	Ammon- oxalat g	Vol. bei der Fällung ccm	Während der Titration vorhandene Säure	BaO, gef. g	Fehler g
A					
0.1165	0.2	100	HCl	0.1177	+ 0.0012
0.1165	0.2	100	HCl	0.1170	+ 0.0005
0.1165	0.2	100	HCl	0.1164	— 0.0001
0.1165	0.2	100	HCl	0.1151	— 0.0014
0.1165	0.2	100	HCl	0.1165	0.0000
0.1165	0.2	100	HCl	0.1176	+ 0.0011
0.1165	0.2	100	HCl	0.1164	— 0.0001
0.2330	0.4	100	HCl	0.2319	— 0.0011
0.2330	0.4	100	HCl	0.2335	+ 0.0005
0.2330	0.4	100	HCl	0.2342	+ 0.0012
BaO, angew. als BaCl ₂					
0.0942	0.4	100	HCl	0.0952	+ 0.0010
0.0942	0.4	100	HCl	0.0939	— 0.0003
0.0942	0.4	100	HCl	0.0941	— 0.0001
0.1884	0.4	100	HCl	0.1893	+ 0.0009
0.1884	0.4	100	HCl	0.1892	+ 0.0008
B					
0.0942	0.2	200	H ₂ SO ₄	0.0858	— 0.0086
0.1884	0.4	200	H ₂ SO ₄	0.1732	— 0.0152
0.0942	0.2	500	H ₂ SO ₄	0.0857	— 0.0085

¹ Lieb. Ann. 90, 102.

² BERGMANN's Essays I, 320.

enthielt, wurde Ammonoxalat hinzugefügt; das Gemisch bleibt über Nacht stehen und der Niederschlag wurde über Asbest abgesaugt, nachdem er durch Dekantieren mit 100—200 ccm Wasser (enthaltend 30 Volumenprocente Alkohol) ausgewaschen war; hierauf wurde er über einer Flamme getrocknet zur gänzlichen Entfernung des Alkohols. Den Tiegel mit dem Niederschlag brachte man sodann in das gleichfalls vorher getrocknete Becherglas zurück, fügte 100—200 ccm Wasser, 5—10 ccm konzentrierte Salzsäure und 0.5—1.0 g Manganochlorid hinzu und titrierte die entstandene Lösung bei 35—40° C. mit Permanganat. Die Resultate dieser Versuche, die unter A in Tabelle VII zusammengestellt sind, zeigen, daß man Baryum als Nitrat oder als Chlorid in der beschriebenen Weise mit ziemlicher Genauigkeit bestimmen kann.

Bei den unter B verzeichneten Versuchen wurde das Baryumoxalat nach Zugabe der genannten Wassermenge mit Schwefelsäure behandelt. Hierbei zeigte sich ein bedeutender Verlust an Oxalsäure, der offenbar durch eine Okklusion derselben in dem entstehenden Baryumsulfat hervorgerufen wird. Die Anwendung von Schwefelsäure erscheint demnach für dieses Verfahren ausgeschlossen.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Oxalate von Baryum und Strontium.

Calcium kann bekanntlich nach sorgfältigem Glühen seines Oxalats als Karbonat gewogen werden, und es schien auch möglich zu sein, das Strontium als Karbonat zur Wägung zu bringen. Zur Prüfung wurden Strontiumoxalatniederschläge auf Asbest in dem mit Untersatz versehenen Filtriertiegel 2—8 Minuten lang in der Flamme eines Bunsensenbrenners geglüht und als Karbonat gewogen; in einem Falle wurde auch das so erhaltene Karbonat durch Schwefelsäure in Sulfat übergeführt und dieses zur Wägung gebracht. Die Resultate sind in Tabelle VIII zusammengestellt.

Tabelle VIII.

Nr.	SrO, angew. als $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ g	SrO, ber. aus SrCO_3 , gef. g	SrO, ber. aus dem gef. SrSO_4 g
1	0.1120	0.1113	—
2	0.1120	0.1116	—
3	0.2435	0.2425	0.2437

tate sind in Tabelle VIII zusammengestellt; obgleich sie einen geringen Verlust erkennen lassen, zeigen sie doch einen ziemlichen Grad von Genauigkeit.

Ebenso wurden Baryumoxalatniederschläge 5—10 Minuten geglüht und als Karbonat gewogen. Die ziemlich genauen Ergebnisse sind in Tabelle IX zusammengestellt.

Tabelle IX.

BaO, angew. als Ba(NO ₃) ₂ g	BaO, gef. als BaCO ₃ g	Differenz g
0.2912	0.2909	— 0.0003
0.2912	0.2901	— 0.0011
0.2912	0.2901	— 0.0011

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich in der folgenden Weise zusammenfassen: Bei der Bestimmung des Calciums durch Titration des Oxalats mit Permanganat erhält man genaue Resultate, wenn man Salzsäure (unter Zusatz von Manganosalz) als Lösungsmittel benutzt. — Strontiumsalze können praktisch vollständig durch Ammonoxalat ausgefällt werden, in einer Lösung, die $\frac{1}{5}$ ihres Volumens an 85%igem Alkohol enthält; annähernd vollständig lassen sie sich auch aus rein wässriger Lösung ausfällen, wenn die Verdünnung 250 ccm nicht überschreitet. Das Strontiumoxalat läßt sich titrimetrisch mit Permanganat genau bestimmen, sowohl wenn man Schwefelsäure, als auch wenn man Salzsäure (unter Zusatz von Manganoxalat) zum Freimachen der Oxalsäure verwendet. — Baryumsalze können praktisch vollständig durch Ammonoxalat ausgefällt werden, in einer Lösung, die ein Drittel ihres Volumens an Alkohol von 85% enthält; die Bestimmung des Baryumoxalats läßt sich in der Weise ausführen, daß man dasselbe in Salzsäure löst und nach Zusatz von Manganosalz mit Permanganat titriert. — Strontium und Baryumoxalat können durch Glühen in Karbonate übergeführt und als solche gewogen werden.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1901.