

Zur Frage der Wirkung von Oxalsäure auf die Chloride der Alkalimetalle.

Von

N. A. Tananaeff und N. A. Lasarkevitsch.

[Eingegangen am 10. März 1930.]

Der eine von uns hat gezeigt¹⁾, dass die Chloride der Alkalimetalle beim Verdampfen mit einem Überschuss von Oxalsäure in Oxalate und die letzteren bei weiterem Glühen in Carbonate übergeführt werden können, und hat darauf hingewiesen, dass man eine solche Umwandlung zu einer maßanalytischen Bestimmung der Chloralkalien nach dem Sättigungsverfahren benutzen kann, indem man die nach den betreffenden Vorgängen gebildeten Carbonate mit Säure titriert. In seiner Arbeit „Zur Frage der Überführung von Alkalichloriden in Carbonate durch Einwirkung von Oxalsäure“ versuchte L. N. Murawleff²⁾, den obigen Hinweis benutzend, ein Verfahren der quantitativen Bestimmung von KCl und NaCl und deren Gemengen auszuarbeiten, erhielt aber keine befriedigenden und stabilen Ergebnisse. Als Murawleff je 25 *ccm* einer 0,1 *n*-Lösung von KCl und von NaCl mit 10 *ccm* *n*-Oxalsäure verdampfte und glühte, erhielt er Fehler von 9,50 % bis 0,48 % für KCl, von 38,26 % bis 7,31 % für NaCl und von 31,64 % bis 1,58 % für das Gemenge KCl und NaCl. Auf Grund der Ergebnisse seiner Arbeit kam Murawleff zu dem Schluss, dass man das angegebene Verfahren als unzuverlässig bezeichnen müsse, denn 1. „Es wird keine quantitative Umsetzung der Chloralkalien durch die Wirkung der Oxalsäure beobachtet“. „Bei gegebenen Reaktionsbedingungen wird nicht das sämtliche Chlor entfernt“. 2. „Für die Zersetzung der Oxalate ist ein starkes Glühen erforderlich (bis zur Entfernung der Kohlenstoffteilchen), bei ungenügendem Glühen (bis zur beginnenden hellen Rotglut) wird nicht sämtliches Oxalat zersetzt“; „der Versuch hat weder die Hinweise Tananaeffs, noch die Angaben von M. Herschkowitsch³⁾, der 550° C als die für die Zersetzung der Oxalate nötige Temperatur bezeichnet hatte, bestätigt“.

Das Verfahren der Umwandlung der Chloride in Carbonate ist aus zwei Teilen zusammengesetzt. Der erste Teil betrifft das wesent-

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **154**, 186 (1926); vergl. diese Ztschrft. **70**, 417 (1927).

²⁾ Diese Ztschrft. **72**, 15 (1927). Die angeführten Stellen sind sinngemäß, nicht wörtlich wiedergegeben.

³⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **115**, 459 (1921); vergl. diese Ztschrft. **65**, 60 (1924/25).

lichste Moment — die Umwandlung der Chloride in Oxalate; der zweite Teil bezweckt die Umwandlung der Oxalate in Carbonate.

Die Umwandlung der Oxalate in Carbonate ist von S. P. L. Sörensen¹⁾ ausführlich beschrieben worden und scheint keine ernstesten Einwände hervorgerufen zu haben. Während einer ganzen Reihe von Jahren wurde das Sörensensche Verfahren bei uns bei der Titerstellung für die Umwandlung des Natriumoxalats in Carbonat immer mit gutem Erfolg angewendet. Leider benutzte Murawleff dieses weit bekannte Verfahren nicht und beschloss, sich auf die Befunde Herschkowitsch²⁾ zu stützen, die weniger überzeugend sind, da sie eine zu niedrige Temperatur der Oxalatzersetzung angeben.

Die Einwände Murawleffs gegen den ersten Teil, die Umwandlung der Chloride in Oxalate durch die Wirkung der Oxalsäure, muss man für berechtigt halten, denn eine solche Umwandlung hat allgemeine Anerkennung nicht gefunden. In Anbetracht dessen haben wir bei der Nachprüfung der Oxalatmethode der Chloridzersetzung im Zusammenhang mit Murawleffs Einwänden besondere Aufmerksamkeit gerade der Entfernung der Chlor-Ionen aus Chloriden geschenkt.

Zugleich wurde dieselbe Lösung auf die Anwesenheit der Oxalsäure geprüft.

Es wurden zehn Versuche mit einer 0,1 n-Lösung von KCl und zehn Versuche mit einer 0,1 n-Lösung von NaCl angestellt.

Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt:

Je 25 *ccm* Chloridlösung und 10 *ccm* gesättigte Oxalsäurelösung wurden in einer Platinschale auf dem Wasserbad bis zur Trockne, bis der deutliche HCl-Geruch verschwunden war, verdampft. Da der gebliebene Chloridteil mit der Oxalsäure reagieren konnte, so wurde der verdampfte Teil von den Schalenwandungen mit einer kleinen Wassermenge aufgeschwemmt und von neuem zur Trockne verdampft (jedenfalls bis zum Verschwinden des wieder auftretenden HCl-Geruchs).

Darauf wurde der trockene Rückstand zuerst vorsichtig auf dem Sandbad bis zur Entfernung des Oxalsäureüberschusses und nachher stärker bis zur dunklen Rotglut für die Oxalatzersetzung erwärmt. In einigen Fällen wurde die gebildete Kohle nicht verbrannt. In den meisten Fällen aber wurde die Kohlenmasse mit einer kleinen Wassermenge benetzt und nach deren Verdampfen geglüht. Dieses Verfahren

¹⁾ Diese Ztschrift. **36**, 639 (1897); **42**, 333 (1903).

²⁾ Ztschrift. f. anorg. Chem. **115**, 159 (1921); vergl. diese Ztschrift. **65**, 60 (1924/25).

wurde einige Male wiederholt. Der geglühte Rückstand wurde in 10 *ccm* Wasser aufgelöst und die Lösung filtriert. Die ganz klare Lösung wurde mit Salpetersäure versetzt und mit AgNO_3 -Lösung behandelt. Beim Schütteln trat nach einiger Zeit Opalescenz auf von derselben Intensität, wie sie bei dem Zusatz von 0,02—0,03 *ccm* 0,1 n-NaCl-Lösung zur AgNO_3 -Lösung (in demselben Umfang) beobachtet worden war. Folglich ergab sich der nicht zersetzte Chloridteil in allen zwanzig Fällen zu ungefähr 0,1 %.

Ferner wurde die opalisierende Lösung gekocht (zur Entfernung von CO_2), mit Ammoniak (wobei die Opalescenz verschwand) und dann mit einer ammoniakalischen Lösung von Calciumnitrat behandelt. Dabei trat sogar nach 24 Stunden keine Trübung auf, was die Vollständigkeit der Zersetzung des Oxalat-Ions bewies.

Schon aus diesen zwanzig qualitativen Versuchen ist ersichtlich, dass die Unzersetzbarkeit der Chloride 0,1 % nicht überschreitet; die volle Zersetzbarkeit des Oxalat-Ions lässt die Abweichungen von den theoretischen Berechnungen, die einige Zehner Prozent (38 %) betragen und von welchen Murawleff in seiner Arbeit spricht, als zufällig erscheinen.

Als wir zu den quantitativen Versuchen übergangen, bemühten wir uns, die Arbeitsweise so zu gestalten, dass wir der Möglichkeit des Verspritzens der Stoffe beim Entweichen der Salzsäure vorbeugen und die endgültige Umwandlung der Chloride in Oxalate erreichen konnten.

Für die Nachprüfung der Umwandlung der Kalium- und Natriumchloride in Oxalate nach dem Oxalatverfahren wurden Lösungen von 7,4560 g 100 %igen Kaliumchlorids in einem Liter und 5,8460 g 99,60 %iges Natriumchlorid in einem Liter (garantiert reine Kahlbaumpräparate) hergestellt. Die Technik der Umwandlung war folgende: 25 *ccm* der Chloridlösung wurden auf dem Wasserbad mit 2 g Oxalsäure in einer Platinschale von 100 *ccm* Inhalt verdampft. Am Anfang der Verdampfung wurde die Schale mit einem Uhrglas gut bedeckt. Wenn die verstärkte Gasblasenbildung (HCl) am Boden der Schale zu Ende war, wurde die letztere noch eine Zeitlang mit dem Uhrglas dicht bedeckt, damit die gebildeten Kondensattropfen die Stoffpartikel, welche bei der Verflüchtigung der Gasblasen aus der Schale auf das Glas gelangt waren, abschwemmen. Darauf wurde das Glas etwas abgehoben und auf zwei Glasstäbchen, die auf den Stellen, mit welchen sie die Schalenränder berührten, abgeflacht wurden, gelegt. Die abgeflachten Stellen gestatten den Stäbchen und dem daraufliegenden Glas nicht, sich auf den Schalenrändern zu bewegen. Dabei blieb zwischen den Schalenrändern und dem Glas ein Spalt von ungefähr

