

# Über die Löslichkeit der Oxalsäure und der Oxalate der alkalischen Erden in Mineralsäuren, I

Von Hans Trapp

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 18. November 1935)

## A. Löslichkeit von Oxalsäure in Mineralsäuren

Die Versuche wurden derart durchgeführt, daß in Flaschen mit eingeschliffenem Stopfen die Oxalsäure bzw. die Oxalate auf der Maschine mehrere Tage geschüttelt wurden bis die Titrationsergebnisse Gleichgewichte anzeigen.

Die Temperaturschwankungen ließen sich dabei natürlich nicht ausschalten. Ihre Grenzen sind nach zahlreichen Beobachtungen mit  $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$  für die meisten Bestimmungen hinreichend definiert. Stärker herausfallende Werte wurden nach Möglichkeit ausgeschaltet. Alles in allem kann gesagt werden, daß innerhalb der untersuchten Gebiete bei der Oxalsäure Diskontinuitäten nicht auftreten, d. h. also keine niederen Hydrate der Oxalsäure mit den konz. Säuren im Gleichgewicht stehen.

Die analytische Bestimmung wurde titrimetrisch durchgeführt. Da bei der hohen Konzentration ein mehrmaliges Umpipettieren zu größeren Fehlern Veranlassung gegeben hatte, wurden je nach den Verhältnissen 1—2 ccm mit der Pipette entnommen, in einem Wägeglas gewogen und quantitativ mit 200 ccm Wasser (auch bei der Titerstellung benutzt) zur Titration in einem Becherglas gespült. In einer Probe wurde in bekannter Weise Oxalsäure mit Permanganat, in einer zweiten die Gesamtazidität heiß mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator titriert. Die berechnete Oxalsäure ergab nach ihrer Subtraktion von der Gesamtsäure die jeweilige Säuremenge.

Bei der Titration der Phosphorsäure war der Endpunkt mit Phenolphthalein oft schwer zu erkennen. Auf eine zweite

gravimetrische Kontrollbestimmung wurde jedoch verzichtet, da nur der allgemeine Verlauf der Kurve interessierte und der in Frage kommende Fehler sich als hinreichend gering erwies.

Tabelle 1

1. Löslichkeit von Oxalsäure in Schwefelsäure steigender Konzentration

Nr.	Eingew. Menge NaOH KMnO <sub>4</sub>	ccm n/10-NaO <sub>4</sub>	ccm n/10-KMnO <sub>4</sub>	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O
1	1,009 2,014	18,24	36,31	—	11,36
2	1,080 2,077	25,68	25,90	6,11	7,86
3	1,050 2,120	29,19	20,41	9,32	6,07
4	1,078 2,147	37,84	16,65	13,42	4,89
5	1,110 2,227	52,25	14,10	19,98	3,99
6	1,152 2,300	63,78	14,24	24,12	3,90
7	1,163 2,355	70,16	11,51	27,19	3,05
8	1,206 2,408	83,75	10,12	31,99	2,65
9	1,300 2,635	132,5	11,42	47,01	2,73
10	0,920 2,628	94,06	11,74	46,96	2,82

Tabelle 2

2. Löslichkeit von Oxalsäure in Salzsäure steigender Konzentration

Nr.	Einwaage	ccm n/10-NaOH	ccm n/10-KMnO <sub>4</sub>	% HCl	% H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O
1	2,033 2,036	35,77	36,01	0,00	11,14
2	2,027 2,031	33,07	30,87	0,41	9,58

Die Prozentzahlen bedeuten in diesen und allen folgenden Fällen Gewichtsprozente

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Einwaage	ccm n/10-NaOH	ccm n/10-KMnO <sub>4</sub>	% HCl	% H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . 2H <sub>2</sub> O
3	<u>2,046</u> 2,042	33,52	29,49	0,71	9,10
4	<u>2,123</u> 2,124	37,86	30,50	1,27	9,06
5	<u>2,107</u> 2,113	38,18	28,97	1,61	8,64
6	<u>2,060</u> 2,085	38,05	27,35	1,88	8,47
7	<u>2,041</u> 2,045	42,37	21,30	3,77	6,57
8	<u>1,028</u> 2,068	25,26	18,97	5,62	5,78
9	<u>1,073</u> 2,147	30,74	18,72	7,27	5,50
10	<u>1,066</u> 2,169	34,19	17,06	8,82	4,96
11	<u>2,079</u> 2,073	62,79	17,26	8,12	5,25
12	<u>1,060</u> 2,130	42,62	12,88	12,64	3,81
13	<u>1,121</u> 2,231	51,05	13,31	14,64	3,76
14	<u>1,115</u> 2,234	56,64	12,62	16,46	3,56

Tabelle 3

## 3. Löslichkeit von Oxalsäure in Phosphorsäure steigender Konzentration

Nr.	Einwaage	ccm n/10-NaOH	ccm n/10-KMnO <sub>4</sub>	% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	% H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . 2H <sub>2</sub> O
1	<u>1,051</u> 2,121	26,67	40,61	3,06	12,06
2	<u>1,055</u> 2,126	26,44	36,31	3,91	10,77
3	<u>1,081</u> 2,156	30,41	32,17	6,48	9,40
4	<u>1,088</u> 2,174	32,70	33,16	7,32	9,61
5	<u>1,092</u> 2,186	36,93	34,20	9,00	9,86

