© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Beitrag zur Kenntniss

der

oxalsauren Salze.

Von

August Vogel, jun.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Beitrag zur Kenntniss der oxalsauren Salze.

Von

August Vogel, jun.

I.

Die von mir angegebene Methode der Darstellung des Eisenoxyds aus kleesaurem Eisenoxydul *) hat die Aufmerksamkeit der technischen Chemiker auf die Anwendung der kleesauren Salze im Allgemeinen in dieser Richtung gelenkt. Die vorzügliche Brauchbarkeit **) des nach meiner Erfindung gewonnenen Eisenoxydes zum Poliren der optischen Gläser und der Metalle, sowie die populäre Darstellung der höchst einfachen Methode ***) war für sich allein schon hinreichende Veranlassung, dieser Art der Fabrikation in der Technik allgemeinen Eingang zu verschaffen. Bei der überaus günstigen Aufnahme, welche die Ent-

*) *Dingler's polytechnisches Journal.* Bd. 134. p. 4,

**) *Bulletin* de la societé d'encouragement pour l'industrie nationale, redigé par M. M. Combes et Peligot.

Moniteur industriel, Nr. 1909: „Le rouge à polir obtenu par le proceédé qui vient d'être decrit *vaut sous tous les rapports* le rouge ordinaire et sa preparation demande moins de temps que celle de ce dernier; les lavages considerables que celui ci exige ont d'ailleurs souvent preoccupé les chimistes. — Ce rouge *se prête à merveille au polissage* des plaques daguerriennes, du verre, de l'or et de l'argent, qui en acquierent dans très peu de temps le poli le plus delicat.

***) Besonderer Abdruck aus dem Kunst- und Gewerbeblatt 1855.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

deckung allenthalben gefunden*), konnte es natürlich nicht fehlen, dass mir von den verschiedensten Seiten Aufforderungen zugingen, auch die kleesauren Verbindungen anderer Metalloxyde in Untersuchung zu nehmen. Zunächst musste es mein Bestreben seyn, die Constitution und den Zersetzungsvorgang des kleesauren Eisenoxyduls, über deren Natur bisher verschiedene Ansichten herrschten, vollkommen aufzuklären und somit, nachdem durch meine Arbeit ein technisches Problem gelöst erscheint, auch der rein wissenschaftlichen Seite des Gegenstandes Rechnung zu tragen.

Zur Ermittlung des Wassergehaltes des kleesauren Eisenoxyduls wurde das Salz aus einem (zink- und kupferfreiem) Eisenvitriol dargestellt und nach vollständigem Auswaschen im trocknen Luftstrome bei 100° C. getrocknet. Das darin enthaltene Eisenoxydul bestimmte ich einmal durch einfaches Glühen an der Luft, dann durch Auflösen des so erhaltenen Oxydes in Königswasser und Fällen mit Ammoniak.

In beiden Versuchen wurde eine ganz gleiche Menge von Eisenoxyd erhalten und zwar gaben 1,177 Grmm. kleesaures Eisenoxydul

Nr. 1. 0,522 Eisenoxyd
Nr. 2. 0,522 „

Aus diesen Daten berechnet sich die Zusammensetzung des kleesauren Eisenoxyduls zu

$$FeO, C_2O_3 + 2aq,$$

*) Herr Ministerialrath Steinheil, ein hervorragender Coryphae wissenschaftlicher Technik, äussert sich hierüber wie folgt: „Hierzu (d. h. zur gewünschten Vollendung der Instrumente mit verhältnissmässig geringer Arbeit) trägt das ausgezeichnete Eisenoxyd des Prof. Vogel jun., dessen ich mich ausschliesslich bediene, wesentlich bei.

S. Eröffnung der optischen und astronomischen Werkstätte von C. A. Steinheil in München.

Leipzig, Giesecke und Devrient, Typ. Inst.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

indem hiernach die zum Versuche verwendeten 1,177 Grmm. Salz 0,523 Eisenoxyd hätten liefern müssen.

Das Aequivalent und die prozentige Zusammensetzung sind somit:

FeO	36	—40
C_2O_3	36	—40
2aq	18	—20
	90	100

Zugleich ergibt sich aus diesem Versuche, dass die Oxydation des im untersuchten Salze enthaltenen Oxyduls beim Glühen an der Luft vollständig zu Oxyd stattfindet und nicht wie bei der gewöhnlichen Verbrennung des metallischen Eisens Oxydationsstufen entstehen mit weniger Sauerstoff, als im Oxyde.

Was die Existenz eines wasserfreien Salzes anbelangt, so war es mir nicht möglich, das kleesaure Eisenoxydul von den letzten Resten von Wasser zu befreien, ohne gleichzeitige Zersetzung des Salzes. Bei 194° C. begann schon unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäure dessen Zersetzung, die bis zu ihrer Vollendung kurz vor der Glühhitze von einer beständigen Entweichung von Wasserdämpfen begleitet war.

Wird kleesaures Eisenoxydul in einer Retorte oder in einer Proberöhre erhitzt, so bleibt nach der vollständigen Entwicklung des Kohlenoxydes und der Kohlensäure ein äusserst fein vertheilter schwarzer Rückstand, welcher, an die Luft gebracht, zu Eisenoxyd verbrennt.

Ueber die Natur dieses schwarzen, an der Luft entzündlichen Rückstandes sind die bisherigen Angaben etwas von einander abweichend. Er wird einmal als selbstentzündliches metallisches Eisen *) und dann

*) Wöhler's Grundriss der Chemie 1851. S. 144.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

als Eisenoxydoxydul *) oder kohlenstoffhaltiges Eisenoxydoxydul betrachtet. Nimmt man den Zersetzungsvorgang so an, dass sich beim Glühen des kleesauren Eisenoxyduls nur Kohlensäure entwickelt nach der Formel:

$$\left.\begin{matrix} FeO \\ C_2O_3 \end{matrix}\right\} = C_2O_4 + Fe = 2(CO_2) + Fe,$$

so müsste allerdings metallisches Eisen zurückbleiben; dagegen spricht aber bekanntlich die Thatsache, dass sich neben der Kohlensäure ganz entschieden Kohlenoxydgas entwickelt, wovon man sich schon durch die deutliche blaue Färbung der Flamme beim Entzünden des Gases überzeugen kann.

Zur Entscheidung der Frage wurde bei 100° C. getrocknetes kleesaures Eisenoxydul in einem Strome von Stickgas in einer U-förmigen Röhre erhitzt, wodurch sich die quantitative Bestimmung des Wassers und der Kohlensäure ergab.

