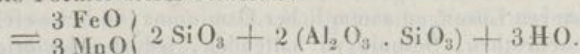


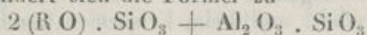
welches in mehrfacher Beziehung dem Zirkon nahe stehen dürfte, sich jedoch besonders durch seine Krystallform (rhombisches Prisma) davon unterscheiden soll. Chemisch nicht näher untersucht, weil es bisher an Material dazu mangelte. *Th. S.*

Othyl nennt Williamson das hypothetische sauerstoffhaltige Radical der Essigsäure, welches zu dieser in der nämlichen Beziehung steht, wie das alte sauerstoffhaltige Benzoyl zur Benzoësäure. *H. K.*

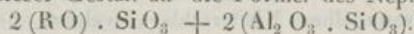
Ottrelit (nach seinem Fundort Ottrez in Luxemburg). Zwei sehr nahe mit einander übereinstimmende Analysen von Damour ergeben die Formel dieses Minerals:



Betrachtet man das Wasser hierin als basisches, setzt also $3 \text{ HO} = \text{FeO}$ oder MnO , so verändert sich die Formel zu



und erinnert in dieser Gestalt an die Formel des Nephelin:



In der That sind beide Mineralien homöomorph. Der Ottrelit krystallisirt in hexagonalen Tafeln mit basischer Endfläche, spaltbar basisch (Blum) oder parallel den Seitenflächen (Naumann). — Zum Ottrelit rechnet Dana auch den Phyllit Thomson's, nach dessen Analyse bestehend aus 38,40 Kieselerde, 23,68 Thonerde, 17,52 Eisenoxyd (und Eisenoxydul?), 8,96 Manganoxydul, 6,80 Kali und 4,80 Wasser (100,16). Diese Zusammensetzung führt jedoch keinesfalls zur Formel des Ottrelit, indem der Thonerdegehalt des Phyllit, selbst wenn man alles Eisen als Oxydul annimmt, dazu schon an und für sich beträchtlich zu groß ist. — Der Ottrelit ist graulich schwarz, grünlich schwarz, dunkel lauchgrün bis schwarz. Härte zwischen Quarz und Feldspath. Die Krystalle haben äußerlich einen etwas fettartigen Glasglanz, auf dem Bruche erscheinen sie matt. Sie finden sich im Thon- und Talkschiefer der genannten Gegend porphyrtartig eingewachsen. Der Phyllit kommt auf ähnliche Art und in großer Verbreitung in den Gegenden von Sterling, Goschen, Chesterfield u. s. w., in Nordamerika (Massachusetts) vor. *Th. S.*

Oxaläther s. Oxalsaures Aethyloxyd.

Oxalamid syn. mit Oxamid.

Oxalamylsäure s. saures oxalsaures Amyloxyd.

Oxallessigsäure nennen Dumas und Piria¹⁾, auf Grund einer eigenthümlichen Betrachtungsweise ihrer chemischen Constitution, die Weinsteinsäure. *H. K.*

Oxalit s. Humboldtitt.

Oxalium, Sauerkleesalz syn. mit doppelt-oxalsaurem Kali (s. d. Art.)

¹⁾ Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. 5, p. 333.

Oxalmethylovinid syn. mit Oxalsäures Methyloxyd-Aethyloxyd (s. unter Oxalsäure Salze).

Oxalsäure. Kleesäure. Sauerkleesäure. Zuckersäure zum Theil. Diese starke Pflanzensäure war im Sauerkleesalz schon früher bemerkt und für Essigsäure oder Weinsäure gehalten. 1773 ward die Säure des Sauerkleesalzes von Savary wieder untersucht, ohne aber die Natur derselben zu erkennen. 1776 stellte Scheele die Zuckersäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker dar, und erkannte später, dass diese Säure identisch sey mit derjenigen, welche er erhielt, indem er Sauerkleesalz durch essigsäures Blei fällte und aus dem Bleisalz die Säure schied. Die Zusammensetzung der Oxalsäure wurde erst 1816 von Döbereiner und später von Berzelius genau bestimmt, nachdem Dulong erkannt hatte, dass die wasserfreien oxalsauren Salze keinen Wasserstoff enthalten.

Das Oxalsäurehydrat ist $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$; krystallisirt enthält die Säure noch 2 Aeq. Wasser und ist dann $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}$. Gerhardt und Gmelin nehmen die Oxalsäure für eine zweibasische Säure, besonders wegen der Leichtigkeit, mit der sie saure Salze und Doppelsalze bildet, sie ist dann $2\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{O}_6$, oder nach der von Gmelin angenommenen Bezeichnungsweise ist das Hydrat $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_8$, in welcher Verbindung der Wasserstoff durch Metall ersetzt werden kann.

Die Oxalsäure kommt sehr häufig im Pflanzenreich vor, frei soll sie sich unter den Säuren der Kichererbse (*Cicer arietinum*) finden, meistens kommt sie an Basen gebunden vor, als Kalisalz in Oxalis- und Rumex-Arten; als Natronsalz in Salzsola- und Salicornia-Arten; als Kalksalz in sehr vielen Pflanzen, theils in den Wurzeln wie von Rheum, Valeriana, von Gentiana, Zingiber u. s. w.; theils in Rinden, so in der Chinarinde, im Zimmt, in Eichenrinde u. v. a.; in manchen Blättern, wie in denen der Rosskastanie, dann in vielen Flechten, bei denen der oxalsäure Kalk oft mehr als die Hälfte des Gewichts desselben ausmacht; der oxalsäure Kalk findet sich überhaupt in den Zellen vieler Pflanzen theils gelöst, theils in Krystallen abgeschieden. Er findet sich ferner im menschlichen Harn, namentlich in manchen Krankheiten, auch im Harn einzelner Thiere; dann in Harnsedimenten und in Harnsteinen, im Schleim der Gallenblase bei Menschen und Thieren, in der allantoischen Flüssigkeit der Kühe. Oxalsäures Eisenoxydul als Humboldtit oder Oxalit kommt in Braunkohlenlagern vor. Oxalsäure wird leicht erhalten als eines der letzten Oxydationsproducte bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die meisten organischen Substanzen, ebenso beim vorsichtigen Schmelzen vieler organischer Verbindungen, z. B. Weinsäure, mit Kalihydrat, bei der Oxydation einzelner Substanzen, z. B. Harnsäure, durch Bleihyperoxyd und Manganhyperoxyd oder durch Chlor; in geringer Menge beim Erhitzen von Alkohol, Braunstein und Schwefelsäure; ferner entsteht sie beim Verwesen von Harnsäure (im Guano); diese Säure bildet sich (nach Gmelin) auch bei der Bereitung von Kalium aus kohlenurem Kali mit Kohle.

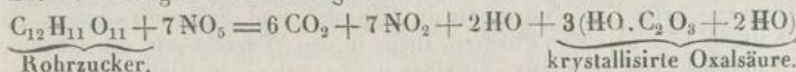
Zur Darstellung der freien Säure ward früher eine Lösung von Sauerkleesalz in heissem Wasser mit essigsäurem Bleioxyd gefällt; das weisse unlösliche Salz wird ausgewaschen, und der Niederschlag mit der zur Zersetzung nöthigen Menge von 10fach verdünntem Schwefelsäurehydrat digerirt; auf 100 Theile Sauerkleesalz sind 71 Thle. Schwe-

felsäurehydrat erforderlich. Das die freie Oxalsäure enthaltende Filtrat wird eingedampft, und so die Säure krystallisirt erhalten; durch Umkrystallisiren wird sie von etwa anhängender Schwefelsäure befreit.

Fast alle Oxalsäure wird jetzt wohl durch Oxydation von Zucker erhalten; zur Verwandlung desselben wird diese Substanz mit Salpetersäure erhitzt; ein zu starkes Erhitzen mit sehr concentrirter Salpetersäure verringert die Ausbeute an Oxalsäure, indem sich mehr Kohlensäure bildet.

1 Thl. reiner trockener Zucker wird in einem langhalsigen Kolben mit $8\frac{1}{4}$ Thln. Salpetersäure von 1,38 specifischem Gewicht übergossen; man erwärmt die Lösung, aus welcher sich Stickoxyd und Kohlensäure in reichlicher Menge entwickeln, zuletzt bis zum Kochen, und dampft die Flüssigkeit in einer Schale im Wasserbade auf $\frac{1}{6}$ ihres Volums ein; beim Erkalten krystallisirt der gröfsere Theil der Oxalsäure. Die Mutterlauge wird im Wasserbade zur Trockne abgedampft, und dann aus Wasser umkrystallisirt. Von 100 Zucker werden 58 bis 60 Oxalsäure erhalten (Schlesinger).

Viel vortheilhafter soll das Verfahren von Thompson ¹⁾ seyn, hiernach werden 7 Thle. Zucker mit 46 bis 48 Thln. Salpetersäure (von 1,245 specif. Gew. bei 15° C.) übergossen, die Flüssigkeit wird in einem Wasserbade 48 Stunden auf 60° erhitzt; nach zweitägigem Stehen scheidet sich ein gröfser Theil der krystallisirten Oxalsäure aus; die Lauge wird dann im Wasserbade eingedampft und krystallisirt; die Menge der erhaltenen Oxalsäure ist fast dieselbe, wie die Menge des verwendeten Zuckers. Die Zersetzung hierbei ist folgende:



Nach anderen Angaben soll beim vorsichtigen Erhitzen von Zucker mit Salpetersäure, von 1,20 bis 1,27, im Wasserbade bei etwa 52° von 1 Zucker und 8 bis 9 verdünnter Säure $1\frac{1}{4}$ Oxalsäure erhalten werden; ein kleiner Zusatz von Schwefelsäure soll die Ausbeute von Oxalsäure merkbar erhöhen.

Statt Hutzucker lässt sich im Grofsen vortheilhaft Zuckersyrup oder Stärkezucker verwenden; das rohe Stärkemehl, wie man es durch Waschen von zerriebenen Kartoffeln oder Rostkastanien erhält, wird mit Wasser, welches 8 bis 10 Proc. Schwefelsäure enthält, gekocht, bis alles Stärkemehl in Zucker umgewandelt ist; die Lösung wird dann im Wasserbade eingedampft bis zu einem specifischen Gewicht von 1,45 (bis eine Gallone 14 bis $14\frac{1}{2}$ Pfd. wiegt). Der Zuckersyrup wird dann mittelst Salpetersäure von 1,20 bis 1,27 specif. Gewicht zusammengebracht, und damit im Wasserbade erwärmt. 100 Zuckersyrup sollen 105 bis 110 Oxalsäure geben ²⁾.

Das Stickoxydgas, welches sich bei dieser Oxydation bildet, kann durch Zusammenbringen mit Luft und Wasser, oder wenn es mit Luft über poröse Körper geleitet wird, wieder in Salpetersäure verwandelt werden.

Der mit Salpetersäure bereiteten Oxalsäure hängen meist noch geringe Spuren dieser Säure an; man lässt die krystallisirte Säure, um

¹⁾ Buchner's Repertor. f. Pharm. [3] Bd. I, S. 383.

²⁾ Chem. Gazette 1852. Mardi 15, p. 112. — Journ. f. prakt. Chem. LVI, S. 173.

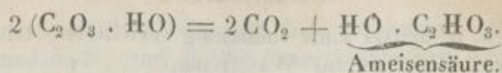
sie zu reinigen, in heißer Luft vollständig verwittern, trocknet sie bei 100° , und krystallisirt sie aus Wasser um.

Die Säure enthält zuweilen noch Spuren von Kali- oder Kalksalz beigemischt; um sie davon zu reinigen, wird sie sublimirt; die bei 100° getrocknete Säure wird in einen Kolben gebracht, der in ein Oelbad so weit eingesetzt ist, dass das Oel aufsen etwas höher steht, als das Krystallpulver im Inneren des Kolbens; es wird nun vorsichtig erhitzt, und die Temperatur auf 150° bis 160° erhalten; die Säure sublimirt in feinen Krystallnadeln, die nach dem Absprennen des Kolbenbodens herausgenommen werden; es ist jetzt reines wasserfreies Oxalsäurehydrat, $\text{HO} \cdot \text{C}_2 \text{O}_3$.

Die sublimirte Oxalsäure bildet eine weiße, zusammenhängende, krystallinische Masse, oder feine wasserhelle glänzende und harte Krystallnadeln; die feste Säure ist geruchlos, ihre Dämpfe riechen stechend sauer, sie hat einen stark sauren Geschmack, ist bei Mittelwärme schon etwas flüchtig, doch erst bei 135° fängt sie an, ohne zu schmelzen, merkbar zu verdampfen; zwischen 150° und 160° sublimirt sie am schnellsten noch ohne Zersetzung; bei 165° bis 170° zersetzt ein kleiner Theil der Säure sich schon, es entwickelt sich Kohlensäure und Ameisensäure, und das Sublimat färbt sich etwas gelb. Bei 212° (Turner) schmilzt die Säure, und geräth bei 216° (Schlesinger) in lebhaftes Sieden, ein Theil derselben zersetzt sich hierbei. Bei 222° geht Wasser fort, und bei 227° sublimiren große schöne Nadeln, vielleicht wasserfreie Oxalsäure, $\text{C}_2 \text{O}_3$, die bis jetzt noch nicht bekannt ist; bei 232° zersetzen sich diese Nadeln in gasförmige Producte. Das Oxalsäurehydrat zieht an der Luft schnell Wasser an; die sublimirte Säure erbitzt sich beim Zusammenbringen mit Wasser, aus wässriger Lösung krystallisirt die wasserhaltende Säure, $\text{HO} \cdot \text{C}_2 \text{O}_3 + 2 \text{HO}$, aus concentrirter Lösung in feinen Nadeln, aus verdünnter Lösung beim freiwilligen Verdampfen in großen Krystallen des 2- und 1gliedrigen Systems, welche geschobene vierseitige, am Ende gerade abgestumpfte, oder zweiseitig zugespitzte Prismen bilden, das specif. Gewicht derselben ist 1,64 bei 4° ; ihre cubische Ausdehnung beim Erwärmen von 0° bis 100° beträgt 0,02748.

Die Säure schmeckt stark sauer und röthet Lackmus stärker als andere Pflanzensäuren; 100 Thle. Wasser von 10° lösen 6,9 krystallisirte Säure, bei 12° schon 10,5 Säure, bei 15° — $11\frac{1}{2}$ Säure, siedendes Wasser löst sie fast in jedem Verhältniss auf, da auch der Schmelzpunkt der Krystallwasser enthaltenden Säure nahe bei 100° liegt. Alkohol löst die Säure auch ziemlich leicht, in Aether ist sie wenig löslich. In verdünnter Salpeter-, Schwefel- oder Salzsäure löst sie sich ohne Zersetzung. In größeren Gaben, z. B. 1 Loth, wirkt sie tödtlich, in kleineren Dosen ist sie unschädlich.

Die Säurekrystalle verlieren das Krystallwasser nicht bei 20° , selbst nicht in trockener Luft; in höherer Temperatur, zuletzt auf 100° erwärmt, geben sie es jedoch vollständig ab, und es bleibt das Säurehydrat zurück. Schnell auf 98° bis 100° erhitzt, schmilzt die wasserhaltende Säure und siedet dann schon bei 155° , ohne Abscheidung von Kohle, unter Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser- und Ameisensäure, von welcher letzten sich 1 Thl. aus 2 Thle. Oxalsäure bilden soll, wenn rasch erhitzt wird (Gay-Lussac):



Die Oxalsäure dient für technische Zwecke, sie wird namentlich in der Kattundruckerei in großer Menge gebraucht; oxalsaure Thonerde, besser noch freie Oxalsäure, sind vorgeschlagen zur Reinigung des Zuckers vom Kalk, und namentlich zum Fällen des Kalks aus hartem Brunnenwasser, welches als Trinkwasser, zur Speisung von Dampfkesseln oder für andere technische Zwecke verwendet werden soll; dieser Anwendung stellt sich der Preis der Säure und ihre Wirkung auf den thierischen Organismus entgegen. Die Säure dient in der analytischen Chemie zum Erkennen und zum Abscheiden des Kalks.

Verwandlungen der Oxalsäure. 1) Durch Wärme. Es ist oben angeführt, dass die Säure beim raschen Erhitzen theilweise zerfällt in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und Ameisensäure. Werden die Säuredämpfe durch eine glühende Röhre geleitet, so zerlegt sie sich, ohne Kohle abzuscheiden, vollständig in gasförmige Producte. Die Zersetzung geht in ganz gleicher Weise vor sich, wenn die Säure in Berührung mit Platinschwamm oder Bimsstein erhitzt wird.

2) Durch Sauerstoff. Wässrige Oxalsäure mit Platinmohr in Berührung, oxydirt sich an der Luft langsam zu Kohlensäure.

3) Durch Salpetersäure. Trockenem Oxalsäurehydrat in mäßig erwärmter, rauchender Salpetersäure gelöst, krystallisirt beim Erkalten heraus. Reinsch hält diese Krystalle, ohne einen Grund dafür nachgewiesen zu haben, für eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Oxalsäure und Salpetersäure. Beim Kochen zersetzt die Salpetersäure die Oxalsäure langsam zu Kohlensäure und Wasser.

4) Durch Schwefelsäure. Verdünnte Schwefelsäure löst die Oxalsäure ohne sie zu zersetzen. 1 Thl. Oxalsäure, mit 4 Theilen Schwefelsäure von 1,4 specif. Gewicht erhitzt, zersetzt sich erst bei längerem Sieden, bei 134° fängt die Gasentwicklung an; bei 143° ist sie sehr lebhaft und bei 155° hört sie auf, es bilden sich Kohlensäure und Kohlenoxyd und eine geringe Menge Ameisensäure (etwa $\frac{1}{200}$ der Oxalsäure). Beim Erwärmen von krystallisirter Säure mit Schwefelsäurehydrat erfolgt die Zerlegung bei 110° bis 115°, es bilden sich gleiche Volumina von Kohlensäure und Kohlenoxyd.

5) Durch Phosphorsäure. 1 Thl. krystallisirter Oxalsäure mit 10 Thln. Phosphorsäure von 1,3 specif. Gewicht zerlegt sich vollständig zwischen 140° und 163°, in Kohlensäure, Kohlenoxyd und sehr wenig (etwa $\frac{1}{2}$ Proc. der Oxalsäure) Ameisensäure.

6) Durch Chlor. Trockenem Chlorgas wird von getrockneter Oxalsäure absorhirt; es bildet sich eine weiße Substanz (vielleicht $\text{C}_2\text{HO}_4\text{Cl}$?), welche in Berührung mit Wasser sogleich zerfällt in 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Salzsäure. — Die Krystallwasser enthaltende Säure wird durch Chlor sogleich in Kohlensäure und Salzsäure zersetzt.

7) Durch unterchlorige Säure. Diese oxydirt die Oxalsäure sogleich zu Kohlensäure unter Freiwerden von Chlor.

8) Durch Brom. Eine alkalische Lösung der Oxalsäure mit überschüssigem Kali oder Natron wird durch Brom nicht in der Kälte, aber leicht bei 40° bis 50° zersetzt, es bildet sich Kohlensäure und Brommetall.

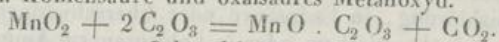
9) Durch wässrige Jodsäure und Ueberjodsäure. Die Zersetzung einer wässrigen Lösung von Oxalsäure durch Jodsäure oder Ueberjodsäure erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam; Wärme, Licht, die Gegenwart von Platinschwamm oder Kohlenpulver beschleunigen etwas die Zersetzung; es bildet sich Kohlensäure und Wasser unter Abscheidung von Jod.

10) Durch Kalium und Natrium. Mit trockener Oxalsäure erhitzt, oxydiren sich diese Metalle unter Feuerentwicklung und Abscheidung von Kohle und Wasserstoff.

11) Durch Kalihydrat oder Barythydrat. Mit diesen Basen im Ueberschuss zerfällt die Säure beim Erhitzen in Wasserstoff und kohlen-saures Alkali, ohne dass sich Kohle abscheidet.

12) Durch Baryt. Wasserfreier Baryt, mit trockenem oxalsauren Salz erhitzt, giebt kohlen-sauren Baryt und Kohlensäure.

13) Durch die Hyperoxyde von Mangan, Blei. Werden die genannten Hyperoxyde mit wässriger Oxalsäure zusammengebracht, so bildet sich Kohlensäure und oxalsaures Metalloxyd.



Bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure wird alle Oxalsäure oxydirt, und für jedes Aequivalent der vorhandenen Oxalsäure bilden sich 2 Aeq. Kohlensäure (Braunsteinprobe nach Thomson, und nach Fresenius und Will). Werden 4 Thle. getrocknete Oxalsäure mit 21 Theilen trockenem Bleihyperoxyd zusammengerieben, so kommt die Masse sogleich ins Glühen.

Noch verschiedene andere Oxyde, Uranoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd u. a., werden durch Oxalsäure reducirt, und oxydiren diese zu Kohlensäure, besonders leicht in der Wärme, oder unter Einfluss des Sonnenlichts.

14) Durch Chromsäure und Vanadsäure. Wässrige Oxalsäure wird durch diese Säure zu Kohlensäure oxydirt unter Bildung von Chromoxyd und Vanadoxyd.

15) Durch Quecksilberchlorid. Wird wässrige Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak zusammengebracht, so bilden sich im Tageslicht schnell Kohlensäure, Salznatrium und Quecksilberchlorür.

16) Durch Goldchlorid. Aus einer Lösung von Goldchlorid fällt Oxalsäure, besonders beim Kochen, alles Gold unter Entwicklung von Kohlensäure.

17) Durch Platinchlorid und Platinoxyd. Oxalsäure reducirt unter Einwirkung des Sonnenlichts Platinchlorid zu Metall, unter Entwicklung von Kohlensäure (Döbereiner).

18) Durch Iridiumsalmiak. Eine Lösung von Iridiumsalmiak wird durch Oxalsäure im Sonnenlicht zersetzt, unter Abscheidung von metallischem Iridium und Bildung von Kohlensäure (Döbereiner).

19) Durch Gährung. Eine alkalische Lösung der Oxalsäure mit einem Aufguss von Mandelkleie versetzt, geht bald in Gährung über, unter Bildung von kohlen-saurem Alkali (Buchner). Fe.

Oxalsaure Salze. Sauerkleesaure Salze. Kleesaure Salze. Oxalsaure Salze finden sich häufig im Pflanzenreich, nicht selten im thierischen Organismus, seltener im Mineralreich. Sie werden leicht aus Säure und Base gebildet, denn die Oxalsäure ist eine der stärk-

sten Säuren, sie zersetzt nicht allein die kohlen-sauren Salzen, sondern oft die Chlormetalle und selbst manche schwefelsaure Salze. Chlorcalcium oder Chlornatrium, mit krystallisirter Oxalsäure gemengt und erhitzt, entwickeln Salzsäure, und beim Glühen bleibt reines kohlen-saures Salz im Rückstand. Aus einer Lösung von schwefelsaurem Kalk wird aller Kalk durch Oxalsäure gefällt. Aus einer heissen gesättigten Lösung von gleichen Aequivalenten Oxalsäure mit Chlorkalium, oder Chlornatrium oder Chlorammonium krystallisirt beim Erkalten saures oxalsaures Salz und freie Salzsäure bleibt in der Lösung.

Die oxalsauren Salze sind theils neutrale, theils doppelt saure, theils 4fach saure; es sind nur wenige basische Salze bekannt. In den neutralen oxalsauren Salzen beträgt der Sauerstoff der Säure das Dreifache von dem Sauerstoff der Basis, in den sauren Salzen verhält er sich meistens wie 1 : 6, zuweilen wie 2 : 9 oder wie 1 : 12. Von den neutralen oxalsauren Salzen der stärksten Basen sind nur die der eigentlichen Alkalien, und zwar ziemlich schwer, in Wasser löslich; die Salze der übrigen Basen lösen sich, mit Ausnahme weniger, nicht in Wasser, auch nur wenig in Salmiaklösung, in Essigsäure oder überschüssiger Oxalsäure, etwas leichter oft in kaustischem oder in kohlen-saurem Ammoniak; oder auch in oxalsaurem Kali, Natron oder Ammoniak, damit Doppelsalze bildend. Sie lösen sich meist auch in Salpetersäure oder Salzsäure.

Die löslichen neutralen und sauren oxalsauren Salze fällen die Kalksalze, selbst den schwefelsauren Kalk, aus neutralen oder schwach sauren Lösungen.

Beim Glühen werden die oxalsauren Salze zersetzt, die oxalsauren Alkalien entwickeln hierbei Kohlenoxyd, und es bleibt reines, weisses kohlen-saures Alkali zurück, höchstens von einer Spur Kohle schwach grau gefärbt, die Kohle rührt wahrscheinlich von einer geringen Menge Unreinigkeit her; die Salze derjenigen Metalloxyde, welche, wie die Magnesia, die eigentlichen Erden, Chromoxyd u. s. w., den Sauerstoff nicht leicht abgeben, dagegen leicht die Kohlensäure verlieren, werden beim Erhitzen zersetzt unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd und Zurücklassung von Metalloxyd. Die oxalsauren Salze der leichter reducirbaren Metalloxyde geben beim Glühen entweder (wie Blei) ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, und werden theilweise reducirt, oder sie geben unter vollständiger Reduction nur Kohlensäure, wie die Salze des Silbers, des Quecksilbers, des Platins, Nickels, Kobalts u. a.

Die oxalsauren Salze werden durch Salpetersäure, Schwefelsäure, Goldchlorid und Chromsäure in gleicher Weise zersetzt wie die freie Säure; durch Braunstein und Bleihyperoxyd erst bei Zusatz einer Säure.

Oxalsaures Aethyloxyd. Oxaläther: Kleeäther, $C_4H_5O \cdot C_2O_3$. Dieser Aether ist schon von Bergmann bemerkt, von Thénard aber zuerst rein dargestellt. Er bildet sich, wenn eine Lösung von Oxalsäure in Alkohol längere Zeit an einem 40° bis 50° warmen Ort sich selbst überlassen wird (Liebig). Schneller entsteht die Verbindung bei Einwirkung von Schwefelsäure, oder wenn der Weingeist mit der Oxalsäure in einer engen Glasröhre schnell auf 200° erhitzt wird. Auch bei der Destillation von Alkohol und Schwefelsäure mit Braunstein, also ohne Oxalsäure, soll sich neben Aldehyd eine kleine Menge Oxaläther bilden (Schmidt).

Zur Darstellung des Oxaläthers wird 1 Thl. getrocknete Oxalsäure mit 2 bis 4 Thln. absolutem Alkohol 6 — 8 Tage lang auf dem Wasserbade digerirt, und zwar in einem Kolben mit einem aufwärtsgehenden 3 Fufs langen Rohr, welches mit nassem Papier umgeben ist, damit der verflüchtigte Weingeist sich dort verdichtet und wieder zurückfließt. Nachdem dann die Masse eine ölige Beschaffenheit angenommen hat und beim Erkalten keine Oxalsäure mehr aus der Lösung krystallisirt, wird sie aus einer Retorte wie gewöhnlich destillirt. Es geht zuerst Weingeist, dann Aether mit freier Säure über (Gmelin). Durch Schütteln mit Bleioxyd oder kohlen-saurem Kalk wird der Aether rein erhalten.

Oder es wird 1 Thl. saures oxalsaures Kali mit 1 Thl. Weingeist und 5 Thln. Schwefelsäure destillirt; hierbei geht zuerst Weingeist und dann gewöhnlich Aether über, später kommt unreiner Oxaläther. Das erste Weingeist haltende Destillat wird ein- oder zweimal zurückgegossen und wieder destillirt. Das Gesamt-Destillat wird schnell mit Wasser geschüttelt, und dieses sogleich wieder abgegossen, alsdann der Aether in einem langhalsigen Kolben mit feingeriebener Bleiglätte gekocht, bis der Siedpunkt der Flüssigkeit, welche bei 100° ungefähr anfang zu kochen, auf 183° bis 184° gestiegen ist. Es wird hier alle Oxalsäure von Bleioxyd gebunden, während der gewöhnliche Aether und Weingeist verdampfen. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird rectificirt.

Nach Chancel wird am reichlichsten Oxaläther erhalten, wenn man getrocknete Oxalsäure in einem passenden Gefäfs auf 180° bis 200° erhitzt, und dann tropfenweise absoluten Alkohol hinzufließen lässt. Der Aether wird wie angegeben gereinigt. Von 100 Thln. Oxalsäure erhält man 80 Thle. Aether.