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Einwaage	<sup>cem</sup> n/10-NaOH	<sup>cem</sup> n/10-KMnO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> %	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O %
6	1,094 2,180	33,34	20,27	10,39	5,86
7	1,110 2,235	47,04	28,82	11,80	8,06
8	1,144 2,238	48,59	28,74	11,81	8,10
9	1,117 2,250	49,09	29,33	12,32	8,21
10	1,124 2,237	48,04	24,74	12,63	6,97
11	1,146 2,299	54,53	25,69	14,51	7,04
12	1,127 2,238	45,54	21,50	15,10	6,05
13	1,143 2,307	57,17	24,74	15,65	6,76
14	1,183 2,339	65,45	20,96	18,48	5,65
15	1,175 2,370	62,21	27,48	20,28	7,31
16	1,202 2,396	75,13	19,94	21,58	5,24
17	1,238 2,445	83,99	14,52	24,75	3,74
18	1,235 2,461	84,11	14,53	24,80	3,72
19	1,248 2,479	88,33	15,92	25,65	4,05
20	1,207 2,407	73,10	18,13	26,01	4,75
21	1,278 2,544	99,87	14,08	28,92	3,49
22	1,291 2,565	100,20	12,91	28,93	3,17
23	1,266 2,557	99,15	11,97	29,35	2,95

Wie die auf der beigegebenen Fig. 1 zusammengestellten Kurven zeigen, ist der Löslichkeitsabfall bei der Salzsäure prozentual am stärksten, bei der Phosphorsäure am geringsten, entsprechend der elektrolytischen Dissoziation dieser Säuren.

Die Untersuchung ergab übrigens, daß die Gleichgewichte bei der Phosphorsäure sich verhältnismäßig schwerer einstellen, so daß diese Werte auch am weitesten streuen.

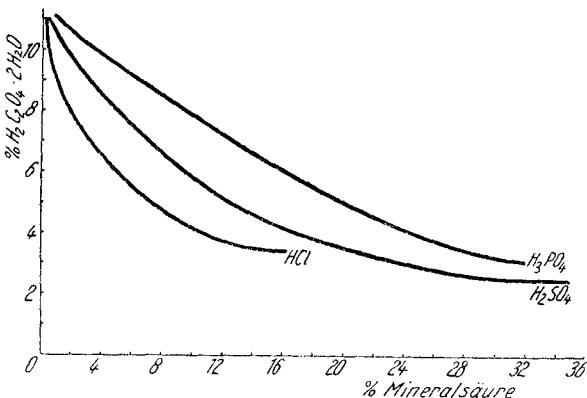


Fig. 1. Konzentrationsdiagramm der Oxalsäure

Diese Löslichkeitsbestimmungen erwiesen sich als notwendig, um die folgenden Bestimmungen der Löslichkeit von Oxalaten in Säuren steigender Konzentration durchzuführen.

### B. Löslichkeit von Oxalaten in Mineralsäuren

Bei früheren Untersuchungen hat sich gezeigt, daß sowohl binäre Oxalate als auch komplexe Oxalate (des Zirkonoxyd) in verhältnismäßig stark sauren Lösungen sich bilden<sup>1)</sup>.

Gibt man Lösungen von Kaliumsulfat und Oxalsäure zusammen, so krystallisiert Kaliumtetraoxalat aus, unter Freisetzung des Äquivalents Schwefelsäure. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Bei Zimmertemperatur verläuft die Reaktion so weit, daß sich eine etwa 12-prozent. Schwefelsäurelösung bildet.

Digeriert man bei Zimmertemperatur Kaliumtetraoxalat mit Schwefelsäure steigender Konzentration, so geht immer mehr Kaliumtetraoxalat in Lösung, bis bei Übersteigen von etwa 12% Schwefelsäure die obige Reaktionsgleichung von rechts nach links verläuft, also Zersetzung des Bodenkörpers

<sup>1)</sup> Trapp, Chem.-Ztg. 1928. Chemie und Technologie des Zirkons.

eintritt. Die Schwefelsäurekonzentration selbst steigt also erst dann, wenn sämtlicher Bodenkörper zu  $K_2SO_4$  und freier Oxalsäure umgesetzt ist. An diesem Punkt, der natürlich temperaturabhängig ist, koexistieren die drei Verbindungen Oxalsäure, Schwefelsäure und Kaliumsulfat. Temperaturerniedrigung begünstigt die Reaktion im Sinne der Gleichungen von links nach rechts.

Die Untersuchung dieser Verhältnisse war hier nicht von Interesse, weshalb auch auf die Publikation des nicht abgeschlossenen Materials verzichtet wird. Ähnlich wie beim System Kaliumsulfat/Oxalsäure liegen die Verhältnisse bei Natriumsalz/Oxalsäure, nur daß hier der Bodenkörper  $Na_2C_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  existiert.

Die alkalischen Erden und Magnesiumoxyd sowie eine Reihe von Schwermetallen fallen ebenfalls in saurer Lösung.

