



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

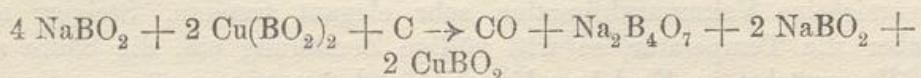
Leipzig [u.a.], 1948

Oxalsäure

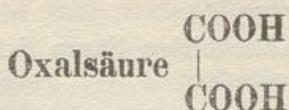
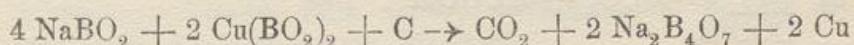
[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Erhitzt man diese Perle in der Reduktionsflamme (also mit Kohle), so können zwei Fälle eintreten:

a) Das gefärbte Cuprisalz wird zu farblosem Cuprosalz reduziert:



b) Das Cuprisalz wird zu metallischem Kupfer reduziert, die Perle erscheint rotbraun und undurchsichtig:



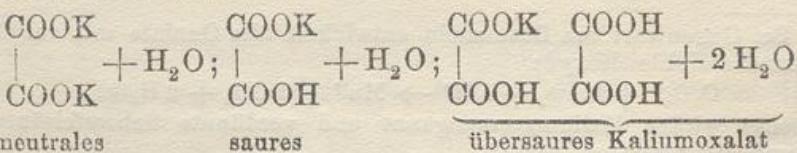
Vorkommen. In Form ihres Calcium- und sauren Kaliumsalzes ist die Oxalsäure in den Pflanzen sehr verbreitet. Als Einlagerungen in Braunkohlen ist vereinzelt Ferro- und Calciumoxalat gefunden worden. Der tierische Harn führt stets kleine Mengen Calciumoxalat.

Bildung. Das Natriumsalz bildet sich durch direkte Vereinigung von Natrium mit Kohlensäure bei 360° . Kali- oder Natriumformiat geht beim raschen Erhitzen in Alkalioxalat über unter Abspaltung von Wasserstoff: $2 \text{HCO}_2\text{Na} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$

Oxalsäure entsteht bei der Oxydation vieler organischer Substanzen, wie Zucker, Stärke, Zellulose (Papier), mit konzentrierter Salpetersäure. Durch Zusammenschmelzen von Sägespänen mit Ätzkali hat man Oxalat technisch dargestellt. Als Zwischenprodukt bildet sich hiebei Formiat (durch Anlagerung von Kohlenoxyd an das Ätzkali), welches dann beim weiteren Erhitzen in Oxalat und Wasserstoff nach obiger Gleichung zerfällt.

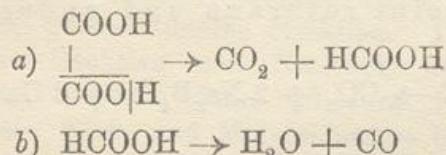
Aus wässriger Lösung kristallisiert die Oxalsäure in monoklinen farblosen Prismen $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Für die beiden Dissoziationskonstanten der Säure gibt C. Drucker¹⁾ die Werte $K_1 = 5 \cdot 7 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 5 \cdot 9 \cdot 10^{-5}$.

Die Oxalsäure ist eine ziemlich starke zweibasische Säure, welche neutrale, saure und übersaure Salze bildet.



¹⁾ Chem. Ztg. 44 (1920).

Beim Stehen über Schwefelsäure verwittert die wasserhaltige Säure, indem sie allmählich alles Wasser abgibt. Wenig über 100° beginnt die wasserfreie Oxalsäure in Nadeln zu sublimieren. Von ihrem nächsthöheren Homologen der Malonsäure lässt sie sich durch vorsichtige Vakuumsublimation sehr elegant trennen. Steigert man aber die Temperatur, so tritt völlige Zerstörung ein, die Säure zerfällt zunächst in Kohlendioxyd und Ameisensäure, die sich sofort in H_2O und Kohlenmonoxyd spaltet:

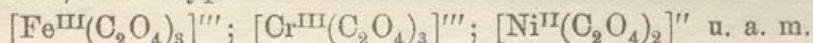


Die kristallisierte, wasserhaltige Säure ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich:

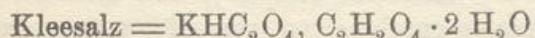
100	Teile Wasser	von	20°	lösen	11·1	Teile Oxalsäure
100	"	Alkohol	15°	"	33·2	"
100	"	Äther	15°	"	1·5	"

Löslichkeitsverhältnisse. Die Oxalate sind meist unlöslich in Wasser, nur die der Alkalien und des Magnesiums lösen sich.