1,000 Grm. kleesaures Eisenoxydul lieferte auf diese Weise

Kohlensäure	246	Milligrmm.
Wasser	196	„

Der als Rückstand bleibende schwarze pyrophorische Körper betrug der Menge nach in drei Versuchen von je 1,000 Grmm.

Nr. 1.	403	Milligrmm.
Nr. 2.	405	„
Nr. 3.	403	„

Derselbe lieferte durch Oxydiren, Auflösen in Salzsäure und Präcipitiren mit Ammoniak

*) Ebend. 1854. S. 182 und L. Gmelin, Handbuch der Chemie B. 4. S. 855.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Nr. 1.	Eisenoxyd	443	Milligrmm.
Nr. 2.	„	442	„
Nr. 3.	„	443	„

Sauerstoffgas über den Pyrophor im glühenden Zustande geleitet, trübte das Kalkwasser nicht, zum Beweise, dass keine Kohle im Rückstande seyn konnte *).

Diesen Versuchen zufolge besteht also der pyrophorische Rückstand nur aus Eisenoxydul, von welchem sich auf

1,000 Grmm. $FeO, C_2O_3 + 2aq$

400 Milligrmm., entsprechend 444 Milligrmm. Eisenoxyd berechnen.

Ich werde weiter unten auf das durch den Versuch erhaltene unbedeutende Mehrgewicht von 3 bis 5 Milligrmm. zurückkommen.

Nach den gewonnenen Resultaten kann also der pyrophorische Rückstand nicht als Eisenoxydul-Oxyd betrachtet werden. Dieser Voraussetzung hätten auf 1,000 Grmm. des Salzes 430 Milligrmm. Rückstand ($FeO + Fe_2O_2$) entsprochen, eine Menge, die von der durch den Versuch erhaltenen offenbar weit abweicht. Ausserdem hätte dann auch die salzsaure Lösung des Pyrophors durch Alkalien schwarz gefällt werden müssen, während hier nur die gewöhnliche Färbung des Eisenoxyduls stattfand.

Die angeführten Daten reichen hin, um uns über den Zersetzungsvorgang des kleesauren Eisenoxyduls beim Erhitzen unter Ausschluss der Luft in's Klare zu setzen. Das Faktum, dass nur Eisenoxydul als Rückstand bleibt, weist schon darauf hin, dass die Zersetzung der vorher mit demselben verbundenen Oxalsäure selbständig vor sich geht.

*) In einigen Fällen, namentlich beim raschen Erhitzen, hinterliess der Pyrophor, mit Salzsäure behandelt, unwägbare Spuren von Kohle.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Die durch den Versuch erhaltene Menge Kohlensäure entspricht gerade der Hälfte der in der Oxalsäure enthaltenen Menge Kohlenstoffs (gefunden 246, berechnet 244,4), und es kann also kein Zweifel seyn, dass dieselbe sich gerade theilt, wie bei der Zersetzung der oxalsauren Alkalien, in Kohlensäure und Kohlenoxyd, nur mit dem Unterschiede, dass hier beide Gebilde als Gasarten entweichen, während im anderen Falle die Kohlensäure mit der Basis verbunden bleibt.

Zu demselben Resultate führte noch ein anderer Versuch, in welchem das oxalsaure Eisenoxydul im Strome von reinem Kohlensäuregas bis zum schwachen Glühen erhitzt und somit bis zu dessen vollständiger Zersetzung erhitzt wurde, um das gebildete Kohlenoxyd seiner Menge nach zu bestimmen. Der Versuch lieferte folgende Zahlenwerthe:

Oxalsaures Eisenoxydul . .	1,000 Grmm.
Von Kali nicht absorbirtes Gas (Kohlenoxydgas)	128 C. C.
Barometerhöhe	26″ 4,5‴ Par.
Thermometerstand	19° C.
(Sperrflüssigkeit Wasser)	

Nach dem oben angegebenen Schema der Zersetzung hätten unter diesen Verhältnissen nur 121 C. C. Kohlenoxydgas erhalten werden sollen. Ein Theil dieses Ueberschusses an dem erhaltenen Gase kömmt nun vielleicht wohl auf Rechnung der kleinen Unsicherheiten des Druckes, der Temperaturen und der Tension. In Verbindung mit der oben schon angeführten Abweichung der gefundenen von der berechneten Menge des Eisenoxyduls findet er jedoch eine natürliche Erklärung. Für 1,000 Grmm. kohlensaures Eisenoxydul berechnet sich nämlich die Menge des Eisenoxyduls auf 400 Milligrmm.; erhalten wurden aber in den drei oben angegebenen Versuchen

403, 405, 405 Milligrm.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Das gefundene Resultat weicht hiernach offenbar durch einen Mehrgehalt an Sauerstoff von dem theoretischen ab. Es fragt sich nun, woher stammt dieser Sauerstoff? Berücksichtigt man die von mir gemachte Beobachtung, dass selbst bis zu den letzten Stadien der Zersetzung des Salzes noch Wasserdämpfe entwickelt werden, so kann dieser grössere Gehalt an Sauerstoff nicht wohl befremden. In einer Atmosphäre von Wassergas, wie in den angestellten Versuchen, muss natürlich das Eisenoxydul noch bei dieser Temperatur zersetzend auf dasselbe wirken, woraus dann eine Zunahme des schwarzen Rückstandes an Sauerstoff und gleichzeitig eine Wasserstoffgas-Entwicklung resultirt. Letztere war offenbar der Grund, dass in den Versuchen das Vol. des Kohlenoxydgases etwas zu gross ausfallen musste. In dem Versuche, welcher das Kohlenoxydgasvol. zu 128 C. C. ergab, waren im Rückstande 5 Milligramm Sauerstoffgas zu viel gefunden worden. Diese entsprechen $\frac{5}{9}$ Milligramm oder 9 C. C. Wasserstoffgas, welche zu den berechneten 121 C. C. Kohlenoxydgas addirt, nach dieser Betrachtung einem Gasvolumen von 130 C. C. entsprechen. Die geringe Abweichung von dem gefundenen Resultate (128 C. C.) fällt innerhalb der Gränzen der Fehlerquellen.

Für diese Wasserzersetzung spricht ausserdem noch der Umstand, dass bei rascher Erhitzung und ohne künstliche Wegführung des Wassers der pyrophorische Rückstand an Gewicht zunimmt, und zwar ergab sich für 1,000 Grmm. kleesaures Eisenoxydul statt der berechneten 400 Milligrmm. eine Zunahme bis zu 409 Milligrmm. an Gewicht, bedingt durch den Mehrgehalt an Sauerstoff, d. i. durch beigemengtes Oxyd.