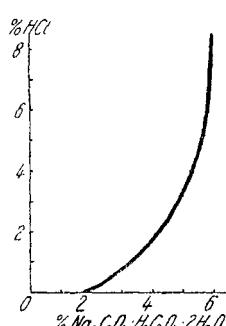


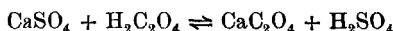
Fig. 2

Die Fällung ist nicht quantitativ, vielmehr sind die Oxalate mit steigender Säurekonzentration löslich.

Im folgenden sollen einige dieser Untersuchungen mitgeteilt werden. Auch hier wurde nur der kritische Punkt bei gewöhnlicher Temperatur ( $20^\circ C \pm 2^\circ$ ) festgelegt und durch Tippversuche festgestellt, daß die Verschiebung durch Temperaturerniedrigung zugunsten hoher Mineralsäurekonzentration eintritt.

Es zeigte sich, daß bei Calciumsalzen Calciumoxalat,  $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ , bei Bariumsalzen aber in allen Fällen Bioxalat,  $BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ , als Bodenkörper auftritt.

Die Reaktionsgleichungen lauten also:



Na-Salze reagieren mit freier Oxalsäure unter Bildung des Bioxalates  $Na_2C_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ . Im Gegensatz zum Barium-bioxalat, das bei steigender HCl-Konzentration einen Umwandlungspunkt hat, bleibt der Bodenkörper des Na-Salzes bis zur kritischen Konzentration konstant, so daß die Löslichkeitskurve kontinuierlich ist.

Die Werte sind in Tab. 4 zusammengestellt (Fig. 2).

Tabelle 4

Nr.	Einwaage NaOH KMnO <sub>4</sub>	ccm n/10-NaOH	eem n/10-KMnO <sub>4</sub>	% HCl	% Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O
1	<u>3,041</u> 3,067	5,00	9,34	0,00	1,86
2	<u>2,083</u> 2,082	24,94	13,97	2,90	4,32
3	<u>1,081</u> 1,087	25,52	9,80	6,47	5,80
4	<u>1,127</u> 1,131	36,88	10,50	9,56	5,97

Digeriert man Gips mit Oxalsäure in wäßriger Lösung, so verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichung von links nach rechts bis, wie die untenstehenden Zahlen zeigen, eine Konzentration von etwa 13% Schwefelsäure erreicht wird. Demgemäß muß auch in der Technik bei dem Schwefelsäureaufschluß des Calciumoxalats durch Temperaturerhöhung der kritische Punkt zugunsten freier Oxalsäure verlegt werden, und es muß filtriert und ausgewaschen werden, ohne daß Absinken der Temperatur ermöglicht wird, da sich sonst Calciumoxalat rückbildet.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte wurden so ermittelt, daß CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, Oxalsäure und Wasser in einem geschlossenen Gefäß längere Zeit auf der Maschine geschüttelt wurden bis Konstanz der Titrationswerte eintrat. Daraufhin wurden steigende Mengen Oxalsäure und Gips nachgegeben und jeweils wieder titriert. Wie bei den vorhergehenden Untersuchungen wurden gewogene Mengen oxydimetrisch und azidimetrisch bestimmt.

Die folgende Tab. 5 zeigt die ansteigenden Werte. Der Maximalwert an Schwefelsäure blieb bei Zusatz von Schwefelsäure so lange bestehen, bis das Calciumoxalat entsprechend der Phasenregel verschwunden war.

Ein Vergleich mit der Löslichkeitskurve der Oxalsäure in Schwefelsäure zeigt, daß die ersten Oxalsäurewerte noch keine Grenzwerte darstellen.

Tabelle 5

Nr.	Einwaage NaOH KMnO <sub>4</sub>	ccm n/10-NaOH	ccm n/10-KMnO <sub>4</sub>	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O
1	1,050 2,074	17,12	6,52	6,47	1,97
2	1,068 2,130	23,10	8,88	8,56	2,63
3	2,199 2,188	46,33	6,99	8,76	2,01
4	1,097 2,171	31,73	23,98	8,77	6,96
5	1,091 2,196	33,28	27,18	8,94	7,80
6	2,240 2,230	66,37	23,39	9,37	6,63
7	1,097 2,197	36,87	23,07	11,25	6,61
8	1,102 2,197	38,86	25,35	11,54	7,27
9	1,100 2,187	32,58	12,69	11,71	3,65
10	1,090 2,170	39,39	18,71	13,35	5,43
11 <sup>1)</sup>	2,167 2,163	79,99	18,74	13,85	5,46
12 <sup>2)</sup>	1,090 2,163	40,86	20,24	13,79	5,89

Bei Zimmertemperatur ist also Calciumoxalat noch bis zu Schwefelsäurekonzentrationen von 13,8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Bodenkörper beständig, bzw. es entsteht noch bei Werten, die bis zu dieser Konzentration reichen.

Zu dem System H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O und BaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O wurde zunächst ein Vorversuch gemacht, bei dem eine Oxalsäurelösung, die 1,172 g Oxalsäure in 20 ccm und eine Chlorbariumlösung, die 1,482 g Chlorbarium in 20 ccm Lösung enthielt, zusammengegeben wurde. Das ausgefallene Präparat wog lufttrocken 1,292 g, wobei die Analyse ergab:

<sup>1)</sup> Nach Zusatz von Schwefelsäure.