Das reine oxalsäure Aethyloxyd ist eine farblose, ölarartige Flüssigkeit, von schwach gewürzhaftem Geruch und schwach zusammenziehendem Geschmack, sein specif. Gewicht bei 7° ist 1,09; es siedet bei 184° , seine specif. Wärme beträgt 0,457; das specif. Gewicht des Dampfes ist = 5,0, was einer Verdichtung auf 2 Volumen entspricht. Die Verbindung löst sich leicht in Aether und in allen Verhältnissen in absolutem Alkohol, aus dieser Lösung wird sie durch Wasser gefällt; in Wasser löst sie sich in sehr geringer Menge; mit Wasser in Berührung, zersetzt sie sich langsam in der Kälte; schnell beim Erhitzen, indem sich Oxalsäure und Weingeist bilden. Wässerige Alkalien, auch Kalk- und Barytwasser zersetzen den Oxaläther rasch, es bildet sich oxalsaures Salz und Weingeist, oder falls wenig Alkali vorhanden war, ätheroxalsaures Salz. Auf erhitzten Kali-Kalk gebracht, zerfällt der Aether, es bildet sich essigsaures und kohlen-saures Salz, und Wasserstoffgas entweicht. Trockenes Ammoniakgas zerlegt den Aether unter Bildung von oxaminsaurem Aethyloxyd oder Oxamethan (s. Oxaminsäure Salze) und Weingeist; wässeriges Ammoniak darauf einwirkend, giebt Oxamid und Weingeist.

Natrium und Kalium zerlegen das reine oxalsäure Aethyloxyd in der Wärme, wobei sich Kohlenoxyd-gas mit wenig Wasserstoff- und Kohlenwasserstoff-gas entwickelt; aus der rothen syrupdicken Masse, welche sich gebildet hat, scheidet sich bei Zusatz von Wasser kohlen-saures Aethyloxyd (s. d. Art. Bd. IV, S. 471) als eine farblose Flüssigkeit ab, während in der alkalischen Lösung Nigrinsäure (s. d. Art.) sich findet.

Wird Chlor längere Zeit durch Oxaläther geleitet, welcher im Wasserbade erwärmt, gleichzeitig aber auch dem directen Sonnenlicht

ausgesetzt ist, so tritt zuerst Entwicklung von Salzsäure ein, nach und nach wird die Flüssigkeit dicker, syrupartig, und endlich (bei 250 Gramme Aether nach 90 Stunden) fängt die Bildung von Krystallen an. Haben sich hinlänglich Krystalle gebildet, so wird die noch anhängende Flüssigkeit abgegossen, und wieder für sich mit Chlor behandelt, bis die ganze Masse krystallisirt ist.

Diese Krystalle sind der Zusammensetzung nach oxalsaures Aethyloxyd, in welchem der Wasserstoff des Aethyloxyds durch Chlor ersetzt ist. Wenn man hier noch das Aethyl als vorhanden annehmen kann, so ist es:

Fünffach-gechlortes oxalsaures Aethyloxyd. Dieser Aether ist von Malaguti 1840 entdeckt, er nannte ihn Chloroxaläther, richtiger Oxalchloräther. Perchloroxalvinester (Gmelin) Ueberchloroxalalkohol (Gerhardt); seine Zusammensetzung ist $C_4 Cl_5 O \cdot C_2 O_3$. — Um die bei Einwirkung von Chlor auf Oxaläther erhaltenen noch unreinen Krystallen von der anhängenden, örlartigen Flüssigkeit zu reinigen, werden sie zwischen Papier gepresst, und so lange mit essigsäurem Methyloxyd abgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr merkbar sauer ist, worauf der Rückstand wieder abgepresst wird. Das essigsäure Methyloxyd ist zum Abwaschen deswegen allein anwendbar, weil es die Krystalle weniger leicht zersetzt, als andere Lösungsmittel. Man kann den Oxaläther dann noch 48 Stunden mit Wasser in Berührung lassen, auf einem Filter auswaschen und über Schwefelsäure im Vacuum trocknen.

Der Chloroxaläther bildet farblose, geruch- und geschmacklose, neutrale krystallinische Blättchen, frisch bereitet sind sie durchsichtig, werden aber bald weiß und undurchsichtig. Die Verbindung wird an feuchter Luft nach und nach sauer und rauchend und zuletzt flüssig; sie ist nicht in Wasser löslich, von Alkohol, Holzgeist, Amylalkohol und Terpentinöl wird sie sogleich zersetzt, Aether und Essigäther wirken langsam ein, essigsäures Methyloxyd zersetzt sie am wenigsten.

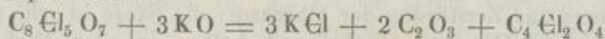
Verwandlungen des fünffach gechlorten oxalsauren Aethyloxyds. 1) Durch Wärme. Für sich schmilzt der Chloroxaläther bei 144° , unter anfangender Zersetzung, besonders wenn mehr als $\frac{1}{3}$ Gramm auf ein Mal genommen ist; bei 280° in einer Retorte erhitzt, zersetzt er sich fast vollständig, es entwickelt sich Kohlenoxydgas und Phosgenas ($C \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}$), und es destillirt Chloraldehyd ($C_4 Cl_4 O_2$) nebst wenig unzersetztem Chloroxaläther über. Dieselbe Zersetzung, wie beim Erhitzen, erleidet diese Verbindung schon beim Aufbewahren für sich, selbst in zugeschmolzenen Glasröhren.

2) Durch Wasser. An feuchter Luft zerfließt der Aether zu einer sauren rauchenden Flüssigkeit.

3) Durch Alkohol. Wenn Alkohol mit Chloroxaläther zusammengebracht wird, so tritt rasch Zersetzung ein, es bilden sich hierbei 7 bis 8 verschiedene Producte, deren relative Menge ganz wechselt nach Stärke und Menge des angewendeten Alkohols, nach Dauer der Einwirkung und der Temperatur dabei. Bei dieser Zersetzung tritt ein schwaches Aufbrausen ein, es entwickelt sich Kohlenoxyd, oft mit Spuren von Kohlensäure, und meist mit Chloräthyl, wobei der Chloroxaläther verschwindet und sich eine gelbliche Flüssigkeit bildet; die alkoholische Lösung enthält einen neuen Körper, den Malaguti als wasserfreie Chlor-

ätheroxalsäure bezeichnet, welche sich bei Zusatz von Wasser mit etwas Chloroxaläther abscheidet; in der wässerigen Flüssigkeit bleibt dann wasserhaltende Chlorätheroxalsäure, Oxalsäure und Salzsäure gelöst.

Wasserfreie Chlorätheroxalsäure. Chloroxäthid (Gmelin). Dieser ölartige Körper ist 1840 von Malaguti entdeckt. Seine Zusammensetzung ist $C_8 Cl_5 O_7$, d. i. $C_4 Cl_5 O + 2 C_2 O_3$? Er fällt aus der alkoholischen Lösung des Chloroxaläthers bei Zusatz von Wasser nieder; er wird durch Waschen mit Wasser gereinigt, so lange sich darin noch Salzsäure oder Oxalsäure lösen, und wird dann unter der Luftpumpe getrocknet. Die Chlorätheroxalsäure bildet ein blassgelbes Oel, von weinartigem Geruch und zuerst süßem, hinterher schwach bitterem Geschmack; es hat ein specif. Gewicht von 1,34 bei 17°; es reagirt neutral, siedet bei 200°, fängt aber dabei schon an sich zu zersetzen. In Alkohol und Aether ist der Körper in allen Verhältnissen löslich, im Wasser ist er unlöslich, wird aber bei längerem Stehen damit zersetzt, und die Flüssigkeit reagirt dann sauer, ohne jedoch nun Oxalsäure oder Salzsäure zu enthalten. Durch Einwirkung von gasförmigem oder flüssigem Ammoniak zerlegt er sich unter Bildung von Chloroxamethan. Wässriges Kali und Natron lösen die wasserfreie Chlorätheroxalsäure in der Kälte unter Bildung von chlorätheroxalsaurem Alkali, beim Sieden unter Bildung von oxalsaurem Alkali und Chlormetall, und von einem Salz, dessen Säure wahrscheinlich $C_4 Cl_2 O_4$, d. i. eine gechlorte Aepfelsäure ist:



Chlorätheroxalsäure.

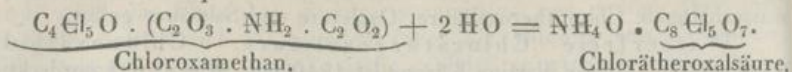
4) Durch Holzgeist, Aceton, Fuselöl und Terpentinöl wird der Chloroxaläther sogleich zersetzt; die Producte sind wahrscheinlich analog den durch Weingeist entstehenden.

5) Durch Ammoniakgas. Trocknes Ammoniakgas wird von trockenem Chloroxaläther unter Wärmeentwicklung absorbirt, wobei sich ein weißer Nebel und ein übelriechender Rauch bildet. Wird der mit Ammoniakgas gesättigte Aether in kochendem Wasser gelöst, so scheiden sich zuerst prismatische Nadeln von Chloroxamethan ab, die Flüssigkeit enthält Salmiak und eine sehr geringe Menge einer gelben Substanz, eines Amids, welches sich erst nach längerer Zeit abscheidet.

Chloroxamethan oder oxaminsaures, fünffach gechlortes Aethyloxyd, das krystallinische Zersetzungsproduct des Chloroxaläthers durch Ammoniakgas ist 1840 von Malaguti entdeckt; für seine Zusammensetzung ist die empirische Formel gegeben: $C_8 H_2 Cl_5 NO_6$, d. i. $C_4 Cl_5 O + (C_2 O_3 \cdot NH_2 C_2 O_2)$ oder fünffach gechlorter Aether verbunden mit Oxaminsäure.

Dieser Körper bildet weißse süß schmeckende Nadeln, die wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol oder Aether löslich sind. Er schmilzt bei 134°, sublimirt aber größtentheils ehe er schmilzt, er siedet erst über 200°. Beim Kochen mit Kali wird er unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak zersetzt, es bildet sich oxalsaures Kali, Chlorkalium und ein chlorhaltendes, aber nicht auf salpetersaures Silberoxyd reagirendes Salz, dessen Säure wahrscheinlich $C_4 Cl_2 O_4$ ist. Im flüssigen Ammoniak löst sich das Chloroxamethan im Verlauf einiger Tage, indem sich chlorätheroxalsaures Ammoniak bildet, wobei weder oxalsaures Ammoniak noch Chlorammonium entsteht.

Der oxaminsäure fünffach gechlorte Aether nimmt hier unter Einfluss des Ammoniaks 2 Aeq. Wasser auf:



Die in dem gebildeten Ammoniaksalz enthaltene neue Säure ist die Chlorätheroxalsäure, Chloroxalweinsäure, d. i. $HO \cdot C_2 O_3 + C_4 Cl_5 O \cdot C_2 O_3$. Diese Säure ist von Malaguti 1840 entdeckt, ihre Zusammensetzung ist $HO \cdot C_8 Cl_5 O_7$. Sie bildet sich bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Chloroxamethan, oder wenn Malaguti's wasserfreie Chlorätheroxalsäure mit wässrigen fixen Alkalien behandelt wird, oder bei der Zersetzung von Oxalchloräther durch Zusammenbringen mit Weingeist. Zur Darstellung der Säure wird das durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloroxamethan erhaltene chlorätheroxalsäure Ammoniak in Lösung mit einer bestimmten Menge von kohlensaurem Natron versetzt, und die Flüssigkeit zuerst auf dem Wasserbad, zuletzt unter der Luftpumpe eingetrocknet; der in Wasser gelöste Rückstand wird dann mit der zur Sättigung des zugesetzten kohlensauren Natrons nöthigen Menge Schwefelsäure zersetzt, und von Neuem eingetrocknet, dann mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, wobei die freie Chlorätheroxalsäure sich löst, die beim Verdampfen der alkoholischen Lösung in feinen Nadeln krystallisirt. Auf die Zunge gebracht, macht sie starkes Brennen und einen weissen Fleck, ebenso bewirkt sie auf der Hand einen starken Schmerz und Zerstörung der Oberhaut; die Säure ist sehr zerfließlich; sie ist in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich; sie schmilzt bei niedriger Temperatur. Kohlensäure Salze werden durch die Säure unter Aufbrausen zerlegt und es bilden sich chlorätheroxalsäure Salze.

Das chlorätheroxalsäure Ammoniak: $NH_4 O \cdot C_8 Cl_5 O_7$, das Salz, welches von Malaguti entdeckt, durch Auflösen von Chloroxamethan in wässrigem Ammoniak sich bildet, wird durch Abdampfen dieser Lösung unter der Luftpumpe erhalten. Es ist eine weisse krystallinische, aus feinen Nadeln bestehende Masse, schmeckt bitter, zerfließt an der Luft und wird gelblich, beim Verdampfen unter der Luftpumpe wird es wieder weifs. Es ist in Wasser und in Weingeist löslich, die Lösung reagirt sauer. Es lässt sich ohne Veränderung schmelzen; stärker bis zum Sieden erhitzt, zersetzt es sich, ohne Ammoniak zu entwickeln und bildet dicke, nach Essigsäure riechende Nebel.

5) Durch flüssiges Ammoniak. Wird flüssiges Ammoniak auf Chloroxaläther gegossen, so ist die Einwirkung so heftig, dass alles umhergeschleudert wird. Lässt man den Aether langsam in das Ammoniak fallen, so bringt jeder Tropfen ein Zischen hervor. Es bildet sich Oxamid, Chloroxamethan, Salmiak und ein weisses Ammoniaksalz, dessen Säure Chlor enthält.

6) Durch fixe Alkalien. Eine kochende Lösung von Kali oder Natron zersetzt den Chloroxaläther vollständig, es bildet sich oxalsäures Salz, Chlormetall und ein organisches saures zerfließliches Salz, welches in absolutem Alkohol löslich ist, nicht auf Silbersalz reagirt, nach dem Glühen aber Chlormetall hinterlässt. Wenn hierbei, unter Abscheidung der Oxalsäure, das Kali 3 Aeq. Chlor, wie Malaguti nachgewiesen hat, aus dem Aether aufnimmt, um Chlorkalium zu bilden, und also 3 Aeq. Sauerstoff dafür abgibt, so muss sich eine Säure von der Zusam-

mensetzung $C_4Cl_2O_4$ bilden; diese Säure ist noch nicht rein dargestellt.

Saures oxalsaures Aethyloxyd syn. mit Aetheroxalsäure. S. Bd. 1, S. 122.

Oxalsaures Ammoniak. a) Neutrales Salz: $NH_4O.C_2O_3 + 2HO$. Das Salz bildet sich beim Verdampfen einer mit Ammoniak übersättigten Lösung der Oxalsäure; es krystallisirt in büschelförmig vereinigten langen Säulen, sein specif. Gewicht ist 1,50, es schmeckt dem Salmiak ähnlich, reagirt neutral; seine cubische Ausdehnung beim Erwärmen von 0° bis 100° beträgt 0,00876. Das Salz löst sich nicht in Weingeist, dagegen in etwa 20 Thln. Wasser; beim Lösen in siedendem Wasser verliert es schon ein wenig Ammoniak und röthet dann Lackmus. In warmer Luft verliert das Salz Krystallwasser und verwittert; stärker erhitzt, zerlegt es sich unter theilweiser Schmelzung, es bildet sich Oxamid (etwa 4 bis 5 Proc.), sehr wenig Oxaminsäure, Kohlenoxyd, Kohlensäure, kohlensaures Ammoniak und etwas Cyan. — Krystallisirtes oxalsaures Ammoniak, in einem verschlossenen Glasrohr auf 220° erhitzt, verwandelt sich in kohlensaures Ammoniak und Kohlenoxydgas.

b) Zweifach saures Salz: $NH_4O.C_2O_3 + HO.C_2O_3 + 2aq$. Wird die Lösung des neutralen Salzes mit etwas Oxalsäure oder mit Schwefelsäure, Salz- oder Salpetersäure versetzt, so scheidet sich das saure Salz krystallinisch ab. Es hat ein specif. Gewicht von 1,613 beim Erwärmen von 0° bis 100° vermehrt sich sein Volum um 0,0137. Es ist schwerer löslich in Wasser als das neutrale Salz, die Lösung schmeckt sauer. Die Krystalle verwittern an heißer Luft und schmelzen beim stärkeren Erhitzen in ihrem Krystallwasser. Wird das trockene Salz auf 220° bis 230° Grad erhitzt, so wird es teigartig und bläht sich in Folge der Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd auf, es bildet sich ein saures Destillat, welches Ameisensäure und Oxamid enthält. Bei fortgesetztem Erhitzen bildet sich kohlensaures Ammoniak und Cyanammonium, und im Rückstand findet sich dann Oxaminsäure.

c) Vierfach saures Salz: $NH_4O.C_2O_3 + 3(HO.C_2O_3) + aq$. 1 Theil Oxalsäure wird genau mit Ammoniak neutralisirt und darauf werden der Lösung noch 3 Theile Oxalsäure zugesetzt; nach dem Auflösen in der Wärme und Erkalten krystallisirt das Salz oft in großen Krystallen des 1 und 1gliedrigen Systems. Es hat ein specif. Gewicht von 1,652; von 0° bis 100° erwärmt dehnt es sein Volum um 0,0143 aus. Die Krystalle lösen sich leicht in heißem Wasser, die Lösung reagirt sehr sauer. Bei 100° verlieren die Krystalle 4 Aeq. (15,5 Proc.) Wasser.

Oxalsaures Amyloxyd. Oxamylool. Oxalmylester: $C_{10}H_{11}O.C_2O_3$. Diese Verbindung ist 1844 von Balard entdeckt. Sie bildet sich bei Einwirkung von Fuselöl auf Oxalsäure, oder wenn Oxalchlormethyläther mit Fuselöl in Berührung kommt (Cahours).

Wenn Fuselöl mit einem großen Ueberschuss von Oxalsäure erhitzt wird, so bildet sich zu unterst eine Schicht von wässriger Oxalsäure, darüber findet sich eine saure ölige Schicht, die über kohlen-saurem Kalk destillirt wird, wobei das bei 260° Uebergehende als Oxalamyläther besonders aufgefangen und dann für sich rectificirt wird.

Dieser Aether ist eine farblose ölige Flüssigkeit von eigenthümli-

chem starken Wanzengeruch, er siedet bei 260° bis 262°, seine Dampfdichte ist 8,4; er ist löslich in Alkohol und Aether.

Wasser, noch schneller fixe Alkalien zersetzen den Oxalamyläther in Oxalsäure und Fuselöl; trockenes Ammoniakgas zerlegt sich damit unter Bildung von oxaminsaurem Amyloxyd (Oxamylan) und Fuselöl; wässriges Ammoniak giebt Fuselöl und Oxamid. Mit Cyankalium destillirt, bildet sich Cyanamyl und oxalsaures Kali.

Saures oxalsaures Amyloxyd; Amyloxalsäure siehe Amyloxydoxalsäure Suppl. S. 176.

Oxalsaures Antimonoxyd: $\text{SbO}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}$. Aus Antimonchlorid durch Zusatz von Wasser oder von wässrigem kohlen-saurem Ammoniak gefälltes Antimonoxyd verwandelt sich beim Kochen mit wässriger Oxalsäure in krystallinisches oxalsaures Antimonoxyd. Dasselbe Salz scheidet sich ab, wenn die Lösung des oxalsauren Antimonoxyd-Kalis mit Salzsäure, Weinsäure oder mit Oxalsäure versetzt wird.

Das oxalsäure Antimonoxyd ist ein krystallinisches Pulver, es ist unlöslich in Wasser, wird aber durch kochendes Wasser zersetzt, welches ihm Oxalsäure entzieht.

Oxalsaures Antimonoxyd-Kali: $3\text{KO}, \text{SbO}_3 \cdot 7\text{C}_2\text{O}_3 + 8\text{HO}$. Das Salz bildet sich, wenn eine Lösung von Sauerkleesalz mit auf nassem Wege dargestelltem Antimonoxyd gekocht wird. Es krystallisirt in durchsichtigen Prismen, ist ziemlich löslich in Wasser, wird aber durch einen Ueberschuss von Wasser zersetzt. Alkalien wie Mineralsäuren fällen die wässrige Lösung.

Oxalsaurer Baryt. Neutrales Salz: $\text{BaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}$. Das Salz fällt nieder, wenn Oxalsäure mit Barytwasser neutralisirt, oder wenn ein lösliches neutrales oxalsaures Salz mit Chlorbaryum gefällt wird. Es ist ein weißes geschmackloses Pulver, welches sich in 200 Theilen kaltem Wasser löst, es ist nicht löslicher in der Wärme; bei Gegenwart von Salmiak löst es sich schon in der Kälte leichter. Es verliert bei 100° nicht sein Krystallwasser; bei höherer Temperatur wird es zersetzt unter Bildung von kohlen-saurem Baryt.

Saures Salz: $\text{BaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{aq}$. Der saure oxalsäure Baryt bildet sich, wenn Barytsalz mit überschüssiger wässriger Oxalsäure gemischt wird. Bringt man gleiche Volumina heifs gesättigter Lösungen von Oxalsäure und von Chlorbaryum zusammen, so scheidet sich nach kurzer Zeit das saure Salz in spitzen rhombischen Tafeln ab, welche die angegebene Zusammensetzung haben. Das Salz löst sich in 336 Thln. Wasser von 15°, durch heisses Wasser, so wie durch Ammoniak wird es zersetzt. Beim Erhitzen für sich verliert das Salz sein Wasser erst bei 170°, und bei 200° geht Oxalsäure fort.

Oxalsäure Beryllerde bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung von Beryllerde und Oxalsäure als eine gummiartige Masse zurück, die von allen Salzen der Beryllerde den süßesten Geschmack hat.

Oxalsaures Bleioxyd. Neutrales Salz: $\text{PbO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$. Das oxalsäure Bleioxyd scheidet sich aus löslichen Bleisalzen, wenn Oxalsäure oder oxalsäure Salze hinzugesetzt werden, als ein weißes Pulver ab. Das Salz löst sich nicht in Wasser, auch nicht bei Zusatz von reinem oder kohlen-saurem Ammoniak; nach Zusatz von salpetersaurem oder bernsteinsaurem Ammoniak oder Chlorammonium ist es in kochendem Wasser etwas löslich; es löst sich wenig in Essigsäure und wässriger

Oxalsäure, leichter in Salpetersäure. Beim Erhitzen wird das oxalsäure Bleioxyd zersetzt, es entwickelt Kohlensäure und Kohlenoxyd im Volumenverhältniss wie 3 : 1, und es bleibt Bleioxydul zurück.

Basisches Salz: $3\text{PbO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$. Um es darzustellen, wird eine Lösung von neutralem oxalsauren Ammoniak mit Bleiessig gefällt, oder das neutrale oxalsäure Blei wird mit Bleiessig gekocht. So erhalten bildet es ein weisses Pulver. Wird Oxamid mit salpetersaurem Bleioxyd gekocht, so scheidet sich das basische Salz in weissen glänzenden Blättchen ab. — Das Salz nimmt an der Luft schnell Kohlensäure auf, durch verdünnte Säuren, so wie durch Kochen mit salpetersaurem Bleioxyd wird es in neutrales Salz verwandelt.

Oxalsaures Bleioxyd mit salpetersaurem Bleioxyd. Neutrales Salz: $\text{PbO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{PbO} \cdot \text{NO}_5 + 2\text{HO}$. Dieses Salz entsteht beim Kochen einer concentrirten Lösung des salpetersauren Bleioxyds mit oxalsaurem Bleioxyd, oder wenn oxalsaures Bleioxyd in warmer verdünnter Salpetersäure gelöst wird. Es krystallisirt beim Erkalten in weissen glänzenden Blättern oder Tafeln, zuweilen in Nadeln. Es löst sich kaum in Wasser; durch mehr Wasser wird es zersetzt, in der Kälte langsam, beim Kochen sehr schnell, indem sich fast alles salpetersaures Salz löst, das oxalsäure Blei aber zurückbleibt. Das Salz verliert bei 100° kein Krystallwasser, erst bei 262° geht dieses fort; bei 300° entwickeln sich Dämpfe von salpetriger Säure, und bei stärkerem Erhitzen wird das Salz vollständig zersetzt.

Basisches Salz: $3\text{PbO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{PbO} \cdot \text{NO}_5) + 3\text{HO}$. Das basische Salz bildet sich, wenn basisch-oxalsaures Bleioxyd mit einer Lösung von 1 Thl. salpetersaurem Bleioxyd in 2 Thln. Wasser nicht zu lange gekocht wird; oder wenn Oxamid mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd unter Zusatz von Ammoniak gekocht wird, es scheidet sich dann während des Kochens in weissen glänzenden Krystallkörnern ab, die mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet werden, um sie rein zu erhalten.

Oxalsaures Cadmiumoxyd ist ein weisses, in Wasser, auch bei überschüssiger Oxalsäure unlösliches Pulver.

Oxalsaures Ceroxydul: $\text{CeO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{HO}$. Oxalsäure und oxalsäure Alkalien fällen aus Ceroxydulsalzen oxalsaures Ceroxydul, ein weisses Pulver, welches sich nicht in Wasser und wässriger Oxalsäure löst, in warmer Salpetersäure ist es löslich und krystallisirt beim Erkalten unverändert aus dieser Lösung. Beim Erwärmen verliert es nur schwierig das Krystallwasser, selbst bei 260° nicht vollständig. Beim stärkeren Erhitzen wird es zersetzt, es entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenoxyd, und es bleibt ein schwarzes Pulver, das an der Luft zu Ceroxyd verbrennt.

Das oxalsäure Ceroxydul bildet mit oxalsaurem Kali ein in Wasser unlösliches Doppelsalz.

Oxalsaures Chromoxyd bildet sich beim Auflösen von Chromoxydhydrat in wässriger Oxalsäure; die Lösung ist roth wie Kirschen-saft, sie enthält violettes Salz; beim freiwilligen Verdampfen bleibt eine amorphe, schwarze, glasähnliche Masse zurück, welche an den Kanten mit violett-rother Farbe durchscheint. Wird die Lösung bis zum Kochen erhitzt, so wird sie grün, nach dem Erkalten wird sie wieder kirschroth; kochend eingedampft, bleibt ein grünes Salz zurück. Das oxalsäure Chromoxyd löst sich in Wasser, es wird durch Kalkwasser

und Ammoniak gefällt, in der Hitze auch durch Kali; Chlorkalk zersetzt das Salz durch Oxydation von Chromoxyd zu Chromsäure, wobei dann oxalsaurer Kalk sich abscheidet; Chlorcalcium und andere Kalksalze fallen nicht die Oxalsäure des oxalsauren Chromoxyds, oder selbst aus concentrirten Lösungen nur unvollständig, weil sich hier immer ein etwas lösliches Doppelsalz bildet.

Die oxalsauren Alkalien bilden nämlich mit oxalsaurem Chromoxyd Doppelsalze; diese Verbindungen enthalten zum Theil 1 Aeq. oxalsaures Alkali auf 1 Aeq. oxalsaures Chromoxyd, ihre Zusammensetzung ist dann $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + \text{MO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$. Eine andere Reihe der Doppelsalze enthält auf die gleiche Menge Chromoxydsalz die dreifache Menge oxalsaures Alkali: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{MO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3)$. Die erstere Reihe giebt meist rothe, die zweite Reihe meist blaue Salze. Alle diese Salze enthalten violette Chromoxydsalze, welches beim Erhitzen der Lösung in das grüne Salz übergeht; beim Abdampfen der gelösten rothen und blauen Salze bei höherer Temperatur wird ein grünes nicht krystallisirendes, beim Trocknen zerspringendes Salz erhalten, welches beim Auflösen in Wasser und freiwilligem Verdampfen dann wieder in die krystallisirbare roth oder blau gefärbte Modification übergeht.

Oxalsaures Chromoxyd-Ammoniak. Roth es Salz: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 8\text{HO}$. Durch Auflösen von oxalsaurem Chromoxyd in oxalsaurem Ammoniak. Das Salz krystallisirt in granatrothen, sehr glänzenden Krystallen, sie verwittern beim Erwärmen und werden dabei heller roth. Sie lösen sich schon ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser.