Abgesehen von dieser ohnehin unbedeutenden Nebenzersetzung findet nach den mitgetheilten Versuchen die Zersetzung des kleesauren Eisenoxyduls nach folgendem Schema statt:

$$FeO,\ C_2O_3 + 2aq = FeO + CO_2 + CO + 2aq.\ ^{*)}$$

*) Buchner's Repertorium. Bd. IV. p. 1.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

II.

Nachdem ich gleich dem kleesauren Eisenoxydul auch das kleesaure Zinnoxydul zur Darstellung von Zinnasche zur Anwendung gebracht habe*), eine Methode, welche ein Präparat liefert, wie es auf keine andere Weise von solcher Güte und mit absoluter Sicherheit erzielt werden kann, und daher auch jetzt schon allgemein Eingang gefunden hat, so lag die Aufforderung nahe, sowohl die Constitution als die Zersetzungsweise auch dieses Salzes einer speciellen Untersuchung zu unterstellen. Die hier im Folgenden mitgetheilten Versuche liefern, wie es mir scheint, auch zur richtigen Erkenntniss der oxalsauren Salze im Allgemeinen einen Beitrag.

Wenn man oxalsaures Zinnoxydul, erhalten durch Fällung von Zinnchlorürlösung mittelst freier Oxalsäure oder oxalsaurer Salze, nach dem vollständigen Trocknen im Luftstrome über 100° C. noch weiter hinaus erhitzt, so beginnt die Zerlegung desselben, indem die Oxalsäure als Kohlenoxyd und Kohlensäure aus der Verbindung austritt und die Basis als ein grauschwarzes Pulver zurückbleibt. Das rückständige Zinnoxydul oxydirt sich beim freien Luftzutritt unter lebhaften Erglühen gleichzeitig zu Oxyd. Wenn nun beim ersten Prozess der Zerlegung die Probe schon bedeutend an Volumen zunimmt, so ist dieses bei der Oxydation noch in viel höherem Grade der Fall. Auf diesem Umstande beruht eben die nach meiner Erfindung angegebene Darstellung einer so fein vertheilten Zinnasche, dass sie ohne vorhergehendes Schlämmen, analog dem aus kleesaurem Eisenoxydul gewonnenen Eisenoxyd, mit absoluter Sicherheit zum Poliren angewendet werden kann.

Wird die Erhitzung in einer Eprouvette vorgenommen, so bemerkt man ausserdem noch einen schwachen Anflug von Wasser, selbst wenn

*) Kunst- und Gewerbeblatt. Febr. 1855. Dingler's polytech Journal. Mai 1855.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

das Salz nach längerem Erwärmen bei 100° C. im trocknen Luftstrom nichts mehr an Gewicht verlor. Die Frage nun zu entscheiden, ob dieses Wasser zur chemischen Constitution des Salzes gehöre oder ob es von demselben nur hygroskopisch hartnäckig zurückgehalten werde, war der nächste Gegenstand dieser Versuche.

Die erwähnte Zersetzung, begleitet von der ausserordentlichen Volumvermehrung, geht selbst beim vorsichtigsten Erwärmen mit einer solchen Energie vor sich, dass selbst bei Anwendung eines zwei Fuss langen Glasrohres einzelne Theilchen der Substanz durch die entweichenden Gase entführt werden. Darin lag die Unmöglichkeit, den in Frage stehenden Wassergehalt auf direktem Wege zu bestimmen, und es blieb somit kein anderer Weg übrig, als denselben durch die quantitative Bestimmung der übrigen Bestandtheile aus der Differenz abzuleiten.

Zu dem Zwecke wurde das Salz in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und sein Gehalt an Zinnoxydul durch Schwefelwasserstoff gefällt. Nachdem das erhaltene Zinnsulfür durch Rösten in Zinnoxyd übergeführt war, ergab aus diesem die Berechnung den Gehalt des Salzes an Zinnoxydul. Auf diese Weise resultirte in zwei Versuchen von 500 Milligramm oxalsauren Zinnoxyduls an Zinnoxyd:

Nr. 1. 360
Nr. 2. 358

Um eine möglicherweise beim Rösten entstandene Spur von Schwefelsäure zu verjagen, erhitzte ich das Oxyd nochmals mit kohlensaurem Ammoniak, wonach jedoch das Gewicht desselben in beiden Versuchen unverändert geblieben war.

In dem Filtrate von der Fällung des Zinnoxyduls mittelst Schwefelwasserstoff wurde nach vollständigster Neutralisation und bei Luftab-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

schluss die Oxalsäure durch Chlorcalciumlösung gefällt, und deren Menge aus dem kohlensauren Kalk berechnet.

In beiden Versuchen ergaben sich

223 Milligrmm. kohlensaurer Kalk.

Aus diesen Zahlenwerthen berechnet sich die prozentige Zusammensetzung zu:

	Nr. 1.	Nr. 2.
Zinnoxydul	64,4	63,9
Oxalsäure	33,5	33,5
Wasser und Verlust	2,1	2,6
	100,0	100,0

Ausserdem wählte ich zur Controlirung dieses Versuches für die Bestimmung der Oxalsäure noch einen anderen Weg, nämlich die Zerlegung des Salzes durch concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen. Abweichend von der gebräuchlichen Methode geschah die Berechnung der Menge der Oxalsäure aus dem nach der Behandlung mit Kalilauge rückständigem Kohlenoxydgase. Dazu gab der Umstand Veranlassung, dass bei der nämlichen Zersetzungsmethode anderer oxalsaurer Salze schon öfter, wenn die Oxalsäure aus der Kohlensäure abgeleitet wurde, ein von der theoretischen Menge nicht unbedeutend abweichendes Resultat, und zwar stets ein Ueberschuss an Oxalsäure erhalten worden war. Diese Fehlerquelle liegt in der bei dem kleinen Apparate nicht wohl zu umgehenden Korkverbindung, welche sich gegen die Zersetzung durch die erwärmte Schwefelsäure, namentlich gegen Ende der Operation nie vollkommen und nur äusserst schwierig schützen lässt. Dabei werden namentlich schweflige Säure und Kohlensäure frei, welche sich bei der Absorption der gemessenen Kohlensäure addiren. Bedeutend weniger ist die Methode von dieser Fehlerquelle behaftet, wenn man

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

das rückständige Kohlenoxydgas misst, indem bei der Zersetzung der Korksubstanz durch Schwefelsäure von diesem Gase nur eine geringe Quantität gegen die der Kohlensäure und schwefligen Säure entwickelt wird. Ich suchte durch direkte Versuche über diesen Punkt Aufklärung zu gewinnen und erhielt in einer Reihe von Versuchen beim Erhitzen von Kork mit Schwefelsäure auf 100 Vol. von Kali absorbirten Gase 14 bis 16 Vol. rückständiges Kohlenoxydgas.