<sup>2)</sup> Nach nochmaligem Zusatz von CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O und Wasser. Oxalsäure war als Bodenkörper noch vorhanden.

0,3668 g des Präparates entspr. 40,80 ccm n/10-KMnO<sub>4</sub> entspr.  
                   0,2439 g BaSO<sub>4</sub>  
                   0,3012 g entspr. 16,68 g n/10-NaOH  
                   0,5454 g    „        0,3063 g BaCO<sub>5</sub>.

Daraus errechnet sich folgende Zusammensetzung: 43,68% BaO (aus BaSO<sub>4</sub> errechnet); 43,64% BaO (aus BaCO<sub>4</sub> errechnet); 40,05% ges. C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 19,94% freie C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 16,27% H<sub>2</sub>O (aus Diff. errechnet). Der Körper hat mithin die molare Zusammensetzung BaO : C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1,95 : 3,17 (0,97 Mol. freie C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

In gleichen Volumina obiger Lösung berechnet sich das molare Verhältnis H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O : BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O = 1 : 0,65, so daß also mit bezug auf die Zusammensetzung des Körpers (2 Mol. Oxalsäure zu 1 Mol. Bariumoxyd) Chlorbarium im Überschuß ist, und die Oxalsäure die Menge des sich bildenden Bioxalates bestimmt.

Auf die vorhandene Oxalsäuremenge berechnet, beträgt die Ausbeute 78%.

Die dem Körper zugeordnete überstehende Lösung wurde ebenfalls analysiert, und es ergaben sich für je 5 ccm Lösung 5,1 ccm n/10-KMnO<sub>4</sub> bzw. 14,3 ccm n/10-NaOH.

Auf 40 ccm Lösung ergaben sich somit 0,2612 g H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, das ist in guter Übereinstimmung mit der berechneten Ausbeute 28% der angewendeten Oxalsäure in Lösung, und 0,273 g HCl. Errechnet man die im Präparat vorhandenen Oxalsäureäquivalente auf HCl, die freigeworden ist, so findet man ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Analyse der Lösung 0,264 g HCl.

Nach diesem Versuch wurden äquivalente Mengen (1:1 molar) Oxalsäure und Bariumchlorid, und zwar 12,605 g H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O und 24,440 g BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O in 100 ccm H<sub>2</sub>O im Erlenmeyerkolben mehrere Tage unter öfterem Schütteln zur Reaktion gebracht. Die überstehende Lösung enthielt rund 0,9 Gew.-% Oxalsäure und 2,8 Gew.-% Salzsäure.

Zur Lösung wurden nun noch zweimal je 10% der oben genannten äquimolaren Mengen zugegeben und jeweilig die überstehende Lösung nach mehrtätigem Stehen und öfterem Schütteln analysiert. Nach dem ersten Zusatz enthielt die Lösung 1,0 Gew.-% H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O und 3,0 Gew.-% HCl, nach dem zweiten Zusatz 1,1 Gew.-% H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O und 3,34 Gew.-% HCl.

Das erhaltene Bariumbioxalat wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und analysiert:

0,3387 g des Präparates entspr. 17,50 ccm n/10-KMnO<sub>4</sub> entspr.  
0,2212 g BaSO<sub>4</sub>

0,3000 g entspr. 17,08 ccm n/10-NaOH

1,0462 g verglüht, ergaben 0,5886 g BaCO<sub>3</sub>.

Daraus errechnet sich die folgende Zusammensetzung:  
20,42% freie C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 40,46% ges. C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 43,55% BaO (aus BaSO<sub>4</sub> errechnet); 43,72% BaO (aus BaCO<sub>3</sub> errechnet); 15,99% Wasser (aus Diff. errechnet); 8,15% H<sub>2</sub>O-Verlust im Trockenschrank bei 120° während 1½ Stunden.

Das molare Verhältnis ergibt sich zu Mol. BaO:C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:1,98:3,20. Die im Trockenschrank abgegebene H<sub>2</sub>O-Menge beträgt 1,19 Mol., also 1 Mol. Wasser + 0,19 Mol. Feuchtigkeit.

Zum Studium des Systems BaCl<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wurden 1/2 Mol. BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O = 122,2 g und 1 Mol. H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O = 126,05 g in 500 ccm Wasser aufgeschlemmt und mehrere Tage geschüttelt. Die überstehende Lösung wurde in üblicher Weise analysiert auf freie Salzsäure, Oxalsäure und gelöstes Bariumkation. Wenn sich das Gleichgewicht eingestellt hatte, wurden weitere abgewogene Mengen von je 1/10 Mol. Bariumchlorid und 2/10 Mol. Oxalsäure zugegeben und weiter geschüttelt. Auf diese Weise ergaben sich die Werte, die in Tab. 6 systematisch zusammengestellt sind.

Die Werte wurden so berechnet, daß zunächst mit Hilfe des Faktors die wahren Kubikzentimeter n/10-Lösung ermittelt und auf 100 g Einwaage umgerechnet und die dem BaO äquivalente Menge n/10-Lösung vom Permanganat in Abzug gebracht wurde. Diese Differenz ergibt dann die freie Oxalsäure, die in der azidimetrischen Titration zusammen mit der freien Salzsäure erfaßt wird. Die azimetrisch ermittelte Menge minus der freien Oxalsäure ergibt dann die freie Salzsäure.

