

**268. R. Scholder, E. Gadenne und H. Niemann:
Über Oxalato-Verbindungen der Erdalkalien und des Bleis^{1).}**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universitäten Greifswald und Erlangen.]

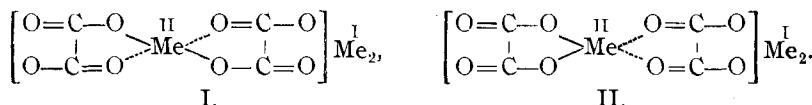
(Eingegangen am 21. April 1927.)

Allgemeines.

Es ist bekannt, daß der Oxalsäure-Rest in Verbindung mit den meisten Metallen stark komplexbildend wirkt. Eine allgemeine Übersicht über diese Komplexbildungs-Verhältnisse bei Oxalaten geben R. Abegg und H. Schäfer²⁾, wenngleich die von den Autoren angeführte „Ba-Probe“ als Kriterium der Komplexbildungs-Tendenz der einzelnen Metalle durchaus nicht als zwingender Beweis angesehen werden kann. Denn bei dieser Probe entscheiden neben der Möglichkeit einer Komplexbildung in erster Linie einfache Gleichgewichts-Verhältnisse, zumal Bariumoxalat zu den leichter löslichen Oxalaten gehört³⁾.

Die in großer Zahl dargestellten Verbindungen enthalten fast stets ein komplexes Metall-Oxalato-Anion, dessen Typus mit der Wertigkeit des metallischen Zentralatoms wechselt.

Die Oxalato-Anionen der zweiwertigen Metalle folgen zumeist dem Typus $\text{[Me}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{]}^{\text{II}}\text{Me}_2 + x \text{H}_2\text{O}$. Eine Ausnahme bildet die von Fr. Ephraim⁴⁾ dargestellte Verbindung $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{(\text{NH}_4)_4} + 6 \text{H}_2\text{O}$. Dem Normaltyp entsprechen die Verbindungen des Cu, Mg, Be, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt⁵⁾). Man nimmt an, daß in diesen Oxalato-Verbindungen das Zentralatom koordinativ vierwertig ist, da der Oxalsäure-Rest im allgemeinen zwei Koordinationsstellen besetzt. Dabei muß es offen bleiben, ob jeder der beiden Oxalsäure-Reste mit je einer Hauptvalenz des Hydroxyl-Sauerstoffs und einer Nebenvalenz des Carbonyl-Sauerstoffatoms an das Zentralatom gebunden ist, oder ob ein Oxalsäure-Rest mit zwei Haupt-, der andere mit zwei Nebenvalenzen gebunden ist. Um die erste Formulierung darzustellen, ist man gezwungen, die beiden Hälften des Oxalsäure-Restes um 180° in der Ebene gegeneinander zu verdrehen (I), während im zweiten Fall (II) ein Oxalsäure-Rest sich an schon vorhandenes Metalloxalat anlagert:



Die Formulierung I geht viel mehr über das Gebiet der Erfahrung hinaus als II, indem sie in ihrem Bild eine nicht zu beweisende Änderung in der Verteilung von Haupt- und Nebenvalenzen zum Ausdruck bringt, da immerhin bei der Bildung derartiger Oxalato-Verbindungen primär das einfache Metalloxalat vorliegt. Daß Formulierung I, die nur durch die zweifache Basizität des Oxalsäure-Restes ermöglicht wird, keinesfalls notwendig ist,

¹⁾ Diese und die drei folgenden Arbeiten wurden bei der Philosophischen Fakultät der Universität Erlangen als Habilitationsschrift eingereicht.

²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **45**, 294 [1905]. ³⁾ ebenda: Tabelle 8, S. 310.

⁴⁾ B. **42**, 3850 [1909]. ⁵⁾ Werner-Pfeiffer, 5. Aufl., S. 123.

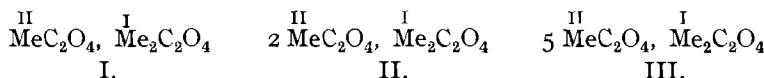
beweist z. B. das dem Trioxalato-chromiat analoge Hexaformiato-chromiat⁶⁾. Will man nur die koordinative Wertigkeit des Oxalsäure-Restes darstellen, so verzichtet man auf die Einzeichnung von Valenzstrichen und ersetzt diese für jeden Oxalsäure-Rest durch zwei Punkte (vergl. S. 1406/97).

Bei dieser Formulierung wird der Gehalt an Wasser-Molekülen nicht berücksichtigt⁷⁾, obwohl nur die Oxalato-Verbindungen des Berylliums wasserfrei krystallisieren.

So häufig sonst bei zweiwertigen Metallen komplexe Anionen sich finden, so sind gerade von den Erdalkalien im engeren Sinne, Calcium, Strontium, Barium, nur ganz vereinzelt derartige Anionen bekannt. Auch bei den Oxalato-Verbindungen scheint sich diese Erfahrung geringer Nebenvalenz-Betätigung zu bestätigen. Es sind zwar die Doppeloxalate des Berylliums und des Magnesiums dargestellt und beschrieben, dagegen fehlen bis jetzt solche des Calciums, Strontiums und Bariums.