In einer Eprouvette wurden 181 Milligrmm. getrockneten oxalsauren Zinnoxyduls abgewogen und mit englischer Schwefelsäure übergossen. Das Gasleitungsrohr war mit einer durch Lack vermittelten luftdichten Verbindung angefügt und mündete unter die graduirte Röhre der Quecksilberwanne. Wegen der Korkverbindung konnte natürlich das Proberöhrchen nicht ganz mit Schwefelsäure angefüllt werden, weshalb das darin enthaltene gemessene Luftvolumen von den nach der Behandlung mit Kalilauge zurückbleibenden Gasen abzuziehen war.

Auf diese Weise ergaben sich folgende Resultate:

Rohr Nr. I.

A. Vor der Behandlung mit Kalilauge

Gasvolumen . . .	45, 6 C. C.	
Barometer	26″ 7‴ Par.	=704 M. M.
Negativer Druck	7″ —	
Temperatur . .	20° C.	
d. h. Wassertension		— 17 M. M.
	Wahrer Druck	687 M. M.

Daher Volumen bei 760 M. M. Druck
und 0° C. Temperatur . . . . 38,42 C. C.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

B. Nach der Behandlung mit Kalilauge

Gasvolumen . . . 27,8 C. C.

Barometer . . . 26″ 7‴ Par. } = 623 M. M.
Negativer Druck 3″ 7‴ —

Temperatur . . 20° C.

d. h. Wassertension . . . . . — 17 M. M.

Wahrer Druck 606 M. M.

Daher Volumen bei 760 M. M. Druck
und 0° C. Temperatur . . . . . 20,68 C. C.

Rohr Nr. II.

A. Vor der Behandlung mit Kalilauge

Gasvolumen . . . 20,0 C. C.

Barometer . . . . 26″ 7‴ Par. } = 523 M. M.
Negativer Druck 7″ 4‴ —

Temperatur . . 20° C.

d. h. Wassertension . . . . . — 17 M. M.

Wahrer Druck 506 M. M.

Daher Volumen bei 760 M. M. Druck
und 0° C. Temperatur . . . . . 12,1 C. C.

B. Nach der Behandlung mit Kalilauge

Gasvolumen . . . 5,8 C. C.

Barometer . . . . 26″ 7‴ Par. } = 422 M. M.
Negativer Druck 10″ 7‴ —

Temperatur . . 20° C.

d. h. Wassertension . . . . . — 17 M. M.

Wahrer Druck 405 M. M.

Daher Volumen bei 760 M. M. Druck
und 0° C. Temperatur . . . . . 2,9 C. C.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Daraus ergibt sich die Gesammtausbeute an beiden Gasen:

I. Kohlensäure

	Rohr Nr. I.	*Rohr Nr. II.*
Vor der Behandlung mit Kalilauge	38,42	12,1
Nach der „ „ „	20,68	2,9
Kohlensäure	17,74 C. C.	9,2 C. C.

Kohlensäure im Ganzen 17,74 + 9,2 = 26,9 C. C.

II. Kohlenoxydgas

Rohr Nr. I.	20,7
„ Nr. II.	2,9
	23,6 C. C.

Von diesem letzteren Volumen ist jedoch nun noch, um auf das wahre Volumen des Kohlenoxydgases zu gelangen, die in dem Entbindungsgefässe vorher enthaltene Luft zu subtrahiren. Dieser Gehalt betrug 6 C. C., auf den Normaldruck und Temperatur 0° C. reducirt = 5,1 C. C.

Die wirkliche Ausbeute an Kohlenoxydgas ist also:

23.6
— 5,1
— 18,5 C. C.

Diese wiegen 23.4 Milligrmm. und entsprechen 60,2 Milligrmm. Oxalsäure in der zum Versuche verwendeten Menge des Zinnoxydulsalzes. Wie angegeben, waren zu dem Versuche 181 Milligrmm. genommen worden; es sind demnach in 100 Thln. des Salzes

33,3 proc. Oxalsäure

enthalten.

Dieser Werth stimmt sehr genau mit dem durch die beiden Fällungen als oxalsaurer Kalk gefundenen zusammen.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Wollte man aus dem obigen von Kalilauge absorbirten Gase den Gehalt an Oxalsäure nach der üblicheren Methode berechnen, so fällt derselbe viel zu hoch aus, nämlich in diesem speciellen Falle sogar zu 48,4 proc.; dass dann aber eine bedeutende Menge schwefliger Säure mit in Rechnung kam, zeigt schon die Leichtigkeit, mit welcher die Absorption durch Wasser stattfand.

Stellen wir nun die gefundenen Resultate neben einander, so ergibt sich für die procentige Zusammensetzung des untersuchten Salzes:

	Berechnet.		Gefunden.		
	Nach SnO, C_2O_3 + aq.	Nach SnO, C_2O_3	Nr. I.	Nr. II.	Nr. III.
Zinnoxyd	60,5	64,98	64,4	63,9	—
Oxalsäure	31,7	35,02	33,5	33,5	33,3
Wasser	7,8	Wasser u. Verlust	2,1	2,6	—

Es resultirt hieraus auf den ersten Blick, dass das kleesaure Zinnoxydul seiner chemischen Constitution nach entschieden als wasserfrei angesehen werden muss und jener Anflug von Wasser, der zunächst die Ausgangsfrage der Untersuchung war, von hygroskopischer Feuchtigkeit herrührte.

III.

Nach der genauen Feststellung der Constitution des oxalsauren Zinnoxyduls blieb noch die Aufgabe, die Zersetzung desselben in höherer Temperatur einer specielleren Untersuchung zu unterstellen.

Schon oben ist erwähnt worden, dass wenn man das Salz bei abgehaltenem Luftzutritt erhitzt, die Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxydgas zerfällt und die Basis frei zurückbleibt. Die Reinheit dieses rückständigen Oxyduls hängt, wie die folgenden Versuche zeigen werden, sehr wesentlich von dem angewandten Temperaturgrade ab.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Eine bekannte Eigenschaft des Zinnoxyduls ist, dass es sich an der Luft entzünden lässt und dann wie Zunder fortbrennt, hierin abweichend von dem aus kleesaurem Eisenoxydul gewonnenen fein vertheilten Eisenoxydul, welches bekanntlich frisch bereitet, sobald es mit der Luft in Berührung kommt, auch in kaltem Zustande zu brennen anfängt. Diese Oxydation des Zinnoxyduls hat Veranlassung zu einem der instruktivsten Vorlesungsversuche gegeben, um die Gewichtsvermehrung durch Sauerstoffaufnahme während der Verbrennung nachzuweisen. Ich verfahre dabei auf folgende Weise.

