

## Ueber die Verbindungen der Oxalsäure mit den Oxyden des Zinns;

von *S. Hausmann* und *J. Löwenthal*.

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Fresenius zu Wiesbaden.)

Eine der Lücken auszufüllen, denen man hauptsächlich bei den Salzen des Zinnoxids begegnet, wovon viele nur oberflächlich, manche gar nicht untersucht sind, war der Hauptzweck dieser Arbeit, deren Vollständigkeit jedoch nicht völlig erreicht werden konnte, weil die verwendbare Zeit nicht dazu ausreichte.

1. *Oxalsaures Zinnoxidul*. — Metallisches Zinn, längere Zeit in der Wärme mit Oxalsäurelösung digerirt, wurde auf der Oberfläche matt und schwärzlich. In der Flüssigkeit war Zinn kaum nachzuweisen.

Eine Lösung von Zinnchlorür in Wasser giebt mit Oxalsäure einen weissen, krystallinisch-pulverigen Niederschlag, und in der Flüssigkeit ist nur wenig Zinnoxidul mehr enthalten. Dieses Salz ist luftbeständig, sehr wenig löslich in kaltem und heissem Wasser, unlöslich in Oxalsäure, schwer löslich in kalten verdünnten Säuren, dagegen leicht in warmer Salz- oder Salpetersäure, in letzterer unter Entwicklung von wenig rothen Dämpfen. Durch fortgesetztes Erwärmen der salpetersauren Lösung scheidet sich Zinnoxid ab. In einer warmen Lösung von Ammonsalzen ist das oxalsaure Zinnoxidul ziemlich leicht löslich, und scheidet sich beim Erkalten zum Theil als kleine Krystalle wieder aus. Durch Trocknen bei 100° ist das Salz nicht von allem Wasser zu befreien, wovon ihm 2 bis 3 pC. hartnäckig anhängen, selbst wenn die Trockenhitze bei Anwendung eines Luftstromes auf 160 bis 180° gesteigert wurde. Beim Glühen bei Luftabschluss bleibt Zinnoxidul mit etwas Kohle gemengt zurück.

Zur Analyse des Salzes wurde das Zinn durch Glühen, Behandeln des Rückstandes mit Salpetersäure und nochmaliges Glühen in Oxyd übergeführt, die Oxalsäure mittelst Manganhyperoxyd und Schwefelsäure im Kohlensäureapparat bestimmt. — Es wurden folgende Resultate erhalten :

(I ist bei 100°, II bei 160° getrocknet.)

	I.	II.	Mittel
SnO	63,56	63,61	63,58
Ö	33,64	33,43	33,53
HO	2,80	2,91	2,85
	100,00	99,95	99,96.

Diese Zahlen würden der Formel 3 (SnO, Ö) + HO entsprechen, welche verlangt : 63,14 SnO ; 34,02 Ö ; 2,84 HO.

Betrachtet man jedoch das Wasser nicht als chemisch gebunden, was in diesem Falle wahrscheinlich ist, so erhält man als Zusammensetzung : SnO, Ö :

	Atomgewicht	berechnet	gefunden
SnO	66,82	64,96	65,44
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36	35,04	34,51
	102,82	100,00	99,95.

2. *Oxalsaures Zinnoxidul-Kali.* — Man erhält dieses Doppelsalz durch Auflösen von frisch gefälltem oxalsaurem Zinnoxidul in einer concentrirten heißen Lösung von neutralem oxalsaurem Kali. Durch Umkrystallisiren wird es rein. — Es sind wasserklare, säulenförmige Krystalle, die sich in heißem Wasser leicht, in kaltem weniger, in Weingeist nicht lösen. Säuren scheiden aus der Lösung oxalsaures Zinnoxidul ab. Das Salz hat einen auffallend süßen, hintennach scharfen Geschmack, röthet Lackmus, und verändert sich an der Luft und bei 100° nicht.