Ziel der vorliegenden Untersuchung war daher die Darstellung anionischer Oxalato-Verbindungen der Erdalkalien. Es sollte damit die bei derartigen Verbindungen zweiwertiger Metalle bestehende Lücke ausgefüllt werden. Als Resultat mußte sich dann gleichzeitig ergeben, ob die Oxalato-Verbindungen der Erdalkalien sich dem allgemeinen Typus anschließen, der bei diesen Verbindungen zweiwertiger Schwermetalle vorherrscht. Endlich war diese Untersuchung auch in analytischer Hinsicht von einem Interesse, da die Oxalate häufig als quantitative Bestimmungsformen für zweiwertige Metalle gewählt werden können.

Die übliche Methode zur Darstellung der Oxalato-Verbindungen zweiwertiger Metalle: Auflösen des schwerlöslichen Oxalats in überschüssigem Alkalioxalat in der Siedehitze, wobei dann in der Kälte die gesuchte Verbindung auskristallisiert, führt bei den Erdalkalien nicht ohne weiteres zum Ziel. Man erhält diese Verbindungen vielmehr erst unter ganz extremen Bedingungen, die für jede Verbindung besonders ermittelt werden müssten. Auch entsprechen die dargestellten Verbindungen nur zum Teil dem Typus $\text{[Me}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{]Me}_2$. Die Mehrzahl zeigt den bisher nur im sauren Strontium-oxalat bekannten Typ 2 $\text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Außerdem konnten auch noch Verbindungen von der Art 5 $\text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dargestellt werden. Es ergeben sich also rein stöchiometrisch für die Oxalato-Verbindungen der Erdalkalien folgende drei Typen:



Typus I findet sich beim Calcium und Barium, II und III beim Strontium und Barium. Außerdem konnte Typus II noch beim Blei nachgewiesen werden.

Man erhält die Salze als weiße Pulver, die unter dem Mikroskop gut ausgebildete Krystallformen zeigen. In Wasser sind sie nicht löslich; vielmehr werden die Verbindungen vom Typus I und II durch Wasser sofort zersetzt, wobei das Alkalioxalat in Lösung geht. Sie können deshalb auch nicht ausgewaschen werden. Zur Befreiung von Mutterlauge wurden sie jeweils zwischen

⁶⁾ Weinland und Reihlen, B. 46, 3148 [1913].

⁷⁾ vergl. dagegen Weinland, „Komplexchemie“, 2. Aufl., S. 130.

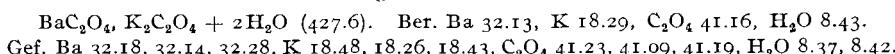
gehärteten Filtern und Fließpapier gepreßt, wobei sich ein mehrmaliges Wechseln des Papiers als notwendig erwies. Typus III ist gegen Wasser so weit beständig, daß diese Salze mit kaltem Wasser ausgewaschen werden können.

I. Oxalato-Verbindungen des Bariums⁸⁾.

Beim Barium gelang es, Oxalato-Verbindungen aller drei Typen darzustellen. Interessant ist, daß man Typus I oder II erhält, je nach dem zur Reaktion gebrachten Alkali-oxalat, ohne daß es jedoch gelungen wäre, beide Typen mit demselben Kation darzustellen. Kalium-, Rubidium und außerdem Thallium-oxalat liefern Typus I, Ammonium- und Caesium-oxalat Typus II.

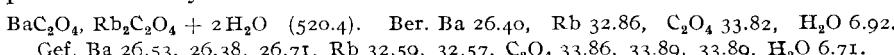
1. Kalium-barium-oxalat: a) Man läßt in 500 ccm kalt gesättigte Kaliumoxalat-Lösung 40 ccm einer 5-proz. Lösung von $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ unter Umrühren einfließen. Dabei entsteht zunächst ein Niederschlag, der sich beim Rühren sehr rasch wieder löst. Die so erhaltene Lösung ist häufig nur einige Sekunden beständig. Dann scheidet sie einen krystallinen Niederschlag in Form von dünnen, im allgemeinen mikroskopisch kleinen, stark gezähnnten Blättchen ab, die durch prächtiges Flimmern sich auszeichnen. Man wäscht mit Mutterlauge, die mit demselben Volumen Wasser verdünnt ist, filtriert und preßt ab.

b) In derben polyedrischen Krystallen erhält man dieselbe Verbindung, wenn man 250 ccm kalt gesättigte Kaliumoxalat-Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, zu dieser Lösung tropfenweise 15 ccm einer 5-proz. Bariumchlorid-Lösung hinzufügt und dann auf dem Wasserbade noch längere Zeit stehen läßt.