Blaues Salz: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 6\text{HO}$. Die Lösung von doppeltensaurem oxalsaurem Ammoniak wird mit Chromoxydhydrat gesättigt. Beim langsamen Verdunsten der Lösung bilden sich blaue Schuppen und Blättchen, welche sich schon in $1\frac{1}{3}$ Thl. Wasser bei 15° , noch leichter bei höherer Temperatur lösen. Bei 100° verlieren sie Krystallwasser und werden hellblau.

Oxalsaurer Chromoxyd-Baryt: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{BaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 18\text{HO}$ oder zuweilen $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 2(\text{BaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 12\text{HO}$. Concentrirte Lösungen von oxalsaurem Chromoxyd oder oxalsaurem Chromoxyd-Kali oder Ammoniaksalz werden durch Chlorbaryum gefällt; der Niederschlag ist dieses Doppelsalz. Wird eine gesättigte Lösung von blauem oxalsaurem Chromoxyd-Ammoniak mit einer gesättigten Lösung von Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und aus heißem Wasser umkrystallisirt, so bilden sich seidenglänzende, dunkelviolette Nadeln von der angegebenen Zusammensetzung, die sich kaum in kaltem, und erst in 30 Thln. kochendem Wasser lösen; Kali zersetzt die Lösung des Salzes unter Abscheidung von Chromoxydhydrat und Bildung von oxalsaurem Kali.

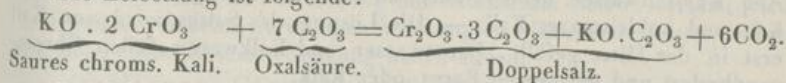
Oxalsaures Chromoxyd-Bleioxyd: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{PbO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 15\text{HO}$. Wird die Lösung von blauem oxalsaurem Chromoxyd-Kali mit essigsäurem Bleioxyd gefällt, so scheidet sich das Salz von der angegebenen Zusammensetzung als blaugrauer Niederschlag ab; bei 100° verliert es noch nichts an Gewicht. Der noch feuchte Niederschlag löst sich in einer heißen Lösung von oxalsaurem Chromoxyd und scheidet sich beim Erkalten unverändert ab.

Wird eine Lösung von rothem oxalsaurem Chromoxyd-Kali mit

essigsäurem Blei versetzt, so bildet sich auch ein blaugrauer Niederschlag, der sich aber bald wieder in der Flüssigkeit löst.

Oxalsaures Chromoxyd-Kali. Roth's Salz: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + \text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 8\text{HO}$. Eine wässrige Lösung von 4fach oxalsaurem Kali, oder eine Lösung von 146 Thln. Sauerklee Salz und 126 Thln. Oxalsäure wird mit Chromoxydhydrat in der Wärme gesättigt. Oder eine kochende Lösung von 19 Thln. saurem chromsauren Kali wird nach und nach mit 55 Thln. Oxalsäure versetzt; es entwickelt sich Kohlensäure, und beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz ab.

Die Zersetzung ist folgende:



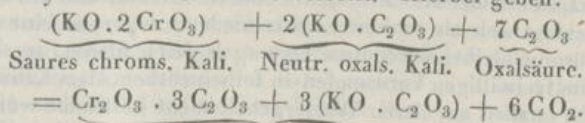
Das Salz krystallisirt in feinen Flittern und Nadeln, oder beim freiwilligen Verdampfen der Lösung in Körnern oder Tafeln. Die Krystalle sind bei reflectirtem wie bei durchfallendem Licht dunkelroth. Das Salz löst sich in 10 Thln. kaltem, in jeder Menge kochenden Wassers. Die nicht zu concentrirte Lösung ist kirschroth, die concentrirtere Lösung erscheint, namentlich heiß, bei durchfallendem Licht, besonders bei Kerzenlicht, roth, bei auffallendem Licht dunkelgrün und selbst schwarz. Die kochende Lösung giebt beim Abdampfen auf dem Wasserbade eine grüne amorphe Masse; nach dem Erkalten und langsamen Verdampfen giebt sie wieder rothe Krystalle. — In Weingeist ist das Salz nicht löslich; aus seiner wässrigen Lösung wird es bei Zusatz von Weingeist als hellrothes Pulver gefällt.

Das krystallisirte Salz verliert bei 100° nur 7 Aeq. Wasser; bei 200° getrocknet, hat es 8 Aeq. verloren; langsam weiter erhitzt, werden die Krystalle grün und zerfallen bei steigender Temperatur nach und nach zu einem grünen Pulver, einem Gemenge von Chromoxyd mit kohlenensaurem Kali; stark an der Luft geglüht, bildet sich chromsaures Kali.

Die Lösung des Salzes wird bei Zusatz von Kali grün, aber erst beim Kochen fällt Chromoxydhydrat nieder; kohlenensaures Kali fällt das Chromoxyd schwieriger, Ammoniak gar nicht.

Blaues Salz: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 6\text{HO}$. Zur Darstellung dieses Salzes kann man 379 Thle. rothes Salz mit 184 Thln. neutralem oxalsauren Kali in Wasser lösen und die Auflösung abdampfen. Oder es wird eine Lösung von saurem oxalsauren Kali mit Chromoxydhydrat in der Wärme gesättigt.

Oder eine kochende Lösung von 19 Thln. saurem chromsauren Kali wird nach und nach mit 23 Thln. neutralem oxalsauren Kali und 55 Thln. krystallisirter Oxalsäure versetzt. Hierbei geben:



Doppelsalz.

Die Lösung wird langsam zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und umkrystallisirt. Das wasserhaltende Salz krystallisirt in rhombischen Säulen; die Krystalle erscheinen bei auffallendem Licht schwarz, bei durchfallendem Licht sind sie tiefblau; in der dichroskopischen

Loupe zeigen die Krystalle in der Richtung der Normale und der Queraxe eine grünliche Farbe; auch das Pulver des Salzes erscheint grünlich.

Das Salz löst sich in 5 Thln. kaltem, leichter in heißem Wasser, die Lösung ist bei auffallendem Licht grün, bei durchfallendem Licht je nach der Concentration seladongrün bis tief colombinroth. Beim Kochen wird die Lösung grün, die heiß eingedampfte Lösung hinterlässt eine grüne amorphe Masse, die nach dem Lösen in Wasser beim freiwilligen Verdampfen wieder blaue Krystalle giebt. Weingeist fällt das Salz aus seiner wässerigen Lösung. Bei 100° verliert das Salz 5 Aeq. Krystallwasser, beim Glühen an der Luft bildet sich chromsaures Kali und kohlsaures Kali. — Die Lösung des Salzes wird von Kali erst in der Hitze gefällt, Barytwasser und Kalkwasser fallen Chromoxydhydrat und oxalsauren Baryt oder Kalk.

Oxalsaurer Chromoxyd-Kalk. Rothes Salz: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{CaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 18\text{HO}$. Das Salz bildet sich beim Reduciren von chromsaurem Kalk mit überschüssiger Oxalsäure. Um es darzustellen wird oxalsaures Chromoxyd mit frisch gefälltem oxalsaurem Kalk gekocht, und die Flüssigkeit heiß filtrirt, beim Erkalten scheidet sich ein violettes Magma ab, aus welchem nach dem Auswaschen der Mutterlauge mit kaltem Wasser das reine Kalkdoppelsalz in rosenrothen glänzenden Krystallen zurückbleibt, die beim Trocknen zu einer rothen Krystallhaut zusammensintern.

Das Salz löst sich erst in 200 Thln. kaltem Wasser, viel leichter in siedendem Wasser; beim Erkalten der Lösung scheidet es sich nicht wieder aus, sondern erst, wenn diese bis zur Syrupsdicke eingedampft wird. Beim Eindampfen der Salzlösung im Wassersade bleibt ein grünes amorphes Salz, aus dessen Lösung in wenig Wasser sich wieder das rothe Salz abscheidet. Wird das Salz mit einer großen Menge Wasser gekocht, so wird ein Theil des Doppelsalzes zersetzt, und es scheidet sich etwas oxalsaurer Kalk ab. In wässrigem oxalsaurem Natron ist das Doppelsalz leicht löslich, und krystallisirt beim Abdampfen in rothen Krystallflittern.

Bei 100° getrocknet verliert das Salz 16 Aeq. Wasser.

Blaues Salz: $2(\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3) + 3(\text{CaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 36\text{HO}$. Dieses Salz schlägt sich nieder, wenn oxalsaures Chromoxyd-Ammoniak in concentrirter Lösung mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium gemischt wird; der Niederschlag wird mit heißem Wasser ausgewaschen und umkrystallisirt, es bilden sich dunkelviolette seidenglänzende Nadeln.

Oxalsaure Chromoxyd-Magnesia: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + \text{MgO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}$. Wird eine Auflösung von chromsaurem Magnesia mit Oxalsäure erhitzt, so erleidet die Chromsäure eine Reduction, und ein Theil der Magnesia schlägt sich als oxalsaures Salz nieder, während eine violette rothe Salzlösung bleibt; wird diese Lösung sogleich filtrirt, so setzt sich das Salz beim freiwilligen Verdampfen in feinen rothen, dem Kalisalz ganz ähnlichen Krystallen ab, deren Wassergehalt nicht bestimmt worden ist.

Wird die bei der Reduction von chromsaurem Magnesia durch Oxalsäure sich bildende Flüssigkeit mit dem Niederschlag gekocht, so setzen sich beim freiwilligen Verdunsten des Filtrats blaue Krystalle ab, welche wahrscheinlich die analoge Zusammensetzung haben, wie das blaue Kalisalz: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{MgO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3)$; untersucht sind diese Krystalle nicht näher.

Oxalsaures Chromoxyd-Natron. Blaues Salz: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 9\text{HO}$. Eine kochende wässrige Lösung von saurem oxalsauren Natron wird mit Chromoxydhydrat gesättigt; beim freiwilligen Verdampfen der Lösung bilden sich sechsseitige Tafeln oder rhombische Säulen, die bei reflectirten Licht schwarz, bei durchfallendem tiefblau erscheinen. Das Salz löst sich leicht in Wasser, Weingeist fällt aus der Lösung einen grünlichblauen Syrup. An der Luft verwittert das Salz schwach und wird violett.

Roths Salz: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 2(\text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3)$ (?). Wenn das vorhergehende Salz in Lösung mit oxalsaurem Natron versetzt wird, so krystallisiren beim freiwilligen Verdampfen blauviolette Flitter, welche die angegebene Zusammensetzung haben sollen.

Oxalsaures Chromoxyd-Silberoxyd: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{AgO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 9\text{HO}$. Wird eine Lösung von blauem oxalsaurem Chromoxyd-Kali mit salpetersaurer Silberoxydlösung vermischt, so scheiden sich beim längeren Stehen glänzende dunkelblaue Nadeln des Silberdoppelsalzes aus. Sie lösen sich mit violettblauer Farbe in 65 Thln. Wasser von 15° , und in 9 Thln. siedendem Wasser. Das Salz löst sich auch in einer heißen Lösung von oxalsaurem Chromoxyd, und krystallisirt beim Erkalten der Lösung wieder unverändert; es verliert bei 120° nur 8 Aeq. Wasser; rasch erhitzt, wird es mit schwacher Explosion zersetzt.

Oxalsaurer Chromoxyd-Strontian: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{SrO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 18\text{HO}$. Das Salz wird in ähnlicher Weise wie das entsprechende Baryt- oder Kalksalz erhalten, durch Fällen einer concentrirten Lösung des blauen Kalisalzes und Umkrystallisiren des Niederschlags. Das Strontiidoppelsalz verhält sich dem Barytdoppelsalz ganz analog.

Oxalsaures Eisenoxyd: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3$. Beim Mischen von Eisenchloridlösung mit nicht überschüssigem oxalsaurem Alkali scheidet das oxalsaure Eisenoxyd sich langsam als citronengelbes Pulver ab; das Salz ist in Wasser fast unlöslich, wird aber durch Kochen mit Wasser zersetzt, wobei ein basisches ochergelbes Salz zurückbleibt. Es löst sich in wässriger Oxalsäure, im Dunkeln hält sich die Lösung unverändert; unter Einfluss des directen Sonnenlichts bildet sich reines Eisenoxydulsalz und Kohlensäure, wobei alles Oxydsalz vollständig reducirt wird.

Das oxalsaure Eisenoxyd verbindet sich mit oxalsauren Alkalien zu löslichen Doppelsalzen.

Oxalsaures Eisenoxyd-Ammoniak: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3)$. Dieses leicht lösliche Salz bildet sich, wenn Eisenoxydhydrat mit saurem oxalsauren Ammoniak zusammenkommt. Um es darzustellen, wird eine wässrige Lösung von saurem oxalsauren Ammoniak mit Eisenoxydhydrat digerirt; die Lösung liefert im Dunkeln ein grünliches krystallinisches Salz, welches sich in 1,1 Thl. Wasser von 20° und in 0,79 siedendem Wasser löst; die Lösung geht im Licht unter Entwicklung von Kohlensäure in Eisenoxydulsalz über.

Oxalsaures Eisenoxyd-Baryt: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{BaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 7\text{HO}$ oder $+ 12\text{HO}$. Man fällt oxalsaures Eisenoxyd-Ammoniak in concentrirter Lösung durch eine concentrirte Lösung von Chlorbaryum; der Niederschlag wird aus kochendem Wasser krystallisirt. Es bilden sich grünelbe seidglänzende Nadeln, welche sich in 30 Thln.

kochendem Wasser lösen. Das trockene Salz wird, wie die Lösung, unter Einfluss von Sonnenlicht leicht reducirt.

Oxalsaures Eisenoxyd-Kali: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 6\text{HO}$. Dies leicht lösliche Salz bildet sich beim Zusammenbringen von Eisenoxyd mit saurem oxalsauren Kali; darauf beruht die Anwendung des Sauerkleesalzes zum Auflösen von Eisenoxyd (Rostflecken). Zu seiner Darstellung digerirt man doppeltoxalsaures Kali mit Eisenoxydhydrat bis zur Sättigung, und dampft die apfelgrüne Lösung ab. Das Salz scheidet sich in smaragdgrünen, schiefen rhombischen Prismen ab, sie lösen sich in 14 Thln. kaltem und 1 Thl. kochendem Wasser, die Lösung hat einen eisenhaften, etwas süßlichen Geschmack, sie röthet Lackmus; im Sonnenlicht wird sie zersetzt unter Bildung von Eisenoxydulsalz und Abscheidung von basischem Eisenoxydsalz. Das Salz verwittert an trockener Luft, und verliert bei 100° sein Krystallwasser, es zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Kohlensäure, wobei ein gelbes Pulver zurückbleibt.

Oxalsaurer Eisenoxyd-Kalk. Das Salz bildet sich in ähnlicher Weise wie das Barytsalz, es krystallisirt aber nicht, seine Zusammensetzung ist daher nicht genau untersucht. Die Bildung dieses nicht unlöslichen Salzes ist die Ursache, dass Kalk aus sauren, Eisenoxyd enthaltenden Lösungen durch Oxalsäure nicht vollständig gefällt wird, außer bei Zusatz von oxalsaurem Ammoniak.

Oxalsaures Eisenoxyd-Natron: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 6\text{HO}$ (Graham) oder 10HO (Bussy). Das Salz wird wie das Kalisalz aus saurem oxalsauren Natron und Eisenoxydhydrat dargestellt, und bildet grüne Krystalle, löst sich in 2 Thln. Wasser von 20° und in 0,6 Thle. kochendem Wasser; das trockene Salz verliert bei 100° nicht den ganzen Gehalt an Krystallwasser.

Oxalsaures Eisenoxyd-Strontian: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{SrO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 18\text{HO}$. Das Salz wird wie das analoge Barytsalz erhalten, und verhält sich wie dieses.

Oxalsaures Eisenoxydul findet sich selten krystallisirt, meistens derb in Braunkohlenlager als Humboldtit oder Oxalit oder Eisenresin, seine Zusammensetzung ist: $(\text{FeO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + \text{HO}$ oder 2HO .

Oxalsaures Eisenoxydul scheidet sich ab in kleinen citronengelben glänzenden Krystallen, $\text{FeO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}$, wenn eine Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd in wässriger Oxalsäure dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Döbereiner hat dieses Salz als Licht-Humboldt it bezeichnet.

Wird metallisches Eisen in Oxalsäure gelöst, so entwickelt sich Wasserstoff, es schlägt sich nach und nach neutrales citronengelbes oxalsaures Eisenoxydul (mit 2 Aeq. Wasser) als Pulver nieder, während ein saures Salz in Lösung bleibt. — Auch beim Fällen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Oxalsäure fällt fast alles Eisen als citronengelbes oxalsaures Eisenoxydul nieder.

Das Salz löst sich kaum in kaltem, sehr wenig in kochendem Wasser, selbst bei Zusatz von wässriger Oxalsäure löst es sich kaum mehr; durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure wird es löslicher. Beim Glühen wird das Salz zersetzt, es entwickelt sich Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd, und es bleibt Eisenoxydul (nach Magnus, u. A. auch metallisches Eisen oder Kohleneisen) zurück.

Oxalsaures Kali. Neutrales Salz: $\text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}$.

Zuweilen kommen auch Krystalle vor $= \text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{HO}$ (Bérard). Das Salz wird erhalten durch Sättigen der freien Säure oder des sauren Kalisalzes mit kohlensaurem Kali. Es krystallisirt in geschobenen rechtwinkligen Prismen des 2- und 1gliedrigen Systems, es löst sich in 3 Thln. kaltem Wasser. Das Salz hat einen kühlend bitteren Geschmack, und bei 4° ein specif. Gewicht von 2,12, es wird an trockener Luft undurchsichtig, aber erst bei 160° verliert es alles Krystallwasser, an feuchter Luft nimmt es dasselbe wieder auf. — Das trockene Salz zeigt beim Erwärmen von 0° bis 100° eine cubische Ausdehnung von 0,0116, es hinterlässt beim Glühen kohlensaures Kali.

Saures Salz: $\text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{aq}$. Sauerkleesalz, *Oxalium. Sal acetosellae*. Dieses Salz ist im Saft von *Oxalis acetosella* und *corniculata*, von *Rumex acetosella* und *acetosa* enthalten. Es ward früher aus dem ausgepressten Saft dieser Pflanzen durch Aufkochen, Klären, Krystallisiren und Reinigen durch wiederholtes Umkrystallisiren erhalten. Aus 400 Pfd. Sauerklee wird etwa 1 Pfd. Sauerkleesalz erhalten. Bei dem niedrigen Preise der aus Zucker dargestellten Oxalsäure wird es jetzt einfacher aus der freien Säure erhalten dadurch, dass die Hälfte der Säure mit kohlensaurem Kali gesättigt und dann die zweite Hälfte der freien Säure zugesetzt wird; auf 100 Thle. krystallisirte Oxalsäure sind nahe 55 Thle. reines kohlensaures Kali erforderlich, um das saure Salz zu bilden. Die Krystalle sind schiefe rhombische Säulen, dem 2- und 1gliedrigen System angehörend, sie haben einen bitterlich-sauren Gechmack, und 2,04 specif. Gewicht bei 4° , sie lösen sich wenig in kaltem Wasser, erst in 14 Thln. kochendem Wasser und in 34 Thln. kochendem Weingeist. Beim Erhitzen von 0° bis 100° dehnt das Salz sich um 0,0113 seines Volums aus. In der Wärme lassen sich 2 Aeq. Wasser austreiben, beim stärkeren Erhitzen wird das Salz zersetzt, es entweicht Wasser, welches etwas Oxalsäure und Ameisensäure enthält, nebenbei bildet sich eine geringe Menge eines weißen Sublimats von Oxalsäure.

Das Sauerkleesalz wird durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, ohne sich dabei zu schwärzen, unter Bildung von Kohlenensäure und Kohlenoxyd; enthält das Salz Weinstein, so schwärzt es sich und entwickelt auch schweflige Säure.

Vierfach saures Salz: $\text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 4\text{aq}$. Das von Savary und Wiegleb entdeckte Salz fällt nieder, wenn eine gesättigte wässerige Lösung des neutralen oder sauren Salzes mit Oxalsäure, Schwefelsäure, Salz- oder Salpetersäure versetzt wird; oder wenn 100 Thle. krystallisirte Oxalsäure in Lösung mit 27,4 Thln. reinem kohlen-sauren Kali versetzt wird. — Das Salz krystallisirt aus seiner Lösung in Nadeln des 1- und 1gliedrigen Systems; sie schmecken stark sauer, haben bei 4° ein specif. Gewicht von 1,849, 100 Thle. Wasser von 20° lösen 5,957 Salz. Das trockene Salz dehnt sich beim Erwärmen von 0° bis 100° um 0,0159 seines Volumens aus; die Krystalle verlieren bei 128° 4 Aeq. Krystallwasser; das trockene Salz wird bei höherer Temperatur zersetzt. Das vierfach saure Salz findet sich oft dem doppeltsauren Salz (dem Sauerkleesalz) beigemengt. Wird 1 Thl. doppeltsaures Salz geglüht, und der Rückstand mit 1 Thl. des ursprünglichen Salzes gemengt, so muss die Lösung neutral werden. Bei dem vierfach sauren Salz müssen 3 Thle. geglüht werden, um die Lösung von 1 Thl. Salz zu neutralisiren.

Wird doppeltsaures oxalsaures Kali mit Ammoniak neutralisirt, so bildet sich ein in luftbeständigen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz von oxalsaurem Kali-Ammoniak.

Auch Bleioxydhydrat wird von Sauerklee Salz gelöst, und bildet kleine luftbeständige Nadeln von oxalsaurem Kali-Bleioxyd, aus denen Alkalien das Bleioxyd abscheiden.

Oxalsaurer Kalk: $\text{CaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}$. Dieses Salz findet sich in vielen Pflanzen, namentlich in der Rhabarberwurzel, dann in bedeutender Menge in manchen Lichen-Arten. Das Salz ist während der kräftigsten Vegetation im Inhalt der Pflanzenzellen vermittelst des Pflanzeneiweißes völlig gelöst; gegen Ende der Vegetationsperiode scheidet sich der Ueberschuss an oxalsaurem Kalk in den Zellen in mikroskopischen Quadratoctaëdern ab, so in den Zellen von *Tradescantia discolor*, namentlich bei Cacteen; es findet sich auch noch in vielen anderen Pflanzen. Schmidt fand mikroskopische Quadratoctaëder von oxalsaurem Kalk im Schleim der Gallenblase bei Menschen und verschiedenen Thieren, auf der Schleimhaut des schwangern Uterus. Das Salz findet sich ferner im Harn von Menschen und Thieren.

Die Harnsteine, welche ihrer Form wegen als Maulbeersteine bezeichnet werden, bestehen aus oxalsaurem Kalk, meistens um einen Kern von Harnsäure abgelagert.

Liebig ¹⁾ fand in neuester Zeit, dass ein weißlich grauer Ueberzug auf einer cannelirten Marmorsäule vom Parthenon, der für Farbe gehalten war, aus krystallinischem oxalsaurem Kalk bestand, der offenbar der Ueberrest einer längeren Reihe aufeinanderfolgender Generationen von Flechten ist; er nannte diesen oxalsauren Kalk, ihn als Mineralspecies betrachtend, Thierschit.

Der oxalsaure Kalk fällt als ein weißes, geschmackloses Pulver nieder, welches zuweilen aus mikroskopischen Krystallen besteht, wenn man eine Kalksalzlösung mit Oxalsäure oder oxalsaurem Kalk fällt.

Das Salz ist nicht löslich in Wasser, in Salmiaklösung, in Essigsäure oder wässriger Oxalsäure, ein wenig löslich in Milchsäure; ein Ueberschuss von Salzsäure oder Salpetersäure löst das Kalksalz, bei Zusatz von Ammoniak fällt es wieder nieder. Aus der salpetersauren Lösung krystallisirt beim Abdampfen freie Oxalsäure.

Bei 100° getrocknet, enthält das Salz noch 1 Aeq. Krystallwasser, das erst bei 150° fortgeht; dieses getrocknete Salz ist im hohen Grade elektrisch; es zieht an der Luft wieder Feuchtigkeit an. Beim stärkeren Glühen wird es zersetzt und hinterlässt ein Gemenge von kohlensaurem und kaustischem Kalk. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird der oxalsaure Kalk nur theilweise zersetzt, vollständig durch längeres Kochen mit kohlensaurem Kali.

Lösliche Kupferoxydsalze, wie salpetersaures und schwefelsaures Kupferoxyd und Kupferchlorid zersetzen den oxalsauren Kalk, unter Abscheidung von oxalsaurem Kupferoxyd. Bei Gegenwart von viel Chlornatrium, Chlorammonium oder Chlorcalcium löst sich etwas oxalsaurer Kalk in Kupferchlorid auf, bei längerem Stehen scheidet sich oxalsaures Kupferoxyd aus. Wird oxalsaurer Kalk mit den löslichen Salzen von Silber, Blei, Cadmium, Zink, Nickel, Cobalt, Strontian oder

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXVI, S. 113.

Baryt gekocht, so findet eine Zersetzung statt, es bildet sich ein lösliches Kalksalz, und oxalsaures Metalloxyd (als Doppelsalz?) fällt nieder.

Oxalsaurer Kalk mit Chlorcalcium: $\text{CaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{CaCl} + 7\text{HO}$. Wird oxalsaurer Kalk in Salzsäure von 1,13 specif. Gew. kochend bis zur Sättigung gelöst, so krystallisirt beim Erkalten der filtrirten Lösung das angegebene Doppelsalz. Nach dem Abtropfen werden die Krystalle wiederholt zwischen Fließpapier ausgepresst, so lange sie noch sauer reagiren. Das Salz ist luftbeständig, durch die geringste Menge Wasser wird es zersetzt, Chlorcalcium löst sich, und oxalsaurer Kalk bleibt zurück. Bei 100° verliert das Salz 5 Aeq. Wasser, der letzte Gehalt an Wasser geht erst über 200° vollständig fort.

Oxalsaures Kobaltoxydul: $\text{CoO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}$. Es bildet sich beim Fällen eines löslichen Kobaltoxydulsalzes mit Oxalsäure; oder wenn man kohlenensaures Kobaltoxydul mit etwas überschüssiger gelöster Oxalsäure digerirt. Es stellt ein rosenrothes Pulver dar, röthet nicht Lackmus, ist in Wasser auch bei Zusatz von Oxalsäure fast unlöslich, es braucht 40000 kochender wässriger Oxalsäure zur Lösung (Winkelblech); es löst sich etwas leichter in kochendem Wasser bei Zusatz von manchen Ammoniaksalzen, beim Erkalten scheidet es sich fast vollständig wieder ab. In wässrigem Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak löst es sich schon in der Kälte ziemlich leicht, noch leichter in der Wärme. Aus einer Lösung in concentrirtem Ammoniak scheiden sich beim Abdampfen an der Luft colombinrothe Nadeln von oxalsaurem Kobaltoxydul-Ammoniak; dieses Salz löst sich in Wasser, oxydirt sich an der Luft leicht, indem sich Kobaltoxydoxydulsalz bildet, und seine Farbe wird dann brauner.

Wird oxalsaures Kobaltoxydul in luftfreiem Wasser vertheilt und dann Kali zugesetzt, so scheidet sich ein blaues basisches Salz ab, welches durch Auswaschen mit luftfreiem Wasser rein erhalten wird. Es enthält $3\text{CoO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}$. Im luftleeren Raume getrocknet, ist es ein blaugrünes Pulver. Wird das oxalsaure Kobaltoxydul, statt es kalt mit Kali zu behandeln, damit erwärmt, so bildet sich rothes Kobaltoxydulhydrat.

Oxalsaures Kobaltoxydul-Ammoniak: $\text{CoO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 9(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 15\text{HO}$ (Winkelblech). Diese Verbindung wird erhalten durch Auflösen von oxalsaurem Kobaltoxydul in neutralem oxalsauren Ammoniak; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung bilden sich hellrothe Krystalle, diese sind in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser sehr leicht löslich; eine Lösung mit 2 Proc. Salz erscheint dunkler gefärbt, als das Salz für sich. An der Luft verwittert das Salz, bei Abschluss der Luft geglüht, bleibt Kobalt metallisch zurück.

Wird die Lösung dieses Salzes mit Ammoniak versetzt, so wird sie farblos, und es scheidet sich ein hellbraunes Pulver ab, welches $2(\text{CoO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + \text{NH}_3 + 6\text{HO}$ enthalten soll; das Salz wird durch wässriges Kali in der Wärme zersetzt, es entwickelt sich Ammoniak und blaues basisches Oxydulsalz scheidet sich ab.