Die Analyse, bei welcher Zinnoxidul und Kali durch Ausfällen des erstern mittelst Schwefelwasserstoffs getrennt wurden, ergab die Zusammensetzung : SnO, KO, Ö<sub>2</sub>, HO :

	Atomgewicht	berechnet	gefunden
SnO	66,82	34,27	34,68
KO	47,2	24,20	24,35
2 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	36,91	36,30
HO	9	4,62	4,67
	195,02	100,00	100,00.

3. *Oxalsaures Zinnoxidul-Natron* wird auf ganz analoge Art, wie das Kalisalz, erhalten, und zeigt diesem ganz ähnliche Eigenschaften.

4. *Oxalsaures Zinnoxidul-Ammon.* — Man erhält es durch Auflösen von oxalsaurem Zinnoxidul in einer concentrirten kochenden Lösung von oxalsaurem Ammon und Versetzen der erkalteten Lösung mit Weingeist, wodurch nach längerem Stehen sternförmig gruppirte Nadeln des Doppelsalzes herauskrystallisiren, die an der Luft verwittern, sich in Wasser sehr leicht, in Weingeist nicht lösen, und ebenfalls sehr süß schmecken. Die concentrirte Lösung scheidet bei längerem Stehen oxalsaures Zinnoxidul aus. — Die Analyse, bei welcher das Ammon nach Schlösing's Methode bestimmt wurde, ergab die Formel: SnO, NH<sub>4</sub>O, 2  $\bar{O}$ , HO :

	Atomgewicht	berechnet	gefunden
SnO	66,82	38,44	38,00
NH <sub>4</sub> O	26	14,95	15,60
2 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	41,42	40,52
HO	9	5,19	5,88
	173,82	100,00	100,00.

5. *Oxalsaures Zinnoxid.* — Frisch gefälltes Zinnoxidhydrat, durch Fällen von Zinnchlorid mit schwefelsaurem Natron erhalten, löst sich in warmer Oxalsäurelösung leicht auf. Die mit Zinnoxid nicht ganz gesättigte Lösung, welche, wie die gesättigte, am Sonnenlicht, auch bei Luftabschluss sich blau färbt, im Dunkeln aber wieder farblos wird, liefert nach dem Eindampfen glänzend weißse Blättchen, die variable Mengen

Zinnoxid enthalten. Durch öfteres Umkrystallisiren dieser Krystalle werden sie an Zinnoxid immer ärmer, bis zuletzt reine Oxalsäure herauskrystallisirt, deren Säulenform hier plattgedrückt erscheint.

Die mit Zinnoxid gesättigte Lösung sieht etwas milchig aus, und giebt beim Eindampfen keine Krystalle, sondern eine farblose Gallerte, die zu gummiartigen Stückchen austrocknet. Diese liefern, zerrieben, ein weißes, in Wasser lösliches Pulver; ihre Zusammensetzung ist nicht constant, indem der Zinnoxidgehalt zwischen 72 und 80 pC. schwankte. Durch Behandeln mit wenig kaltem Wasser wird das Salz immer basischer, indem verhältnißmäßig mehr Oxalsäure als Zinnoxid aufgelöst wird. Die oxalsaure Lösung des Zinnoxides zeigt gegen Reagentien folgendes Verhalten:

Viele neutrale Salzlösungen, wie die Chloride, Sulfate, Nitrate etc. der Alkalien (Ammon mit inbegriffen) geben darin weiße, in Wasser lösliche Niederschläge; oxalsaures Ammon giebt keinen Niederschlag. Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure geben in der Kälte ebenfalls weiße, im Ueberschuß von Salz- und Schwefelsäure, sowie in Wasser lösliche Niederschläge.