Eine geringe Quantität des durch schwaches Glühen aus dem kleesauren Zinnoxydul erhaltenen Rückstandes wird auf einem dünnen Platinblech, auf eine Tarirwage oder eine kleine Handwage gebracht und tarirt. Man entzündet nun das schwarze Pulver durch eine Flamme, wonach es unter langsamem, aber lebhaftem Erglühen zu Zinnoxyd verbrennt. Schon während der Operation selbst zeigt die Wage einige Oscillationen und nach dem Erkalten tritt das Sinken der Wagschaale auf das deutlichste hervor. Es wird kaum auf eine andere mehr augenscheinliche Weise durch den Versuch die Gewichtszunahme eines Körpers bei einer unter der Erscheinung des Glühens stattfindenden Verbrennung nachgewiesen werden können. $\frac{1}{2}$ Grmm. Substanz ist bei einer nur einigermassen empfindlichen Wage hinreichend, den Versuch auszuführen.

Sogleich bei den ersten Wägungen musste es auffallen, dass die Zunahme des durch Glühen des oxalsauren Zinnoxyduls erhaltenen Rückstandes beim Verbrennen nicht mit der aus dem Zinnoxydul berechneten Menge übereinstimmte. Denn während eine Aufnahme von 11,98 proc. Sauerstoff erwartet werden musste, ergab eine Reihe von Wägungen, wobei der Versuch mit Zinnoxydul von verschiedenen Operationen vorgenommen war, dieselbe zwischen 6,5 proc. und 10,6 proc. variirend.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Es lag nahe, diese Abweichung im beigemengten Zinnoxyd zu suchen. Die dafür nöthige Sauerstoffmenge konnte aber nicht schon während der Zersetzung etwa aus der Luft aufgenommen seyn, denn dieselbe war im Vacuum ausgeführt worden. Ebenso wäre es möglich gewesen, dass das Zinnoxydul bei jener Temperatur, die indess die schwache Rothglühhitze nicht überstieg, schon zersetzend auf die aus der Kleesäure sich entwickelnde Kohlensäure gewirkt hätte. Für diesen Fall müsste der Versuch dann aber eine grössere Ausbeute an Kohlenoxydgas, als Produkt dieser Zersetzung gegeben haben. Der direkte Versuch negirte jedoch auch diese Möglichkeit; denn als die Zersetzung des oxalsauren Zinnoxyduls im getrockneten Kohlensäurestrome bei schwacher Glühhitze vorgenommen wurde, ergaben sich folgende Zahlenwerthe:

Oxalsaures Zinnoxydul 239 Milligrmm.

lieferten:

Kohlenoxydgas	29 C. C.
bei Barometerstand . .	722 M. M.
und 10° C. Temperatur	
d. h. Wassertension .	—9 „ „
Wahrer Druck	719 M. M.

Aus diesen Daten erhält man das auf den Normaldruck und 0° C. Temperatur reducirte Volumen des Kohlenoxydgases zu

26,2 C. C.

Diese wiegen 33,1 Milligrmm., während die zum Versuche verwendeten 239 Milligrmm. oxalsauren Zinnoxyduls der Berechnung nach 32,5 Milligrmm. liefern mussten. Es fand also offenbar keine Kohlensäurezerlegung durch das Zinnoxydul statt.

Sie hätte der Beobachtung sich schwerlich entziehen können, indem die beim Verbrennen gefundene mittlere Gewichtszunahme = 7,5 proc.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

hier schon eine dieselbe zu der aus dem Oxydul berechneten ergänzende, nämlich 11,98 — 7,5 = 4,5 proc. voraussetzte.

Dem entspräche also auch eine aequivalente Entbindung von Kohlenoxydgas, und zwar von den zum Versuche verwendeten 239 Milligrmm. oxalsauren Zinnoxyduls 11,7 Milligrmm. oder 9,3 C. C. Eine so bedeutend vermehrte Zunahme des Kohlenoxydgas-Volumens hätte nicht wohl unbemerkt bleiben können.

Durch Oxydation an der Luft konnte ebenfalls nicht unmöglicher Weise das zum Versuche angewendete kleesaure Zinnoxydul oxydhaltig werden, ähnlich wie diess ja beim Zinnchlorür in so bedeutendem Grade der Fall ist. Auch hierüber versuchte ich auf analytischem Wege Gewissheit zu erhalten. Das kleesaure Zinnoxydul wurde, nachdem es, um eine allenfallsige weitere Oxydation nicht auszuschliesen, längere Zeit in offenen Gefässen an der Luft aufbewahrt worden, in Salzsäure gelöst und diese Lösung mit überschüssigem Quecksilberchlorid gefällt; aus dem erhaltenen Calomel berechnet sich der Oxydulgehalt des Salzes.

Der Versuch lieferte folgende Zahlenwerthe:

Oxalsaures Zinnoxydul	514	Milligrm.
Quecksilberchlorür	1187	„
i. e. Zinnoxydul	366	„

oder in 100 Thln. kleesauren Zinnoxyduls:

Berechnet	*Gefunden*
64,98	65,5

Damit war die völlige Freiheit des Salzes von Zinnoxyd bewiesen; wegen der sehr nöthigen Vorsicht beim Trocknen des Calomels kann der geringe Ueberschuss an Oxydul, zu dem der Versuch führte, nicht wohl befremden.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Demnach war auch in einem Gehalte des ursprünglichen Salzes an Oxyd der Grund nicht zu suchen, dass das erhaltene Oxydul eine geringere Sauerstoffaufnahme beim Verbrennen zeigte, als nach der Theorie sich ergeben sollte.

