der Behandlung der Erden mit der bromirten Javelle'schen Lauge ermittelt haben.

Zur Verhütung ihrer Folgen sind daher auch dieselben Mittel und Wege einzuschlagen. Man hat also:

- 1) vor Allem der Contraction der Erden Rechnung zu tragen und deshalb:
- 2) den Grad der Alkalität zu ermitteln, bei welchem diese eintritt, wenn die Erde mit einer mit Aetznatron versetzten Boraxlösung geschüttelt wird.
- 3) Nicht zu grosse Mengen Erde zu verwenden. Hundert Gramm derselben scheint das brauchbare Quantum zu sein. Was damit bezüglich der Genauigkeit der Methode nicht erreicht werden kann, wird wahrscheinlich auch nicht durch Anwendung grösserer Mengen erreichbar sein. Die Grösse der Fehler, die man dabei macht, kann mit dieser Methode selbst nicht ermittelt werden und ist daher nur durch andere bessere Methoden zu controliren.
- 4) Man übertreibe bei Ammoniakbestimmungen das Schütteln nicht. Die Erde braucht nur mit der Zersetzungsflüssigkeit gemischt zu werden, die Zersetzung des Ammoniaks erfolgt dann ganz von selbst. Wenn Wolf und ich früher so oft von fünf Minuten langem Schütteln geredet haben, so geschah dieses vorzugsweise bei den Versuchen, welche zur Ermittlung der Fehler, die durch die Contraction herbeigeführt werden, von uns ausgeführt wurden.

Ueber die Anwendung der Oxalsäure zur Trennung verschiedener Metalle von anderen bei qualitativen und quantitativen Analysen.

Von

C. Luckow.

Setzt man Oxalsäure zu den neutralen oder schwach sauren Lösungen der verschiedenen, häufiger vorkommenden Metalle, so entstehen in dem grössten Theile dieser Lösungen Niederschläge von unlöslichen oder schwer löslichen oxalsäuren Verbindungen, während nur in einem kleinen Theile derselben eine Abscheidung von unlöslichen Oxalaten nicht erfolgt und die Lösungen klar bleiben.

Sehen wir zu in welchen Lösungen letzteres der Fall ist, so finden wir, dass ausser den Lösungen der Alkalimetalle, es die Lösungen der

an elektronegativen Bestandtheilen reicheren sogenannten Maximum-Verbindungen einiger Metalle sind, in denen die Alkalihydrate die den Sesqui- und Bioxyden entsprechenden Hydrate abscheiden, oder in denen dieselben in Folge des ausgeprägten Charakters einer Säure lösliche Verbindungen mit dieser Säure bilden. Eine Abscheidung von unlöslichen Oxalaten findet nicht statt in den Lösungen der neutralen Salze der Alkalimetalle und in den Lösungen des Chrom-, Aluminium-, Eisen-, Mangan-, Uran- und Zinn-Oxyds, der Chromsäure, Mangansäure, Antimonsäure und der Säuren des Arsens.

Dieses Verhalten der Oxalate bietet uns nun ein Mittel, nicht allein die verschiedenen Oxydations-Stufen der genannten Metalle von einander zu unterscheiden, es gewährt uns auch die Möglichkeit, die genannten Metalle in ihren Maximum-Verbindungen von einer grossen Zahl anderer Metalle qualitativ und quantitativ zu trennen.

Zunächst interessirt es uns, die Eigenschaften der unlöslichen und löslichen oxalsauren Verbindungen etwas näher kennen zu lernen.

Sehen wir vom Gold und Platin ab, so werden unter den Metallen der VI. Gruppe das Zinn als Oxydul oder Monoxyd, das Antimon als Trioxyd aus ihren Lösungen durch Oxalsäure abgeschieden, während, wie schon bemerkt, in den Lösungen des Zinnbioxyds, der Antimonsäure und der Säuren des Arsens eine Fällung durch diese Säure nicht erfolgt.

Die Metalle der V. Gruppe werden sämmtlich aus ihren Lösungen durch Oxalsäure abgeschieden.

