dene krystallinische Salze, die zu unrein zur Analyse sind und sich zu leicht zersetzen.

Ammoniakalische Bleisalzlösung giebt bei Zusatz von pikrinsaurem Ammoniak nur das 4basige, pikrinsaure Bleioxyd, welches Marchand dargestellt hat.

Die Analyse sämmtlicher Salze wurde in folgender Weise vom Verf. ausgeführt: Man dampfte das Salz mit Salzsäure zur Trockne, zog die Pikrinsäure durch öftere Behandlung mit Aether aus, destillirte aus dem Rückstand mit Kali das Ammoniak ab und bestimmte im Retorteninhalt die Metalloxyde wie gewöhnlich. Bisweilen wurde auch das Ammoniak in dem mit Salzsäure erhaltenen Product mittelst Platinchlorid ermittelt.

LIX.

Ueber Nachweisung kleiner Mengen oxalsäuren Kalkes durch salpetersaures Silberoxyd und einige Eigenschaften desselben.

Von

E. Chevreul.

(*Compt. rend. t. XLVIII, p. 713 und p. 969.*)

Ich habe die Gegenwart von oxalsaurem Kalk im Schweisse der Schaf- und Alpacawolle nachgewiesen, indem ich den oxalsäuren Kalk durch kohlen-saures Kali zersetzte, das entstandene oxalsäure Kali in salpetersaures Kali und oxalsaures Blei verwandelte und endlich das oxalsäure Blei durch Schwefelsäure zersetzte. Dieses Verfahren ist aber ziemlich umständlich, ein viel einfacheres besteht darin, den oxalsäuren Kalk durch vorsichtig geschmolzenes und dann in Wasser gelöstes salpetersaures Silberoxyd umzuwandeln in salpetersauren Kalk und oxalsäures Silberoxyd.

1 Th. bei 40° getrockneter oxalsaurer Kalk mit 2 At. Wasser erfordert 2,07 geschmolzenes salpetersaures Silber und 20 Th. Wasser. Um mehrere Grammen Oxalat vollständig umzuwandeln, genügt eine Reaction von 1—3 Stunden bei nahe 100° oder ein Zerreiben während einiger Minuten von mehreren Centigrm. oxalsauren Kalkes mit salpetersaurer Silberlösung, um eine vollständige Umwandlung in oxalsaures Silber zu erzielen. Das einmal erhaltene oxalsaurer Silber, gut gewaschen und mit sehr schwacher Salzsäure befeuchtet, verwandelt sich in unlösliches Chlorsilber und in freie Oxalsäure, die leicht krystallisirt erhalten werden kann.

Bis jetzt fand ich im Wollschweiss folgende 4 Bestandtheile: kohlen sauren Kalk, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, ein Silicat, oxalsauren Kalk. Auch noch eine fünfte Substanz konnte in ausserordentlich geringer Menge nachgewiesen werden, ich habe sie noch nicht näher untersucht, vielleicht ist sie ein Gemenge aus einigen der genannten Verbindungen.

Nachdem der Wollschweiss mit neutralen Mitteln ausgezogen war, behandelte ich ihn mit durch Salpetersäure angesäuertem Wasser und fällte das Filtrat mit Ammoniak; den entstehenden schwach gefärbten krystallinischen Niederschlag hielt ich für phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, um so mehr, als er beim Erhitzen Ammoniak gab, da aber weder Phosphorsäure noch Magnesia, wohl aber Kalk darin nachgewiesen werden konnte, so vermuthete ich, es sei im Wollfett eine stickstoffhaltige organische Säure vorhanden, und suchte diese aus dem Kalksalz durch Salzsäure zu isoliren, erhielt aber nur kleine Krystalle, die alle Eigenschaften eines sauren Kalksalzes besaßen. Ich musste hiernach, obwohl viele Eigenschaften nicht zutrafen, namentlich die Ammoniakentwicklung beim Erhitzen dagegen sprach, dennoch vermuthen, das vorliegende Salz sei oxalsaurer Kalk, und in der That erwies es sich auch so, denn es konnte durch Behandlung dieses Salzes aus dem Wollschweisse mit salpetersaurem Silberoxyd vollkommen krystallisirte Oxalsäure dargestellt werden.

Diese Beobachtungen veranlassten mich, die Eigenschaften des aus Oxalsäure und Kalk dargestellten oxalsauren Kalkes näher zu untersuchen.

1 Grm. oxalsaurer Kalk wurde durch Behandlung mit 1 Grm. in mehreren Hektogrm. Wasser gelöster Schwefelsäure durch Concentrirung vollständig zersetzt, so dass durch Alkohol reine Oxalsäure ausgezogen werden kann.

Als 1 Gr. oxalsaurer Kalk in 1 Liter Salzsäure enthaltendem Wasser gelöst, durch Ammoniak gefällt und der Niederschlag nach dem vollständigen Auswaschen der Destillation unterworfen wurde, gab er durch Lakmus oder durch Platinchlorid nachweisbares Ammoniak.

Mässig verdünnte Salzsäure bildet aus neutralem oxalsauren Kalk beim Concentriren und Erkalten ein saures Kalkoxalat.

Es folgt also hieraus:

1) Dass die Schwefelsäure den oxalsauren Kalk bei einer 100° nahe liegenden Temperatur vollständig zerlegt, ohne dass die Oxalsäure dabei zersetzt wird.

2) Dass der oxalsaurer Kalk nach dem Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak eine Verbindung giebt, die bei der Destillation Ammoniak entwickelt.

3) Dass auch nicht concentrirte Salzsäure aus dem neutralen Oxalat ein saures bildet.

Aus 1) scheint aber zu folgen, dass der oxalsaurer Kalk durch Ammoniak zersetzt wird, obwohl ich nicht behaupten kann, ob diess schon durch öfteres Waschen, besonders in der Wärme gelingt.

Ferner scheint aus 2) hervorzugehen, dass ein Bioxalat des Kalkes existirt, aber auch hier kann nicht behauptet werden, ob die überschüssige Säure nicht durch Wasser, besonders kochendes, ausgezogen werden kann.