Oxalsaures Kobaltoxydul-Kali wird in rothen Krystallen erhalten, wenn oxalsaures Kobaltoxydul mit neutralem oxalsauren Kali, oder wenn Kobaltoxydulhydrat mit saurem oxalsauren Kali in Lösung erhitzt wird; das Salz krystallisirt beim Erkalten der Lösung; es ist fast unlöslich in kaltem Wasser.

Oxalsaures Kobaltoxyd ist für sich nicht dargestellt; in Ver-

bindung mit Ammoniak: $C_2O_3 \cdot 3C_2O_3 + 6NH_3 + 3H_2O$, wird es erhalten, wenn eine Lösung von oxalsaurem Kobaltoxydul in concentrirtem Ammoniak längere Zeit der Luft ausgesetzt wird bei abgehaltener Kohlensäure; es scheiden sich hyacinthrothe glänzende Krystallkörner aus, welche durch Umkrystallisiren aus einer heißen Lösung von kohlsaurem Ammoniak gereinigt werden. Das Salz (oxalsaurer Rosekobaltiak von Fremy, welches nach ihm auf $2C_2O_3 \cdot 5NH_3$ enthält) löst sich kaum in Wasser oder wässrigem Ammoniak, leichter in heißem kohlsaurem Ammoniak. Bei 100° verliert das Salz nur wenig an Gewicht, bei stärkerer Hitze geht Ammoniak fort, und das Salz färbt sich violett. Mit Kali gekocht, entwickelt sich aus der Verbindung Ammoniak und braunes Oxydhydrat bleibt zurück.

Oxalsaures Kobaltoxyd-Oxydul: $Co_2O_3 \cdot 3C_2O_3 + CoO \cdot C_2O_3$. Wird frisch ausgefälltes Kobaltoxydhydrat mit einer gesättigten Lösung von Oxalsäure übergossen, so löst es sich bei einer Temperatur von nahe 0° unter schwacher Kohlensäureentwicklung auf, indem $\frac{1}{3}$ der Base zu Oxydulsalz reducirt ist, dessen oxalsaures Salz sich mit dem oxalsauren Kobaltoxyd vereinigt; es bildet sich eine tiefgrün gefärbte Lösung, die bei gewöhnlicher Temperatur in einem trockenen Luftstrome verdampft wird. Das Salz scheidet sich in wasserfreien, dunkelgrünen, seideglänzenden Nadeln ab; es ist sehr leicht in Wasser löslich und zerfließt an der Luft. Die Lösung, von der Farbe des mangansauren Kalis, zersetzt sich bei Mittelwärme an der Luft, leichter unter Einfluss von Sonnenlicht oder im luftleeren Raume, es entwickelt sich Kohlensäure, indem das Salz in oxalsaures Kobaltoxydul übergeht, welches sich bei langsamer Bildung in kleinen Krystallen ausscheidet. — Schwefelwasserstoff zersetzt die Lösung langsam; Ammoniak scheidet aus der concentrirten Lösung einen braunen Niederschlag ab; Kali verhält sich ähnlich; kohlsaures Kali giebt einen grünen Niederschlag, der erst an der Luft braun wird, Cyankalium giebt einen weißen, Ferrocyankalium, besonders in der sauren Lösung, einen blauen Niederschlag. Kalksalze fallen aus der Lösung nicht die Oxalsäure.

Wird die grüne Lösung von oxalsaurem Kobaltoxydoxydul mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak oder oxalsaurem Kali versetzt, und die Lösung in einem trockenen Luftstrom oder in Vacuum verdampft, so bilden sich kleine grüne Krystalle von einem Ammoniak- oder Kali-Doppelsalz. Diese Verbindungen sind sehr leicht in Wasser löslich; ihre Lösungen zersetzen sich am Lichte und unter Einfluss von Wärme fast ebenso leicht, wie die des oxalsauren Kobaltoxydoxyduls; im Vacuum lassen sie sich rasch abdampfen, beim längeren Stehen darin erfolgt aber auch die Reduction unter Entwicklung von Kohlensäure.

Oxalsaures Kupferoxyd. Kupfer in Berührung mit wässriger Oxalsäure und Luft oxydirt sich langsam. Eine Lösung von Kupfervitriol wird durch freie Oxalsäure fast vollständig gefällt; ebenso durch oxalsaure Alkalien, wenn diese nicht im Ueberschuss zugesetzt werden. Getrocknet ist das oxalsaure Kupferoxyd ein hellgrünlichblaues Pulver, es löst sich nicht in Wasser, auch nicht in kochender wässriger Oxalsäure; ein Zusatz von vielen Ammoniaksalzen macht es etwas löslicher; bei Zusatz von reinem und von kohlsaurem Ammoniak ist es ziemlich leicht löslich, in warmer concentrirter Salzsäure löst es sich vollständig und giebt eine gelbe Lösung. Mit einer kalten Lösung von kohlsaurem Kali zusammengebracht, wird das oxalsaure Kupferoxyd

lasurblau; beim Kochen damit scheidet sich schwarzes Kupferoxyd ab. Das stark getrocknete Kupfersalz enthält noch Wasser; stark erhitzt, zersetzt es sich unter Entwicklung von Wasser und Kohlensäure, wobei reines metallisches Kupfer in rothen glänzenden Blättchen zurückbleibt.

Das oxalsaurer Kupferoxyd bildet mit den oxalsaurer Alkalien lösliche Doppelsalze.

Oxalsaurer Kupferoxyd mit Ammoniak. Wird in wässriges Ammoniak ein Ueberschuss von oxalsaurer Kupferoxyd gebracht, so bildet sich eine tiefblaue Lösung, und es bleibt ein ungelöstes lasurblaues sandartiges Pulver zurück, dessen Zusammensetzung (nach Vogel) $2(\text{CuO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + \text{NH}_3$ seyn soll; über 100° erhitzt, verliert dieses Pulver Ammoniak, und bei höherer Temperatur verbrennt es unter Verpuffung mit Flamme.

Wird die blaue Lösung von oxalsaurer Kupferoxyd in Ammoniak verdampft, so schießen dunkelhimmelblaue, platte, sechsseitige Säulen an von $\text{CuO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 \cdot \text{NH}_3 + \text{HO}$, welche bei 15° schon verwittern unter Verlust von Ammoniak und Wasser. Bei höherer Temperatur verhält es sich wie das vorige Salz.

Oxalsaurer Kupferoxyd-Ammoniak: $\text{CuO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}$. Das Salz bildet sich durch Auflösen von Kupferoxyd in saurem oxalsaurer Ammoniak, oder wenn oxalsaurer Kupferoxyd in neutralem oxalsaurer Ammoniak gelöst wird. Es krystallisirt in blauen Blättchen; diese sind luftbeständig, sie lösen sich schwierig in Wasser und zersetzen sich hierbei theilweise unter Zurücklassung von etwas oxalsaurer Kupferoxyd, sie lösen sich leicht in überschüssigem oxalsaurer Ammoniak; etwas über 100° verliert das Salz sein Krystallwasser, bei höherer Temperatur geht auch Ammoniak fort, und die zersetzte Masse erscheint braun.

Metallisches Eisen in die Lösung von diesem Doppelsalz gebracht, verknüpft sich, indem Ammoniak frei wird; bei Zutritt von Luft löst sich dann das abgeschiedene Kupfer unter Oxydation in dem freigewordenen Ammoniak wieder auf; bei Abschluss der Luft findet dies nicht statt; zuweilen erfolgt die Abscheidung des Kupfers mittelst Eisen schon in der Kälte, zuweilen erst in der Wärme.

Oxalsaurer Kupferoxyd-Kali: $\text{CuO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}$ oder $+ 4\text{HO}$. Das Salz lässt sich durch Lösen von kohlen-saurer Kupferoxyd in saurem oxalsaurer Kali, oder von oxalsaurer Kupferoxyd in neutralem oxalsaurer Kali darstellen, oder wenn Kupfer-vitriollösung mit überschüssigem neutralen oxalsaurer Kali gefällt wird. Aus der heißen Lösung krystallisirt das Salz in grünlichblauen Rhomboëdern, welche 2 Aeq. Wasser enthalten und luftbeständig sind. Bei niedriger Temperatur scheiden sich blaue nadelförmige sechsseitige Säulen ab, welche 4 Aeq. Wasser enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur aber schnell verwittern. Das Salz löst sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, wobei ein Theil oxalsaurer Kupferoxyd sich abscheidet; bei Zusatz von oxalsaurer Kali löst es sich vollständig. In Weingeist ist es unlöslich, verliert aber beim Uebergießen mit Alkohol Krystallwasser. In der Hitze verliert sowohl das Salz mit 4 Wasser, wie das mit 2 Wasser, sein Krystallwasser.

Oxalsaurer Kupferoxyd-Natron: $\text{CuO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}$. Entsteht in gleicher Weise, wie das Kalidoppelsalz. Es bildet blaue Nadeln, löst sich unvollständig unter theilweiser Zer-

setzung in Wasser, ist bei Zusatz von oxalsaurem Natron löslich ohne Zersetzung. Es ist luftbeständig, im Licht zersetzt es sich und wird, ohne sein Gewicht zu verändern (Vogel), zuerst grün, dann braun. In der Hitze verliert das Salz zuerst sein Krystallwasser und zersetzt sich dann bei höherer Temperatur.

Oxalsaures Lanthanoxyd ist in Wasser unlöslich.

Oxalsaures Lithon. Das neutrale Salz ist schwierig krystallisirbar und leicht in Wasser löslich; das saure Salz bildet durchsichtige, etwas weniger lösliche Krystallkörner.

Oxalsäure Magnesia: $MgO \cdot C_2O_3 + 2HO$. Zur Darstellung desselben digerirt man kohlen-saure Magnesia mit einer Auflösung von Oxalsäure, oder fällt eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia mit oxalsaurem Kali. Das Salz ist ein weißes Pulver, sehr wenig in Wasser löslich und wird auch durch Zusatz von Oxalsäure nicht merkbar löslicher. Es verliert bei 100° viel weniger, als 1 Aeq. Wasser.

Oxalsaures Magnesia - Ammoniak: 1) $MgO \cdot C_2O_3 + 5(NH_4O \cdot C_2O_3) + 4HO$ (Gmelin), oder $MgO \cdot C_2O_3 + 6(NH_4O \cdot C_2O_3) + 4HO$ (Kayser). Man sättigt eine concentrirte Lösung von neutralem oxalsaurem Ammoniak kochend mit oxalsaurer Magnesia, oder kocht eine Lösung von saurem oxalsaurem Ammoniak mit Magnesia. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich das Doppelsalz in milchweißen, warzenförmigen Krystallen ab; sie sind in Wasser löslich, wobei sich ein wenig oxalsäure Magnesia abscheidet; sie verwittern an der Luft.

2) $3(MgO \cdot C_2O_3) + NH_4O \cdot C_2O_3 + 2HO$, bildet sich, wenn nicht zu verdünnte Lösungen von Chlormagnesium und oxalsaurem Ammoniak gemischt werden; im Laufe von einigen Stunden oder in einigen Wochen, je nach der Concentration der Flüssigkeit, scheidet es sich in durchscheinenden, weißen Krystallrinden aus. Das Salz ist geschmacklos, es löst sich in 480 Thln. Wasser; es ist löslich in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure, und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak nicht wieder gefällt.

Oxalsaures Magnesia - Kali: $MgO \cdot C_2O_3 + KO \cdot C_2O_3 + 6HO$. Eine concentrirte Lösung von neutralem oxalsaurem Kali wird mit frisch gefällter oxalsaurer Magnesia gekocht; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Doppelsalz in milchweißen, warzenförmigen Krystallen aus; diese sind in kaltem Wasser fast unlöslich, heißes Wasser löst das oxalsäure Kali daraus auf. An der Luft verwittern sie.

Oxalsaures Manganoxyd. Eine kalte Auflösung von Oxalsäure mit Manganoxyd geschüttelt, giebt (nach Frömmherz) eine braune Lösung, die bei Zusatz von Kali purpurroth wird; langsam in der Kälte, schneller in der Wärme zersetzt sie sich, es entwickelt sich Kohlensäure unter Abscheidung von oxalsaurem Oxydulsalz.

Oxalsaures Manganoxydul. Das Salz bildet sich, wenn kohlen-saures Manganoxydul mit wässriger Oxalsäure digerirt wird, oder man fällt eine nicht zu verdünnte Lösung eines Manganoxydulsalzes mit einer Lösung von Oxalsäure oder oxalsaurem Kali, welches aber nicht im Ueberschuss angewendet werden darf. Es scheidet sich als weißes, krystallinisches Pulver ab, welches nach dem Trocknen oft schwach röthlich ist. Es löst sich in 900 kaltem, in etwas weniger kochendem Wasser; bei Zusatz von Oxalsäure ist es nicht in der Kälte,

aber in der Wärme viel löslicher; auch Zusatz von Essigsäure und von den meisten Ammoniaksalzen macht, dass es sich in der Wärme leichter löst. Das Salz enthält Krystallwasser, verliert aber bei 100° nichts am Gewicht.

Oxalsaures Manganoxydul-Ammoniak: $\text{MnO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 4\text{HO}$. Oxalsaures Manganoxydul löst sich in einer siedenden Lösung von oxalsaurem Ammoniak, beim Erkalten krystallisiert das schwer lösliche Doppelsalz in weissen Nadeln, die an der Luft zu einem gelben Pulver verwittern.

Wird die wässerige Lösung des Salzes mit Ammoniak versetzt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, vielleicht entweder eine Verbindung des Doppelsalzes mit Ammoniak, oder ein Doppelsalz mit basisch oxalsaurem Manganoxydul: $3(\text{MnO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 + 8\text{HO}$, oder $(3\text{MnO} + \text{C}_2\text{O}_3) + 3(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 6\text{HO}$.

Oxalsaures Manganoxydul-Kali. Oxalsaures Manganoxydul löst sich beim Erhitzen auch in oxalsaurem Kali; beim Erkalten krystallisiert das Doppelsalz in weissen oder röthlichen Krystallen.

Oxalsaures Methyloxyd. Oxalholzäther. Kleeholzäther. Oxalformester. Oxamethol: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$. Von Dumas und Péligot 1835 entdeckt. Zur Darstellung dieser Verbindung destillirt man gleiche Theile Holzgeist, Schwefelsäurehydrat und krystallisirter Oxalsäure, oder auf 1 Holzgeist 1 Sauerkleesalz und 2 Schwefelsäure oder 4 Thle. verwitterter Oxalsäure mit 4 Holzgeist und $\frac{1}{2}$ bis höchstens 1 Schwefelsäure; zweckmäsig ist es, das Gemenge einige Zeit vor der Destillation mit einander zu digeriren, ähnlich wie bei Bereitung des Oxaläthers. Es geht bei der Destillation zuerst etwas Holzgeist und dann der Aether über, der in der Vorlage krystallinisch erstarrt; man lässt ihn in einem Oelbade trocknen, um Holzgeist und Wasser zu entfernen, und destillirt ihn dann über Bleiglätte, wobei die freie Oxalsäure zurückbleibt.

Der Oxalholzäther krystallisirt in rhombischen farblosen Tafeln, er riecht dem Oxalweinäther etwas ähnlich; er löst sich ein wenig in Wasser, leichter in Alkohol und Holzgeist, besonders in der Wärme. Er schmilzt bei 51° und siedet bei 161°.

Zersetzungen des oxalsauren Methyloxyds. 1) Durch Wasser. Oxalholzäther mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur in Berührung, zersetzt sich bald, schneller noch beim Erhitzen. Hierbei bildet sich, nach Péligot, Oxalsäure und Holzgeist; nach Schweitzer neben Oxalsäure ein Oel, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}$, welches er Methol nennt.

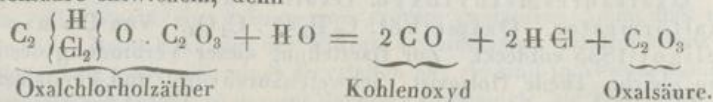
2) Durch Alkalien. Wird zu einer Lösung von Oxalholzäther wenig Kalihydrat gesetzt, so zwar, dass es nicht zur Sättigung aller Oxalsäure hinreicht, so scheidet sich beim Verdampfen ein Salz ab, welches wahrscheinlich oxalsaures Methyloxyd-Kali ist. Wird der Aether in Weinalkohol gelöst und mit Kalihydrat bis zur anfangenden alkalischen Reaction versetzt, so scheiden sich beim Verdunsten Krystalle von oxalsaurem Aethyloxyd-Kali ab.

3) Durch Ammoniak. Bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak bildet sich Holzgeist und Oxamid; bei Einwirkung von trockenem Ammoniakgas entsteht oxaminsaures Methyloxyd (s. d. A.) und Holzgeist.

4) Durch Chlorgas. Bei Einwirkung von trockenem Chlor-

gas auf oxalsaures Methyloxyd wird nach und nach der Wasserstoff des Methyloxyds durch Chlor ersetzt. Es bilden sich hier verschiedene Producte.

Oxalsaures Bichlormethyloxyd. Chloroxalformester. Zweifach gechlorter Holzäther. Vierfachchlor-Oxamethol. $C_2 \left\{ \begin{array}{c} H \\ Cl_2 \end{array} \right\} O \cdot C_2 O_3$. Diese Verbindung ist von Malaguti entdeckt. Um sie darzustellen, wird trockenes Chlorgas über im Schmelzen erhaltenen Oxalholzäther geleitet, ohne das Sonnenlicht einwirken zu lassen. Die Wirkung geht im Tageslicht nur langsam vor sich, so dass nach einer Einwirkung von mehreren Wochen nur ein kleiner Theil des behandelten Aethers bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt. Dieser flüssige Theil wird abgegossen und nochmals mit Chlor behandelt, so lange, bis ein Tropfen sich vollständig in Wasser unter Aufbrausen löst. Das gelbe, rauchende Product wird dann zuerst an der Luft erwärmt, und darauf fractionirt destillirt, es bleiben Oxalsäure und oxalsaures Methyloxyd, zum Theil gechlortes, zurück; von den Destillaten sind diejenigen die reinsten, die bei Zerlegung durch Wasser nur Kohlenoxyd, nicht auch Kohlensäure entwickeln, denn



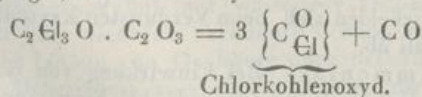
Der reine Aether ist eine farblose flüchtige Substanz; an feuchter Luft oder mit sehr wenig Wasser zusammengebracht, bildet sich krystallisirte Oxalsäure.

Oxalsaures Trichlormethyloxyd. Perchloroxalformester. Dreifach gechlorter Oxalholzäther. Sechsfach-Oxamethol. Wird Oxalholzäther unter Einfluss des directen Sonnenlichts der Einwirkung von Chlor ausgesetzt, so bildet sich zuerst auch oxalsaures Bichlormethyloxyd, bald entsteht aber noch ein chlorreicheres Product, das oxalsaure Trichlormethyloxyd, welches von Cahours entdeckt ist. Seine Zusammensetzung ist: $C_2 Cl_3 O \cdot C_2 O_3$.

Zu seiner Darstellung wird trockenes oxalsaures Methyloxyd in kleinen Portionen in vollständig mit Chlor gefüllte Flaschen gebracht, und dann der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt. Es tritt eine sehr lebhaft Reaction ein, die aber bald nachlässt. Sobald die Farbe des Chlorgases sich nicht verändert, ist die Umwandlung vollständig.

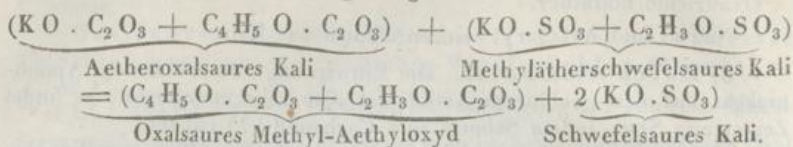
Der Oxalperchlorholzäther bildet schneeweiße, perlglänzende Blättchen, er schmilzt bei gelinder Wärme, bei höherer Temperatur zersetzt er sich, ein Theil sublimirt unzersetzt.

Zersetzungen des oxalsauren Trichlormethyloxyds:
1) durch Wärme. Wird die Verbindung durch ein auf 350° bis 400° erhitztes Rohr geleitet, so zerlegt sie sich vollständig in Chlorkohlenoxyd (Phosgen) und Kohlenoxyd:



2) durch fixe Alkalien. Eine wässrige Lösung von Kali wirkt heftig zersetzend ein, es bildet sich Chlorkalium, kohlensaures Kali und oxalsaures Kali:

methylätherschwefelsaurem Kali, oder wenn methylätheroxalsaures Kali mit ätherschwefelsaurem Salz gemengt destillirt wird:



Zur Darstellung dieser Doppelverbindung wird ätheroxalsaures Kali (dessen Darstellung siehe unter: »saures oxalsaures Aethyloxyd« Bd. I, S. 122) bei 100° getrocknet, mit sorgfältig getrocknetem, methylätherschwefelsaurem Kali gemengt, wobei man, um die Destillation zu erleichtern, Bimssteinpulver beimischt. Das Gemenge wird im Sandbade destillirt; es geht eine unreine, gelbliche, stark nach Zwiebeln riechende Flüssigkeit über; sie wird wiederholt über Chlornatrium destillirt, dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und über Bleioxyd rectificirt.

Das oxalsaure Methyl-Äthyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch, sie hat bei 12° ein spezifisches Gewicht von 1,27, sie siedet bei 160° bis 170° und destillirt unverändert über; das spezifische Gewicht des Dampfes ist 4,6, es berechnet sich bei einer Verdichtung auf 4 Volum zu 4,5. In kaltem Wasser löst der Aether sich nicht, beim Stehen damit, und auch schon an feuchter Luft zersetzt er sich langsam, schneller beim Kochen mit Wasser; Kalilauge zersetzt ihn sogleich, es bildet sich Holzgeist, Alkohol und Oxalsäure¹⁾.

Oxalsaures Molybdänoxyd. Das Salz scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung in schwarzblauen Krystallen ab; es löst sich mit rother Farbe in Wasser, Ammoniak fällt aus der Lösung ein ziegelrothes basisches Salz, welches in überschüssigem Ammoniak nicht löslich ist. Mit oxalsaurem Kali bildet es ein in Wasser lösliches Doppelsalz, welches entsteht, indem saures oxalsaures Kali mit Molybdänoxydhydrat erwärmt wird.

Oxalsaures Molybdänoxydul entsteht beim Fällen eines Molybdänoxydulsalzes mit Oxalsäure, ein dunkelgrauer Niederschlag, im trockenen Zustande fast schwarz, er löst sich nicht in Wasser, selbst bei Zusatz von freier Oxalsäure löst er sich sehr wenig. Mit oxalsaurem Kali bildet er ein in Wasser lösliches purpurfarbenedes Doppelsalz.

Oxalsaure Molybdänsäure. Wird wässrige Oxalsäure mit Molybdänsäure digerirt, so bildet sich eine farblose Lösung; beim Verdunsten derselben bleibt eine farblose Gallerte, die nach einiger Zeit von selbst krystallinisch wird. Das Salz ist in Wasser und mit gelber Farbe in Weingeist löslich.

Eine Lösung von saurem oxalsaurem Kali löst die Molybdänsäure, es bildet sich ein nicht krystallisirbares Doppelsalz.

Oxalsaures Natron findet sich in manchen Pflanzen, so in manchen Salsola-Arten und im Saft des *Mesembrianthemum crystallinum*. Neutrales Salz: $\text{Na O} \cdot \text{C}_2 \text{O}_3$. Das Salz wird durch Neutralisation von aufgelöster krystallisirter Oxalsäure (100 Thle.) mit krystallisirtem koh-

¹⁾ Chancel: Compt. rend. des travaux de chem. par Laurent et Gerhardt. 1850. p. 372. Annalen der Chem. und Pharm. LXXIX, S. 91. Journ. für praktische Chemie LI, S. 316.

lensauren Natron (227 Thle.) dargestellt. Es krystallisirt in kleinen, wasserfreien Krystallkörnern (Graham), 100 Thle. Wasser lösen 3,74 Thle. Salz bei 20°, 8 und 6,24 Salz bei 100° (Pohl).

Saures Salz: $\text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2 \text{ aq.}$ Entsteht durch Auflösen von 100 krystallisirter Oxalsäure und 114 krystallisirtem kohlen-sauren Natron in Wasser, und Krystallisiren. Die Krystalle sind sauer, schwer löslich in Wasser, sie verlieren bei 100° nur 1 Aeq. Wasser, erst bei 160° geht auch das zweite Aeq. Krystallwasser fort.

Oxalsaures Natron-Kali. Wird Sauerkleesalz mit kohlen-saurem Natron neutralisirt, so soll sich, nach Wenzel, ein leicht lösliches Salz bilden, welches dem Alaun ähnlich krystallisirt; nach Ram-melsberg scheidet sich wasserfreies neutrales oxalsaures Natron kry-stallinisch ab.

Oxalsaures Nickeloxydul: $\text{NiO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2 \text{HO}$. Gelöste Oxalsäure nimmt in der Wärme Nickeloxydulhydrat auf und zersetzt kohlen-saures Nickeloxydul; sie fällt die Nickeloxydulsalze fast vollständig. Die oxalsauren Alkalien fällen die Nickeloxydulsalze gar nicht oder sehr langsam; beim Ueberschuss des Fällungsmittels löst sich der Nieder-schlag leicht auf. Das oxalsaure Nickeloxydul bildet grünliche Flocken, es löst sich nicht in Wasser, und selbst in kochendem Wasser bei Zusatz von freier Oxalsäure sehr wenig, dagegen löst es sich leicht in stärkeren Mineralsäuren. Beim Erhitzen verliert das Salz Wasser; in einer Retorte bis zur Zersetzung erhitzt, bleibt Nickelmetall zurück.

Das oxalsaure Nickeloxydul löst sich nur wenig in den meisten Ammoniaksalzen, aber leicht in reinem und kohlen-saurem Ammoniak. Wird die violette Lösung des Nickeloxydulsalzes in Ammoniak an die Luft gestellt, so dampft Ammoniak fort, und es scheidet sich am-moniakhaltendes oxalsaures Nickeloxydul: $2(\text{NiO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + \text{NH}_3 + 6 \text{HO}$, in krystallinischen Rinden von hellbläulich grüner Farbe ab; das Salz löst sich nicht in Wasser, aber leicht wieder in Ammoniak.

Oxalsaures Nickeloxydul-Ammoniak, $\text{NiO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 9(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 15 \text{HO}$. Das oxalsaure Nickeloxydul löst sich in oxalsaurem Ammoniak; aus der hellgrünen Lösung krystallisirt dieses schwach grün gefärbte Salz; es verhält sich ganz analog dem entsprechenden Kobaltoxydulsalz; Ammoniak fällt aus seiner wässerigen Lö-sung ein hellgrünes basisches Salz, das identisch ist mit dem, wel-ches aus einer Lösung von oxalsaurem Nickeloxydul an der Luft heraus-krystallisirt.

Oxalsaures Nickeloxydul-Kali. Wird oxalsaures Nickel-oxydul mit einer Lösung von neutralem oxalsauren Kali erhitzt, so bil-det sich ein hellgrünes neutrales, nicht in kaltem Wasser lösliches Salz.

Oxalsaures Palladiumoxydul fällt als ein hellgelber Nieder-schlag, wenn salpetersaures Palladiumoxydul mit oxalsauren Alkalien gefällt wird.

Oxalsaures Palladiumoxydul-Ammoniak: $\text{PdO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2 \text{HO}$ oder $+ 8 \text{HO}$. Dieses Doppelsalz bildet sich, wenn die Lösung eines Palladiumoxydulsalzes in Ammoniak mit Oxalsäure versetzt, oder wenn Palladiumoxydulhydrat mit saurem oxal-sauren Ammoniak gekocht wird. Das Salz krystallisirt aus der hei-ßen Lösung in bronzegelben, kurzen, rhombischen Säulen, welche 2 Aeq. Wasser enthalten; zuweilen bilden sich lange Nadeln mit 8 Aeq. Wasser.

Oxalsaures Platinoxyd bildet sich beim Auflösen von Platinoxydhydrat in Oxalsäure, es bildet gelbe Krystalle.

