auf. Dann lässt man das Becherglas unter mehrfachem Umschütteln 24 Stunden lang bedeckt stehen, filtriert durch einen gewogenen Gooch-tiegel, wäscht mit kaliumbitartrathaltigem Alkohol und zuletzt mit reinem 96-prozentigen Alkohol aus, trocknet bei 80°C . und wägt als Kaliumbitartrat. Durch Division des erhaltenen Gewichts mit 3,992 erhält man die entsprechende Menge K_2O .

Nach den mitgeteilten Beleganalysen ergibt die Weinsäuremethode brauchbare Resultate. Sie sind bei reinen Kalilösungen durchschnittlich etwas niedriger als die nach der Platinchlorid- und der Perchloratmethode erhaltenen Werte; sowie jedoch neben Kalium auch Natrium vorhanden ist, steigen die erhaltenen Kaliwerte und stehen etwa in der Mitte zwischen denjenigen der beiden eben genannten älteren Methoden. Da sich das gewogene Kaliumbitartrat als natriumfrei erwies, wird dieses Verhalten auf die geringere Löslichkeit des Salzes in dem schon durch das vorhandene Natrium gesättigten Alkohol zurückzuführen sein.

Unter bestimmten Arbeitsbedingungen ist nach dem ersten der beiden Verfahren eine Bestimmung der verschiedenen neben einander vorhandenen Kaliumsalze möglich. Man bestimmt einerseits die Gesamtmenge des Kaliums nach der Umwandlung in Sulfat und fällt andererseits eine Probe direkt mit Jodbaryum, wobei nur das als Sulfat vorhandene Kalium alkohollöslich wird. Brauchbare Resultate ergeben sich aber nur dann, wenn man zur Lösung nicht wie gewöhnlich 96-prozentigen Alkohol, sondern ein Gemisch von Alkohol und Äther verwendet, weil die Löslichkeit des Chlorkaliums in gewöhnlichem Alkohol ziemlich bedeutend ist.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Kalziums als Kalziumoxalat ist von S. Goy¹⁾ empfohlen worden. Der Verfasser hat festgestellt, dass das in der Hitze gefällte Kalziumoxalat direkt wägbar ist, wenn das Trocknen im Gooch-Tiegel bei 100 bis 105°C . vorgenommen wird. Das so erhaltene Kalziumoxalat enthält 1 Molekül Kristallwasser, das selbst bei andauerndem Trocknen bei der angegebenen Temperatur nicht flüchtig ist. Beim Trocknen bei 130°C . geht das Kristallwasser langsam aber stetig weg, ohne dass jedoch ein völlig wasserfreies Kalziumoxalat erhalten wird. Der kalt gefällte Niederschlag ist nicht zur direkten Wägung geeignet, da er ein Gemenge zweier Oxalate von verschiedenem Wassergehalt darstellt. Ebenso ist die Be-

¹⁾ Chemiker-Zeitung **37**, 1337.

nutzung eines Papierfilters nicht statthaft, weil auf dem Filter bei 105° C. eine teilweise Zersetzung des Niederschlags eintritt. Der in der üblichen Weise durch Fällung mit Ammoniumoxalat in der Siedehitze erhaltene Niederschlag wird nach völligem Absitzen auf dem Wasserbad in einen gewogenen Gooch-Tiegel gebracht und 3- bis 4-mal mit heissem Wasser ausgewaschen, bis sich keine Oxalatreaktion mehr zeigt; zum Auswaschen ist nur eine minimale Wassermenge erforderlich, da das Waschwasser abgesaugt wird. Dann trocknet man bei 105° C., wozu 4 bis 5 Stunden genügen, und rechnet die gefundene Menge $\text{Ca}(\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$ auf Ca oder CaO um.

Zur Trennung von Kalzium und Magnesium empfiehlt F. Halla¹⁾ die folgende Abänderung des Oxalatverfahrens; sie dürfte, insbesondere bei kleineren Kalziummengen neben viel Magnesium, der Sulfatmethode überlegen sein. Die neutrale Lösung der Erdalkalichloride wird mit festem Ammoniumoxalat in der Siedehitze so lange versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag von Magnesiumoxalat bis auf einen unverändert bleibenden Rest von Kalziumoxalat gelöst ist. Man lässt einige Stunden stehen, filtriert, bringt etwa ausgeschiedenes Ammoniumoxalat durch Erwärmen mit kleinen Wassermengen in Lösung und wäscht anfangs mit heissem, später mit kaltem Wasser aus. Das in Lösung befindliche Magnesiumdoppelsalz kann dann im Filtrat mit Essigsäure gefällt werden. Nach dem Veraschen des Kalziumoxalats bedeckt man, um ein Verspritzen zu vermeiden, den Niederschlag mit wenig Alkohol, fügt einige Tropfen Schwefelsäure hinzu, brennt den Alkohol ab und lässt abrauchen, worauf man noch einen Tropfen Schwefelsäurezugibt, wiederum abraucht und zur Wägung bringt.

O. Kallauner²⁾ bemerkt in betreff der von Halla angegebenen Methode, dass diese nach den neueren Veröffentlichungen der Sulfatmethode nicht überlegen ist und auch im Vergleich mit anderen Oxalatmethoden der A. W. B.- und der Hefelmann'schen Methode³⁾ nicht gleichkommt.

Die Bestimmung des Kalkes und der Magnesia in Erzen und Schlacken nach den üblichen analytischen Verfahren führt oft zu unerklärlichen Abweichungen. Die Ursachen sind nach L. Blum⁴⁾ in

¹⁾ Chemiker-Zeitung 38, 100.

²⁾ Chemiker-Zeitung 38, 249.

³⁾ Vergl. diese Zeitschrift 46, 172 (1907) und 52, 682 (1913).

⁴⁾ Stahl und Eisen 34, 487; vom Verfasser eingesandt. (Mitteilung aus der Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.)