Wie aus der Tab. 6 ersichtlich ist, liegt der kritische Punkt des Systems BaCl<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei einer Salzsäurekonzentration von 12,2—12,4 Gew.-% HCl bei einer Temperatur von 20° C ± 2°. Bis zur Erreichung dieser Grenze entspricht das molare Verhältnis beider in der Lösung in guter Übereinstimmung 1:2 entsprechend der Zusammensetzung des Bioxalates.

Tabelle 6

Zum Versuch wurden:  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  = 122,2 g; 1 Mol.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  = 126,0 g; 500 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  zusammengegeben.

Nr.	Einwaage NaOH $\text{KMnO}_4$	ccm n/10- NaOH	ccm n/10- $\text{KMnO}_4$	g <sup>1)</sup> $\text{BaSO}_4$	%/ <sub>o</sub> HCl	%/ <sub>o</sub> $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	%/ <sub>o</sub> $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	%/ <sub>o</sub> $\text{BaO}$	Mol. $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
1	1,026 2,045	19,46	8,80	0,0511	6,18	2,71	2,61	1,64	1 : 2,01
2	1,021 2,061	20,91	9,63	0,0545	6,59	2,94	2,77	1,74	1 : 2,06
3	1,026 2,052	22,36	9,37	0,0538	7,10	2,88	2,74	1,72	1 : 2,03
4	1,041 2,045	24,07	9,60	0,0557	7,57	2,96	2,85	1,79	1 : 2,01
5	1,034 2,085	25,70	10,72	0,0617	8,12	3,24	3,10	1,94	1 : 2,03
6	1,052 2,084	27,90	12,08	0,0693	8,60	3,65	3,49	2,19	1 : 2,03
7 <sup>2)</sup>	1,040 2,082	27,42	11,50	0,0653	8,59	3,48	3,28	2,06	1 : 2,05
8	1,035 2,080	28,70	11,88	0,0690	7,20	3,60	3,47	2,18	1 : 2,01
9	1,045 2,088	30,36	11,79	0,0664	9,53	3,60	3,33	2,09	1 : 2,07
10	1,056 2,103	33,64	12,75	0,0738	10,24	3,82	3,67	2,31	1 : 2,01
11	1,070 2,125	37,15	15,14	0,0875	11,35	4,49	4,31	2,71	1 : 2,02
12	1,080 2,165	40,71	16,81	0,0981	12,33	4,89	4,74	2,97	1 : 2,00
13	1,054 2,158	39,67	15,39	0,0842	12,37	4,49	4,02	2,62	1 : 2,13
14	1,071 2,151	39,78	15,30	0,0840	12,17	4,48	4,09	2,57	1 : 2,12
15	1,060 2,148	39,53	15,97	0,0854	12,14	4,68	4,16	2,61	1 : 2,18
16 <sup>3)</sup>	1,079 2,136	42,09	18,17	0,0868	12,40	5,36	4,25	2,67	1 : 2,45

<sup>1)</sup> Aus der Einwaage der  $\text{KMnO}_4$ -Titration. Nach beendigter Titration wurden einige Tropfen HCl zugesetzt stark verdünnt (auf etwa 500 ccm) und einige Stunden auf dem Wasserbad digeriert, worauf das  $\text{BaSO}_4$  ausgezeichnet filtrierbar war.

<sup>2)</sup> Ohne neue Zugabe nochmals geschüttelt.

<sup>3)</sup> Zu dem System Salzsäure gegeben.

Bei Nr. 16 wurde zu dem System HCl konz. zugegeben. Offenbar war dadurch eine vorübergehende Oxalsäureübersättigung aufgetreten, die sich bei der Probenahme noch nicht ganz ausgeglichen hatte. Das Bild dieses Versuches weist jedoch eindeutig auf die Existenz des kritischen Punktes hin. Nach längerem Schütteln oder Stehenlassen hatte sich, wie aus dem

ersten Teil hervorgeht, der Ausgleich auf etwa 4,5 % Oxalsäure eingestellt.

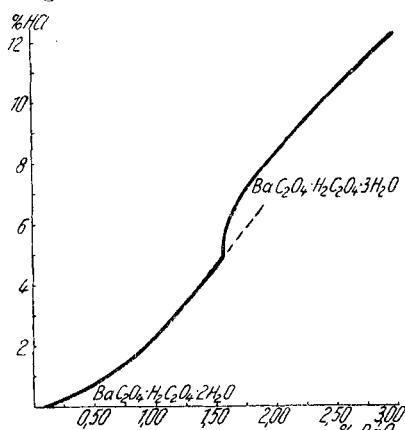


Fig. 3

Um zu zeigen, daß die Chlorbariumkonzentration ebenfalls durch die HCl-Konzentration allein bestimmt ist, wurde ein Teil mit festem Chlorbarium geschüttelt.

1. 072 g entspr. 39,25 ccm n/10-NaOH
2. 241 g entspr. 15,66 ccm n/10-KMnO<sub>4</sub> entspr. 0,0969 g BaSO<sub>4</sub>.

Das Ergebnis ist:

$$10,80\% \text{ HCl}; \quad 4,40\% \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \quad 4,52\% \text{ BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

Fig. 3 zeigt die Löslichkeit von Bariumoxalat in Salzsäure steigender Konzentration.