Oxalsaures Platinoxydul. Wird Platinoxyd-Natron mit einer Lösung von Oxalsäure erhitzt, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure eine dunkle Flüssigkeit, welche beim Erkalten zuerst grün, dann dunkelblau wird. Aus dieser Lösung scheiden sich nach und nach kupferrothe, metallisch glänzende Nadeln ab von oxalsaurem Platinoxydul; die zurückbleibende blaue Mutterlauge wird beim Verdünnen mit Wasser gelb, durch Abdampfen wieder blau. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen mit einer schwachen Verpuffung, es entwickelt sich Wasser und Kohlensäure.

Oxalsaures Quecksilberoxyd: $\text{Hg O} \cdot \text{C}_2 \text{O}_3 \cdot \text{H O}$. Das Salz scheidet sich als ein weißes, unlösliches Pulver aus, wenn eine Lösung von essigsaurem oder salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Oxalsäure oder oxalsaurem Alkali gefällt wird. Es ist weiß, bräunt sich langsam am Licht, ist unlöslich in Wasser, durch längeres Kochen damit wird es zersetzt in saures lösliches und basisches unlösliches Salz; es ist unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Aether. In der Wärme ist es kaum löslich in wässriger Oxalsäure, leicht löslich in Salpetersäure oder Salzsäure. In der Hitze wird es zersetzt.

Wird das oxalsaure Quecksilberoxyd mit kaustischem Ammoniak digerirt, so bleibt ein weißes basisches oxalsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, welches sich in etwa 400 Thln. Wasser, oder in fast 500 Thln. Weingeist löst, in Aether aber unlöslich ist. Es löst sich in concentrirter Salzsäure und in heißer Salpetersäure. Kalihydrat färbt das Salz gelb.

Oxalsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak. Oxalsaures Quecksilberoxyd löst sich beim Digeriren in gelöstem neutralen oxalsauren Kali; beim Verdampfen der Lösung scheidet sich das Salz in weißen glänzenden Blättchen ab, die sich am Licht bald gelb färben. Das Doppelsalz wird durch Wasser zersetzt, indem oxalsaures Quecksilberoxyd zurückbleibt. Mit Kalilauge erhitzt, scheidet sich Quecksilberoxyd aus, für sich erhitzt, schmelzen die Krystalle, sie entwickeln Ammoniak und verpuffen zuletzt unter Entwicklung von Kohlensäure.

Oxalsaures Quecksilberoxydul. Wird Quecksilberoxydul in der Kälte mit gelöster Oxalsäure längere Zeit in Berührung gelassen, oder salpetersaures oder schwefelsaures Quecksilberoxydul mit Oxalsäure oder oxalsaurem Kali gefällt, so bildet sich oxalsaures Quecksilberoxydul als ein weißes lockeres Pulver, es färbt sich, besonders wenn es feucht ist, am Licht; es ist in Wasser fast unlöslich, löst sich auch nicht in Weingeist oder Aether; wässrige Oxalsäure löst es kaum merkbar; in heißer Schwefelsäure oder in warmer concentrirter Salpetersäure wird es gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser ab. Langsam erhitzt, zerlegt es sich nicht weit über 100° ruhig, aber vollständig, rasch erhitzt verpufft es. — Mit nicht zu viel verdünntem Ammoniak geschüttelt, bildet sich ein unlösliches, schwarzes, basisch oxalsaures Quecksilberoxydul-Ammoniak.

Beim Digeriren mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak zerlegt das oxalsaure Quecksilberoxydul sich in Oxydsalz und metallisches Quecksilber.

Oxalsaures Quecksilberoxydul-Kali. Zur Darstellung desselben wird frisch gefälltes oxalsaures Quecksilberoxydul mit oxalsaurem Kali bei ganz gelinder Wärme digerirt. Beim allmäligen Ver-

dampfen scheidet sich das Salz in farblosen vierseitigen Prismen ab. Es ist ohne Zersetzung leicht löslich in Wasser und lässt sich umkrystallisiren; es ist nicht löslich in Weingeist. Die Lösung wird durch Salzsäure gefällt. Beim Erhitzen zersetzt es sich.

Oxalsaures Silberoxyd. Die Lösungen von salpetersaurem und schwefelsaurem Silberoxyd werden durch Oxalsäure gefällt. Das oxalsaure Silberoxyd ist ein weißes Pulver, es färbt sich am Licht, in Wasser ist es unlöslich; in der Hitze löst es sich in einer Auflösung verschiedener Ammoniaksalze, beim Erkalten scheidet es sich größtentheils wieder ab, in reinem und in kohlen-saurem Ammoniak löst es sich auch in der Kälte, ebenso in Salpetersäure. Beim Erhitzen zersetzt das Salz sich unter schwachem Verpuffen und unter Entwicklung von Wasser und Kohlensäure. Auch durch den Schlag verpufft es schwach. In einem Strom von Wasserstoff bei 100° erhitzt, zersetzt es sich und bildet braungelbes saures oxalsaures Silberoxydul, $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$, welches bei 140° im Wasserstoff heftig explodirt.

Oxalsaures Silberoxyd-Kali. Beim Digeriren von saurem oxalsauren Kali mit Silberoxydhydrat oder mit kohlen-saurem Silberoxyd bildet sich dieses leicht lösliche Doppelsalz, welches beim Verdampfen in luftbeständigen Rhomboedern krystallisirt.

Oxalsaurer Strontian: $\text{SrO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}$. Eine Lösung von salpetersaurem Strontian wird mit neutralem oxalsauren Kali gefällt. Der Niederschlag ist ein weißes Pulver, es löst sich nur in 1920 Thln. kochendem Wasser, leichter bei Gegenwart von Salmiak oder von salpetersaurem Ammoniak, aber wenig in wässriger Oxalsäure. Das auf 100° erhitzte Strontiansalz enthält noch Krystallwasser.

Wenn die Lösung eines Strontiansalzes mit Oxalsäure versetzt wird, so soll sich auch saures Salz bilden.

Oxalsäure Tantalsäure (?). Tantalsäurehydrat löst sich, nach Wollaston, in wässriger Oxalsäure, nach Berzelius nur in saurem oxalsauren Kali zu einer farblosen Lösung, aus welcher Alkalien Tantalsäure fällen.

Oxalsaures Telluroxyd. Eine Lösung von Oxalsäure löst nicht die wasserfreie tellurige Säure, aber das Hydrat; beim Verdampfen scheidet sich das Salz krystallinisch körnig aus; es ist leicht und ohne Zersetzung in Wasser löslich.

Oxalsäure Thonerde: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}$. Ein nicht in Wasser lösliches Salz, welches daher aus Lösungen von Thonderdesalzen durch oxalsaures Kali gefällt wird. Das Salz löst sich leicht bei Zusatz von etwas Oxalsäure; beim Abdampfen der Lösung bleibt dann eine amorphe gelbliche Masse zurück, sie röthet Lackmus und ist sehr leicht in Wasser löslich, zerfließt sogar an der Luft.

Oxalsäure Thonerde-Baryt: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{BaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 10\text{HO}$ oder $+ 30\text{HO}$. Wird eine concentrirte Lösung von Chlorbaryum mit einer Lösung von saurer oxalsaurer Thonerde gemengt, so scheidet sich dieses Salz in kleinen weißen, seideglänzenden Nadeln aus. Es ist kaum in kaltem, und nur in 30 Thln. kochendem Wasser löslich. Ammoniak zieht Oxalsäure aus und lässt oxalsauren Baryt gemengt mit Thonerde zurück.

Oxalsäure Thonerde-Kali. Wird 1 Thl. Thonderdehydrat mit 5 Thln. saurem oxalsauren Kali in Wasser gelöst, so bleibt beim

Abdampfen das Doppelsalz als ein gummiartiges, leicht in Wasser lösliches, aber nicht zerfließliches Salz zurück.

Oxalsäure Thonerde-Natron: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 6\text{HO}$. Das Salz bildet sich, wenn Thonerdehydrat in saurem oxalsaurem Natron gelöst wird; beim Verdunsten oder beim Uebergießen der Lösung mit Weingeist scheidet sich das Salz in dünnen Blättern ab.

Oxalsäure Thonerde-Strontian: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{SrO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 18\text{HO}$. In ähnlicher Weise wie das Barytsalz dargestellt, krystallisirt das Salz in kleinen weißen Nadeln. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, wird aber durch kochendes Wasser zersetzt.

Oxalsäure Thorerde. Thorerdesalze werden durch Oxalsäure aus ihren Lösungen gefällt, es bildet sich ein schwerer weißer Niederschlag; er ist unlöslich in Wasser und in überschüssiger Oxalsäure; in anderen verdünnten Säuren ist er schwer löslich. Beim Auswaschen mit Wasser geht das Filtrat gern milchig durch das Filter, was durch Zusatz von Oxalsäure verhütet wird.

Oxalsäure Titansäure: $13\text{TiO}_2 + 2\text{C}_2\text{O}_3 + 12\text{HO}$ oder $\text{TiO}_2 + 2\text{C}_2\text{O}_3 + 12(\text{TiO}_2 \cdot \text{HO})$. Wird die Lösung eines Salzes des Titanoxyds mit Oxalsäure versetzt, so scheidet beim Kochen die oxalsäure Verbindung sich als käsige Masse ab. Der weißer Niederschlag röthet Lackmus, er löst sich in Titanchlorid wie in überschüssiger Oxalsäure.

Oxalsaures Uranoxyd: $\text{U}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{HO}$. Um das Salz darzustellen, werden concentrirte Lösungen von Oxalsäure und von salpetersaurem Uranoxyd mit einander gemengt. Bei Anwendung von kalten Lösungen bildet sich ein gelbes Pulver; waren die Flüssigkeiten heiß, so fällt ein zähes Magma nieder, welches allmählig krystallinisch wird. Es wird mit Wasser abgewaschen, bis das Filtrat nur noch schwach sauer reagirt. Ein schwefelgelbes Salz von 2,98 specif. Gewicht, es löst sich in 125 Thln. Wasser von 14° und in 30 Thln. siedendem Wasser. Die wässrige Lösung zersetzt sich unter Einwirkung des Sonnenlichts, es entwickelt sich Kohlensäure und etwas Kohlenoxyd, während violettbraune Flocken von Uranoxydulhydrat sich abscheiden, welche sich an der Luft wieder zu gelbem Uranoxydhydrat oxydiren. Das lufttrockene Salz enthält 3 Aeq. Wasser, 2 Aequivalente werden bei 100° ausgetrieben, an der Luft aber wieder aufgenommen; bis 300° bei Abschluss der Luft erhitzt, zersetzt das Salz sich unter Entwicklung von Wasser und Kohlensäure, während kupferrothes Uranoxydul zurückbleibt.

Das oxalsäure Uranoxyd löst sich in der Kälte in stärkeren Säuren, auch schon in überschüssiger Oxalsäure; wird die letztere gelbe, Lackmus schwach röthende Lösung eingedampft, so bilden sich undeutliche krystallinische Rinden eines sauren Salzes.

Kohlensaures Ammoniak löst das oxalsäure Uranoxyd leicht auf, beim anhaltenden Kochen scheidet sich reines oxalsaures Uranoxyd wieder unverändert ab.

Oxalsaures Uranoxyd-Ammoniak: $\text{U}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 4\text{HO}$. Oxalsaures Uranoxyd löst sich in reinem wie in oxalsaurem Ammoniak leicht auf, beim Verdampfen der Lösung scheidet sich das genannte Doppelsalz in gelben durchsichtigen Säulen ab.

Oxalsaures Uranoxyd-Kali: 1) $\text{Ur}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{HO}$. Dieses Salz wird erhalten, indem eine heisse wässrige Lösung von neutralem oxalsauren Kali mit oxalsaurem Uranoxyd gesättigt und heiss filtrirt wird. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz in grossen citronengelben, durchsichtigen und luftbeständigen schiefen rhombischen Säulen ab. Das Salz löst sich in Wasser, die Lösung zersetzt sich nicht am Sonnenlicht; Chlorcalcium giebt damit einen Niederschlag, der Uranoxyd-Kalk und oxalsauren Kalk enthält, ein Theil der Oxalsäure bleibt aber in Lösung. Bei 100° verliert das Salz unter Verwittern alles Wasser.

2) $2(\text{Ur}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 3(\text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 10\text{HO}$. Wird oxalsaures Uranoxyd mit überschüssigem gelösten oxalsauren Ammoniak erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten dieses letztere Doppelsalz fast vollständig aus; es krystallisirt in kleinen gelben, zusammengehäuften Krystallen; sie lösen sich in Wasser, diese Lösung zersetzt sich nicht am Sonnenlicht. Die Krystalle verlieren etwas über 100° den ganzen Gehalt an Krystallwasser.

Oxalsaures Uranoxydul: $\text{UrO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{HO}$. Wird ein wenig frisch gefälltes Uranoxydulhydrat zu einer Lösung von Oxalsäure gebracht, so bildet sich zuerst eine grüne Lösung; bei Zusatz von mehr Hydrat entsteht dann das neutrale Salz. Zu seiner Darstellung wird am besten Uranchlorür mit Oxalsäure gefällt, und der Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen, um Uranoxydsalz, welches sich gebildet haben könnte, zu entfernen. Das oxalsaure Uranoxydul ist ein grünweisses Pulver, es verändert sich nicht an der Luft, verliert schon im Vacuum 2 Aeq. Wasser.

Wird das Salz mit gelöster Oxalsäure gekocht, so verwandelt es sich, ohne sich zu lösen, in ein saures Salz, $2\text{UrO} \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{HO}$.

Das neutrale Salz löst sich schwierig in Salzsäure, durch Kali oder Ammoniak wird es vollständig zersetzt.

Oxalsaures Uranoxydul-Ammoniak: $\text{UrO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$. Frisch gefälltes Uranoxydulhydrat löst sich in saurem oxalsauren Ammoniak, die dunkelgrüne Lösung giebt beim Abdampfen Krystalle dieses Doppelsalzes. Sie sind in Wasser löslich und werden durch Umkrystallisiren nicht zersetzt.

Oxalsaures Uranoxydul-Kali: $5(\text{UrO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + \text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 10\text{HO}$ (?). Wird frisch gefälltes Uranoxydulhydrat mit saurem oxalsauren Kali gekocht, so löst sich nur wenig mit grüner Farbe, der grössere Theil verwandelt sich in ein graues Pulver, das etwas Kalisalz neben Uranoxydulsalz enthält, welches die angegebene Zusammensetzung hat.

Oxalsaures Vanadoxyd. Wird eine Lösung von Oxalsäure in der Wärme mit Vanadoxydhydrat gesättigt, so bildet sich beim Abdampfen eine hellblaue durchscheinende, gummiartige Masse, die sich schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser löst. —

Wird die blaue Lösung mit etwas Oxalsäure versetzt, so bilden sich beim freiwilligen Verdampfen blaue, leicht in Wasser lösliche Krystalle. Die Zusammensetzung der beiden Salze ist noch nicht bekannt.

Oxalsaures Vanadoxyd-Kali. Wird eine Lösung von saurem oxalsauren Kali mit Vanadoxydhydrat gesättigt, so trocknet die Lösung zu einem dunkelblauen amorphen Firniss ein.

Oxalsaure Vanadsäure. Oxalsäure reducirt namentlich im

Ueberschuss die Vanadinsäure leicht, die zuerst gelbe Lösung wird daher bald blau. Bei Gegenwart von wenig Oxalsäure geht die Reduction nicht so leicht vor sich.

Wird oxalsaures Vanadoxyd in Salpetersäure gelöst, die Lösung verdampft und mit Wasser behandelt, so bildet sich eine gelbrothe Lösung von oxalsaurer Vanadinsäure, und beim Abdampfen bleibt diese Verbindung als eine rothgelbe, extractartige, in Wasser leicht lösliche Masse zurück.

Oxalsaures Wismuthoxyd: $\text{BiO}_3 \cdot 3 \text{C}_2\text{O}_3 + 4 \text{HO}$. Wird Wismuthoxyd mit einer Lösung von Oxalsäure oder von saurem oxalsauren Kali längere Zeit gekocht, so verwandelt es sich vollständig in ein weißes krystallinisches Pulver von neutralem oxalsauren Wismuthoxyd.

Wird das Salz wiederholt mit Wasser ausgekocht, so wird ihm Oxalsäure entzogen und es bleibt basisches Salz, $2 \text{BiO}_3 \cdot 4 \text{C}_2\text{O}_3 + 3 \text{HO}$, als ein weißes Krystallpulver, welches sich ziemlich leicht in Salzsäure, aber wenig in verdünnter Salpetersäure löst.

Oxalsaure Yttererde: $\text{YO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 3 \text{HO}$. Die Yttererdesalze werden durch Oxalsäure gefällt, der weiße Niederschlag ist anfangs voluminös käseartig, wird aber bald dichter. Das Salz ist in Wasser unlöslich, es löst sich nicht in Oxalsäure oder in oxalsaurem Ammoniak, auch nicht in verdünnter Salzsäure, es löst sich aber in Salpetersäure oder in concentrirter Salzsäure.

Wegen der Unlöslichkeit der oxalsauren Yttererde ist Oxalsäure das beste Fällungsmittel für die Salze dieser Erde.

Oxalsaure Yttererde-Kali fällt nieder, wenn ein Ytterdesalz mit oxalsaurem Kali versetzt wird. Es ist ein weißes dichtes Pulver, unlöslich im Wasser.

Oxalsaures Zinkoxyd: $\text{ZnO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2 \text{HO}$. Das Salz bildet sich bei Einwirkung von gelöster Oxalsäure auf metallisches Zink. Am besten wird ein gelöstes Zinksalz mit freier Oxalsäure oder mit oxalsaurem Alkali gefällt. Es ist ein weißes, nicht krystallinisches Pulver, kaum in Wasser löslich. Ueber 100° verliert es alles Krystallwasser; beim Glühen geht Kohlensäure und Kohlenoxyd fort, und es bleibt reines Zinkoxyd zurück.

Das oxalsaure Zinkoxyd löst sich in verdünnten Säuren, in wässrigem reinem und in kohlensaurem Ammoniak, und in der Wärme auch bei Gegenwart anderer Ammoniaksalze, besonders des Salmiaks.

Oxalsaures Zinkoxyd-Ammoniak: $\text{ZnO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2 (\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 3 \text{HO}$. Eine Lösung von saurem oxalsaurem Ammoniak wird mit kohlensaurem Zinkoxyd digerirt, und das Filtrat langsam abgedampft. Die Verbindung entsteht auch, wenn eine Lösung von Zinkchlorid in Ammoniak mit Oxalsäure gefällt wird. Die aus der Lösung erhaltenen, milchweißen, warzenförmigen Massen verwittern an der Luft, sie lösen sich nicht in kaltem Wasser, durch heißes Wasser werden sie zersetzt.

Oxalsaures Zinkoxyd-Kali: $\text{ZnO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 4 \text{HO}$. Aufgelöstes neutrales oxalsaures Kali nimmt beim Kochen oxalsaures Zinkoxyd auf; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Doppelsalz in kleinen durchsichtigen Tafeln aus; diese verwittern an der Luft, lösen sich nicht in kaltem Wasser, heißes Wasser löst das Kalisalz daraus auf und lässt oxalsaures Zinkoxyd zurück.

Zinnoxid löst sich in Oxalsäure leicht.

Oxalsaures Zinnoxid: $\text{SnO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$. Wässrige Oxalsäure löst Zinn unter Gasentwicklung auf; die so erhaltene saure Lösung giebt beim Abdampfen eine hornartige, in Wasser wieder lösliche Masse, vielleicht ein saures Salz.

Wird eine concentrirte Lösung von essigsaurem Zinnoxid zu einer kochenden Lösung von Oxalsäure gesetzt, bis Krystalle anfangen sich abzuscheiden, so bilden sich beim Erkalten glänzende Krystallnadeln, diese sind in kaltem Wasser unlöslich, durch kochendes Wasser werden sie theilweise zersetzt. — Das oxalsaure Zinnoxid löst sich in heißen Lösungen von salpetersaurem Ammoniak oder Salmiak. Es bildet mit den oxalsauren Alkalien lösliche Doppelsalze, diese entstehen sowohl bei Auflösung von oxalsaurem Zinnoxid in neutralem oxalsauren Alkali, oder wenn Zinnoxidhydrat mit Lösungen der sauren oxalsauren Alkalisalze digerirt wird. Diese Doppelsalze sind in kaltem Wasser löslich, die Lösungen werden nach einiger Zeit, beim Kochen sogleich trübe, wobei sich bald ein weißer gallertartiger, bald ein schwarzer Niederschlag abscheidet.

Das oxalsaure Zinnoxid-Ammoniak bildet große, anscheinend dem rhombischen System angehörende Krystalle; beim Erhitzen schmilzt es und detonirt dann.

Das oxalsaure Zinnoxid-Kali, $\text{SnO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{KO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}$, ist mit dem Ammoniakdoppelsalz isomorph.

Das oxalsaure Zinnoxid-Natron krystallisirt in wasserfreien Krystallen.

Oxalsaure Zirkonerde. Die gelösten Zirkonerdesalze werden durch freie Oxalsäure wie durch oxalsaure Salze gefällt, es schlagen sich weiße Flocken nieder, welche nach dem Trocknen opalfarbig sind; sie sind weder in Wasser, noch in wässriger Oxalsäure, auch nicht in der Siedhitze löslich.

Fe.

Oxalsäure, Bestimmung derselben und Trennung von andern Säuren. Die Oxalsäure ist in ihrem reinen Zustande leicht zu erkennen durch ihre physikalischen Eigenschaften, und dadurch, dass sie sich beim Erhitzen zum Theil unzersetzt verflüchtigt, während ein anderer Theil derselben in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ameisensäure zerfällt, ohne dass hierbei Kohle abgetrieben wird, wenn die Oxalsäure rein war. Die meisten oxalsauren Salze sind unlöslich in Wasser; nur die oxalsauren Alkalien lösen sich, sind jedoch schwerlöslich, besonders die sauren Salze; neben diesen Salzen sind noch die oxalsauren Verbindungen einiger schwächeren Basen, wie Chromoxyd, Eisenoxyd u. s. w., in Wasser löslich.

Die oxalsauren erdigen Alkalien sind in Wasser unlöslich, namentlich das Kalksalz; der oxalsaure Kalk löst sich auch nicht in wässriger Oxalsäure, noch in Essigsäure; er löst sich in Salpetersäure oder Salzsäure aber nur in einem Ueberschuss dieser Säuren. Wegen dieser Unlöslichkeit des Kalksalzes fällt die freie Oxalsäure das Kalkwasser, wie auch Kalksalze, und selbst eine Lösung von schwefelsaurem Kalk wird durch die freie Säure noch gefällt; überschüssige Oxalsäure löst diesen Niederschlag nicht auf.

Die meisten schweren Metalloxydsalze, die Salze von Blei, Kupfer, Silber u. s. w. werden durch freie Oxalsäure wie durch oxalsaure Alkalien

gefällt; die in Wasser unlöslichen oxalsauren Metalloxyde sind meistens kaum löslich in wässriger Oxalsäure, sie lösen sich in überschüssigen Mineralsäuren, und oft auch in oxalsauren Alkalien, mit letzteren lösliche Doppelsalze bildend.

Die löslichen oxalsauren Salze von Chromoxyd, Eisenoxyd und einigen anderen Basen bilden mit den oxalsauren erdigen Alkalien, und so auch mit oxalsaurem Kalk lösliche Doppelsalze; bei Gegenwart von Chromoxyd, Eisenoxyd und ähnlichen Basen wird Kalk durch oxalsaures Salz nicht vollständig gefällt, sowie auch die Oxalsäure aus diesen Verbindungen durch Kalksalz nicht vollständig gefällt wird.

Umgekehrt werden auch die genannten Oxyde bei Gegenwart von Oxalsäure durch Alkalien nicht vollständig gefällt. Wird die Lösung eines Eisenoxydsalzes mit überschüssiger Oxalsäure versetzt, so erhält man auf Zusatz von überschüssigem kohlen-sauren Kali eine rothe Lösung, und erst nach längerem Stehen scheidet sich ein wenig Eisenoxydhydrat ab; beim Kochen fällt wohl das Eisenoxydhydrat schneller, aber auch nicht vollständig nieder.

Bei Zusatz von kohlen-saurem Natron verhält sich die Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd ähnlich wie bei kohlen-saurem Kali, nur trübt sich die Flüssigkeit etwas rascher, Ammoniak fällt dagegen das Eisenoxyd auch bei Gegenwart von Oxalsäure vollständig. Ein gelöstes Chromoxydsalz verhält sich auf Zusatz von Oxalsäure gegen Alkalien ähnlich wie das Eisenoxydsalz.

Lösungen von oxalsaurem Eisenoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Uranoxyd und Vanadinsäure werden namentlich unter Einfluss des Sonnenlichts leicht reducirt, wobei sich die Oxalsäure theilweise in Kohlen-säure verwandelt, während sich ein oxalsaures Oxydsalz bildet.

Manganhyperoxyd, Bleihyperoxyd und Chromsäure mit freier Oxalsäure zusammengebracht, oxydiren diese in ähnlicher Weise, wie die vorigen Oxyde, es bildet sich Kohlen-säure und oxalsaures Manganoxydul, Bleioxyd oder Chromoxyd. Bei überschüssigem Hyperoxyd und Zusatz von hinreichend Salzsäure oder Schwefelsäure wird die Oxalsäure vollständig in Kohlen-säure verwandelt. Auf neutrale oxalsaurer Salze wirken die genannten Oxyde nicht zerlegend ein, bei Zusatz von hinreichend Säure wird jedoch die Oxalsäure wieder vollständig in Kohlen-säure verwandelt.

Wird eine Lösung von Goldchlorid mit freier Oxalsäure versetzt, so scheidet sich namentlich beim Kochen der Flüssigkeit das Gold metallisch ab; ist überschüssige Oxalsäure vorhanden, so scheidet sich beim Kochen alles Gold ab; bei Ueberschuss von Goldchlorid wird alle Oxalsäure oxydirt. Oxalsaurer Salze bewirken die Reduction des Goldchlorids erst bei Zusatz von freier Säure; bei Gegenwart von überschüssiger Oxalsäure ist die Reduction ganz unvollständig, wenn die Säure nicht sehr verdünnt ist; Schwefelsäure und Phosphorsäure hindern die Abscheidung und vollständige Reduction des Goldes durchaus nicht.

Wird getrocknete Oxalsäure oder ein wasserfreies oxalsaures Salz mit rauchender Schwefelsäure zusammengebracht, so erfolgt schon in der Kälte Zerlegung, die Oxalsäure zerfällt, ohne Abscheidung von Kohle, in Kohlen-säure und Kohlenoxyd, welche Gase sich zu gleichem Volumen entwickeln. Nimmt man Krystallwasser enthaltende Oxalsäure oder oxalsaurer Salze, und übergießt diese mit den 4- bis 6fachen Schwefelsäurehydrat, so erfolgt die Zerlegung erst bei mäßigem Erwär-

men; mit verdünnter Schwefelsäure erst bei stärkerem Erhitzen; die Producte sind aber immer dieselben, Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Beim Glühen werden alle oxalsäuren Salze zersetzt; je nach der Stärke der Verwandtschaft der Base zu Kohlensäure und Sauerstoff bilden sich hierbei verschiedene Producte. Manche oxalsäuren Salze, wie die Alkalisalze entwickeln nur Kohlenoxyd und es bleibt reines kohlen-saures Salz zurück; andere Salze geben Kohlenoxyd und etwas Kohlensäure, und es bleibt dann ein Gemenge von reinem und kohlen-saurem Metalloxyd zurück, wie bei oxalsäurem Kalk und bei anderen Metalloxydsalzen; oder es entwickeln sich auch Kohlensäure und Kohlenoxyd zu gleichen Volumen, und es bleibt reines Metalloxyd zurück. Der Rückstand bei den erwähnten Zersetzungen ist zuweilen statt weiß, etwas grau gefärbt, beim Lösen in Wasser oder in verdünnter Säure bleibt dann eine Spur Kohle zurück; sie rührt wohl hauptsächlich von fremden der Oxalsäure beigemengten Substanzen her, zum Theil vielleicht von Reduction einer geringen Menge von Kohlenoxyd. Die oxalsäuren Salze der leicht reducirbaren Metalloxyde geben beim Glühen reine Kohlensäure und hinterlassen, wenn das Glühen beim Abschluss der Luft erfolgte, reines Metall.