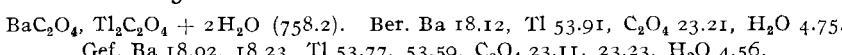


Zur Bestimmung des Wassers wurde bei dieser und allen folgenden Verbindungen die Substanz etwa 2 Stdn. in einem Schiffchen auf die Temperatur siedenden Cumol-Dampfes gebracht (155—158°), da bekanntlich die Oxalate ihr Wasser sehr häufig erst bei einer Temperatur weit über 100° abgeben.

2. Rubidium-barium-oxalat: Man fällt heiß 4 g in 35 ccm Wasser gelöstes Bariumchlorid mit 3 g Rubidiumoxalat, das in 10 ccm Wasser gelöst wurde. In diese Aufschämmung trägt man 45 g Rubidiumoxalat ein und kocht etwa 1 Stde. am Rückflußkühler. Der ursprünglich flockig-voluminöse Niederschlag wandelt sich dabei in ein schweres, zu Boden sinkendes Krystallpulver um. Krystallform: zerschlissene Balken.



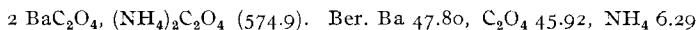
3. Thallium-barium-oxalat: 30 g Thalliumoxalat in 350 ccm Wasser und 4 g Bariumnitrat in 40 ccm Wasser siedend zusammengegeben. Fällung feiner Nadelchen, die schnell in derbe Polyeder übergehen. Vor der Filtration mit 150 ccm siedendem Wasser verdünnt.



4. Ammonium-barium-oxalat: 75 g Ammoniumoxalat werden in 200 ccm Wasser siedend gelöst und mit einer Lösung von 5 g Bariumchlorid in 10 ccm Wasser unter Umrühren versetzt. Es entsteht eine flockige Fällung,

⁸⁾ Hierher gehören auch die sauren Bariumoxalate, vergl. dazu G. Brühns, *Ztschr. anorgan. Chem.* **95**, 200 [1916].

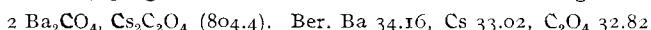
die beim Kochen dichter wird. Nach 20 Min. ist die Umwandlung beendet. Polyedrische Krystalle mit gut ausgebildeten Flächen.



Gef. Ba 47.66, 47.50, C₂O₄ 45.82, 45.91, 45.97, NH₄ 6.28, 6.32.

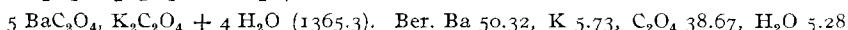
Barium wurde durch Verglühen als Bariumcarbonat bestimmt.

5. Caesium-barium-oxalat: Die Darstellung ist der des Rubidiumsalzes völlig analog: 4 g Bariumnitrat in 30 ccm Wasser, 6 g Caesiumoxalat in 10 ccm Wasser, 50 g festes Caesiumoxalat. Schlecht begrenzte Polyeder.



Gef. Ba 34.15, 34.08, Cs 33.18, 33.05, C₂O₄ 32.74, 32.77.

6. 1 Kaliumoxalat, 5 Bariumoxalat: 500 g kalt gesättigte Kaliumoxalat-Lösung werden zum Sieden erhitzt und aus einer Bürette rasch 40 ccm einer 10-proz. Bariumchlorid-Lösung unter Umschwenken zugesetzt. Die rein nadlige Fällung (Prüfung unter dem Mikroskop) wird sofort abfiltriert und gepreßt. Die Dauer der ganzen Darstellung beträgt etwa 2 Min. Im Filtrat scheiden sich beim Abkühlen wenig Nadeln und mehr blättrige Krystalle (BaC₂O₄, K₂C₂O₄ + 2 H₂O) ab.



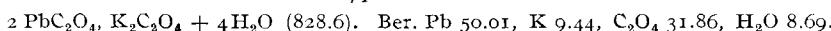
Gef. Ba 50.60, 50.34, K 5.82, 5.98, C₂O₄ 38.71, 38.73, H₂O 5.18, 5.14.

II. Oxalato-Verbindungen des Bleis.

Die Verbindung PbC₂O₄, K₂C₂O₄ + 2 $\frac{1}{2}$ H₂O wird von M. A. von Reis⁹⁾ beschrieben. Allerdings macht der Autor keinerlei Angaben über die Darstellung, bringt jedoch eine vollständige Analyse der Verbindung. Trotz zahlreichster Versuche gelang es uns nicht, diesen Körper wieder zu erhalten. Bei unseren Versuchen variierten wir die Konzentration der Kaliumoxalat-Lösung zwischen $\frac{1}{10}$ -n. und siedend gesättigt und arbeiteten bei den verschiedensten Temperaturen. Die Analyse der Nadeln, die sich stets bildeten, wenn überhaupt Umsetzung in der Kaliumoxalat-Lösung stattfand, ergab, daß ihre Zusammensetzung dem bei den Erdalkalien gefundenen Typus II entspricht; nur enthalten diese Bleiverbindungen auch noch Wasser. Es bestand ferner die Möglichkeit, daß analog den Verhältnissen beim Barium bei Anwendung eines anderen Alkalioxalats sich der Typus I, der dem von M. A. von Reis beschriebenen Kaliumsalz zugrunde liegt, ergeben würde. Deshalb wurden auch noch die Oxalato-Verbindungen des Bleis mit Rubidium und Caesium dargestellt, die jedoch ebenfalls nach dem Typus II zusammengesetzt waren.