Eine zweite Löslichkeitsbestimmung wurde mit dem in der vorstehenden Versuchsreihe gewonnenen Bariumoxalat durchgeführt. Nach Abgießen der Hauptmenge der Lösung, mehrmaligem Schütteln mit destilliertem Wasser und Dekantieren wurde das Salz auf Filterpapier ausgebreitet, mehrere Tage an der Luft getrocknet und analysiert. Die Zusammensetzung des lufttrocknen Materials war:

Direkte azidimetrische Bestimmung:

0,3514 g Einwaage entspr. 19,81 ccm n/10-NaOH

0,4038 g „ „ 44,19 ccm n/10-KMnO<sub>4</sub>, entspr. 0,2713 g BaSO<sub>4</sub>

1,0205 g „ verglühlt — 0,5776 g BaSO<sub>3</sub>.

Daraus errechnet sich die Zusammensetzung: 20,29 % freies C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 39,40 % ges. C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 44,14 % BaO (aus BaSO<sub>4</sub>);

43,98% BaO (aus  $\text{BaCO}_3$ ); 16,46%  $\text{H}_2\text{O}$  (aus Diff.). Das molare Verhältnis beträgt:  $\text{BaO}:\text{C}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1,90:3,17$ .

Dieses Präparat war sehr stark ausgewaschen. Frühere Erfahrungen an diesem und anderen sauren Oxalaten zeigten eine starke Neigung, inkongruent in Lösung zu gehen, derart, daß eine saure Lösung neben einem basischeren Bodenkörper auftritt.

Der der Versuchsnummer 14 entsprechende Bodenkörper wurde nicht ausgewaschen (was bei Nr. 16 deshalb notwendig war, weil neben Bioxalat noch Chlorbarium und Oxalsäure als weitere Phasen anwesend waren), sondern sofort auf Ton abgepreßt und an der Luft getrocknet.

Die Analyse ergab:

0,2007 g Einwaage entspr. 18,67 ccm n/10-NaOH

1,0094 g „ „ 108,8 ccm n/10-KMnO<sub>4</sub> entspr. 0,6317 g  $\text{BaSO}_4$

1,0003 g verglührt ergaben 0,5247 g  $\text{BaCO}_3$ .

Daraus errechnet sich die folgende Zusammensetzung: 22,35% freies  $\text{C}_2\text{O}_3$ ; 38,97% ges.  $\text{C}_2\text{O}_3$ ; 41,29% BaO (aus  $\text{BaSO}_4$  errechnet); 40,76% BaO (aus  $\text{BaCO}_3$  errechnet); 19,53%  $\text{H}_2\text{O}$  (aus Diff. errechnet).

Der Körper hat die molare Zusammensetzung:  $\text{BaO}:\text{C}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:2,01:4,03$ . Übereinstimmend zeigt sich bei einer großen Reihe durchgeführter Bestimmungen, daß die Werte der freien Oxalsäure immer etwas zu hoch ausfallen, so daß man also annehmen kann, daß beim Behandeln von Bariumoxalat mit Natronlauge die Reaktion zu einem schwach basischen Bariumoxalat führt, auf das Phenolphthalein nicht anspricht. Ähnlich verhält es sich mit Bariumcarbonat, das durch starkes Glühen etwas  $\text{CO}_2$  verloren hat. Trotz mehrmaliger Behandlung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  auf dem Wasserbad und schwachem Nachglühen fallen die Ba-Werte stets etwas niedriger aus, und zwar im Durchschnitt von 20 herangezogenen Werten bei 40% BaO um 0,1—0,2 zu niedrig, als die aus Sulfat ermittelten Werte.

Die Annahme, daß sich ein stabiler basischer Körper bildet, wurde auch schon von anderer Seite bestätigt. Es zeigte sich, daß bei der Methode, NaOH neben  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu bestimmen, indem man mit  $\text{BaCl}_2$  das  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fällt und das

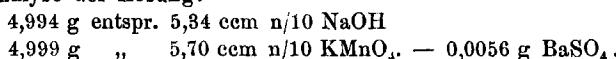
NaOH titriert, nicht nur  $\text{BaCO}_3$ , sondern auch basisches Carbonat ausfällt, so daß die Hydroxydwerte zu tief gefunden werden.

Im vorliegenden Falle wurden die freien Oxalsäure- und die Bariumcarbonatwerte nur als Kontrolle ermittelt.

Der Unterschied zwischen den Werten der Probe aus Nr. 16, die stark gewaschen wurde und der Probe aus Nr. 14, die einer 11-prozent. Salzsäurelösung ohne nachheriges Nachwaschen direkt entnommen wurde, ist mit bezug auf das molare Verhältnis  $\text{BaO:C}_2\text{O}_3$  sehr deutlich.

Das oben erwähnte Präparat, mit einem molaren Verhältnis  $\text{BaO:C}_2\text{O}_3 = 1:1,98$ , wurde 2 Tage mit destilliertem Wasser auf der Schüttelmaschine behandelt, und die Lösung untersucht:

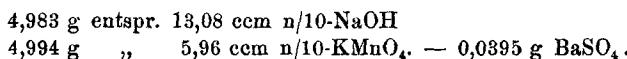
Analyse der Lösung:



Daraus errechnete sich die folgende Zusammensetzung: 0,72% ges.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 0,67% freie  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 0,07%  $\text{BaSO}_4$ ; das molare Verhältnis in der Lösung ist  $\text{BaO:C}_2\text{O}_3 = 1:12$ .

