

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XI. Jahrgang 1881.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1881.

~
In Commission bei G. Franz.

2) „Ueber die Zusammensetzung des Zinnoxalates.“

In einer früheren Arbeit³⁾ habe ich nachgewiesen, dass kleesaures Zinnoxydul auch nach längerem Erwärmen bei 100° C im trocknen Luftstrome hartnäckig Wasser zurückhält. Eine höhere Temperatur zum Trocknen anzuwenden, wird durch die leichte Zersetzbarkeit des Salzes, welche schon bei einer 100° C wenig überschreitenden Temperatur beginnt, völlig ausgeschlossen. Hiebei tritt ausserdem eine bedeutende Volumvermehrung ein, so dass auch bei vor-sichtigstem Erwärmen in langen Glasröhren das Entführen einzelner Theilchen der Substanz durch die entweichenden Gasarten unvermeidlich erscheint.

Erhitzt man Zinnoxalat, erhalten durch Fällung von Zinnchlorür mittelst freier Kleesäure oder kleesaurer Salze, nachdem es bei längerem Trocknen im Luftstrome keine Gewichtsabnahme mehr zeigte, in einem Proberohre behufs der Zersetzung, so zeigt sich stets ein Anflug von Wasser. Ob dieser Wassergehalt zur chemischen Constitution des Salzes gehöre oder ob es von demselben nur hygroskopisch hartnäckig zurückgehalten werde, glaubte ich damals (a. a. O.) nur auf dem etwas umständlichen Wege entscheiden zu können, dass ich denselben durch die quantitative Bestimmung der übrigen Bestandtheile aus der Differenz ableitete. Die prozentige Zusammensetzung hatte sich nach der direkten quantitativen Analyse zu

Zinnoxydul	63,9
Oxalsäure	33,5
Wasser	2,6

ergeben.

3) Beitrag zur Kenntniss der oxalsauren Salze. Abh. d. k. b. Akad. d. Wiss. II. Cl. VII. Bd. III. Abth. S. 670.

Berechnet man diese Zusammensetzung auf wasserfreies und auf wasserhaltiges Salz, d. h. mit 1 Aeq. Wasser, so ergibt sich aus dem Vergleiche beider Zusammensetzungen, indem das wasserhaltige Salz 7,8 proc. Wasser verlangt, mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass jener Anflug von Wasser nur von hygroskopischer Feuchtigkeit herrührte.

In neuerer Zeit ist es gelungen, ein vollkommen wasserfreies Salz durch direktes Trocknen herzustellen. Bei 100° C im Luftstrome so lange getrocknetes Salz, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand, war längere Zeit über Schwefelsäure in einem wohlverschlossenen Trockenapparat auf dem Ofen gestanden, genauer gesagt, mehrere Monate des Winters hindurch vergessen worden. Dieses in solcher Weise getrocknete Salz zeigte nun beim Erhitzen in einem Probetrohre behufs der Zersetzung über der Lampe durchaus keinen Anflug von Wasser mehr. Es ergibt sich hieraus, dass das kleesaure Zinnoxidul entschieden als wasserfrei angesehen werden muss. Nach wenigen Tagen ausgebreitet der Luft ausgesetzt hatte das Pulver wieder so viel Wasser aufgenommen, dass sich beim Erhitzen über der Lampe im Glasrohre ein Wasseranflug zeigte.

Erhitzt man Zinnoxalat bei abgehaltenem Luftzutritt, so zerfällt die Kleesäure in Kohlensäure und Kohlenoxyd, es bleibt schwarzes Zinnoxidul zurück. Eine bekannte Eigenschaft dieses Zinnoxiduls ist es, dass es sich an der Luft entzünden lässt und dann wie Zunder fortbrennt, hierin abweichend von dem aus Eisenoxalat gewonnenen fein vertheiltem Eisenoxydul, welches bekanntlich frisch bereitet, sobald es mit atmosphärischer Luft in Berührung tritt, schon im kalten Zustande sich spontan entzündet und fortbrennt. Entzündet man das aus dem Zinnoxalat erhaltene schwarze Zinnoxidul mit einer Flamme, so verbrennt es langsam unter lebhaftem Erglühen zu Zinnoxid.

Es musste schon bei meinen früheren Versuchen auf-

fallen, dass das aus verschiedenen Operationen erhaltene Zinnoxydul, wobei doch stets Rothglühhitze stattfand, immer noch Kohlensäure zurückgehalten hatte, wesshalb ich nochmals auf diesen Gegenstand zurückkomme. Wiederholt wurde aus Zinnoxalat Zinnoxydul dargestellt und in demselben ebenfalls stets Kohlensäure nachgewiesen. Behandelt man dieses Zinnoxydul mit Salzsäure, so tritt Gasentwicklung ein, jedoch sehr schwach und langsam, so dass sie allerdings wohl übersehen werden könnte. Die quantitative Kohlensäurebestimmung ergab den Kohlensäuregehalt zu 4 bis 5 proc. Da nun, wie schon früher nachgewiesen, bei der Zersetzung des Salzes der ganze entsprechende Gehalt an Kohlensäure als Gas erhalten wird, so muss somit die hier gefundene Kohlensäure offenbar als solche und nicht als Kohlenoxyd in dem Zinnoxydul vorhanden sein.

Nach Wiederaufnahme meiner früheren Versuche kann ich nur meine damals schon ausgesprochene Ansicht wiederholen, dass das Zurückhalten jener mit der Basis durchaus in keinem äquivalenten Verhältniss stehenden Menge von Kohlensäure bei einer so hohen Temperatur in dem Zinnoxydul bedingt werde durch Annahme einer Contactwirkung, wie solche im feinvertheilten Platin z. B. für Gase in so ausserordentlichem Grade thätig ist. —