In einer siedenden Lösung von 45 g Kaliumoxalat in 50 ccm Wasser lösen sich 9 g Bleioxalat fast augenblicklich auf. Ganz allgemein löst sich Bleioxalat in Kaliumoxalat-Lösungen derselben Konzentration stets viel stärker als Bariumoxalat, das aber in Wasser, nach Äquivalenten gerechnet, rund hundertmal löslicher ist, als Bleioxalat.

7. Kalium-blei-oxalat: Man trägt bei Zinmer-Temperatur in eine kalt gesättigte Kaliumoxalat-Lösung gefälltes und an der Luft getrocknetes Bleioxalat ein und röhrt etwa $\frac{1}{4}$ Stde. Nadeln.



Gef. Pb 49.85, 50.23, K 9.47, 9.37, C₂O₄ 31.87, 31.83, H₂O 8.65, 8.61.

⁹⁾ B. 14, 174 [1881].

8. Rubidium-blei-oxalat mit 4 H₂O: Diese Verbindung wird wie das vorhergehende Kaliumsalz dargestellt. Verwendete Rubidiumoxalat-Lösung: 35 g Rubidiumoxalat in 35 ccm Wasser. Nadeln.

$2 \text{PbC}_2\text{O}_4, \text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (921.5). Ber. Pb 44.97, Rb 18.56, C₂O₄ 28.65, H₂O 7.82. Gef. Pb 44.72, 45.10, Rb 18.53, 18.47, 18.64, 18.46, C₂O₄ 28.75, 28.53, H₂O 7.53, 7.78.

9. Rubidium-blei-oxalat mit 2 H₂O: Man trägt in eine Lösung von 40 g Rubidiumoxalat in 20 ccm Wasser auf lebhaft siedendem Wasserbad 8 g Bleioxalat ein. Das nicht gelöste Bleioxalat setzt sich in kurzer Zeit um. Man saugt durch einen mit Wasserdampf erhitzen Glasfilter-Tiegel ab, da bei sinkender Temperatur sofort das Salz Nr. 8 entsteht. Gut ausgebildete Polyeder.

$2 \text{PbC}_2\text{O}_4, \text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (885.4). Ber. Pb 46.80, Rb 19.31, C₂O₄ 29.82, H₂O 4.07. Gef. Pb 47.22, 47.09, Rb 19.55, 19.35, C₂O₄ 30.11, 29.96, H₂O 3.99, 4.00.

10. Caesium-blei-oxalat: 30 g Caesiumoxalat in 19 ccm Wasser kalt gelöst, 4 g Bleioxalat eingerührt, 1 Tag stehen lassen, filtriert. Kurze Prismen.

$2 \text{PbC}_2\text{O}_4, \text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (980.0). Ber. Pb 42.29, Cs 27.10, C₂O₄ 26.94, H₂O 3.68. Gef. Pb 42.49, 42.55, Cs 26.98, 26.97, C₂O₄ 26.99, 27.01, H₂O 3.67, 3.66.

III. Oxalato-Verbindungen des Strontiums.

Oxalato-Anionen des Strontiums liegen in den in der Literatur beschriebenen sauren Strontiumoxalaten vor: $2 \text{SrC}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrC}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ¹⁰). Die letztere Verbindung konnte trotz zahlreicher Versuche unter Zugrundelegung der Angaben von Souchay und Lenssen¹¹) nicht wieder dargestellt werden. Ihre Existenz wird auch durch die vorliegenden Untersuchungs-Ergebnisse außerordentlich unwahrscheinlich gemacht, da sämtliche dargestellten Alkali-strontium-oxalato-Verbindungen nach dem Typus II oder III gebaut sind. Es ist bemerkenswert, daß Typus I, der Normaltyp zweiwertiger Metalle, beim Strontium überhaupt nicht nachgewiesen werden konnte. Von dem sauren Strontiumoxalat des Typus II, das mit 2 Mol. Wasser beschrieben wird, wurde außerdem noch ein $2\frac{1}{2}$ -Hydrat dargestellt und die wasser-freie Verbindung selbst. Typus III ist vertreten durch ein Natrium- und Kaliumsalz. Es ist dies der einzige Fall, in dem die Darstellung eines Natriumsalzes gelang.

Saures Strontiumoxalat.