Daraus ist deutlich zu ersehen, daß Bariumoxalat beim Aufschlemmen mit Wasser vorwiegend Oxalsäure in Lösung schickt und dabei selbst natürlich basischer wird.

Nach Zugabe von HCl zu diesem System zeigt sich nun folgendes Bild. Die Analyse der Lösung ergab:



Für die Lösung errechnet sich daraus: 0,53% HCl; 0,75%  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 0,52% BaO; das ergibt ein molares Verhältnis  $\text{BaO:H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 1:1,76$ .

In der folgenden Tab. 7 sind die Werte systematisch zusammengestellt, die sich dadurch ergeben, das steigend HCl zugesetzt wird. Nach jedesmaliger Zugabe wird das System zur Einstellung des Gleichgewichts auf der Maschine geschüttelt, die Lösung titriert (azidimetrisch und oxydimetrisch) sowie  $\text{BaSO}_4$  bestimmt.

Die Werte zeigen nach der ersten Zugabe von Säure einen starken Abfall der molaren Verhältnisse und darauf

wieder einen langsamen Anstieg. Der Abfall unter das moleare Verhältnis des Bodenkörpers dürfte damit zu erklären sein, daß ein großer Teil der Salzsäure zunächst dazu verwendet wird, den basischen Bodenkörper zu neutralisieren, so daß  $\text{BaCl}_2$  in Lösung geht und dieser Wert sich mit dem Löslichkeitswert des Bioxalates überdeckt, wodurch sich der Gesamtwert verkleinert. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes ist dann auch verständlich, daß der Bodenkörper saurer ist als die Lösung. Weiter unten angeführte Werte (Tab. 7 und 8) von Bodenkörpern und zugeordneten überstehenden Lösungen zeigen das Verhältnis beider deutlicher.

Tabelle 7

Löslichkeit des Körpers  $\text{BaO} : \text{C}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,98 : 3,20$  in Salzsäure steigender Konzentration

Nr.	Einwaage NaOH KMnO <sub>4</sub>	ccm n/10- NaOH	ccm n/10- KMnO <sub>4</sub>	g $\text{BaSO}_4$	% HCl	% BaO	% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . 2 $\text{H}_2\text{O}$	Mol. BaO : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . 2 $\text{H}_2\text{O}$
1	<u>4,994</u> 4,989	5,34	5,70	0,0056	—	0,07	0,72	1 : 12
2	<u>4,983</u> 4,994	13,08	5,96	0,0395	0,77	0,52	0,75	1 : 1,76
3	<u>5,085</u> 5,053	31,92	11,14	0,0689	1,92	0,90	1,39	1 : 1,89
4	<u>3,064</u> 5,085	27,09	12,92	0,0796	2,80	1,03	1,60	1 : 1,90
5	<u>0,874</u> 5,125	9,13	15,60	0,0952	3,28	1,22	1,95	1 : 1,91
6	<u>1,076</u> 2,155	14,51	8,20	0,0482	4,23	1,47	2,40	1 : 1,99
7	<u>1,085</u> 3,087	18,16	12,89	0,0766	5,84	1,63	2,63	1 : 1,96
8	<u>1,093</u> 3,168	21,93	14,57	0,0871	7,22	1,81	2,90	1 : 1,95
9	<u>1,089</u> 2,056	26,50	10,38	0,0617	7,97	1,97	3,18	1 : 1,97
10	<u>1,112</u> 2,184	30,43	12,97	0,0767	8,91	2,31	3,74	1 : 1,97

Es ist interessant, im Anschluß an das Verhalten des Bioxalates vom Verhältnis  $\text{BaO} : \text{C}_2\text{O}_3 = 1 : 1,98$  noch das eines

basischeren Körpers kennenzulernen, zumal dabei noch einige Bodenkörperuntersuchungen durchgeführt wurden.

Das Ausgangsmaterial hierzu ist das oben beschriebene Bi-oxalat von der Zusammensetzung  $\text{BaO}:\text{C}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1,90:2,75$ .

Der Körper wurde ebenfalls mit Wasser längere Zeit geschüttelt und dann mit steigenden Mengen HCl versetzt. Die Tab. 8 gibt die zusammengestellten Werte wieder.

Tabelle 8

Nr.	Einwaage NaOH $\text{KMnO}_4$	ccm n/10- NaOH	ccm n/10- $\text{KMnO}_4$	g $\text{BaSO}_4$	% HCl	% BaO	% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Mol. BaO : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
1	4,964 4,971	6,92	7,26	0,0034	—	0,05	0,92	1 : 29
2	5,062 5,047	23,41	7,46	0,0599	1,51	0,78	0,93	1 : 1,45
3	2,006 2,018	34,31	7,75	0,0512	5,63	1,67	2,42	1 : 1,77
4	1,038 1,065	31,64	5,63	0,0347	9,19	2,14	3,33	1 : 1,90
5	1,024 2,078	30,70	12,42	0,0753	9,90	2,38	3,77	1 : 1,93
6	1,063 1,063	44,70	7,67	0,0254	16,90	1,44	4,55	1 : 3,82

In Nr. 6 ist der Bodenkörper bereits völlig zersetzt und infolgedessen der HCl-Gehalt stark gestiegen, der BaO-Gehalt der Löslichkeit entsprechend gesunken. Der Oxalsäurewert hat die Sättigungsgrenze erreicht. Das molare Verhältnis deutet ebenfalls Zersetzung an.