Alkalien und kohlen saure Alkalien geben weiße, sogleich nach der Fällung noch in Wasser lösliche Niederschläge, die jedoch unlöslich werden, wenn sie mit der Flüssigkeit einige Zeit in Berührung waren, oder mit dieser erwärmt werden. — Ammon giebt ebenfalls weiße, im Ueberschuß von Ammon wie in Wasser leicht lösliche Niederschläge. — Aus der ammoniakalischen Lösung scheiden sich diese nach einiger Zeit wieder ab, sind aber nunmehr nicht mehr in Ammon, wohl aber noch in Wasser löslich, in welchem sie jedoch auch unlöslich werden, wenn sie mit der ammoniakalischen Flüssigkeit längere Zeit in Berührung gewesen sind. — Die genannten, in Wasser löslichen Niederschläge trock-

nen bei 100° zu gummiartigen Stückchen aus, die nun in Wasser fast unlöslich sind, indem dieses nur etwas Oxalsäure und eine Spur Zinnoxid entzieht. Sie lassen beim Glühen etwas Kohle, und, wenn diese verbrannt ist, hellgelbes Zinnoxid. Die Zusammensetzung scheint bei allen eine gleiche zu seyn. Die Analyse ergab bei den durch Chlorammonium (I) und durch kalte Salpetersäure (II) erhaltenen die Formel :  $6 \text{ SnO}_2, \bar{\text{O}} + 6 \text{ HO}$  :

	Atomgewicht	berechnet	gefunden	
			I.	II.
6 $\text{SnO}_2$	448,92	83,30	83,64	83,28
$\text{C}_2\text{O}_3$	36	6,68	6,64	6,78
6 HO	54	10,02	9,72	9,94
	538,92	100,00	100,00	100,00.

#### A n h a n g.

Bei den folgenden drei oxalsauren Salzen, von denen ich in Gmelin's Handbuch der Chemie keine Formeln angegeben fand, suchte ich diese zu ergänzen.

a. *Oxalsaures Manganoxydul.* — Ich bereitete es durch Zersetzen von frisch gefälltem kohlen-saurem Manganoxydul mit Oxalsäure. Das bei 100° getrocknete weiße Pulver hat die Formel :  $\text{MnO}, \bar{\text{O}} + 2 \text{ HO}$  :

	Atomgewicht	berechnet	gefunden
$\text{MnO}$	35,57	39,72	39,92
$\text{C}_2\text{O}_3$	36	40,19	39,20
2 HO	18	20,09	20,88
	89,57	100,00	100,00.

b. *Oxalsaures Kupferoxyd.* — Durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit Oxalsäure dargestellt. In der Flüssigkeit war nur noch sehr wenig Kupfer enthalten.

Bei 100° getrocknet besteht es aus  $\text{CuO}, \bar{\text{O}} + \text{HO}$  :

	Atomgewicht	berechnet	gefunden
CuO	40	47,06	47,77
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36	42,35	41,74
HO	9	10,59	10,49
	85	100,00	100,00.

c. *Oxalsaures Silberoxyd*. — Aus salpetersaurem Silberoxyd und Oxalsäure als weißes Pulver erhalten, welches 2 pC. Wasser ( $\frac{1}{3}$  Aequivalent) hartnäckig zurückbehält. Betrachtet man dieses nicht als wesentlichen Bestandtheil, so ist die Formel : AgO,  $\bar{O}$  :

	Atomgew.	berechnet	gefunden
AgO	116	76,31	76,83
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36	23,69	23,17
	152	100,00	100,00.

## Ueber die Verbindungen des Eisenoxys mit der Salpetersäure ;

von S. Hausmann.

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Fresenius zu Wiesbaden.)

Der von Schönbein ausgeführten Untersuchung der Nitrate des Eisens (Pogg. Ann. XXXIX, 141) mangelte bis jetzt die Feststellung der Formeln für dieselben, weshalb ich versuchte, diese zu ergänzen, und zugleich die Eigenschaften jener Salze zu controliren. Ich bereitete mir dazu die von Schönbein als saures Salz beschriebenen Krystalle, indem ich die rothbraune Lösung des Eisens in Salpetersäure bei gelinder Wärme zur Syrupconsistenz eindampfte, mit dem halben Volumen Salpetersäure versetzte, und krystallisiren