Charakteristisch für die Oxalsäure ist ihre Eigenschaft, mit Chromiion und den Ionen der Eisenmetalle komplexe Anionen zu bilden; vom Typ:



Auf der Bildung des Ferrikomplexes beruht die Lösung von Rostflecken durch das übersaure Kaliumoxalat:



Oxalsäure ist auch ein gutes Lösungsmittel für Ferriphosphat. In Mineralsäuren sind alle Oxalate leicht löslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Ammoniumoxalat.

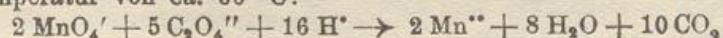
1. Verdünnte Schwefelsäure gibt keine Reaktion.¹⁾

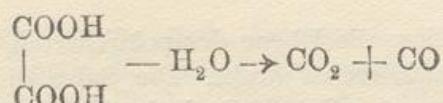
2. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt in der Wärme wasserentziehend, unter Entwicklung von gleichen Volumina Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd, welch letzteres mit blauer Flamme brennt.

¹⁾ Bei Gegenwart von Braunstein entwickeln alle Oxalate mit verdünnter Schwefelsäure Kohlendioxyd:

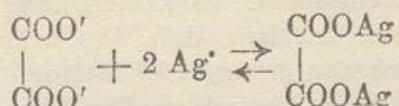


Ebenso wirken Kaliumpermanganat und verdünnte Schwefelsäure bei einer Temperatur von ca. 60° C:





3. Silbernitrat fällt weißes käsiges Silberoxalat:



fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

4. Bariumchlorid fällt weißes Bariumoxalat, löslich in viel Oxalsäure und Essigsäure beim Kochen.

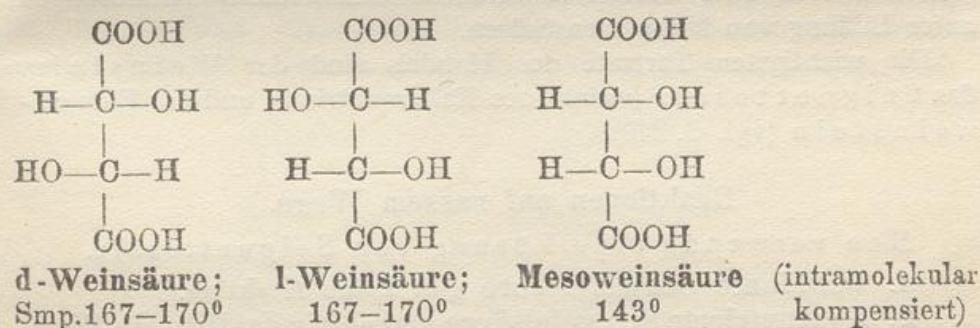
5. Calciumchlorid fällt weißes Calciumoxalat, unlöslich in Oxalsäure, Ammonoxalat und Essigsäure (Unterschied von Phosphorsäure), leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure. Aus der mineralsauren Lösung fällt Ammoniak das Calciumoxalat wieder aus. Es ist von allen Oxalaten¹⁾ am schwersten löslich.

6. Bleisalze fallen weißes Bleioxalat, löslich in Salpetersäure.

Verhalten der Oxalate in der Hitze.

Alle Oxalate werden beim Glühen unter geringer Verkohlung zersetzt. Die Oxalate der Alkalien geben unter Entwicklung von Kohlenoxyd Karbonat, ebenso das Bariumoxalat. Die der edlen Metalle sowie die des Eisens, Nickels, Kobalts, Kupfers etc. hinterlassen Metall, die übrigen Metalloxyd.

Weinsäuren.



r-Weinsäure oder Traubensäure.

Smp. 204°

Die d- und l-Weinsäuren sind chemisch und auch in fast allen physikalischen Eigenschaften identisch. Optisch unterscheiden sie

¹⁾ Ausgenommen die der seltenen Erden, die in verdünnter Mineralsäure sehr schwer löslich sind.