Fast unlöslich sind die oxalsauren Salze des Bleis, Wismuths, Silbers, Kupfers, des Quecksilbers, sowohl die Minimum- wie die Maximum-Verbindung; schwer löslich ist das Cadmiumsalz.

Das Kupfersalz verdient unter den genannten Salzen unsere besondere Aufmerksamkeit, theils wegen des häufigen Vorkommens des Kupfers in Erzen und Legirungen, theils wegen einiger Vorsichtsmaassregeln, welche bei der Fällung, Trennung durch Filtration, und Ueberführung des oxalsauren Kupfers in Kupferoxyd oder Sulfat zu beobachten sind.

Es ist zunächst zu empfehlen, sowohl das Kupfer wie alle übrigen Metalle nur aus heissen Lösungen, womöglich mit kochender Oxalsäurelösung auszufällen oder zu der kochenden Metalllösung ein genügendes Gewicht fein gepulverter Oxalsäure, siehe unten, zuzusetzen, weil die Niederschläge in den kochenden Lösungen merklich dichter werden und

sich in Folge dessen schneller absetzen, — die Filtration nach der Klärung der Lösung durch Decantiren zu bewerkstelligen, um von dem Niederschlage möglichst wenig auf das Filter zu bringen, und schliesslich den im Becherglase und auf dem Filter getrockneten Niederschlag behufs seiner Ueberführung in Kupferoxyd anfangs ganz vorsichtig in einem Porzellantiegel zu erhitzen und letzteres dann nach Zusatz von etwas Salpetersäure nochmals zu glühen. Kleinere Mengen von oxalsaurem Kupfer lassen sich leicht in Kupferoxyd überführen, grössere Mengen erschweren diese Operation etwas in Folge der grossen Gasmengen, die bei der Zerlegung der Oxalate sich entwickeln und leicht ein Stäuben veranlassen.

In Betreff des Silbersalzes ist zu bemerken, dass dasselbe schon bei 110° C. anfängt, sich zu zersetzen und dass bei stärkerem Erhitzen die Zersetzung unter Detonation erfolgt. Das Quecksilberoxydsalz zerlegt sich bei 163° C. in Quecksilberoxydulsalz und Kohlensäure und zwar mit ziemlicher Heftigkeit. Anstatt die Oxalsäure in ihren Salzen durch Hitze allein zu zerlegen, kann man sie auch durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure, mit Uebermangansäure, mit Chromsäure, mit Chlor in alkalischer Lösung zerstören.

Unter den Metallen der IV. Gruppe fällt die Oxalsäure das Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Eisen- und Uran-Oxydul sowie das Zinkoxyd in ihren neutralen oder mässig sauren Lösungen als schwer lösliche Oxalate. In dieser Gruppe lassen sich also das Eisen-, Mangan- und Uranoxydul von den entsprechenden Oxyden durch Oxalsäure trennen. Das mattrosa gefärbte Kobalt- und das mattgrün gefärbte Nickeloxalat gleichen in Bezug auf Feinheit der Niederschläge sehr dem Kupfersalz. Sie sind beide sehr schwer löslich. Etwas leichter löslich ist das citronengelbe, sehr beständige Eisenoxydulsalz, sowie das fast weisse, leicht sich absetzende Manganoxydulsalz.

Das Zinksalz verdient unter den Salzen der IV. Gruppe insofern unsere besondere Beachtung, als seine vollständige Abscheidung am einfachsten durch Eindampfen der mit Oxalsäure in geringem Ueberschuss versetzten Zinklösungen erreicht wird. Dieses Verhalten des Zinksalzes ist daher namentlich bei quantitativen Analysen sehr zu beachten. Die vollständige Abscheidung aller durch Oxalsäure bewirkten Niederschläge wird durch die Zeit wesentlich begünstigt, welche man den Niederschlägen zu ihrer Bildung und Ausscheidung lässt. Während die Oxalate der Metalle der V. Gruppe ziemlich schnell sich bilden und