Hiernach ist die Oxalsäure für sich wie in ihren Salzen leicht von anderen organischen Säuren zu unterscheiden; sie zeichnet sich dadurch aus, dass auch die freie Säure die Kalksalze und selbst eine Lösung von schwefelsäurem Kalk fällt, dass dieser Niederschlag weder in freier Oxalsäure noch in Essigsäure sich löst. Ausgezeichnet ist ferner die Reduction von Goldchlorid unter Bildung von Kohlensäure; dann die Reduction von Manganhyperoxyd und das Verhalten der Säure und ihrer Salze beim Erhitzen für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure; charakteristisch ist hier die Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxyd ohne Abscheidung von Kohle, also ohne dass die Masse sich schwärzt.

Zur quantitativen Bestimmung von Oxalsäure wird die Säure entweder als oxalsaurer Kalk abgeschieden, oder sie wird zu Kohlensäure oxydirt, und aus deren Gewicht die Menge der Oxalsäure berechnet.

Soll die Oxalsäure im freien Zustande oder in einem Alkalisalz bestimmt werden, so geschieht dies durch Fällen der neutralen Lösung mittelst eines löslichen Kalksalzes, Chlorcalcium oder essigsäurem Kalk. Ist die Lösung des oxalsäuren Salzes sauer, so wird sie zuerst durch Zusatz von Ammoniak genau neutralisirt; ein Ueberschuss von Ammoniak ist zu vermeiden, da dasselbe leicht Kohlensäure aus der Luft anziehen und sich dann kohlen-saurer Kalk mit dem oxalsäuren niederschlagen könnte. Um die Quantität des Niederschlags zu ermitteln, ist es nicht wohl thunlich, das Gewicht desselben unmittelbar zu bestimmen; denn luft-trocken enthält der Niederschlag Wasser, es würde zu unsicher seyn, daraus die Menge des trockenen Salzes zu berechnen, es ist aber schwierig das Salz vollständig auszutrocknen; bei 100° bleibt noch Wasser zurück. Es ist daher am zweckmäßigsten, den oxalsäuren Kalk zuerst zu glühen zur Zerstörung der Oxalsäure, und dann den Rückstand, ein Gemenge von kaustischem und kohlen-saurem Kalk, mit kohlen-saurem Ammoniak wiederholt zu behandeln, bis er vollständig in reinen kohlen-sauren Kalk verwandelt wurde, wobei darauf Rücksicht zu nehmen ist, dass der Rückstand vollkommen mit Kohlensäure gesättigt, aber auch stark genug erhitzt ist, so dass er kein Wasser mehr enthält. Aus dem Gewicht des kohlen-sauren Kalks berechnet sich dann leicht das Gewicht der Oxalsäure oder des oxalsäuren Salzes. Auch kann der oxalsäure

Kalk durch Uebergießen mit einem Gemenge von 1 Thl. Schwefelsäure mit 2 bis 3 Thln. Alkohol und vorsichtiges, zuletzt bis zum Glühen gesteigertes Erhitzen in wasserfreien schwefelsauren Kalk verwandelt werden, aus dessen Gewicht sich dann die Menge der oxalsauren Verbindung berechnet.

Um in den in Wasser unlöslichen oxalsauren Salzen die Oxalsäure zu bestimmen, können sie, wenn sie in Essigsäure löslich sind, in der essigsauren Lösung mit essigsaurem Kalk gefällt werden. Allen in Wasser unlöslichen oxalsauren Salzen kann die Säure durch längeres Kochen mit kohlensaurem Kali oder Natron vollständig entzogen werden; die Lösung wird dann mit Essigsäure neutralisirt oder schwach übersättigt, und darauf mit essigsaurem Kalk gefällt; oder es kann die alkalische Lösung mit Salzsäure schwach übersättigt, dann mit Ammoniak neutralisirt, und danach mit Chlorcalcium gefällt werden.

Die Bestimmung des Kalks durch Oxalsäure ist im Ganzen genauer, als umgekehrt die Bestimmung der Oxalsäure durch Kalk. Die Ursachen sind folgende. Beim Fällen der Oxalsäure mit überschüssigem Kalksalz fällt eine Verbindung nieder von oxalsaurem Kalk mit dem zugesetzten Kalksalz (z. B. mit Chlorcalcium, s. bei oxalsaurem Kalk unter »Oxalsäure Salze«); beim Auswaschen mit vielem Wasser wird freilich die Verbindung zersetzt und das dem oxalsauren Kalk beige-mengte Kalksalz gelöst, doch bleibt gern eine geringe Menge desselben bei dem oxalsauren Kalk trotz vielen Auswaschens zurück. — Wurde der oxalsäure Kalk aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit niedergeschlagen, so bildet sich beim Auswaschen, wenn die Luft nicht sehr sorgfältig abgehalten wird, leicht kohlen-saurer Kalk, der mit dem oxalsauren niederfällt, so dass also auch dadurch ein Ueberschuss erhalten werden kann.

Aus Auflösungen, welche Chromoxyd, Eisenoxyd, Thonerde, Uranoxyd und ähnliche Metalloxyde enthalten, wird die Oxalsäure durch Kalksalze nicht vollständig gefällt, indem sich hier lösliche Doppelsalze bilden; um aus solchen Verbindungen die Oxalsäure zu fällen, muss man zuerst das Metalloxyd mittelst Ammoniak oder Kali abscheiden, und dann die Oxalsäure durch ein zugesetztes Kalksalz ausfällen, oder die Oxalsäure muss nach einer der folgenden Methoden bestimmt werden.

Die Oxalsäure wird, wie oben erwähnt, durch Kochen mit Goldchlorid zu Kohlensäure oxydirt, wobei sich metallisches Gold abscheidet. Zu dieser Bestimmungsmethode wird die Oxalsäure oder das lösliche oxalsäure Salz in einem Kolben mit gelöstem Goldchlorid, oder besser mit einer Lösung von Goldchlorid-Chlornatrium übergossen, und die Flüssigkeit längere Zeit gekocht, worauf man sie noch einige Zeit an einem warmen Orte stehen lässt, aber nicht im directen Sonnenlicht, weil dadurch auch schon ohne Oxalsäure etwas Gold reducirt werden könnte. Beim längeren Kochen ballt sich das Gold meistens zu kleinen Klumpen zusammen, die leicht aus der Flüssigkeit herausgenommen und abgewaschen werden können, worauf sie gegläht und gewogen werden. Das Filtrat wird gegen Staub geschützt, längere Zeit an einem warmen Ort gestellt, wobei sich kein Gold mehr abscheiden wird, wenn die Zersetzung der Oxalsäure vollständig war.

Ist das zu untersuchende oxalsäure Salz in Wasser unlöslich, so wird es in Salzsäure gelöst, wobei ein Ueberschuss zu vermeiden ist; die Lösung wird mit hinreichend Wasser verdünnt und dann wie ange-

geben mit Goldchlorid-Natrium behandelt. Bei Gegenwart von Salzsäure, besonders wenn sie im Ueberschuss vorhanden oder nicht hinreichend verdünnt ist, wird die Reduction des Goldes oft unvollständig. Statt das oxalsaurer Salz in Chlorwasserstoffsäure zu lösen, ist es oft besser, durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure die Oxalsäure daraus frei zu machen und dann die Flüssigkeit mit dem Goldsalz zu behandeln. Da 1 Aeq. Goldchlorid (Au_2Cl_3) und 3 At. Oxalsäure ($3 \text{C}_2\text{O}_3$) bei der Zersetzung 6 At. Kohlensäure (6CO_2) und 2 At. Gold (2Au) geben, so entspricht also 1 Aeq. Oxalsäure (C_2O_3) = $\frac{2}{3}$ At. Au, oder 1 Gewichtstheil Gold entspricht 0,54915 Gewichtstheilen wasserfreier Oxalsäure, oder 0,68643 Oxalsäurehydrat oder 0,96101 krystallisirter Oxalsäure.

Da die Oxalsäure, gleichgültig ob frei oder an irgend eine Base gebunden, beim Behandeln mit überschüssigem Manganhyperoxyd in Berührung mit nicht zu verdünnten Säuren, besonders Schwefelsäure, vollständig zu Kohlensäure oxydirt wird, so lässt sich hierauf ein weiteres Verfahren zu ihrer quantitativen Bestimmung gründen. Es ist dies ganz dasselbe Verfahren, welches zur Untersuchung des Braunsteins von Thomson zuerst vorgeschlagen und von Will und Fresenius verbessert wurde (s. unter »Braunstein« im Suppl.); nur ist der Braunstein im Ueberschuss anzuwenden, und die Oxalsäure wird, wenn sie frei ist, zuerst mit Ammoniak genau neutralisirt; oxalsaurer Salze werden unmittelbar zu dem Braunstein gebracht. Dass der Braunstein keine kohlenaurer Salze enthalten darf, ist selbstverständlich.

2 Aeq. Kohlensäure entsprechen hier 1 Aeq. Oxalsäure.

Endlich kann die Oxalsäure auch durch Verbrennen mit Kupferoxyd nach Art der organischen Elementaranalyse bestimmt werden. Wird ein oxalsaurer Salz mit einer gewogenen Menge von geschmolzenem Boraxglas zusammengesmolzen, so geht die Oxalsäure vollständig fort; da aber die meisten oxalsaurer Salze auch Krystallwasser enthalten, welches oft erst weit über 100° fortgeht, so ist der Gewichtsverlust Säure + Wasser.

Die Oxalsäure ist zuweilen in Salzgemengen neben Kohlensäure und Phosphorsäure zu bestimmen.

Um bei Gegenwart von kohlenaurer Salzen die Oxalsäure zu bestimmen, muss die erstere durch verdünnte Säuren zuvor ausgetrieben werden.

Sind oxalsaurer und phosphorsaurer Salze mit einander gemengt, so kann die Lösung derselben in Wasser oder in verdünnten Säuren mit Manganhyperoxyd oder mit Goldchlorid-Natrium behandelt werden unter den Vorsichtsmaafsregeln, welche oben angegeben sind. Soll die Phosphorsäure auch quantitativ bestimmt werden, so ist es vorthailhaft, das Verfahren mit Goldchlorid-Natrium anzuwenden; aus der rückständigen Lösung, welche keine Oxalsäure mehr enthält, wird dann das überschüssige Gold durch Schwefelwasserstoff gefällt, und aus der sauren Flüssigkeit die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt. Fe.

Oxalsalpetersäure s. unter Oxalsäure; Zersetzung durch Salpetersäure.

Oxaluranilid s. Anilide Suppl.

Oxalursäure. Ein Zersetzungsproduct der Harnsäure, 1838 von Liebig und Wöhler entdeckt.

Die Zusammensetzung der Oxalursäure ist $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_7$.

Die Säure enthält die Elemente von Harnstoff ($\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_4$) und 2 Aeq. Oxalsäurehydrat ($2(\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3)$) minus 2 Aeq. Wasser; oder sie lässt sich betrachten als eine Oxaminsäure ($\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2$), welche statt aus saurem oxalsaurem Ammoniak, aus saurem oxalsaurem Harnstoff entstanden ist, und daher statt NH_2 den Körper $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_3$ enthält, also eine harnstoffgepaarte Oxaminsäure: $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + (\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_3)\text{C}_2\text{O}_2$. Man könnte diese Säure, in welcher Harnstoff die Rolle des Ammoniaks übernimmt, als Uridsäure (von *Urea*, Harnstoff) bezeichnen, dann wäre diese Verbindung die Oxaluridsäure, entsprechend der Oxaminsäure.

Wird Harnsäure in sehr verdünnter warmer Salpetersäure gelöst, und sogleich nach der Abkühlung mit Ammoniak neutralisirt und wieder abgedampft, so krystallisirt beim Erkalten der hinreichend concentrirten Lösung unreines oxalursaures Ammoniak in concentrisch gruppirten gelben Nadeln; durch Auflösen in Wasser und Behandeln mit Thierkohle wird das Salz farblos erhalten. Am leichtesten lässt sich oxalursaures Salz aus der Parabansäure ($2\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{N}_2\text{O}_4$) erhalten; wird diese in Ammoniak gelöst und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so verwandelt sich die Parabansäure unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Oxalursäure, und beim Erkalten erstarrt die nicht zu verdünnte Lösung zu einem Krystallbrei von oxalursaurem Ammoniak. Auch bei gewöhnlicher Temperatur schon geht das gelöste parabansaure Ammoniak, aber nur allmählig in oxalursaures Salz über. Wird kohlenaurer Kalk mit gelöster Parabansäure erhitzt, so bildet sich ebenfalls oxalursaures Salz.

Die Oxalursäure entsteht noch aus mehreren anderen Oxydationsproducten der Harnsäure, so wenn man eine Lösung von Murexan der Einwirkung von Sauerstoff aussetzt, bis die anfangs purpurrothe Lösung entfärbt ist; oder wenn man Alloxantin in Berührung mit Ammoniak der Luft aussetzt.

Zur Darstellung der reinen freien Oxalursäure wird reines oxalursaures Ammoniak in warmem Wasser gelöst, die Lösung mit Salpeter-, Schwefel- oder Salzsäure versetzt und schnell erkaltet; sie scheidet sich als meistens lockeres Krystallpulver ab, welches durch Abwaschen mit Wasser gereinigt wird.

Die Säure ist in Wasser schwer löslich, die Lösung schmeckt und reagirt sauer. Mit Wasser längere Zeit gekocht, verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in Oxalsäure und Harnstoff.

Die Oxalursäure neutralisirt die Basen vollständig, das Kalksalz der Säure ist in vielem Wasser löslich, auch das oxalursaure Silberoxyd löst sich in kochendem Wasser, ohne dabei verändert zu werden.

Oxalursaures Ammoniak: $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_7$. Dieses Salz wird direct aus der Parabansäure durch Kochen mit Ammoniak und Wasser erhalten, oder durch Sättigen der Oxalursäure mit Ammoniak; es krystallisirt in weißer seidenglänzenden Nadeln; bei 120° verliert es nicht an Gewicht. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber leichter als die freie Säure; in heißem Wasser löst das Salz sich leicht.

Oxalursaurer Kalk. Aus einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium scheidet sich auf Zusatz von oxalursaurem Ammoniak neutraler oxalursaurer Kalk nach einiger Zeit in glänzenden durchsichtigen Krystallen ab, welche sich in Wasser schwierig lösen.

Werden verdünnte Lösungen von oxalursaurem Ammoniak und Chlor-

calcium mit überschüssigem Ammoniak gemengt, oder wird freie Oxalursäure mit Kalkwasser übersättigt, so bildet sich ein dicker gallertartiger Niederschlag von basisch oxalursauem Kalk, welcher sich schwierig, aber doch vollständig in Wasser, leicht jedoch in Essigsäure oder anderen Säuren löst.

Oxalursaueres Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_7$. Die löslichen neutralen oxalursauen Salze fällen neutrales salpetersaures Silberoxyd in dicken weissen Flocken; der Niederschlag löst sich in heissem Wasser ohne Veränderung, und beim Erkalten bilden sich lange feine, seidenglänzende Nadeln von oxalursauem Silberoxyd; diese enthalten kein Krystallwasser: beim Erhitzen hinterlassen sie, ohne zu verpuffen, reines metallisches Silber.

Fe.

Oxalvinomethylid s. Oxalsäure Salze: Oxalsäures Methyloxyd-Aethyloxyd.

Oxalweinsäure syn. mit Aetheroxalsäure, s. saures oxalsäures Aethyloxyd.

Oxalyl. Wenn man den Körper C_2O_2 als Radical der Oxalensäure, sowie in manchen Zersetzungsproducten von Alkohol, Aether, Essigsäure durch Chlor vorhanden annehmen will, so kann man dieses Radical, nach Berzelius, als Oxalyl bezeichnen. Berzelius hielt es aber überhaupt nicht für wahrscheinlich, dass Radicale Sauerstoff enthalten.

Fe.

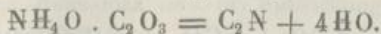
Oxamelanil syn. mit Melanoximid s. Anilin Suppl.

Oxamethan oder Aetheroxamid (Bd. I, S. 123) i. e. Oxaminsaures Aethyloxyd s. bei: Oxaminsäure Salze.

Oxamethylan syn. mit Oxaminsauem Methyloxyd s. den Art. unter Oxaminsäure Salze.

Oxamid. Oxalamid. Das Amid des neutralen oxalursauen Ammoniaks, 1830 von Dumas als Zerlegungsproduct dieses Salzes beim Erhitzen entdeckt; 1834 fand Liebig, dass das Product, welches bei der Einwirkung von Ammoniak auf Oxaläther entsteht und welches schon 1817 Bauhof bemerkt und für eine Verbindung von Oxaläther mit Ammoniak gehalten hatte, auch Oxamid sey.

Das Oxamid ist $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2$, d. i. oxalsäures Ammoniak minus 2 Aeq. Wasser, $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 - 2\text{HO}$; es lässt sich auch als ein Cyanhydrat $\text{C}_2\text{N} \cdot 2\text{HO}$ ansehen, für welche Zusammensetzung manche der Erscheinungen, welche die Zersetzung des Oxamids zeigt, sprechen; nach dieser Zusammensetzung würde es dann entstehen, indem das oxalsäure Ammoniak sich beim Erhitzen zerlegt in Cyan und Wasser:



In *statu nascenti* sollten dann 2 Aeq. Wasser mit Cyan sich zu Oxamid vereinigen (Völckel). Analog müsste man dann alle Amide als die Wasserverbindung der Nitrile betrachten, Benzamid $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_5\text{N}$ (Benzonitril) + 2 HO.

Das Oxamid bildet sich beim Erhitzen von oxalsauem Ammoniak, sowie bei der Einwirkung von Ammoniak auf oxalsäures Aethyl- oder

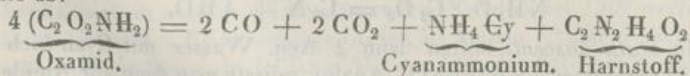
Methoxyd; es entsteht auch bei Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyankalium neben Nitroprussidkalium (Playfair).

Zur Darstellung von Oxamid ist es am vortheilhaftesten, wässriges Ammoniak mit reinem oder mit in Weingeist gelöstem Oxaläther zu mischen und längere Zeit in Berührung zu lassen, so lange sich noch Oxamid abscheidet. Oder man destillirt 1 Thl. Sauerkleealz mit 1 Thl. Alkohol und 2 Thln. Schwefelsäure und schüttelt das rohe Destillat mit starkem wässrigem Ammoniak; das sich abscheidende unreine Oxamid muss erst mit Wasser, dann mit Weingeist abgewaschen werden.

Um aus oxalsaurem Ammoniak Oxamid darzustellen, wird das Salz in einer Retorte bei möglichst niedriger Temperatur destillirt, im Retortenhals sammelt sich Oxamid und kohlen-saures Ammoniak und es bildet sich Wasser, außerdem entstehen unzweifelhaft als secundäre Zersetzungsproducte Kohlenoxyd und Cyan; man erhält hier nur wenig (4 bis 5 Proc.) Oxamid, weil die Temperatur, bei welcher es sich bildet, und diejenige, bei welcher es sich zersetzt, sehr nahe bei einander liegen. Vortheilhafter ist es, oxalsaures Ammoniak mit schwefelsaurem Ammoniak oder Salmiak gemengt zu destilliren; das Destillat enthält neben Oxamid auch kohlen-saures Ammoniak, doch erhält man eine größere Ausbente ($\frac{1}{12}$ vom oxalsaurem Ammoniak).

Das Oxamid ist nach dem Auswaschen mit Wasser ein weißes, lockeres oder krystallinisches Pulver, es ist geruchlos und geschmacklos und reagirt neutral, es löst sich nur in 10000 Thln. kaltem Wasser, etwas leichter in kochendem Wasser, aus dieser Lösung krystallisirt es in undeutlich krystallinischen Blättchen; etwas leichter als in Wasser löst es sich in Alkohol oder Aether. Bei nicht zu hoher Temperatur in weiten offenen Röhren erhitzt, sublimirt es als ein weißes krystallinisches Pulver. Wird Oxamid mit Wasser gekocht und hierbei nach und nach Quecksilberoxyd hinzugesetzt, so lange es noch entfärbt wird, so bildet sich eine Verbindung von Quecksilberoxyd mit Oxamid, $\text{HgO} + 2(\text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH}_2)$ als ein weißes, schweres, in Wasser unlösliches Pulver (Des-saignes)¹⁾. Die wässrige Lösung des Oxamids fällt nicht die Kalksalze.

Zersetzungen des Oxamids: 1) Durch Wärme. Wird das Oxamid in eine Retorte erhitzt, so schmilzt es unvollständig und zersetzt sich theilweise, wobei sich unter anderen Producten Cyan, Cyansäure und Ammoniak bilden. Wird das Oxamid luftdicht in ein Metallrohr eingeschlossen, und darin auf 310° erhitzt, so zersetzt es sich in Cyan, Kohlenoxyd und kohlen-saures Ammoniak. Ein Gemenge von Oxamid und Sand in einer Röhre auf 300° erhitzt, giebt dieselben Producte. Wird der Dampf von Oxamid durch eine 2 Fuß lange glühende Glasröhre geleitet, so zerfällt es in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Cyanammonium und Harnstoff, welches letztere Product als ein öliges Destillat erscheint, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Hierbei scheidet sich keine Kohle ab:



2) Durch Salpetersäure. Wird 1 Thl. Oxamid mit 4 Thln. Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht gekocht, so zerfällt es, und ent-

¹⁾ Annal. de Chem. u. Pharm. LXXXII, S. 233.

wickelt sich ein Gasgemenge, welches zu $\frac{1}{4}$ aus Stickstoff, $\frac{1}{4}$ aus Stickoxydul und zu $\frac{1}{2}$ aus Kohlensäure besteht. — Ganz concentrirte Salpetersäure zerlegt das Oxamid beim Kochen in Kohlensäure und Ammoniak.

3) Durch Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst in der Hitze auf Oxamid ein, es bildet sich dann schwefelsaures Ammoniak, während Kohlensäure und Kohlenoxyd sich zu gleichen Maassen gasförmig entwickeln.

4) Durch Chlor. Wird Chlorwasser längere Zeit mit Oxamid in Berührung gelassen, so verschwindet letzteres vollständig, es bildet sich Salzsäure und Oxalsäure, vielleicht auch Chlorstickstoff, der sich aber weiter zersetzt, ohne dass Salmiak entsteht.

5) Durch verdünnte Säuren. Beim Kochen von Oxamid mit verdünnten wässerigen Säuren entsteht aus dem Oxamid, unter Aufnahme von Wasser, Oxalsäure und ein Ammoniaksalz.

6) Durch Kalium. Wird Kalium mit Oxamid gelinde erwärmt, so bildet sich unter Feuererscheinung Cyankalium.

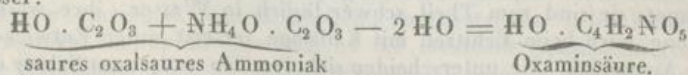
7) Durch Alkalien. Wässrige Alkalien zersetzen schon bei gelinder Wärme, schneller beim Kochen das Oxamid, es entwickelt sich Ammoniak, indem zugleich oxalsaures Alkali sich bildet.

Selbst wässriges Ammoniak löst schon bei mittlerer Temperatur allmählig das Oxamid auf unter Bildung von oxalsaurem Ammoniak. Wird daher zu einer heißen Lösung von Oxamid in Wasser, die für sich das salpetersaure oder essigsäure Bleioxyd nicht fällt, etwas Ammoniak gesetzt, so schlägt sich jetzt auf Zusatz von Bleisalz basisches oxalsaures Bleioxyd nieder.

8) Durch Wasser. Das Oxamid wird durch längere Berührung mit kaltem Wasser und selbst beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt; wird Oxamid aber mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 224° erhitzt, so bildet sich unter Aufnahme von Wasser oxalsaures Ammoniak.

Fe.

Oxaminsäure. Oxalsaures Oxamid. Oxamidoxalsäure. Zersetzungsproduct des sauren oxalsauren Ammoniaks, 1842 von Balard entdeckt. Die Oxaminsäure ist $\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{NO}_5$; sie enthält die Elemente des sauren oxalsauren Ammoniaks minus 2 Aeq. Wasser:



Die Säure lässt sich auch als eine gepaarte Säure des Oxamids, als Oxamid-Oxalsäure ansehen, und dann ist ihre rationelle Zusammensetzung: $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3; (\text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_2)$ oder $\text{HO} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{N} \\ \text{C}_2\text{O}_3. \end{array} \right.$

Die Oxaminsäure bildet sich bei der trockenen Destillation von saurem oxalsauren Ammoniak und bei Einwirkung von Ammoniak auf überschüssigen Oxaläther.

Um Oxaminsäure darzustellen, wird getrocknetes saures oxalsaures Ammoniak in einer tubulirten Retorte oder in einem anderen passenden Gefäß im Oelbade bis auf 220° bis 230° erhitzt, wobei man es im Anfang von Zeit zu Zeit umrührt, bis die ganze Masse geschmolzen ist. Sie wird dann bei der angegebenen Temperatur erhalten, bis sie anfängt sich gelb zu färben und das Aufblähen aufhört. Da die Oxaminsäure sich

auch leicht weiter zerlegt, so zerfällt das saure Ammoniaksalz nicht einfach in die neue Säure und Wasser, sondern es bilden sich zugleich noch andere Zersetzungsproducte; Kohlensäure, Kohlenoxyd und etwas Ameisensäure entwickeln sich im Anfang, und wenn deren Bildung aufhört, wenn das Aufblähen nachlässt und sich ammoniakalische Producte, kohlen-saures Ammoniak und Cyanammonium bilden, muss mit dem Erhitzen aufgehört werden. Der Rückstand enthält jetzt am meisten Oxaminsäure, außerdem oxalsaures Ammoniak und einen gelben Körper.

Der Rückstand der Destillation wird in der hinreichenden Menge kalten Wassers gelöst, dabei bleibt der gelbe Körper zurück; beim Verdampfen des Filtrats im luftleeren Raume über Schwefelsäure setzt sich die Oxaminsäure pulverförmig ab. Um aus der Mutterlange, welche Oxaminsäure und Oxalsäure enthält, die erstere abzuscheiden, wird die Lösung mit Ammoniak gesättigt, mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser abgewaschen, darauf in kochendem Wasser gelöst, wobei sich der oxaminsaure Baryt löst; ist die Lösung gelb, so wird sie durch Kohle entfärbt; beim Erkalten krystallisirt dann farbloser oxaminsaurer Baryt, der in Wasser gelöst und durch Schwefelsäure zersetzt wird, um die reine Oxaminsäure zu erhalten.

Um die rohe Oxaminsäure, wie sie in dem Destillationsrückstand enthalten ist, zu reinigen, kann sie auch mit Zusatz von Ammoniak gelöst werden; die Lösung mit Blutkohle entfärbt, lässt auf Zusatz von Schwefelsäure die Oxaminsäure pulverig fallen.

Die Oxaminsäure ist ein weisses, zuweilen krystallinisches, sauer schmeckendes Pulver, sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, durch siedendes Wasser wird sie zersetzt, indem sich wieder saures oxalsaures Ammoniak bildet. In Alkohol ist sie löslich, beim Verdunsten bleibt die Säure als gröbkörniges Pulver zurück. Sie ist nicht flüchtig, und verwandelt sich über 230° in kohlen-saures Ammoniak und Cyanammonium, indem ein rother oder rothgelber, bitter schmeckender, in Wasser unlöslicher Körper zurückbleibt.

Beim Kochen oder beim Verdunsten der wässerigen Lösung in der Hitze nimmt die Oxaminsäure Wasser auf; noch leichter bei Gegenwart von Alkalien oder Säuren.

Fe.

Oxaminsaure Salze. Die oxaminsauren Salze sind wenig bekannt; sie sind zum Theil schwer löslich in Wasser, ihre wässrige Lösung wird beim Erhitzen mit Kalilauge zersetzt unter Entwicklung von Ammoniak. Sie unterscheiden sich von den oxalsaurigen Salzen durch die Löslichkeit des Kalk- und Barytsalzes, die löslichen oxaminsauren Alkalien fällen daher nur die concentrirten, nicht die verdünnten Lösungen der Kalk- und Barytsalze.