1—1½ *cm*, was für die Verdampfung günstige Bedingungen schuf und das Verspritzen verhinderte. Wenn der Schaleninhalt bis zu einem Volumen von ungefähr 5—6 *ccm* verdampft ist und sich eine Kruste zu bilden beginnt, muss man das Glas abnehmen, auf die Seite legen, energisch mit dem Platinspatel rühren und in die Schale blasen. Dabei verflüchtigt sich die Hauptmenge der Salzsäure, das energische Rühren stört die Gasblasenbildung und verhindert das Verspritzen. Nach dem gänzlichen Verdampfen des Schaleninhalts hält man die Schale noch ungefähr 5 Minuten auf dem Wasserbad offen und erwärmt das Glas während dieser Zeit über der Brennerflamme, damit die Wassertropfen, die HCl enthalten können, verdunsten. Nachdem der Schaleninhalt etwas getrocknet ist, benetzt man die an den Schalenrändern haftenden Partikel, um sie abzuspülen, und wiederholt das Verfahren von neuem. Bei dem zweiten Verdampfen werden die Reste von HCl entfernt und nach dem dritten Verjagen der Salzsäure ist sie gänzlich entfernt, oder es bleiben nur geringe Spuren zurück, die keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Titration ausüben können. Der Prozess des Verdampfens mit Oxalsäure wird jedesmal dreimal wiederholt. Nachdem der Schaleninhalt nach dem dritten Verdampfen genügend getrocknet worden war, wurde die mit dem Uhrglas gut bedeckte Schale mit dem Inhalt zur Entfernung des Oxalsäureüberschusses auf dem Sandbad erwärmt. Die Erwärmung muss man allmählich durchführen, damit die Oxalsäure nicht auf einmal siedet. Indem die Oxalsäure bei dem allmählichen Erwärmen sublimiert wird, sammelt sie sich teilweise auf dem Uhrglas, teilweise auf den oberen Rändern der Schale an, teilweise verflüchtigt sie sich durch den Spalt zwischen den Schalenrändern und dem Glas. Wenn das Oxalat in der Hauptmasse auf dem Schalenboden bleibt, nimmt man das Glas ab, erwärmt es leicht über der Brennerflamme und entfernt auf diese Weise die darauf niedergeschlagene Oxalsäure. Durch eben solches leichtes Erwärmen entfernt man sie von den Schalenrändern. Dann glüht man die Schale leicht auf der Flamme, indem man sie mit dem Uhrglas bedeckt; dabei wird der Oxalsäureüberschuss gänzlich entfernt, Oxalat wird zerstört und es wird viel Kohlenstoff gebildet. Weiter verfährt man in der von Sörensen empfohlener Weise. Für die endgültige und vollständige Umwandlung von Oxalat in Carbonat und zur Entfernung der gebildeten Kohle braucht man kein dauerndes und verstärktes Glühen. Es genügt, den Schaleninhalt mit 10 *ccm* Wasser zu befeuchten und die mit dem Uhrglas bedeckte Schale auf dem Wasserbad zu erwärmen, um von dem Uhrglas die Oxalatpartikel, die dorthin während des Glühens bei der Umwandlung des Oxalats in Carbonat gelangen können, abzu-

spülen, dann zu verdampfen, auf dem Sandbad zu trocknen und bis zur beginnenden hellen Rotglut während 3–5 Minuten auf dem Gasbrenner schwach zu glühen. Nach dreimaliger Wiederholung eines solchen Verfahrens: Benetzen, Verdampfen, Trocknen und Glühen bekommt man in der Schale ein schneeweisses Carbonat, das keine Kohlenreste mehr enthält. Die erhaltenen Carbonate wurden mit Schwefelsäure in Gegenwart von Methylorange bis zur Farbänderung titriert; dann wurden die Lösungen zur Entfernung von CO_2 gekocht, gekühlt, worauf die Flüssigkeit die anfängliche Farbe annahm, und bis zur endgültigen Änderung der Indikatorfarbe nachtitriert.

Bei dreimaliger Verdampfung wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Für NaCl			Für KCl		
	ccm NaCl-Lösung	ccm H_2SO_4 K = 0,10171		ccm KCl-Lösung	ccm H_2SO_4 K = 0,10171
1	25	24,45	1	25	24,54
2	25	24,47	2	25	24,50
3	25	24,47	3	25	24,56
4	25	24,50	4	25	24,54
5	25	24,45	5	25	24,50
6	25	24,47	6	25	24,56
7	25	24,45	7	25	24,56
im Mittel		24,47	im Mittel		24,54

NaCl = 99,55 % (statt 99,60 %).

KCl = 99,86 % (statt 100 %).

Zeitaufwand. Die ganze Bestimmung von NaCl und KCl nach dem Oxalatverfahren wurde bei Einschaltung der beschriebenen Technik durchschnittlich innerhalb 4 Stunden bei der Arbeit mit 2 Proben ausgeführt.

Zusammenfassung.

1. Bei geeigneter Arbeitsweise gehen die Chloride durch die Einwirkung von Oxalsäure in die Oxalate über.
2. Die Oxalate gehen beim Glühen in den Grenzen der Versuchsfehler quantitativ in Carbonate über.

Kiew, Polytechnisches Institut, Laboratorium für analytische Chemie.