Von den drei Hydraten des sauren Strontiumoxalats erhält man unter gewöhnlichen Umständen stets die Verbindung $2 \text{SrC}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, z. B. aus kalt gesättigter, mit Strontiumchlorid-Lösung versetzter Oxalsäure-Lösung, die man zum Sieden erhitzt, filtriert und dann erkalten läßt. Das wasser-freie Salz erhält man aus höher konzentrierten Oxalsäure-Lösungen (30–70 g Oxalsäure in 100 ccm Wasser) in Gestalt feiner Blättchen, die unter der Lösung unbeständig sind und in die Oktaeder des Dihydrats übergehen. Das $2\frac{1}{2}$ -Hydrat endlich krystallisiert aus verdünnten, salzsäure-haltigen Oxalsäure-Lösungen in gut ausgebildeten Rhomboedern.

$2 \text{SrC}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (477.2)¹²): In 75 ccm Wasser werden 20 g Oxalsäure heiß gelöst und 6 g Strontiumnitrat, in wenig Wasser siedend gelöst, zugegeben. Man

¹⁰) vergl. G. Brühns, Ztschr. anorgan. Chem. **95**, 211 [1916].

¹¹) A. **102**, 39 [1857].

¹²) Die Darstellung dieses schon bekannten sauren Strontiumoxalats wurde im Zusammenhange mit den beiden anderen wiederholt, um einerseits die Grenzen für seine Entstehung, andererseits seinen Zusammenhang mit den beiden anderen festzulegen.

lässt bei 50—60° auskristallisieren. Nach einigen Stunden besteht die Krystallisation einheitlich aus den Oktaedern des Dihydrats.

Ber. Sr 36.71, C₂O₄ 55.32, H₂O 7.55.
Gef. „ 36.59, 36.58, „ 55.12, 55.32, 55.34, „ 7.44.

11. 2 SrC₂O₄, H₂C₂O₄ (441.2): Zu einer nahezu siedenden Lösung von 35 g Oxalsäure in 75 ccm Wasser werden 7.5 g in wenig Wasser gelöstes Strontiumnitrat zugegeben. Nach kurzer Zeit beginnt sich der Körper in einheitlichen, dünnen Blättchen abzuscheiden. Mit Wasser verdünnt und sofort abfiltriert.

Ber. Sr 39.71, C₂O₄ 59.84. Gef. Sr 39.65, 39.60, C₂O₄ 59.99, 59.53.

12. 2 SrC₂O₄, H₂C₂O₄ + 2^{1/2}H₂O (486.3): 12 g des sauren Dihydrats werden in 105 ccm Salzsäure ($d = 1.04$) siedend gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich aus der klaren Lösung das 2^{1/2}-Hydrat in schönen Rhomboedern aus.

Man kann zur Darstellung auch von Strontiumchlorid und Oxalsäure ausgehen. 13.7 g SrCl₂ + 6H₂O und 9.5 g Oxalsäure werden in 55 ccm Salzsäure ($d = 1.04$) und 30 ccm Wasser siedend gelöst. Beim Erkalten scheidet sich dann das 2^{1/2}-Hydrat aus.

Ber. Sr 36.03, C₂O₄ 54.29, H₂O 9.26.
Gef. „ 36.17, 36.28, 35.87, „ 54.16, 54.09, 54.47, „ 9.09.

13. Ammonium-strontium-oxalat: Siedende Lösungen von 40 g Ammoniumoxalat in 100 ccm Wasser und 3 g Strontiumchlorid in 10 ccm Wasser werden zusammengegeben, 20 Min. am Rückflußkühler gekocht; dann wird dekantiert und der Rest mit Wasser von 50° auf das doppelte Volumen gebracht. Polyeder.

2 SrC₂O₄, (NH₄)₂C₂O₄ (475.3). Ber. Sr 36.86, C₂O₄ 55.54, NH₃ 7.16.
Gef. Sr 36.54, 36.72, 36.76, C₂O₄ 55.38, 55.50, 55.47, NH₃ 7.13, 7.21.

Diese Verbindung ist gegen Wasser wesentlich beständiger als alle anderen Oxalato-Verbindungen der Erdalkalien vom Typus II.

14. Kalium-strontium-oxalat: Siedend gesättigte Kaliumoxalat-Lösung wird mit Strontiumchlorid-Lösung versetzt und der dabei entstehende Niederschlag so lange am Rückflußkühler gekocht, bis der Niederschlag als graues kristallines Pulver absitzt. Schon das Waschen mit kalt gesättigter Kaliumoxalat-Lösung zerstört die Verbindung. Deshalb enthält der Körper auch noch etwas Kaliumoxalat aus der Mutterlauge, wie aus der Analyse ersichtlich ist. Nadeln.

2 SrC₂O₄, K₂C₂O₄ (517.4). Ber. Sr 33.80, K 15.11, C₂O₄ 51.02.
Gef. Sr 32.65, 33.24, 32.31, K 16.05, 16.34, C₂O₄ 51.0, 50.86.