In einer Reihe von Wägungen, wozu der als Zinnoxydul in Frage stehende Rückstand im Wasserstoffstrom reducirt worden, fand sich stets, wenn die Reduktion vollständig zu Ende geführt war, d. h. wenn das rückständige Zinn wirklich zu grösseren Metallkugeln zusammengeflossen erschien (wozu über der Berzelius'schen Lampe eine nicht unbeträchtliche Zeit erforderlich ist), dass die im Chlorcalciumrohre erhaltene Wassermenge auf Sauerstoff berechnet weniger betrug, als die Gewichtsabnahme des fraglichen Zinnoxyduls. Daraus folgte offenbar, dass in jenem Rückstande neben dem Sauerstoff des Oxyduls noch ein bei der Reduktion sich verflüchtigender Körper vorhanden seyn musste. Am nächsten lag natürlich die Vermuthung, dass ein Theil des Salzes selbst sich hartnäckig der Zerlegung widersetze. Diese Vermuthung gab die Veranlassung, die bei der Oxydation sich bildenden Gase auf Kohlensäure näher zu prüfen. Eine starke Trübung des zwischen dem Aspirator und dem für die Oxydation bestimmten Rohre eingeschalteten Kalkwassers rechtfertigte diese Deutung, so dass sogleich zu einer quantitativen Bestimmung der entwickelten Kohlensäure geschritten werden konnte.

Es ergaben sich folgende Zahlenwerthe:

Substanz (fragliches Zinnoxydul) . .	655 Milligrmm.	
Kaliapparatzunahme	17	= 27 Kohlensäure.
Chlorcalciumrohr	10	
Zinnoxyd . . .	709	

Hier zeigt sich somit ein Kohlensäuregehalt von nicht weniger als 4,1 proc. Schon oben ist aber auf direktem Wege bewiesen worden,

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

dass bei der Zersetzung der ganze entsprechende Gehalt an Kohlenoxydgas als Gas erhalten wird. Die nun hier gefundene Kohlensäure musste also offenbar als solche und nicht als Kohlenoxyd in dem Zinnoxydul enthalten seyn. Berücksichtigt man ferner, dass die Zunahme nach der Oxydation bei diesem Rückstande, nämlich von 655 auf 709, schon 8,2 proc. beträgt, dagegen 4,1 proc. als Kohlensäure austreten, so nahm das kohlensäurefreie Zinnoxydul in der That um 12,3 zu. Dieser Werth übersteigt nun sogar noch den theoretischen: 11,98, so dass während anfangs eine scheinbar zu geringe Sauerstoffaufnahme beobachtet worden, jetzt, nachdem gleichzeitig ein Austreten von Kohlensäure wahrgenommen war, dieselbe noch grösser als die berechnete ausfällt.

Die in dem Zinnoxydul von verschiedenen Operationen stets wechselnde Menge von Kohlensäure lässt sich auch ihrem grösseren Theile nach durch längere Maceration mit Chlorwasserstoffsäure austreiben. Die Entwicklung geht jedoch stets sehr schwach und langsam von Statten, so dass sie leicht übersehen werden kann.

Es drängt sich nun aber die theoretisch-wichtige Frage auf, durch welche eigenthümliche Kraft diese offenbar ihrer Menge nach mit der Basis durchaus in keinem äquivalenten Verhältnisse stehende Kohlensäure in dem Zinnoxydul bei einer so hohen Temperatur zurückgehalten werde?

Gewiss dürfte es nicht zu gewagt erscheinen, das beobachtete Faktum für einen Ausfluss der Contaktverdichtung zu erklären, wie sie bekanntlich im fein vertheilten Platin, z. B. für Gase, in so ausserordentlichem Grade wirksam ist; in jener Eigenschaft, welche noch jüngst von G. Rose in so eleganter Weise als eine allgemeine allen irdischen Körpern inwohnende Kraft nachgewiesen ist, und daher auch für das Zinnoxydul hier vindicirt werden muss, darf der Grund der überraschen-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

den Thatsache gesucht werden, wissen wir ja doch ebenfalls aus den Forschungen G. Rose's, dass diese Contaktverdichtung sogar die Veranlassung ist, dass das specifische Gewicht fein vertheilter Körper höher ausfällt, als wenn die Bestimmung mit grösseren Stücken vorgenommen wird. Auf solche Weise erklärt sich denn auch, dass in einer zur Aufklärung dieser Frage angestellten Versuchsreihe mit Zinnoxydul, welches durch heftiges Glühen aus dem oxalsauren Salze dargestellt worden war, bei zunehmendem Temperaturgrade stets geringere Mengen absorbirter Kohlensäure erhalten wurden, indem dann das Zinnoxydul ja gleichzeitig seinen sonst so äusserst fein vertheilten Zustand eingebüsst hatte. Es folgen hier die Resultate zweier Versuche, welche mit einem solchen Zinnoxydul angestellt worden sind.

Die Darstellung des Materials geschah dadurch, dass das oxalsaure Zinnoxydul in einem zur Spitze ausgezogenen Rohre vom besten böhmischen Glase mittelst eines mit Sand gefüllten Tiegels einer so hohen Temperatur ausgesetzt wurde, als das Glas nur noch zu ertragen vermochte, unter Beibehaltung dieser Temperatur so lange noch eine Gasentwicklung bemerkbar war. Hieraus resultirte, wie die gleich anzuführenden Daten beweisen, beinahe reines Oxydul. Dasselbe unterscheidet sich jedoch von dem nach sonst üblichen Methoden dargestellten auffallend durch seine Färbung, welche nicht wie sonst schwarzgrau, sondern lichtschiefergrau erschien, obgleich offenbar durchaus kein Zinnoxyd beigemischt war. Das Oxydul schrumpft bei dieser hohen Temperatur sehr bedeutend zusammen, verbrennt daher an der Luft nicht mit jener Leichtigkeit, als das bei niederer Temperatur entstandene und oxydirt sich auch ohne Anwendung künstlicher Mittel nicht vollständig. Zu dem oben empfohlenen Vorlesungsversuche ist daher das feiner vertheilte kohlensäurehaltige Zinnoxydul trotz des durch gleichzeitiges Entweichen der Kohlensäure während der Oxydation entspringenden Verlustes besser geeignet.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Ueber das glühende Oxydul wurde zum Versuche mittelst des Aspirators atmosphärische Luft geleitet und dadurch die Oxydation bewerkstelligt.

Es resultirten folgende Zahlenwerthe:

	Nr. I.		Nr. II.	
Zinnoxydul	726		778	
Zinnoxyd	819		875	
Kaliapparatzunahme	—5	$=5\,CO_2$	—14	$=5\,CO_2$
Chlorcalciumrohrzunahme	+10		+19	
d. h. Sauerstoffaufnahme	12,9 proc.		12,4 proc.	

Zur nochmaligen Ueberzeugung, dass das erhaltene Zinnoxyd auch wirklich die entsprechende Menge Zinn enthielte, wurde die Probe Nr. II. in einem Strome von Wasserstoffgas reducirt und ergab:

		In 100 Thln.	
Zinnoxyd	875	gefunden	berechnet
Zinn	693	79,20	78,61
Wasser	210	21,22	21,39
		100,53	100,00

IV.