ausscheiden, bedürfen die der Metalle der IV. Gruppe hierzu merklich mehr Zeit. Setzt man zu den mit überschüssiger Oxalsäure versetzten Metalllösungen eine Lösung von Chlorammonium oder von Ammoniumnitrat, so wird die Abscheidung der unlöslichen Oxalate wesentlich befördert. Eine schnelle und vollständige Abscheidung aller dieser Salze wird durch Eindampfen der Lösung mit etwas überschüssiger Oxalsäure auf dem Wasserbade und Aufnehmen der löslichen Verbindungen in wenig Wasser erzielt. Eine Verflüchtigung der als Chloride unter diesen Umständen flüchtigen Verbindungen findet bei Gegenwart von überschüssiger Oxalsäure selbst bei der arsenigen Säure nicht statt. Verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure befördern die Löslichkeit der in reinem Wasser und in verdünnter Oxalsäure unlöslichen Oxalate nur wenig, Salzsäure, selbst verdünnte, wirkt jedoch merklich lösend auf dieselben. In gleicher Weise wirkt concentrirte Oxalsäure auf verschiedene unlösliche Oxalate ein.

Ein grosser Theil der unlöslichen oxalsäuren Salze verbindet sich mit den oxalsäuren Alkalien zu löslichen Doppelsalzen. Eine Ausnahme machen das Strontium-, Baryum-, Calcium-, Silber-, Blei- und Quecksilberminimum-Salz. Das Blei- und das Quecksilbermaximum-Salz werden zwar von den heissen Lösungen der oxalsäuren Alkalien gelöst, scheiden sich aber beim Erkalten oder beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Das Baryum-, Magnesium- und das Quecksilbermaximum-Salz lösen sich auch in Salmiak. In Betreff der löslichen oxalsäuren Verbindungen ist Folgendes zu bemerken:

Die Lösungen derselben lassen sich, wie schon bemerkt, auf dem Wasserbade eindampfen, ohne dass wie bei den Chloriden eine Verflüchtigung des gelösten Metalles stattfindet.

Ich habe dieselben wiederholt unter einem Luftstrome eingedampft und nur bei der arsenigen Säure Spuren von derselben in der Vorlage gefunden, von denen ich jedoch annehme, dass unter den Umständen, unter welchen die Verdampfung stattfand, dieselben mechanisch übergrissen worden sind. Dieses Verhalten der löslichen oxalsäuren Verbindungen ist aus dem Grunde von Wichtigkeit, weil das Eindampfen der die löslichen und unlöslichen Verbindungen enthaltenden Flüssigkeiten der schnellste, einfachste und sicherste Weg ist, die erstern von den letztern quantitativ zu trennen. Allerdings muss die Oxalsäure in geringem Ueberschusse in solchen Lösungen vorhanden sein. Behandelt man den Eindampfrückstand mit Wasser, so lösen sich die löslichen

oxalsauren Verbindungen unzersetzt auf und können von den unlöslichen durch Filtration getrennt werden.

In Betreff des Verhaltens dieser Lösungen zu Reagentien ist zu beachten, dass Ammon in den Lösungen der Antimonsäure und der Arsensäuren keine Niederschläge hervorbringt, während in den oxalsauren Lösungen des Zinnoxys, des Eisen-, Uran-, Chrom- und Aluminiumoxyds Niederschläge von Oxyden oder von basischen Salzen entstehen, und dass die phosphorsauren und borsäuren Alkalien, welche, ebenso wie Ammon, in allen diesen von Oxalsäure freien Lösungen Fällungen hervorbringen, in den Oxalsäure enthaltenden Lösungen keine Abscheidungen verursachen. Dieses Verhalten der Zinn- und Antimonlösungen zu Ammon bietet uns ein einfaches Mittel zur qualitativen und quantitativen Trennung der beiden Metalle, da das Ammon auch in Lösungen, welche beide Metalle enthalten, das Zinn frei von Antimon fällt, wenn die Lösung Oxalsäure oder oxalsaures Ammon in nicht zu geringer Menge enthält oder wenn man das gefällte Zinnoxid wieder in Salzsäure löst, Oxalsäure zusetzt und nochmals mit Ammon fällt.