Die den Versuchsnummern 1, 2 und 3 zugeordneten Bodenkörper hatten die in Tab. 9 zusammengestellte Zusammensetzung.

Tabelle 9

Nr.	Einwaage	ccm n/10- $\text{KMnO}_4$	g $\text{BaSO}_4$	% BaO	% $\text{C}_2\text{O}_3$	% $\text{H}_2\text{O}$ (aus Diff.)	Mol. BaO : $\text{C}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$
1	0,4511	50,36	0,3103	45,19	40,19	14,62	1:1,90:2,75
2	0,4626	51,75	0,3091	43,90	40,27	15,83	1:1,95:3,05
3	0,4511	51,61	0,3068	43,90	40,47	15,63	1:1,96:3,03

Dem Bariumoxalat wurde innerhalb der Reihe der Untersuchungen besondere Aufmerksamkeit zugewendet, da das System  $\text{BaCl}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  in erster Linie zum Studium der Komplexoxalate des Zirkons herangezogen wurde. Über diese Arbeit wird anschließend berichtet werden.

In der folgenden Tab. 10 sind einige Ergebnisse des Systems  $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  zusammengestellt. Auf die Bestimmung des Kalkes wurde dabei verzichtet. Die Werte an freier Mineralsäure sind infolgedessen nicht genau, und zwar zu niedrig; doch wird das allgemeine Verhalten immerhin hinreichend wiedergegeben.

Dasselbe gilt für die in Tab. 11 zusammengestellten Werte des Systems  $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Die angeführten Werte sind nicht als Grenzwerte zu betrachten. In beiden Fällen erwiesen sich die Bodenkörper als einfache Oxalate mit 2 Molekülen Krystallwasser.

Tabelle 10

Nr.	Einwaage $\frac{\text{NaOH}}{\text{KMnO}_4}$	ccm n/10-NaOH	ccm n/10-KMnO <sub>4</sub>	% HCl	% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1	<u>2,114</u> 2,096	33,30	8,68	4,24	2,58
2	<u>2,138</u> 2,132	35,03	5,40	5,05	1,60
3	<u>2,175</u> 2,173	59,16	13,72	7,80	3,98
4	<u>1,109</u> 1,111	41,45	6,12	11,62	3,47

Zur Untersuchung des Systems wurde geschmolzenes  $\text{CaCl}_2$ , Oxalsäure und Wasser längere Zeit geschüttelt und dann steigend  $\text{CaCl}_2$  und Oxalsäure nachgegeben.

Das Kaliumsalz des Bodenkörpers, das der Nr. 1 zugeordnet war, ergab bei der Analyse:

0,8194 g Subst. entspr. 0,5435 g  $\text{CaCO}_3$   
0,3834 g Subst. „ 52,56 ccm n/10-KMnO<sub>4</sub>.  
Das Präparat war bei 120° getrocknet.

Die Berechnung ergab: 37,13% CaO; 49,35%  $\text{CaO}_3$ ; 13,52%  $\text{H}_2\text{O}$  (aus Diff.) und die molare Zusammensetzung:

$\text{CaO} : \text{C}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1:1,03:1,13$ . Das getrocknete Präparat war mithin  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Nicht getrocknete Substanz zeigte übereinstimmend die Zusammensetzung:  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

In gleicher Weise wurde das System  $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  untersucht, indem also zunächst  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und Wasser längere Zeit geschüttelt wurden. Tab. 11 gibt die erzielten Ergebnisse wieder. Auch hier wurde auf Bestimmung der Grenzwerte verzichtet, da das System ohne Interesse innerhalb des gesamten Arbeitsgebietes war. Es zeigt nur hinreichend die steigende Tendenz der freien Schwefelsäure.

Tabelle 11

Nr.	Einwaage NaOH KMnO <sub>4</sub>	ccm n/10-NaOH	ccm n/10-KMnO <sub>4</sub>	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
1	2,128 2,177	28,5	21,90	1,50	6,52
2	2,221 2,212	33,50	20,28	2,90	5,78
3	2,265 2,258	42,18	23,18	4,16	6,45
4	2,291 1,149	42,65	9,17	5,23	5,03

Der der Nr. 1 zugeordnete Bodenkörper ergab bei der Analyse:

$$\begin{array}{l} 0,4602 \text{ g Subst. entspr. } 0,1267 \text{ g MgO} \\ 0,2784 \text{ g Subst. } " \quad 37,47 \text{ ccm KMnO}_4 \end{array}$$

entsprechend 27,53% MgO; 38,45%  $\text{C}_2\text{O}_3$ ; 24,02%  $\text{H}_2\text{O}$  (aus Diff.) und einem molaren Verhältnis  $\text{MgO}:\text{C}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:0,99:1,95$  entsprechend der Formel  $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Berlin-Charlottenburg.