15. Rubidium-strontium-oxalat: Rubidiumoxalat-Lösung wird auf dem Wasserbad so lange konzentriert, bis festes Salz sich auszuscheiden beginnt. Dann wird nach Zusatz von einigen ccm konz. Strontiumchlorid-Lösung am Rückflußkühler gekocht, bis die entstandene Fällung als schweres Krystallpulver zu Boden sinkt. Polyedrische Krystalle.

2 SrC₂O₄, Rb₂C₂O₄ (610.2). Ber. Sr 28.71, Rb 28.02, C₂O₄ 43.26.
Gef. Sr 28.55, 28.67, Rb 28.09, 28.34, C₂O₄ 42.97, 43.17.

16. Caesium-strontium-oxalat: 60 g Caesiumoxalat in 100 ccm Wasser werden mit 4 g Strontiumchlorid in 20 ccm Wasser vermischt; die Lösung samt Fällung wird auf dem Wasserbade eingedampft, bis Caesiumoxalat sich ausscheidet; dann setzt man 15 ccm Wasser zu und kocht 1/2 Stde. am Rückflußkühler. Gut ausgebildete, derbe Krystalle.

2 SrC₂O₄, Cs₂C₂O₄ (704.8). Ber. Sr 24.86, Cs 37.68, C₂O₄ 37.46.
Gef. Sr 24.83, 24.74, Cs 37.44, 37.64, C₂O₄ 37.66, 37.51.

17. 1 Kaliumoxalat, 5 Strontiumoxalat: Kalt gesättigte Kaliumoxalat-Lösung wird mit Strontiumoxalat siedend gesättigt. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten sternförmige Krystallchen ab. Ausbeute sehr gering.

$5 \text{SrC}_2\text{O}_4, \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ (1260.4). Ber. Sr 34.75, K 6.20, C_2O_4 41.89, H_2O 17.15. Gef. Sr 34.65, 34.63, K 6.17, 6.08, C_2O_4 42.06, 42.03, 41.72, 41.99, H_2O 16.98, 17.04.

Diese Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von 20-proz. Kalilauge auf Strontiumoxalat. Zu diesem Zweck erhitzt man 1 l 20-proz. Kalilauge zum Sieden und trägt etwa 5 g Strontiumoxalat ein. Abfiltriert. Beim Erkalten scheidet sich $5 \text{SrC}_2\text{O}_4, \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ ab (durch Analyse nachgewiesen). In ähnlicher Weise bekommt man den Körper auch aus einer hochkonzentrierten Kaliumchlorid-Lösung, wobei allerdings die erste Krystallisation durch Strontiumoxalat verunreinigt ist und erst eine zweite die Verbindung rein liefert.

18. 1 Natriumoxalat, 5 Strontiumoxalat: In 500 ccm 30 g Natriumoxalat siedend gelöst, filtriert, wenig Strontiumchlorid-Lösung zugesetzt. Eingedampft, bis Natriumoxalat sich ausscheidet. Mit viel Wasser verdünnt, so daß ausgeschiedenes Natriumoxalat wieder in Lösung geht. Kleine, gut ausgebildete Tetraeder. Man erhält dieselbe Verbindung bequemer aus einer Reihe konz. Natriumsalz-Lösungen (siehe die folgende Abhandlung).

$5 \text{SrC}_2\text{O}_4, \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ (1228.0). Ber. Sr 35.67, Na 3.75, C_2O_4 43.0, H_2O 17.59. Gef. Sr 35.92, 35.50, 35.68, Na 3.86, 3.82, C_2O_4 43.01, 43.09, 43.07, H_2O 17.39, 17.38, 17.80.

IV: Oxalato-Verbindungen des Calciums.

Die Oxalato-Verbindungen des Calciums folgen dem allgemeinen Typus der zweiwertigen Metalle. Verbindungen vom Typus II und III darzustellen, gelang nicht, ebensowenig die Darstellung eines sauren Calciumoxalats.

19. Kalium-calcium-oxalat: a) 4 l einer kalt gesättigten, siedenden Kaliumoxalat-Lösung werden mit so viel 10-proz. Calciumchlorid-Lösung versetzt, daß eine deutliche Trübung von nicht gelöstem Calciumoxalat entsteht. Filtriert und erkalten lassen: Bipyramiden.

b) Um größere Mengen der Verbindung herzustellen, verfährt man besser anders: 75 g Kaliumoxalat werden in 75 ccm Wasser gelöst und mit 5 g Calciumchlorid in wenig Wasser versetzt. Man kocht am Rückflußkühler, bis die Flüssigkeit grau geworden ist, verdünnt auf das doppelte Volumen, filtriert heiß und wäscht mit kalter, gesättigter Kaliumoxalat-Lösung aus.