Hat man eine Legirung des Zinns oder Antimons oder beider mit Blei, Kupfer, Zink, Eisen zu untersuchen, so löst man die zerkleinerte Legirung in Königswasser in geringem Ueberschuss, setzt zu der kochenden Lösung Oxalsäure bis kein Niederschlag mehr erfolgt, lässt unter Erkalten die unlöslichen oxalsauren Salze sich abscheiden, oder dampft die Lösung mit dem Niederschlage auf dem Wasserbade ein und nimmt in wenig Wasser auf. Die Trennung des Niederschlags von der darüberstehenden Lösung wird dann am sichersten unter Anwendung eines doppelten Filters durch Decantiren bewerkstelligt, indem man dafür sorgt, möglichst wenig von dem Niederschlage auf das Filter zu bringen.

Bei quantitativen Analysen wird der Niederschlag und das Filter mit verdünnter Oxalsäure-Lösung von den löslichen Theilen gereinigt, dann werden beide getrocknet und vorsichtig geglüht.

In der Lösung befindet sich das Zinn, Eisen, Antimon, wenn seine Umwandlung in Antimonsäure vollständig war, und das Arsen als arsenige oder Arsen-Säure.

Da verschiedene oxalsäure Salze in Wasser und verdünnter Oxalsäure nicht absolut unlöslich sind, so finden sich Spuren derselben in der das Zinn, Antimon und Eisen enthaltenden Lösung, welche bei genauen quantitativen Analysen berücksichtigt werden müssen.

Bei der Behandlung der zu Analysen vorliegenden Erze und Legierungen mit Königswasser ist zu bemerken, dass man bei grössern Mengen von Antimon gut thut, die erhaltene Lösung vor dem Zusatz von Oxalsäure mit etwas Chlorwasser bis zum bleibenden, deutlich erkennbaren Chlorgeruch zu versetzen, um sicher zu sein, dass alles Antimon als Antimonsäure in der Lösung vorhanden ist, und dass man namentlich bei Gegenwart von Zink am sichersten geht, wenn man die mit Oxalsäure behandelte Lösung entweder auf dem Wasserbade eindampft oder sie unter Zusatz von etwas Chlorammonium oder salpetersaurem Ammon einige Stunden stehen lässt.

Um nicht mehr freie Säure in die Lösung zu bringen als nothwendig ist, sei bemerkt, dass für 0,1 g des Erzes oder der Legirung 1 cc Königswasser, bereitet aus 3 bis 4 Volumen Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht und 1 Volumen Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht, vollständig zur Lösung genügt und dass für dieses 0,1 g etwa die doppelte Menge krystallisirter Oxalsäure $(\text{COOH})_2 + 2 \text{ aq.} = 126$ erforderlich ist, um alle gelösten Metalle in oxalsäure Verbindungen überzuführen.

Haben sich in der Chlorid-Lösung schwer lösliche Chloride oder Sulfate abgeschieden, so werden dieselben durch Kochen mit etwas überschüssiger Oxalsäure ziemlich leicht in die entsprechenden Oxalate umgewandelt.

Behandelt man Zinn enthaltende Legierungen mit Salpetersäure, dampft die über dem Zinnoxid stehende Flüssigkeit bis zur Entfernung der Salpetersäure ein, befeuchtet den Eindampfrückstand oder den unlöslichen Theil desselben mit etwas Salzsäure, digerirt mit concentrirter Oxalsäure-Lösung bis zur Verflüchtigung der Salzsäure, so löst sich Zinnoxid, während die etwa vorhandenen, mit Oxalsäure unlösliche Oxalate bilden den Metalle in den Niederschlag eingehen. Die mit concentrirter Salpetersäure erhaltene Antimonsäure zeigt diese Eigenschaften nicht, wohl aber die durch Wasser aus Antimonperchlorid abgeschiedene Metaantimonsäure. Mit Oxalsäure versetzte Lösungen von Antimonsäure bleiben daher beim Verdünnen mit Wasser klar. Es ist vielleicht möglich, dieses dem Zinnoxid gegenüber verschiedene Verhalten der Antimonsäure zu einer Trennung der beiden Metalle ebenfalls zu verwerthen.