Den hier mitgetheilten Resultaten reihen sich meine über die Zusammensetzung des kleesauren Cadmiumoxydes ausgeführten Versuche an. Die einzige vorliegende Arbeit über oxalsaures Cadmiumoxyd hat R. Marchand*) geliefert. Von dieser her datirt sich die Annahme eines Cadmiumsuboxydes, analog dem von Boussingault beschriebenen**)

*) Poggendorfs Annalen. Bd. 38. S. 144.

**) Poggendorfs Annalen. Bd. 31. S. 622.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Bleisuboxyde aus dem oxalsauren Salze durch Erhitzen dargestellt, dessen Existenz indess noch nicht über allen Zweifel dargethan seyn dürfte. Einige über die Constitution dieses Salzes und dessen Verhalten in höherer Temperatur vorgenommene Versuche, welche hier mitgetheilt werden, haben zu Resultaten geführt, welche mit denen von Marchand gewonnenen nicht übereinstimmen.

Das zur Untersuchung verwendete Salz war durch Fällen der neutralen Chlorcadmiumlösung mittelst oxalsauren Ammoniakes erhalten und so lange ausgewaschen worden, bis das Filtrat durch Chlorcalcium nicht mehr getrübt wurde. Zunächst war es Aufgabe, sich über die Zusammensetzung des Salzes Gewissheit zu verschaffen. Schon bei der Wasserbestimmung ergab sich in zwei wesentlichen Punkten eine Abweichung von Marchand's Resultaten. Einmal gab das Salz, bei 100° im trocknen Luftstrome erhitzt, seinen Wassergehalt bis auf unbedeutende Spuren ab, wogegen es nach Marchand diese Temperatur ohne den geringsten Gewichtsverlust ertragen sollte. Sodann ergab sich der Wassergehalt des 14 Tage über Schwefelsäure getrockneten Salzes nicht zu zwei, sondern zu drei Aequivalenten.

Durch Erwärmen des Salzes im Wasserbade bei Ueberleitung eines trockenen Luftstromes konnte dessen Wassergehalt in einem zwischen dem Salze und Aspirator eingeschalteten Chlorcalciumrohre gewogen werden; sodann aber bei höher gesteigerter Temperatur, um die Zersetzung des Salzes im Luftstrome einzuleiten, konnte nach deren Beendigung der ganze Gehalt an Cadmiumoxyd im Salze als Rückstand gewogen werden. Zur Bestätigung, dass derselbe vollkommen in Oxyd verwandelt war, wurde er mit verdünnter Essigsäure behandelt, die ihn vollständig löste. Aus der Differenz ergab sich dann die Oxalsäure.

Diess führte zu folgenden Zahlenwerthen:

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Substanz	260	Milligrmm.
Chlorcalciumrohr .	53	„
Wasserfreies Salz	207	„
Cadmiumoxyd . . .	131	
Chlorcalciumrohr .	1,0	

Es kommen darin also auf 206 Milligrmm. wasserfreies Salz 54 Wasser, d. h. auf 1 Aeq. oder 99,7 kommen 26,991 oder 3 Aeq. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz entspricht demnach der Formel:

$$CdO, C_2O_3 + 3aq$$

und seine Zusammensetzung ergibt sich zu:

		In 100 Thln.	
		berechnet	gefunden
CdO	63,7	50,3	50,4
C_2O_3	36,0	28,4	28,8
3aq	27,0	21,3	20,8
		100,00	100,00
Wasserfreies Salz (CdO, C_2O_3)	99,7	78,7	79,3

Als Marchand die Zersetzung seines Salzes in höherer Temperatur beim Schmelzpunkte des Bleies vornahm, glaubte er eine eigene Oxydationsstufe des Cadmiums, nämlich Cadmiumsuboxyd Cd_2O als Rückstand erhalten zu haben, ähnlich wie früher Boussingault dieselbe für das Blei beschrieben hatte. Als die Produkte dieser Zersetzung gab Marchand Wasser, Kohlensäure und Kohlenwasserstoff an. Bei den mit wasserfreiem Salze angestellten Versuchen konnte natürlich unter den Erzeugnissen des Prozesses kein Kohlenwasserstoff auftreten. Aber auch der von dieser Zersetzung resultirende Rückstand dürfte nach den damit angestellten

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Versuchen schwerlich als Cadmiumsuboxyd betrachtet werden. Allerdings wurde gleich Marchand, wenn die Zersetzung des Salzes im Stickstoffstrome vorgenommen war, ein gelbgrüner Rückstand erhalten, wenn auch nicht von jener rein grünen Färbung des Chromoxyds, wie sie Marchand beschreibt. Marchand beobachtete schon, dass sich sein in Rede stehendes Cadmiumsuboxyd beim stärkeren Erhitzen in Oxyd und Metall zerlegte, wie auch, dass die ganze Zersetzung des Salzes bei höherer Temperatur sich anders gestalte. Um daher bei der Zersetzung des Salzes die Temperatur der des schmelzenden Bleies möglichst nahe zu erhalten, wurde dieselbe direkt im Bleibade vorgenommen, und dabei durch eine Berzelius'sche Lampe die Temperatur so geleitet, dass sie eben zum Schmelzen des Bleies hinreichte. Das Produkt dieses Prozesses muss jedoch entschieden als ein Gemenge von Cadmium und Cadmiumoxyd angesehen werden und zwar ohne dass zwischen beiden ein Verhältniss nach Aequivalenten bestünde. In dem Umstande, dass der Schmelzpunkt des Cadmiums mit dem des Bleies so nahe zusammenfällt, ist in diesem speciellen Beispiele einer der seltenen Fälle gegeben, wobei mit Hilfe des Mikroskopes über die Constitution eines zweifelhaften chemischen Produktes auf das Entschiedenste Gewissheit erlangt werden konnte. Behandelt man nämlich jenen Rückstand mit schwacher Essigsäure, so wird augenblicklich daraus Cadmiumoxyd aufgenommen und metallisches Cadmium bleibt als grauliches Pulver zurück. Dieses Pulver zeigt nun, auch wenn die Zersetzung des Cadmiumsalzes bei der möglichst niedrigen Temperatur von Statten ging, unter dem Mikroskop sich deutlich als glänzende Kügelchen von verschiedener Grösse, wonach es wohl keine Frage seyn kann, dass dieses Gebilde ein Gemisch von schon zusammengeschmolzenem Cadmium und Cadmiumoxyd und nicht eine chemische Verbindung nach der Formel Cd_2O ist.