$\text{CaC}_2\text{O}_4, \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$ (330.3). Ber. Ca 12.13, K 23.68, C_2O_4 53.28, H_2O 10.91. Gef. a) Ca 12.22, K 23.57, C_2O_4 53.32, H_2O 10.93.

b) „, 12.18, „, 23.60, „, 53.25, 53.31, „, 10.90.

20. Rubidium-calcium-oxalat: Rubidiumoxalat-Lösung wird mit aufgeschlämmtem Calciumoxalat soweit eingedampft, daß die Lösung den Sdp. 108° zeigt. Darauf wird noch $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht. Krystalliner Bodenkörper: Bipyramiden.

$\text{CaC}_2\text{O}_4, \text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$ (423.0). Ber. Ca 9.47, Rb 40.42, C_2O_4 41.61, H_2O 8.52. Gef. Ca 9.47, 9.48, Rb 40.33, 40.28, C_2O_4 41.69, 41.61, H_2O 8.37, 8.55.

21. Caesium-calcium-oxalat: Eine mit aufgeschlämmtem Calciumoxalat versetzte Caesiumformiat-Lösung wird bis zum Sdp. 133° eingedampft und dann so lange am Rückflußkühler gekocht, bis die milchige Flüssigkeit grau geworden ist. Bipyramiden. Die Krystallform von 19, 20 und 21 ist völlig gleich.

$\text{CaC}_2\text{O}_4, \text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$ (517.7). Ber. Ca 7.74, Cs 51.31, C_2O_4 34.0, H_2O 6.96. Gef. Ca 7.85, 7.74, Cs 51.32, C_2O_4 33.98, 33.91, H_2O 6.99.

V. Konstitution der Verbindungen.

Die Untersuchung der Konstitution der Oxalato-Anionen durch doppelte Umsetzung, Leitfähigkeits-Messung oder Molekulargewichts-Bestimmung wird durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, durch das die meisten zudem fast augenblicklich zersetzt werden, unmöglich gemacht. Man ist daher weitgehend auf Analogie-Schlüsse angewiesen. Der Oxalsäure-Rest besetzt in den weitaus meisten Fällen zwei Koordinationsstellen; daß er aber auch nur eine Koordinationsstelle besetzen kann, zeigt die Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4]_2\text{SO}_4$.

Als Zentralatom fungieren in den beschriebenen Verbindungen die Erdalkalimetalle bzw. das Blei. Bei zweiwertigen Metallen, speziell in anionischen Komplexen, kann die Koordinationszahl 4 als bevorzugt gelten. Die Erdalkalimetalle sind als schlechte Komplexbildner bekannt. Die Stabilität eines Komplexes nimmt bei demselben Zentralatom im allgemeinen mit steigender Koordinationszahl ab. Aus diesen Überlegungen heraus wird man daher den Erdalkalimetallen im vorliegenden Falle kaum eine Koordinationszahl höher als 4 zuweisen dürfen.

Nun zur Frage der Wasser-Moleküle: Schon die einfachen Metall-oxalate geben vielfach ihr Wasser — wenigstens teilweise — erst unter ganz extremen Bedingungen ab. Auf diese eigentümlichen Wasser-Verhältnisse bei Oxalaten weist schon G. Bruhns¹³⁾ hin. So ist es nicht verwunderlich, daß man dieselbe Beobachtung auch bei den Oxalato-Verbindungen macht. Eine koordinative Bewertung der vorhandenen Wasser-Moleküle könnte mit einiger Sicherheit erst durchgeführt werden, wenn Entwässerungskurven zahlreicher Oxalate und Oxalato-Verbindungen festgelegt sind. Solange man sich nicht entschließt, die einfachen Oxalate komplexchemisch zu betrachten und ihren Wasser-Gehalt dabei zu berücksichtigen, ist es auch nicht möglich, in den Oxalato-Verbindungen den einzelnen Wasser-Molekülen eine besondere Rolle zuzuordnen, wie es G. Landesen¹⁴⁾ in seiner jüngst erschienenen Arbeit „Zur Kenntnis der Palladosoxalate von Kalium und Natrium“ tut.

Der Verfasser nimmt bei seinen Konstitutionsformeln die 2 bzw. 4 Mol. Wasser des Natrium- bzw. Kaliumsalzes in das komplexe Anion herein und kann nun die Koordinationszahl 6 für die beiden sonst analogen Verbindungen nur noch dadurch erreichen, daß beim Natriumsalz der Oxalsäure-Rest 2, beim Kaliumsalz 1 Koordinationsstelle besetzt.