Oxaminsaures Aethyloxyd. Oxamethan von Dumas. Aetheroxamid von Mitscherlich. Oxaminäther. Oxamid. Oxalsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \cdot C_2O_3; NH_2C_2O_2$. Diese von Dumas entdeckte Verbindung ist zunächst durch Einwirkung von Ammoniak auf Oxalsäureäther erhalten; durch Einwirkung von Oxaminsäure auf Alkohol ist sie noch nicht dargestellt. Das Oxamethan lässt sich auch ansehen als eine Verbindung von oxalsauerm Aethyloxyd mit Oxamid (die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung s. Bd. I, S. 123).

Chloroxamethan s. Oxalsaures Aethyloxyd, Zersetzung durch Chlor und Ammoniak.

Oxaminsaures Ammoniak: $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$; $\text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_2$. Das Salz wird erhalten, indem das Barytsalz mit der Lösung einer hinreichenden Menge von schwefelsaurem Ammoniak gekocht wird; beim Erkalten der concentrirten Lösung krystallisirt es in sternförmig gruppirten Nadeln.

Oxaminsaures Amyloxyd. Oxamylan. Oxamid-Oxalsaurer Amyläther. Amylätheroxamid: $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$; $\text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_2$. Dieser Aether ist 1844 von Balard entdeckt; er wird erhalten, wenn oxalsaures Amyloxyd für sich oder in weingeistiger Lösung mit Ammoniakgas behandelt wird; er scheidet sich in unregelmäßigen Krystallkrusten ab. Das Oxamylan ist löslich in Alkohol und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung wieder heraus; in Wasser ist es nicht löslich, wird aber durch Kochen damit zersetzt und zerfällt in Fuselöl und Oxaminsäure; in derselben Weise wirken wässrige Alkalien zerlegend darauf ein.

Oxaminsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$; $\text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Das Salz entsteht beim Fällen einer Lösung des oxaminsauren Ammoniaks mit einem Barytsalz, aber nur aus concentrirten Lösungen. Der aus solchen Lösungen erhaltene Niederschlag wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das Salz verliert erst bei 150° alles Krystallwasser.

Oxaminsaurer Kalk. Das Kalksalz verhält sich ganz ähnlich wie das Barytsalz, es wird nur aus concentrirter Lösung gefällt, lässt sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren, und kann dadurch von beigemengtem oxalsauren Salz getrennt werden.

Oxaminsaures Methyloxyd. Oxamethylan. Oxalformamester (Gmelin). Oxamid-Oxalsaures Methyloxyd: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$; $\text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_2$. Diese Verbindung ist von Dumas und Péligot 1835 entdeckt. Sie entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf oxalsaures Methyloxyd in der Wärme; dieses wird in einem Strom von Ammoniakgas bis zum Schmelzen erwärmt, so lange es noch Ammoniak absorbirt. Danach wird die Masse in warmem Alkohol bis zur Sättigung gelöst, beim Erkalten krystallisirt das Oxamethylan in Würfeln mit perlmutterglänzenden Flächen; die Verbindung ist, nach de la Provostaye, isomorph mit dem oxaminsaurem Aethyloxyd. Sie löst sich leicht und ohne Zersetzung in Alkohol; beim Kochen mit Wasser wird sie zersetzt; wird die Flüssigkeit beim Kochen durch erneuten Zusatz von Ammoniak neutral erhalten, so krystallisirt beim Erkalten oxaminsaures Ammoniak. Hiernach ist die rationelle Zusammensetzung dieser Verbindung nicht zweifelhaft, früher sah man sie, wie die analogen Verbindungen des Aethyls und Amyls, für Verbindungen an von oxalsaurem Methyloxyd mit Oxamid.

Oxaminsaures Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$; $\text{NH}_2\text{C}_2\text{O}_2$. Das Silberoxydsalz fällt nieder beim Vermischen von gelöstem oxaminsauren Ammoniak oder Baryt mit gelöstem salpetersauren Silberoxyd; es bildet zuerst ein durchsichtiges gallertartiges Magma, welches bald undurchsichtig wird; es löst sich beim Erhitzen in der Mutterlauge und krystallisirt beim Erkalten in weissen seideglänzenden Nadeln. Die Krystalle schwärzen sich am Licht, wie beim Erwärmen auf 150° , wobei kein Wasser gebildet wird.

Fe.

Oxamylan syn. mit Oxaminsaurem Amyloxyd,
a. Oxaminsaure Salze.

Oxanilamid	}	s Anilide Suppl.
Oxanilid		
Oxanilid-Oxamid		

Oxanilinsäure s. Anilidsäuren Suppl.

Oxatyl nennt Löwig das von ihm angenommene Radical der Oxalsäure, C_2 ; Oxatylsäure C_2, O_3 ist die Oxalsäure. Fe.

Oximid syn. mit Cyanmelid (s. d. Art. Bd. II, S. 382), so genannt, weil man darin das Radical der Oxalsäure ($C_2 O_2$) annehmen kann als verbunden mit Imid (NH). Fe.

Oxurinsäure oder weisse Purpursäure nennt Vanquelin ein Product, welches er durch Behandeln von Harnsäure mit Salpetersäure erhielt, indem die saure Lösung mit Kalkmilch versetzt ward; diese Säure ist jedenfalls ein unreines Product, zum Theil Alloxan und Alloxansäure (L. Gmelin's Handbuch der theoret. Chemie, 1829 II. 2, S. 856). Fe.

Oxyacanthin¹⁾. Dieser Körper, dessen Zusammensetzung noch unbekannt ist, findet sich, nach Polex, nebst Berberin in der Berberitzenwurzel. Man erhält ihn daraus auf folgende Art: Die Wurzelrinde wird mit Alkohol ausgezogen, der Auszug mit etwas Wasser vermischt und der Alkohol abdestillirt. Man trennt die rückständige Flüssigkeit von einem Weichharz, welches sich ausgeschieden, durch ein feuchtes wollenes Tuch und dampft ab, bis sich beim Erkalten Berberinkrystalle zeigen. Wenn bei wiederholtem Abdampfen aus der Mutterlauge kein Berberin mehr gewonnen wird, so verdünnt man dieselbe mit der vierfachen Menge Wasser und fällt mit kohlensaurem Natron. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, bis dieses nur schwach gelblich abläuft, und darauf in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst. Die Lösung entfärbt man mit Thierkohle, filtrirt und fällt abermals mit kohlensaurem Natron. Der mit kaltem Wasser gewaschene und getrocknete Niederschlag wird in kaltem Alkohol aufgelöst. Die filtrirte Lösung dampft man entweder zur Trockne ab, oder man schlägt daraus das Oxyacanthin mit Wasser nieder.

Das Oxyacanthin ist im reinsten Zustande ein weißes, gewöhnlich ein gelbliches Pulver. Krystallisirt erhält man es durch freiwilliges Verdunsten einer alkoholischen Lösung desselben, die mit soviel Wasser verdünnt ist, dass sie noch klar bleibt. Das Oxyacanthin schmeckt bitter, zugleich beißend, an der Luft und im Lichte bräunt es sich. Beim Erhitzen schmilzt es, entwickelt erst Wasser, dann brenzliche Dämpfe und Ammoniak, und hinterlässt eine ohne Rückstand verbrennliche voluminöse Kohle. An der Lichtflamme entzündet es sich, schmilzt wie Oel und verbrennt mit hell leuchtender Flamme. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, heißes Wasser nimmt mehr davon auf, besonders wenn es frisch gefällt ist. Von schwachem und starkem Alkohol, von Aether, fetten und ätherischen Oelen wird das Oxyacanthin aufgelöst. Die Auflösungen reagieren deutlich alkalisch. Mit verdünnter Schwefel-

¹⁾ Archiv der Pharm. VI, S. 265.

säure und Salzsäure giebt das Oxyacanthin büschelförmig krystallisirte Salze. Das salpetersaure Salz bildet warzenförmige Anhäufungen. Die Salze mit vegetabilischen Säuren sind schwieriger krystallisirbar, alle schmecken bitter. Die neutrale Lösung des essigsauren Salzes wird von Gallustinctur, salpetersaurem Silber, Sublimat, Brechweinstein und Zinnchlorür weiß, von Jod braunroth, von Goldchlorid und Pikrinsalpetersäure gelblich gefällt. Salpetersaures Quecksilberoxydul, Eisenchlorid, neutrales und basisch essigsaures Blei, Kupfersalze und Leimlösung sind ohne Wirkung, schwefelsaures Eisenoxydul bewirkt eine gelbe Färbung ohne Niederschlag. Von concentrirten Mineralsäuren scheint das Oxyacanthin zersetzt zu werden. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine braunrothe Lösung, Salpetersäure macht es harzig und löst es darauf mit orange gelber Färbung auf, die beim Erhitzen in Purpurroth übergeht. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure und ein dem Berberin ähnlicher Körper, welcher sich auf Zusatz von Wasser in gelben Flocken abscheidet.

Wittstein hat das Oxyacanthin auch in der Rinde einer amerikanischen Berberitze gefunden. Wp.

Oxychlorcarbonäther i. e. Chlorkohlensäureäther.

Oxychloride oder basische Chlormetalle heißen die Verbindungen von Chloriden mit den basischen Oxyden derselben Metalle. Sie können auf verschiedene Art gebildet werden: durch theilweise Zersetzung eines Metallchlorids mittelst eines Alkalis, z. B. bei der Fällung von Quecksilberchlorid mit einer unzureichenden Menge Kalkwasser, bei der Einwirkung von Wasser auf Metallchloride (Fällung von Chlorantimon mit Wasser), durch theilweise Zersetzung von Chloriden durch Sauerstoff und umgekehrt von Oxyden durch Chlor bei höherer Temperatur. Vergl. den Art. *Acichloride*, Supplement S. 24. Wp.

Oxychlorinsäure i. e. Ueberchlorsäure.

Oxychlorkohlensäure s. Chlorkohlensäure.

Oxychlornaphtalose }
Oxychlornaphtalose } s. Naphtalin.

Oxychlorsäure i. e. Ueberchlorsäure.

Oxyd, Oxydul s. Oxyde.

Oxydation nennt man den Process der chemischen Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff. Ein mit Sauerstoff verbundener Körper heißt oxydirt, und die verschiedenen Grade der Oxydation eines und desselben Körpers heißen Oxydationsstufen, wovon jede einzelne dann noch ihre besondere Benennung erhält. (Vergl. d. Art. *Oxyde*.) In Bezug auf das veränderte kalkartige Ansehen, welches viele Metalle durch die Oxydation erhalten, nannte man dieselbe früher Verkalkung (*Calcinatio*). Ist die Oxydation mit Feuererscheinung, d. h. mit Licht und Wärmeentwicklung verbunden und zeigt sich bei Bildung gasförmiger Oxydationsproducte eine Flamme, so nennt man den Process Verbrennung (*Combustio*). Geht endlich die Oxydation mit einer gewissen Energie und mit einem mehr oder minder starken Geräusche vor sich, so heißt sie Verpuffung (*Detonatio*).

Man hat im Allgemeinen zwei Wege, um die Oxydation der Körper zu bewerkstelligen, entweder nämlich bringt man sie mit freiem Sauerstoffgas in Berührung, welches rein oder, wie in der atmosphärischen Luft, mit anderen Gasen gemengt ist, oder man sucht den an andere Körper gebundenen Sauerstoff auf die zu oxydierenden überzu tragen. Das Besondere des Processes in Bezug auf die Wahl des einen oder anderen Weges und der dabei auftretenden Erscheinungen gehört zur Geschichte jedes einzelnen Körpers und kann hier nicht näher erörtert werden.

Zu den am häufigsten angewandten Oxydationsmitteln, die durch ihren gebundenen Sauerstoff wirken, gehört das Wasser, gewisse Metalloxyde, als Kupferoxyd, Bleioxyd, mehrere Sauerstoffsäuren, darunter vorzugsweise die Salpetersäure und verschiedene Salze, als salpetersaures Kali, salpetersaures Natron, chlorsaures Kali, chromsaures Bleioxyd, unterchlorigsaurer Kalk. Auch Chlor wird öfters zu Oxydationen benutzt. Es wirkt indirect, insofern es nämlich eine Sauerstoffverbindung zersetzt, deren Sauerstoff dann sich mit dem zu oxydierenden Körper vereinigt.

Die Imponderabilien: Wärme, Elektrizität und Licht üben, wie auf viele chemische Prozesse, so auch auf die Oxydation einen bedeutenden Einfluss, namentlich die Wärme, insofern nämlich ohne Erhöhung der Temperatur eine Oxydation häufig entweder gar nicht eintritt, oder doch nur langsam fortschreitet. Die Wirksamkeit der Elektrizität offenbart sich besonders durch Beschleunigung des Processes, wenn Körper von entgegengesetztem elektrischen Werthe einander berühren. Das Licht äußert seinen Einfluss in selteneren Fällen. Für die Oxydation der Körper ist ferner ihr Aggregatzustand von Wichtigkeit. Starre Körper oxydiren sich um so rascher, je feiner sie zertheilt sind, gasförmige, wenn sie durch Druck comprimirt werden. *Wp.*

Oxyde heißen in der weitesten Bedeutung des Wortes alle Verbindungen des Sauerstoffs, gleich viel ob sie sauer, basisch oder indifferent sind, und ohne Berücksichtigung der Menge des darin enthaltenen Sauerstoffs. Schwefelsäure, Bleiglätte, Braunstein und Wasser gehören demnach sämmtlich zu den Oxyden.

Die sauren Oxyde nennt man im Besondern Säuren. Sie werden größtentheils durch Verbindung des Sauerstoffs mit den nichtmetallischen Körpern gebildet, wiewohl auch die höchsten Oxydationsstufen einiger Metalle zu den Säuren gezählt werden müssen. (Vergl. den Art. Säuren.)

Die nicht sauren Oxyde, welche durch Verbindung von Sauerstoff mit den Metallen entstehen, zerfallen in zwei Classen, nämlich in basische und indifferente Oxyde.

Viele Metalle haben mehr als ein basisches Oxyd. In diesem Falle pflegt die höhere Oxydationsstufe speciell Oxyd, die niedrigere Oxydul genannt zu werden (s. Nomenclatur), ohne dass jedoch damit eine gleiche atomistische Zusammensetzung der gleichnamigen Oxydationsstufen der verschiedenen Metalle angedeutet wird. Während nämlich Zinkoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd u. a. durch die allgemeine Formel RO ausgedrückt werden, schreibt man Eisenoxyd, Aluminiumoxyd u. a. R_2O_3 . Wenn ferner die Formel für Eisen- und Manganoxydul =

FeO und MnO ist, ist sie für Quecksilber- und Kupferoxydul = Hg_2O und Cu_2O u. s. w.

Für gewisse basische Oxyde kommen ferner die Benennungen Sesquioxyd und Sesquioxydul vor. Mit jenem bezeichnet man im Allgemeinen eine Oxydationsstufe, welche auf 1 At. Radical $1\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff, d. h. die Hälfte mehr als das entsprechende Oxydul desselben Metalls oder auf 2 At. Radical 3 At. Sauerstoff enthält; z. B. das Eisenoxyd, dessen Formel = Fe_2O_3 , während die des Oxyduls = FeO . Bei einigen Metallen jedoch, die mehr als zwei salzfähige Basen haben, bedient sich Berzelius des Namens Sesquioxyd auch für eine Oxydationsstufe, welche halbmal mehr Sauerstoff als das Oxyd enthält, z. B. Iridiumoxyd = IrO_2 , Iridiumsesquioxyd = IrO_3 . In demselben Sinne hat man den Ausdruck Sesquioxydul zu verstehen, nämlich Iridiumoxydul = IrO , Iridiumsesquioxydul = Ir_2O_3 .

Die indifferenten Metalloxyde zerfallen wiederum in zwei Classen, nämlich in Suboxyde und Super- oder Hyperoxyde.

Jene bilden immer die niedrigste Oxydationsstufe eines Metalls. Ihr Charakter besteht darin, dass sie, um Basen zu seyn, nicht hinreichend Sauerstoff enthalten. Bei der Einwirkung von Säuren nehmen sie daher entweder noch Sauerstoff auf, oder sie erleiden eine Zersetzung in der Art, dass sich der Sauerstoff des einen Theils auf den anderen überträgt, und Metall frei wird.

Die Superoxyde hingegen enthalten, um Basen zu seyn, zu viel Sauerstoff, und entwickeln daher bei Einwirkung von Säuren einen Theil desselben. Hinsichtlich der absoluten Zahl der Sauerstoffäquivalente gilt für die Suboxyde und Superoxyde dasselbe, was von den Oxyden und Oxydulen gesagt ist.

Diejenigen Oxydationsstufen der Metalle, welche mit ihrem Sauerstoffgehalt über die Superoxyde hinausgehen, gehören zu den Säuren.

Es kommt nicht selten vor, dass sich zwei Oxydationsstufen desselben Metalls mit einander verbinden, z. B. Eisenoxyd mit Eisenoxydul, Bleisuperoxyd mit Bleioxyd (Mennige). Solche Verbindungen, welche theils künstlich dargestellt werden, theils fertig in der Natur vorkommen, könnte man salzartige Oxyde nennen, da in denselben das eine Oxyd die Säure, das andere die Basis repräsentirt, und darnach würde sich denn auch die Schreibart der Formel für solche Verbindungen richten; für die erwähnte Eisenverbindung würde also nicht Fe_3O_4 , sondern $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ die rationelle Formel seyn.

Ferner haben einige Metalloxyde insofern einen unbestimmten Charakter, als sie zuweilen die Rollen der Basen, zuweilen die der Säuren spielen, je nachdem sie mit starken Säuren oder Basen in Wechselwirkung gebracht werden. Hierher gehört u. a. das Zinnoxid und die Thonerde oder das Aluminiumoxyd. Solche Oxyde heißen daher unbestimmte Oxyde.

Hinsichtlich der Zahl der Oxydationsstufen zeigt sich eine große Verschiedenheit bei den einzelnen Metallen. Bei einigen kommen nämlich alle, oder doch die meisten Grade der Oxydation vor, welche in aufsteigender Linie Suboxyd, Oxydul, Oxyd, Superoxyd und Säure genannt werden, nebst den Zwischenstufen Sesquioxydul und Sesquioxyd, von anderen dagegen sind nur wenige Verbindungsstufen mit Sauerstoff bekannt. Es kann dies hier nicht näher erörtert werden, indem es zur Beschreibung jedes einzelnen Metalls gehört.

Es ist schon oben erwähnt, dass aus der Verbindung der Nichtmetalle mit Sauerstoff hauptsächlich Säuren entstehen. Indess bilden einige Metalloide mit Sauerstoff auch indifferente Oxyde. Im Fall deren nur eines vorhanden ist, nennt man es einfach Oxyd, z. B. Kohlenoxyd, Phosphoroxyd; sind aber mehrere da, so heißt dasjenige mit dem Mehrgehalt an Sauerstoff Oxyd, die niedrigere Stufe aber Oxydul, z. B. Stickstoffoxyd, Stickstoffoxydul. Der Wasserstoff bildet mit Sauerstoff zwei Verbindungen, wovon die niedrigere, das Wasser, wie die oben erwähnten unbestimmten Oxyde je nach den Umständen bald Basis, bald Säure ist. Die höhere heißt Wasserstoffsperoxyd, da sie immer zu Wasser reducirt wird, wenn sie mit solchen Körpern in Wechselwirkung tritt, die das letztere zur Ausübung der einen oder anderen Function, als Säure oder als Basis, veranlassen. Wp.

Oxydoid, von Oxyd und εἶδω, gleich seyn, ist eine wenig gebräuchliche Benennung des Wassers. Wp.

Oxygen i. e. Sauerstoff.

Oxygenoide nennt Duflos unter den Metalloiden diejenigen, welche mit dem Sauerstoff in ihrem chemischen Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit haben, nämlich Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefel und Selen. Den übrigen Nichtmetallen lässt er den Namen Metalloide. Wp.

Oxyjodinsäure i. e. Jodsäure oder Ueberjodsäure.

Oxykrensäure s. Humus.

Oxyllisation ¹⁾. Der Umstand, dass manche Oxyde, wie Salpetersäure, salpetrige Säure u. a. m., einen Theil ihres Sauerstoffs schon bei gewöhnlicher Temperatur auch auf solche Körper übertragen, die durch gewöhnliches freies Sauerstoffgas wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur verändert werden, veranlasste Schönbein zu der Annahme, dass der gebundene Sauerstoff, welcher leicht andere Körper oxydirt, hier im activen oder erregten Zustande vorhanden sey. Der gewöhnliche Sauerstoff soll hier durch die »Vergesellschaftung« mit gewissen Materien chemisch erregt worden seyn, und dadurch die Geneigtheit und Fähigkeit erhalten haben, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur auf andere Körper zu übertragen und diese zu oxydiren. Diese Geneigtheit und Fähigkeit des gebundenen Sauerstoffs, in gleicher Weise wie Ozon, andere Körper leicht zu oxydiren, nennt Schönbein Oxyllisation. Er sagt, der Sauerstoff sey hier durch die Vergesellschaftung z. B. mit Stickoxyd »oxyllisirt«. Der oxyllisirte Sauerstoff ist also eigentlich das, was Schönbein früher als gebundenes Ozon bezeichnet hat, und er giebt dem oxyllisirten Sauerstoff auch das Zeichen \ddot{O} wie dem Ozon; er bezeichnet danach Salpetersäurehydrat ($\text{HO} \cdot \text{NO}_5$) als $\text{NO}_4 + \text{HO} \ddot{O}$; Schwefelsäurehydrat ($\text{HO} \cdot \text{SO}_3$) als $\text{SO}_2 \cdot \text{HO} \ddot{O}$; Bleioxydhydrat (PbO_2) als $\text{PbO} \ddot{O}$; nach ihm ist auch Chlor (und analog Brom und Jod) ein zusammengesetzter Körper, oxyllisirtes Muriumoxyd

¹⁾ Annal. der Physik u. Chemie von Poggend. LXXI, S. 520.

MOÖ, ein Körper, welcher durch seinen oxylisirten Sauerstoff unmittelbar oxydirend wirkt.

Fe.

Oxylizarinsäure s. Krapp Bd. IV, S. 598.

Oxylise nennt Schönbein die Umänderung des bei gewöhnlicher Temperatur unthätigen Sauerstoffs in chemisch-erregten durch »Vergesellschaftung« mit anderen Materien.

Fe.

Oxymorphin nennt Sertürner ¹⁾ ein dem Chinoidin analoges Präparat aus dem Opium, zu dessen Bereitung er folgende Vorschrift giebt: man erschöpft Opium durch wiederholtes Auskochen mit kleinen Quantitäten Wasser, fällt hierauf die heisse Flüssigkeit mit Ammoniak und lässt erkalten. Aus der vom Niederschlage abgegossenen und bis zu dünner Extractdicke concentrirten Lauge lässt man noch alles Krystallisirbare ausscheiden, gießt ab und mischt die Flüssigkeit mit Alkohol. Von der erhaltenen Solution destillirt man den Alkohol ab und dickt den Rückstand zum Extract ein. — Schwerlich besitzt dies Präparat bedeutende arzneiliche Wirkung.

Wp.

Oxypeucedanin s. Peucedanin.

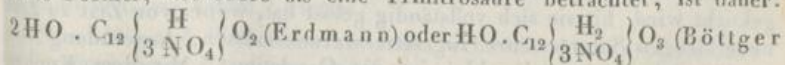
Oxyphensäure syn. mit Pyromoringerbsäure s. Moringerbsäure.

Oxyphosphoryrinsäure, eine Nitrosäure welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Euxanthon (s. d. Art. Bd. II, S. 1082) entsteht.

Fe.

Oxypikrinsäure (Erdmann)²⁾, Styphninsäure (Böttger und Will)³⁾. Eine Nitrosäure, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene harzige Substanzen entsteht, sie ist von Böttger und Will 1846 und gleichzeitig von Erdmann rein dargestellt und untersucht; schon 1808 hatte Chevreul sie erhalten, und als künstliches Bitter oder künstlicher Gerbstoff aus Fernambukextract bezeichnet, indem er ihre Beziehung zum Welterischen Bitter (Pikrinsäure) erkannte. Will und Böttger nannten die Säure Styphninsäure (von *στυφνος*, adstringirend), ihres zusammenziehenden herben Geschmackes wegen, da die verwandte Pikrinsäure (von *πικρός*, bitter), ihren Namen wegen ihres bitteren Geschmacks erhielt. Erdmann nannte die Säure Oxypikrinsäure, weil sie sich als das höhere Glied derjenigen Reihe, welcher die Pikrinsäure angehört, betrachten lässt, worauf schon Böttger und Will hingewiesen hatten.

Die Oxypikrinsäure ist eine zweibasische Säure, das Hydrat derselben enthält nach Böttger und Will nur 1 Aeq. Hydratwasser, nach Erdmann 2 Aeq., die durch die Basen eliminirt werden; die empirische Zusammensetzung des Hydrats ist C₁₂H₃N₃O₁₆; die rationale Formel, die Säure als eine Trinitrosäure betrachtet, ist daher:



¹⁾ Annal. der Pharm. S. 222 ff.

²⁾ Journal für prakt. Chemie. Bd. XXXVII, S. 385.

³⁾ Annal. der Chemie. Bd. LVIII, S. 275.

und Will). Für die erste Formel spricht überhaupt, dass wenn die Säure zwei-basisch ist, sie auch 2 Aeq. Hydratwasser enthalten sollte, besonders aber kommt auch in Betracht, dass das neutrale Ammoniaksalz, wenn man die wasserfreie Säure zu $C_{12} \left\{ \begin{array}{l} H_2 \\ 3NO_4 \end{array} \right\} O_3$ annimmt, dann nur 1 Aeq. Ammoniumoxyd (NH_4O) und 1 Aeq. Ammoniak (NH_3) enthielte; für die Formel von Böttger und Will spricht aber der Umstand, dass die Salze, wenn sie bei 100^0 getrocknet sind, immer noch $C_{12} \left\{ \begin{array}{l} H_2 \\ 3NO_4 \end{array} \right\} O_3$ enthalten; dass man also diese Salze als wasserhaltig ansehen müsste, wenn man die erste Formel annimmt.

Die Oxypikrinsäure bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure theils auf verschiedene Schleim- oder Gummiharze, wie Ammoniak, Galbanum, Sagapenum, Stinkasand, sowie auf Fernambukextract, Sandelholz- und Gelbholzextract (Böttger und Will); sie entsteht bei längerer Behandlung von Euxanthon oder Euxanthinsäure (s. den Art. Bd. II, S. 1083) mit Salpetersäure (Erdmann), oder bei Zersetzung des Peucedanins durch Salpetersäure (Bothe).

Zur Darstellung von Oxypikrinsäure ist das Fernambukholzextract, wie es im Handel vorkommt, vortheilhaft anzuwenden, da es ungefähr 18,5 Proc. Oxypikrinsäure giebt. Ein Theil dieses Extracts wird in einer geräumigen Schale in 4 bis 6 Thln. Salpetersäure von 1,37 specif. Gewicht eingetragen und darin auf 40^0 erwärmt, die Schale wird dann vom Feuer genommen, es tritt alsbald eine sehr stürmische Reaction ein; sobald diese vorbei ist, wird die dunkelrothbraune Flüssigkeit von Neuem erwärmt, und damit unter bisweiligem Zusatz von Salpetersäure fortgefahren, bis bei weiterem Abdampfen auf Zusatz von Wasser die Oxypikrinsäure als ein weißliches, sandiges Pulver niederfällt. Beim Erkalten scheidet sich dann unreine Säure krystallinisch aus; die von den Krystallen abgossene Mutterlauge wird von neuem mit Salpetersäure oxydirt, so lange sich noch Oxypikrinsäure bildet. Die so erhaltene unreine Säure wird weiter gereinigt durch Umwandlung in Kalisalz und Zersetzung des reinen oxypikrinsäuren Kalis mittelst Säure, wie weiter unten angegeben wird.