Aber auch Marchand's eigene Daten ziehen selbst die Existenz des Cadmiumsuboxydes in Zweifel. Er fand nämlich: 2682 Substanz

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

lieferten 2847 Cadmiumoxyd, woraus sich eine Zusammensetzung berechnet zu:

$$\left\{\begin{matrix} Cd = 80,4 \\ O = 19,6 \end{matrix}\right\} \text{ während für } Cd_2O \text{ dieselbe } \left\{\begin{matrix} Cd = 93,3 \\ O = 6,7 \end{matrix}\right\}$$

verlangt wird. Ob dieser Widerspruch aus einem Druck- oder Rechnungsfehler entstand, oder ob sein erhaltenes Cadmiumsuboxyd wirklich dennoch nicht frei von Oxyd angenommen werden sollte, lässt sich aus der Abhandlung nicht entscheiden.

Eine Reihe von Zersetzungen des Salzes bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen führte zu dem Resultate, dass deren Produkte ihren Quantitätsverhältnissen nach je nach den angewandten Temperaturen ganz verschieden sind. Der von Marchand angegebene Rückstand von Cadmiumsuboxyd entspricht einer Zersetzungsweise wie

$$2CdO,\ C_2O_3 = Cd_2O + 4CO_2 + CO.$$

Nimmt man dagegen die Zersetzung bei einer so gesteigerten Temperatur in einer Glasröhre über der Berzelius'schen Lampe vor, dass die Gasblasen behufs der Kohlensäurebestimmung gleichmässig durch den vorgelegten Kaliapparat steigen, so wurden in 6 Versuchen Zahlenwerthe erhalten, welche äusserst nahe einem Vorgange

$$4(CdO,\ C_2O_3) \left\{\begin{matrix} 3Cd + CdO \\ 7CO_2 + CO \end{matrix}\right.$$

kommen, wo im Rückstande also nur halb so viel Sauerstoff blieb, als in Marchands Versuch.

Die speciellen Werthe sind hier der Kürze wegen vorläufig übergangen.

Wurde die Probe noch plötzlicher einer höheren Temperatur ausgesetzt, z. B. vor der Glasbläserlampe, so resultirte eine noch unbedeu-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

tendere Ausbeute von Cadmiumoxyd. Ebenso kann der Gehalt an Oxyd bei der am niedrigsten gehaltenen Temperatur während der Zersetzung, namentlich im leeren Raume gesteigert werden, so dass sich derselbe in einigen Versuchen, wobei jeder Zutritt von Sauerstoff vollkommen abgeschnitten war, bis auf 54—60 proc. im Rückstande gebracht werden konnte.

Berechnet man aus Marchand's angegebenen Zahlenwerthen den Gehalt seines sogenannten Suboxydes an Oxyd, so ergibt sich derselbe zu 52,9 proc., ein Werth, der mit denen, die ich beobachtete, nahezu übereinstimmt. Diess vermehrt noch die Wahrscheinlichkeit, dass der hier untersuchte Körper wirklich derselbe ist, welchen Marchand als das Suboxyd des Cadmiums bezeichnete.

Es erscheint hiernach nicht unmöglich, dass sich die Zerlegung des oxalsauren Cadmiumoxydes unter den günstigsten Umständen selbst so gestalten könne, dass der ganze Gehalt an Oxalsäure gerade auf in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt und die Basis frei zurücklässt, wie diess bei den oxalsauren Eisenoxydul- und Zinnoxydulsalzen dargethan ist. Diese Annahme liesse sich auch schon daraus folgern, dass nach einem direkt angestellten Versuche Kohlenoxydgas bei dem Schmelzgrade des Bleies, welcher leider zu einer Differenz von 260 zu 360 angegeben ist, nicht reducirend auf Cadmiumoxyd wirkt, wogegen kohlensaures Cadmiumoxyd bei dieser Temperatur gerade anfängt, seine Kohlensäure zu verlieren, es aber ausserdem nicht gelang, auch bei gesteigerter Temperatur durch Kohlenoxydgas das Cadmiumoxyd zu einem Suboxyd, d. h. zu einer Zwischenstufe von metallischem Cadmium und Cadmiumoxyd zu reduciren, ähnlich wie Wöhler das Silberoxydul durch Reduktion mit Wasserstoffgas darstellte, sondern es zerfiel bei einer Temperatur, wobei überhaupt das Kohlenoxydgas wirkte, sogleich zu metallischem Cadmium.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

V.

Als Hauptresultat der ausgeführten Arbeit ergibt sich:

1) Die Zersetzung des oxalsauren Eisenoxyduls findet nach folgendem Schema statt:

$$FeO,\ C_4O_3 + 2aq = FeO + CO_2 + CO + 2q.$$

2) Das durch Fällen von Zinnchlorür mittelst Oxalsäure oder ihren Salzen erhaltene oxalsaure Zinnoxydul ist seiner chemischen Constitution nach wasserfrei und hat also die Formel

$$SnO,\ C_2O_3.$$

3) Das oxalsaure Zinnoxydul zerfällt beim Erhitzen in

rückständiges Oxydul

entweichendes { Kohlenoxydgas
kohlensaures Gas

4) Das aus kleesaurem Zinnoxydul dargestellte Zinnoxydul besitzt in seiner feinen Vertheilung die Eigenschaft der Contaktverdichtung in so hohem Grade, dass es noch bei der Kirschroth-Glühhitze gegen 4 proc. Kohlensäure zurückzuhalten im Stande ist.

5) Erst eine bis zur Hellroth-Glühhitze gesteigerte Temperatur ist geeignet, diese (durch Contaktverdichtung bedingte) Absorption von Kohlensäure des Zinnoxyduls zu überwinden.

6) Das durch Fällen von Chloreadmium mit oxalsaurem Ammoniak erhaltene oxalsaure Cadmiumoxyd ist zusammengesetzt nach der Formel

$$CdO,\ C_2O_3 + 3aq.$$

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

7) Das oxalsaure Cadmiumoxyd gibt bei 100° C. im Luftstrom getrocknet seinen Wassergehalt vollständig ab.

8) Der durch Zersetzung des oxalsauren Cadmiumoxyds erhaltene Rückstand ist nicht als Suboxyd, sondern als ein Gemeng von metallischen Cadmiumkügelchen und Cadmiumoxyd zu betrachten.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Abhandlungen der Bayerischen Akademie der Wissenschaften - Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1855

Band/Volume: 7

Autor(en)/Author(s): Vogel August

Artikel/Article: Beitrag zur Kenntniss der oxalsauren Salze. 667-696