Von den Gummiharzen ist das *Asa foetida*, Stinkasand, weil es am wenigsten kostspielig ist, am zweckmäßigsten zur Gewinnung der Säure. Ein Thl. wallnussgroßer Stücke von *Asa foetida* wird in einer geräumigen Schale mit 4 bis 6 Thln. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht auf 70^0 bis 75^0 erwärmt, und diese darauf sogleich vom Feuer entfernt. Es tritt alsbald ein heftiges Aufschäumen ein, das Harz erweicht, und vertheilt sich, theils löst es sich auch in der Flüssigkeit, wobei sich zugleich ein dünner orangegelber Schaum bildet, der bald so zunimmt, dass er leicht übersteigt, wenn dies nicht durch fortwährendes Umrühren verhindert wird. Sobald das Aufschäumen nachgelassen hat, ist eine citronengelbe, zähe, vogelleimartige, harzige Substanz gebildet, welche nun mit der darüberstehenden sauren Flüssigkeit mehrere Stunden gekocht wird, bis sie sich vollständig gelöst hat, wobei von Zeit zu Zeit neue Mengen Salpetersäure zugesetzt werden müssen; Anwendung von starker Salpetersäure beschleunigt die Oxydation. Mit dem Kochen wird so lange fortgefahren, bis aus dem sich bildenden rothbraunen Syrup auf Zusatz von Wasser, wobei die Lösung citronengelb wird, nicht mehr ein flockiger oder schmieriger harziger Niederschlag, sondern

ein gelbliches, zartes, sandig anzuführendes Pulver sich abscheidet. In diesem Fall wird die überschüssige Salpetersäure im Wasserbade so viel wie thunlich abgedampft; der Rückstand, von der Consistenz eines starken Syrups, wird in einer grossen Menge von siedendem Wassers gelöst, und die Lösung mit kohlensaurem Kali nahezu neutralisirt. Ist hierbei nicht zu viel Alkali zugesetzt, so scheidet sich eine nicht vollständig oxydirte, noch harzähnliche Masse auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab; war überschüssiges Kali genommen, was zu vermeiden ist, so löst diese harzähnliche Masse sich mit schwarzbrauner Farbe auf.

Die fast neutrale Flüssigkeit wird nach dem Filtriren abgedampft und krystallisirt, die Mutterlauge giebt beim weiteren Abdampfen noch mehr Krystalle, bis zuletzt aus der dunkelgefärbten Mutterlauge neuer Salpeter anschiefst.

Die braunen oder braunrothen Krystallkrusten von oxypikrinsau-rem Kali werden in siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und das Salz durch Umkrystallisiren gereinigt; die heisse concentrirte Lösung des reinen Kalisalzes wird nun mit überschüssiger Salpetersäure versetzt, dabei scheidet sich die Säure als ein gelblich weißes Pulver ab, oder es bilden sich farnkrautähnliche Blättchen, die mit wenig kaltem Wasser abgewaschen werden. Die getrocknete Säure wird dann aus siedendem absoluten Alkohol umkrystallisirt (Böttger und Will).

Um die Säure aus Euxanthon oder Euxanthinsäure darzustellen, werden diese Substanzen längere Zeit mit Salpetersäure von 1,31 specif. Gew. gekocht und die Lösung im Wasserbade zuletzt unter 100° abgedampft; sie enthält nun Oxypikrinsäure und Oxalsäure; wird die Flüssigkeit zuletzt auf 100° erhitzt, so geht die Oxypikrinsäure in Oxalsäure über, was daher zu vermeiden ist. Der Rückstand wird aus Wasser umkrystallisirt, wodurch die schwerer lösliche Oxypikrinsäure sich von der Oxalsäure trennen lässt. Die Säure wird dann in Ammoniaksalz verwandelt, dieses aus seiner concentrirten Lösung durch Zusatz von kohlen- saurem Ammoniak abgeschieden, das Salz wieder in Wasser gelöst, durch Thierkohle entfärbt und dann durch Salzsäure die Säure abgeschieden (Erdmann).

Die Oxypikrinsäure bildet, wenn die Flüssigkeit, aus der sie krystallisirt, die richtige Concentration hat, Krystalle von mehreren Linien Länge; es sind blassgelbe oder fast farblose sechseckige Prismen mit geraden Endflächen, die Combinationskanten durch Pyramidenflächen abgestumpft; zuweilen bilden sich auch vierseitige Tafeln. Die Säure knirscht zwischen den Zähnen, sie schmeckt etwas adstringirend, aber weder bitter noch sauer, sie löst sich schwierig in Wasser; 1 Thl. Säure löst sich bei 25° in 100 Thln. Wasser, bei 62° in 88 Thln. Wasser, die Lösung ist gelb, beim Kochen derselben verflüchtigt sich eine geringe Menge der Säure mit den Wasserdämpfen. Sie löst sich leicht in Weingeist oder Aether und auch in Essigsäure. Die Lösung der Säure färbt die Haut dauerhaft gelb, sie röthet Lackmus.

Vorsichtig auf Platinblech erwärmt, schmilzt die Oxypikrinsäure und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse; etwas stärker erhitzt, zersetzt sie sich, während nur eine geringe Menge der Säure unverändert sublimirt, es bilden sich zugleich brennbare Gase, die sich leicht entzünden lassen; wird sie plötzlich erhitzt, so

verpufft sie schwach, wie lockeres Schiefspulver, und verbrennt dabei mit heller gelber, meist orange gelb gesäumter Flamme.

Die Oxypikrinsäure löst sich in kochender concentrirter Salpetersäure leicht, in siedender Salzsäure weniger leicht, sie wird hierbei aber weder von der einen noch von der anderen Säure zersetzt, und auf Zusatz von Wasser aus diesen Lösungen gefällt (Böttger und Will). Beim längeren Abdampfen mit Salpetersäure wird sie, nach Erdmann, zu Oxalsäure oxydirt. Wird sie mit Königswasser erhitzt, so zerlegt sie sich schnell und vollständig. Unter den Zersetzungsproducten befindet sich auch Oxalsäure.

Durch kochende Schwefelsäure wird die Säure zerstört; mit Alkohol und Schwefelsäure in einer Retorte erhitzt, bildet sich ein Destillat, welches den Geruch des Oxaläthers hat.

Schwefelwasserstoff verändert die Oxypikrinsäure nicht; wird aber eine weingeistige Lösung der Säure mit Schwefelammonium erwärmt, so wird die zuerst hellgelbe Flüssigkeit dunkelbraunroth; beim Verdampfen bleibt ein Rückstand, der neben etwas freiem Schwefel, einen schwarzen, pulverigen, unlöslichen Körper enthält, und ein in Wasser lösliches Ammoniak Salz einer Nitrosäure, ob Pikrinsäure oder Oxypikrinsäure, ist nicht bestimmt erwiesen.

Wird etwas trockene Oxypikrinsäure auf ein oxydfreies Stückchen Kalium gestreut, so entzündet sie sich beim Zusammendrücken mit einem Pistill und brennt mit Flamme. Natrium zeigt diese energische Einwirkung nicht.

Durch Kochen mit überschüssiger concentrirter Kalilauge wird die Säure nicht zersetzt; beim Digeriren mit Kalk oder Baryt und Eisenvitriol wird die Lösung farblos, nicht roth wie bei Pikrinsäure.

Eine concentrirte Lösung der Oxypikrinsäure in Wasser löst Zink und Eisen, und auch Schwefeleisen auf, es bilden sich dunkelgrüne oder grünlich braune Lösungen, während Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff entweicht, aber diese Gase entwickeln sich in viel geringerer Menge, als dem gelösten Metall entspricht. Blei, Cadmium, Kupfer, Zinn und Silber werden von der Säure nicht angegriffen. Fe.

Oxypikrinsäure Salze. Styphninsäure Salze. Die Oxypikrinsäure zersetzt leicht die kohlen sauren Basen, besonders in warmer Lösung; es bilden sich neutrale oder saure Salze; die sauren oder einbasischen Salze enthalten, nach Abscheidung von 1 Aeq. Wasser aus dem Hydrat, die Säure: $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3NO_4 \end{matrix} \right\} O_3$; bei Bildung von neutralem oder zweibasischem Salze wird auch bei den meisten nur 1 Aeq. Wasser aus dem Hydrat abgeschieden, und die Zusammensetzung der Säure ist daher in diesen Salzen dieselbe wie in den sauren; man kann jedoch, nach Erdmann, wohl annehmen, dass die neutralen Salze Krystallwasser enthalten, was bei 100° nicht fortgeht. Die neutralen Salze sind dann $2MO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H \\ 3NO_4 \end{matrix} \right\} O_2 + HO$, die sauren Salze $\left\{ \begin{matrix} MO \\ HO \end{matrix} \right\} C_{12} \left\{ \begin{matrix} H \\ 3NO_4 \end{matrix} \right\} O_2$ (Erdmann), oder die neutralen Salze sind $2MO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3NO_4 \end{matrix} \right\} O_3$ und die sauren Salze: $MO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3NO_4 \end{matrix} \right\} O_3$ (Böttger und Will).

Die oxypikrinsäuren Salze sind meist gelbroth, ihre Lösungen sind

gelb und schmecken bitter: sie sind meist leichter löslich als die pikrinsäuren Salze; die sauren Salze sind heller gelb gefärbt und weniger löslich als die neutralen, sie können ein zweites Atom einer neuen Base aufnehmen, und so Doppelsalze bilden; aus solchen gelösten Doppelsalzen wird die schwächere Base, wie Manganoxydul, Bleioxyd, Kupferoxyd, Nickeloxydul u. s. w., schon durch Thierkohle beim Digeriren gefällt, und es bleibt dann ein saures Salz in Lösung.

Die oxypikrinsäuren Alkalien werden aus ihren Lösungen in Wasser durch überschüssig zugesetztes reines oder kohlen-saures Alkali in Form eines gelben Pulvers gefällt.

Beim langsamen Erhitzen explodiren die oxypikrinsäuren Salze meistens mit außerordentlicher Heftigkeit, viel stärker als die pikrinsäuren Salze. Von diesen unterscheiden sie sich noch dadurch, dass sie, mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Barythydrat behandelt, nicht roth werden, und dass die neutralen Salze auf 12 At. Kohlenstoff 2 At. Base enthält, während in den pikrinsäuren Salzen auf die gleiche Menge Kohlenstoff nur 1 At. Metalloxyd enthalten ist.

Oxypikrinsäures Ammoniak. Neutrales Salz: $2\text{NH}_4\text{O}$.
 $\text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ 3\text{NO}_3 \end{array} \right\} \text{O}_2$ (nach Böttger und Will wäre die rationelle Formel: $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ 3\text{NO}_4 \end{array} \right\} \text{O}_3 + \text{NH}_3$). Die wässrige Lösung der

Säure wird mit Ammoniak neutralisirt; das Salz krystallisirt leicht in ziemlich großen orangefarbenen Nadeln; seine Abscheidung wird befördert, wenn die warme wässrige Lösung mit festem kohlen-saurem Ammoniak versetzt wird, indem es bei Gegenwart von kohlen-saurem Ammoniak weniger löslich ist, als in reinem Wasser. Es verpufft beim Erhitzen schwach.

Saures Salz: $\text{NH}_4\text{O}, \text{HO} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{array} \right\} \text{O}_2 + 2\text{HO}$. Man neutralisirt 1 Thl. der Säure mit Ammoniak oder kohlen-saurem Ammoniak und setzt noch 1 Thl. freier Säure hinzu. Das Salz ist hellgelb, beim langsamen Verdampfen seiner Lösung krystallisirt es in größeren zollangen, plattgedrückten Nadeln; aus concentrirten Lösungen scheidet es sich in haarfeinen, verfilzten Nadeln ab. Es löst sich schwieriger in Wasser als das neutrale Salz; beim Erhitzen verpufft es schwach.

Oxypikrinsäurer Baryt: $2\text{BaO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{array} \right\} \text{O}_2 + 5\text{HO}$. Das Salz wird erhalten durch Auflösen von kohlen-saurem Baryt. Es krystallisirt in kurzen und feinen orangegelben Nadeln; es ist schwer löslich in Wasser, bei 100° gehen nur 2 At. Wasser fort; beim langsamen Erhitzen bis zur Zersetzung explodirt es äußerst heftig.

Oxypikrinsäures Bleioxyd: $2\text{PbO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{array} \right\} \text{O}_2 + 2\text{PbO} \cdot \text{HO}$. Dieses basische Salz bildet sich merkwürdiger Weise, wenn eine Lösung von neutralem essigsäuren Bleioxyd mit gelöster Oxypikrinsäure versetzt wird, es fällt in hellgelben Flocken nieder. Nach dem Trocknen bei 100° hat es die oben angegebene Zusammensetzung. Es ist fast unlöslich in Wasser. Das trockene Salz explodirt äußerst stark auch schon durch Druck oder beim Reiben in einem Mörser.

Ein anderes Bleisalz, als dieses vierbasische, ist noch nicht dargestellt.

Oxypikrinsaures Cadmiumoxyd. Das Salz ist zerfließlich und verpufft beim Erhitzen schwach.

Oxypikrinsaures Eisenoxyd. Wird eine Lösung von oxypikrinsaurem Ammoniak mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd-Kali vermischt, so bilden sich beim Verdampfen gelbe Nadeln, ob von oxypikrinsaurem Eisenoxyd oder von einem Doppelsalz, ist nicht bestimmt.

Oxypikrinsaures Eisenoxydul. Es wird gebildet durch Zersetzen des Barytsalzes mit gelöstem Eisenvitriol; aus dem Filtrat wird beim Abdampfen das Salz in schwarzgrünen krystallinischen Massen erhalten. Das Salz ist leicht löslich, scheidet sich nicht leicht in regelmäßigen Krystallen ab, und oxydirt sich an der Luft leicht höher.

Oxypikrinsaures Kali. Neutrales Salz: $2 \text{KO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ 3 \text{NO}_4 \end{array} \right\} \text{O}_2 + \text{HO}$. Es bildet sich beim Neutralisiren der Säure mit kohlsaurem Kali, und krystallisirt aus der siedend gesättigten Lösung oder beim langsamen Verdampfen in orangegelben, oft zu warzenförmigen Massen vereinigten Nadeln. Es löst sich bei 23° in 58 Thln. Wasser; durch überschüssiges reines oder kohlsaures Kali wird es aus der Lösung krystallinisch gefällt; beim Erhitzen verpufft es mit Heftigkeit.

Saures Salz: $\left\{ \begin{array}{l} \text{KO} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ 3 \text{NO}_4 \end{array} \right\} \text{O}_2 + 2 \text{HO}$. Wird 1 At. des neutralen Salzes und 1 At. Säure zusammen in siedendem Wasser gelöst, so krystallisirt beim Erkalten das saure Salz in hellgelben, haarfeinen Nadeln, welche beim Trocknen auf Papier sich schnell in ein körniges, sandig anzufühendes Pulver verwandeln. Aus einer verdünnten Lösung krystallisirt das Salz in großen festen Krystallen. Bei 100° verlieren diese 2 Aeq. Wasser, bei höherer Temperatur verflüchtigt sich zuerst etwas Säure, und dann explodirt das Salz mit großer Heftigkeit.

Oxypikrinsaurer Kalk: $2 \text{CaO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ 3 \text{NO}_4 \end{array} \right\} \text{O}_2 + 8 \text{HO}$. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, es krystallisirt in hellgelben, warzenförmig gruppirten Nadeln, bei 100° verliert es 4 Aeq. Wasser.

Oxypikrinsaures Kobaltoxydul: $2 \text{CoO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ 3 \text{NO}_4 \end{array} \right\} \text{O}_2 + 8 \text{HO}$. Diese Verbindung bildet aus feinen, bis zu mehrere Linien langen Nadeln bestehende Warzen, sie sind von hellbräunlicher Farbe, lösen sich leicht in Wasser und explodiren beim Erhitzen heftig.

Saures oxypikrinsaures Ammoniak oder Kali lösen in der Wärme kohlsaures Kobaltoxydul, damit Doppelsalze von oxypikrinsaurem Kobaltoxydul-Alkali bildend. Das oxypikrinsaure Kobaltoxydul-Ammoniak krystallisirt in bräunlichgelben leichten Nadeln.

Das oxypikrinsaure Kobaltoxydul-Kali ist: $\left\{ \begin{array}{l} \text{CoO} \\ \text{KO} \end{array} \right\} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ 3 \text{NO}_4 \end{array} \right\} \text{O}_2 + 2 \text{HO}$ krystallisirt in harten braunen Krystallen, bei 100° verändern sie ihr Gewicht nicht.

Oxypikrinsaures Kupferoxyd: $2 \text{CuO} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ 3 \text{NO}_4 \end{array} \right\} \text{O}_2$

+ 9 H₂O. Löst man kohlen-saures Kupferoxyd in Oxypikrinsäure, so ist die Lösung dunkelbraun., nach einiger Zeit scheiden sich hellgrüne Nadeln ab; sie sind löslich in Wasser, bei 100° verlieren sie 6 At. Wasser, bei höherer Temperatur detoniren sie heftig.

Oxypikrinsaures Kupferoxydammoniak: $\left. \begin{matrix} \text{CuO} \\ \text{NH}_4\text{O} \end{matrix} \right\} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{matrix} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{matrix} \right\} \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Das Salz bildet sich, wenn das saure Ammoniak-salz in gesättigter Lösung mit kohlen-saurem Kupferoxyd digerirt wird; das Doppelsalz krystallisirt aus dieser Lösung in dicken braunen Krystallen, die sich leicht in Wasser lösen, bei 100° verlieren sie 6 At. Wasser, bei höherer Temperatur brennen sie wie Schiefspulver ab.

Ein anderes Salz von nicht bekannter Zusammensetzung bildet sich beim Lösen von oxypikrinsaurem Kupferoxyd in reinem Ammoniak; die so erhaltene Lösung ist grün; beim ruhigen Erkalten scheiden sich bräunlich violette Krystallnadeln ab, oft mehrere Zoll lang; das Salz zersetzt sich beim längeren Liegen an der Luft, schneller beim schwachen Erwärmen, indem Ammoniak fortgeht und grünes oxypikrinsaures Kupferoxyd zurückbleibt.

Oxypikrinsaures Kupferoxyd-Kali: $\left\{ \begin{matrix} \text{CuO} \\ \text{KO} \end{matrix} \right\} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{matrix} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{matrix} \right\} \text{O}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$. — Eine gesättigte Lösung von saurem oxypikrinsaurem Kali wird mit kohlen-saurem Kupferoxyd digerirt; das Doppelsalz krystallisirt beim Erkalten in feinen braunen Nadeln; bei 100° verlieren sie 3 Aeq. Wasser, bei höherer Temperatur zersetzt das Salz sich unter starkem Knall. — Thierkohle fällt aus der Lösung dieses und des Ammoniak-Doppelsalzes das Kupferoxyd.

Oxypikrinsäure Magnesia. Das Salz ist sehr leicht löslich, krystallisirt nur schwierig bei langsamen Eintrocknen in hellgelben Warzen; gewöhnlich wird beim Trocknen eine gelbe zusammengeschrumpfte Masse erhalten. Bei 100° verliert es 9,1 Proc. Wasser; bei höherer Temperatur detonirt es mit großer Heftigkeit.

Oxypikrinsaures Manganoxydul: $\left\{ \begin{matrix} \text{MnO} \\ \text{HO} \end{matrix} \right\} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{matrix} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{matrix} \right\} \text{O}_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$. Eine Lösung des Barytsalzes wird mit schwefelsaurem Manganoxydul genau ausgefällt; aus der concentrirten Lösung bilden sich beim langsamen Verdampfen über Schwefelsäure hellgelbe rhombische Tafeln, oft Zollang und $\frac{1}{4}$ Zoll breit. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, es verliert bei 100° nur 10 Aeq. Wasser; beim Erhitzen wird es zuerst roth, schmilzt dann im Krystallwasser und brennt bei stärkerem Erhitzen langsam ab wie lockeres Schiefspulver.

Oxypikrinsaures Natron: $2 \text{NaO} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{matrix} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{matrix} \right\} \text{O}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Das Salz krystallisirt in hellgelben Nadeln, es ist leicht löslich in Wasser, bei 100° verliert es 5 At. Wasser; stärker erhitzt, detonirt es mit Heftigkeit.

Saures-oxypikrinsaures Natron ist noch nicht krystallisirt erhalten.

Oxypikrinsaures Nickeloxydul. Das Salz bildet hellgelbe Nadeln, krystallisirt aber schwierig und ist sehr leicht löslich; es verpufft heftig.

Oxypikrinsaures Nickeloxydul-Kali: $\left\{ \begin{array}{l} \text{NiO} \\ \text{KO} \end{array} \right\} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{array} \right\} \text{O}_2 + 4\text{HO}$. Das Salz wird erhalten durch Auflösen von kohlsaurem Nickeloxydul in saurem Kalisalz; es schießt in braunen Krystallen an; diese sind schwerlöslich in Wasser, bei 100° verlieren sie kein Wasser; beim Erhitzen detonirt es mit furchtbarem Knall. Dem Kalisalz analog lässt sich auch das oxypikrinsaure Nickeloxydul-Ammoniak darstellen.

Oxypikrinsaures Silberoxyd: $2\text{AgO} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{array} \right\} \text{O}_2 + 2\text{HO}$. Zur Darstellung der Verbindung kann kohlsaures Silberoxyd in wässriger Oxypikrinsäure bei etwa 60° gelöst werden, oder eine nicht zu concentrirte 60° warme Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird mit gelöstem oxypikrinsauren Kali gemengt; beim Erkalten schießt das Salz leicht in hellgelben plattgedrückten Krystallnadeln an; bei recht langsamer Krystallisation bilden sich sehr große blättrige Krystalle, die wie Palmenzweige aussehen. Das Salz ist schwer löslich in Wasser; bei 100° getrocknet verliert es 1 At. Wasser; wird die wässrige Auflösung bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich metallisches Silber ab.

Oxypikrinsaurer Strontian: $2\text{SrO} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{array} \right\} \text{O}_2 + 5\text{HO}$. Dieses Salz krystallisirt in großen Warzen, welche aus dünnen, langen hellgelben Nadeln bestehen; es ist viel weniger schwerlöslich als das Barytsalz; bei 100° verliert es 3 At. Wasser.

Oxypikrinsaures Zinkoxyd. Wird kohlsaures Zinkoxyd in Oxypikrinsäure gelöst, so bildet sich ein Salz, welches bei 100° 3,78 Proc. Wasser verliert, und dann 28,32 Proc. Zinkoxyd enthält, demnach kann seine Formel $2(2\text{ZnO} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{array} \right\} \text{O}_2) + \text{ZnO} \cdot \text{HO} + 3\text{HO}$ seyn; die Zusammensetzung für das krystallisirte Salz nach der Formel $2\text{ZnO} + \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ 3\text{NO}_4 \end{array} \right\} \text{O}_2 + \text{HO}$ würde nur 2,8 Proc. Wasser, und für das trockene Salz nur 26 Proc. Zinkoxyd erfordern.

Das Salz krystallisirt nur beim Verdampfen über Schwefelsäure in warzenförmig gruppirten Nadeln, es ist sehr hyroskopisch, löst sich von allen oxypikrinsauren Salzen am leichtesten. Bei 100° verliert es 3,7 Proc. Krystallwasser, beim Erhitzen verpufft es nur ganz schwach.

Fe.

Oxyprotein entsteht, nach Mulder, aus den sogenannten Proteinkörpern durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft (s. unter Protein).

Fe.

Oxyrrophon, Sauerstoffsauger (von *φορᾶνεν*, saugen), nennt Döbereiner den Platinmoir, weil er, nach ihm, kein Stickgas, sondern nur Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, und es in seinen Poren so verdichtet, dass es hier die 800- bis 1000fache Dichtigkeit wie in der atmosphärischen Luft hat; 1 Cubikzoll Platinmoir absorbirt, nach Döbereiner, je nach der Bereitung 170 bis 250 Cubikzoll Sauerstoffgas.

Fe.

Oxysulfurete oder basische Schwefelmetalle heißen die Verbindungen der Schwefelmetalle mit Metalloxyden, welche theils fertig gebildet in der Natur vorkommen, theils künstlich dargestellt werden. Zu jenen gehört unter anderen das Rothspießglanzerz, eine Verbindung von 2 At. Schwefelantimon mit 1 At. Antimonoxyd, zu diesen der *Crocus antimonii* oder Metallsafran, welcher eine gleiche Zusammensetzung hat.

Wp.

Oxysulphoschwefelsäure i. e. Unterschweifelige Säure.

Oxysylvinsäure hat Hess eine Substanz genannt, welche er für Sylvinsäure erhalten hatte. Sie enthält 4 At. Sauerstoff mehr als diese und wird demnach durch die Formel $C_{40}H_{30}O_8$ ausgedrückt. Wp.

Ozokerit s. Braunkohlenkamphor u. Harze, fossile.

Ozon¹⁾ (von $\alpha\omega$, ich rieche) Alpha-Sauerstoff. Elektrolisirter oder oxylisirter Sauerstoff. Erregter Sauerstoff. Allotropischer Sauerstoff. Activer Sauerstoff. Eine allotropische Modification des Sauerstoffs mit *Oz* von Berzelius, als \tilde{O} von Schönbein bezeichnet, zum Theil Wasserstoffhyperoxyd, hydrogenige Säure, nach Baumert.

¹⁾ Literatur. Die meisten Abhandlungen über Ozon sind von Schönbein; diese Arbeiten sind ausführlich hauptsächlich in den Annalen der Physik und Chemie von Poggenдорff erschienen, zum Theil in eigenen Schriften, theils im Auszuge im Journal für praktische Chemie. Die Artikel von Marignac und de la Rive sind in den Archives des sciences phys. et naturelles par MM. de la Rive, Marignac etc., Genève publicirt.

Die Arbeiten von Williamson sind in den Annalen für Chemie und Pharmacie enthalten. Die Angaben von Fischer und Osann finden sich in den Annalen für Physik und Chemie. Die Jahresberichte von Berzelius und später von Liebig und Kopp geben Zusammenstellungen der veröffentlichten Untersuchungen; eine solche Zusammenstellung von Schönbein findet sich noch in dem Archiv der Pharmacie von Wackenroder und Bley.

Besondere Schriften von Schönbein sind: Ueber das Ozon. Basel 1844. — Ueber die langsame und rasche Verbrennung in atmosphärischer Luft. Basel 1845. — Denkschrift über das Ozon. Basel 1849. — Mittheilungen an die naturforschende Gesellschaft in Basel vom 13. November 1850, 8 Jan., 2. April und 7. Mai, Oct. und November 1851, Mai und Juni 1852.

Annalen der Physik und Chemie L, S. 616; LIX, S. 240; LXIII, S. 250; LXV, S. 69, 161, 173, 190, 196; LXVI, S. 291, 593; LXVII, S. 78, 83, 89, 97, 211, 217, 223, 230; LXVIII, S. 37; LXXI, S. 458, 517; LXXII, S. 450, 457, 459, 462, 466; LXXV, S. 351, 357, 361, 366, 367, 377, 386 (Schönbein) — LIV, S. 402 (de la Rive) — LXI, S. 458; LXV, S. 386; LXXVII, S. 592; LXXVIII, S. 98; LXXXII, S. 58, 531, 537 (Osann) — LVI, S. 163 u. 168; LXXVI, S. 158 (Fischer) — LXXXIX, S. 38 (Baumert). — Annalen der Chemie und Pharmacie. LIV, S. 127; LXI, S. 13 (Williamson) — LIX, S. 383 (de Vry) — LXIV, S. 231 (Schönbein). — Journal für prakt. Chemie, XXXIV, S. 492; XXXVIII, S. 59 u. 61; XLII, S. 383; L, S. 299; LI, S. 321; LII, S. 135 u. 183; LIII, S. 65 u. 248; LIV, S. 65 u. 73; LV, S. 1; LVI, S. 343 u. 349 (Schönbein); — LIII, S. 51; LVII, S. 259; LVIII, S. 92 (Osann). — Annales de chim. et de phys. [3.] XIV, p. 252 (Marignac); — XXXV, p. 62 (Fremy et Becquerel). — Archives des sc. ph. et natur, par de la Rive etc. Genève, XII, p. 315; XVII, p. 61; XVIII, p. 153. — Archiv der Pharmac. von Wackenroder etc. [2.] LXVII, S. 257; Chem. Gazette 1851, p. 258. — Compt. rend. de l'acad. XXX, p. 13. — Jahresbericht von Berzelius XXVI, S. 58; XXVII, S. 28. — Jahresbericht von Liebig u. Kopp f. 1847 u. 1848, S. 329, 952, 968; für 1849, S. 221 ff.; für 1850 S. 251; für 1851 S. 297 ff., S. 329. — Pharm. Centralbl. für 1841, 1845, 1846, 1848, 1849, 1850, 1851, 1852.