Gerade auch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mahnen zur Vorsicht in der Bewertung der Wasser-Moleküle. Die Verbindungen des Bariums vom Typus I haben durchweg 2 Mol. Wasser, die des Calciums nur 1, und das saure Bariumoxalat wird wasser-frei, mit 1 und mit 2 Mol. Wasser beschrieben. Dabei muß man doch wohl allen diesen Verbindungen eine analoge Konstitution zuerkennen. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Typus II: Die diesem Typus folgenden Alkaliverbindungen des Bariums und Strontiums sind sämtlich wasser-frei, ebenso das entsprechende saure Strontiumoxalat, von dem aber außerdem noch ein 2- und ein $2\frac{1}{2}$ -Hydrat existiert, während endlich die analogen Bleiverbindungen teils mit 2, teils mit 4 Mol. Wasser krystallisieren. Zum Aufbau der komplexen Anionen sind die vorhandenen Wasser-Moleküle offenbar nicht unbedingt erforderlich, was vor allem aus den wasser-freien Verbindungen hervorgeht; dagegen sind sie jedenfalls durch den Bau des Krystall-Gitters im einzelnen Fall bedingt.

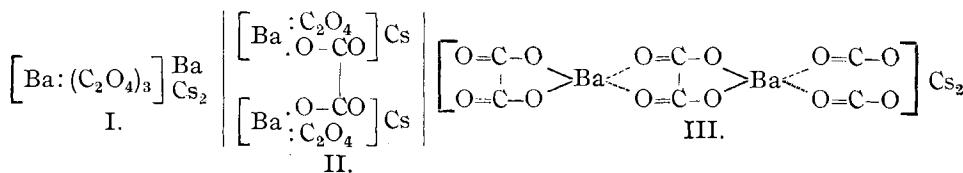
¹³⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **95**, 218 [1916].

¹⁴⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **154**, 429 [1926].

Damit ergibt sich für den Typus I am zwanglosesten die schon bisher dafür übliche Konstitutionsformel, z. B. im Falle des Kalium-dioxalatobaroats die nebenstehende Formel.

Der Typus II ($2 \text{MeC}_2\text{O}_4$, $\text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_4$), der bisher bei Oxalato-Verbindungen nicht nachgewiesen war, umfaßt Verbindungen des Bariums, Strontiums und Bleis. Für diese Verbindungen, soweit sie Wasser enthalten, gilt das oben Gesagte ganz besonders, zumal sie entweder wasser-frei oder mit wechselndem Wasser-Gehalt krystallisieren.

Die drei möglichen Konstitutionsformeln dieses Typs sollen am Beispiel des Caesium-barium-oxalats diskutiert werden:



Formulierung I mit der Koordinationszahl 6 ist am unwahrscheinlichsten schon wegen der hohen Koordinationszahl (s. oben), die bei Oxalato-Verbindungen 2-wertiger Metalle nur im Falle des früher angeführten Kobalsalzes realisiert ist. Dagegen spricht auch die Darstellung der nach diesem Typus gebauten Verbindungen, die aus Lösungen mit maximaler C_2O_4 -Konzentration erhalten werden. Denkbar wäre diese Formulierung nur, wenn man annimmt, daß ein völlig anderer Körper sich krystallin ausscheidet als tatsächlich in der Lösung vorhanden war.

In der Formulierung II hat das Zentralatom die Koordinationszahl 3, wie sie auch in den Doppelnitriten des Bariums, Strontiums und Bleis¹⁵⁾ vorliegt. Weiterhin konnten von uns die in der folgenden Abhandlung beschriebenen Verbindungen SrC_2O_4 , $\text{H.COOK} + 2 \text{H}_2\text{O}$ und SrC_2O_4 , $\text{KH}_2\text{PO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ dargestellt werden, die man am einfachsten als Triacido-Verbindungen formuliert: $[\text{Sr} \text{C}_2\text{O}_4 \text{H.COOC}] \text{K} + 2 \text{H}_2\text{O}$. In dieser Form tritt die Analogie ohne weiteres zutage. Bedenklich mag erscheinen, daß zwei Komplexe, die an sich selbstständig sind, durch eine C-C-Bindung miteinander verbunden sind. Einen Vorgang findet diese Anordnung in den von Kohlschütter¹⁶⁾ für gemischte Halogeno- bzw. Nitrito-oxalato-Verbindungen des Cadmiums und Quecksilbers aufgestellten Konstitutionsformeln.

Diese C-C-Bindung von Komplex zu Komplex vermeidet die Formulierung III, der ein zweikerniges Anion zugrunde liegt, in dem jedes Zentralatom die Koordinationszahl 4 hat. Die beiden Bariumatome werden durch eine C_2O_4 -Brücke zusammengehalten.

Nach alledem erscheint uns die Formulierung III für den Typus II am wenigsten Bedenken ausgesetzt, aber nicht bewiesen.

Der dritte, beim Strontium und Barium nachgewiesene Typus 5 $\text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_4$, MeC_2O_4 hat einige Analoga in früher dargestellten Verbindungen 5 CaSO_4 ,

¹⁵⁾ C. 1908, I 338.

¹⁶⁾ B. 35, 491 [1902].

$K_2SO_4 + H_2O^{17}$), $5 CaSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$. Hierher gehört auch die neuerdings von D. Balarew¹⁸⁾ beschriebene Verbindung $[Ba_5(SO_4)_6]K_2$.

$[Sr_2(C_2O_4)_3] \xrightarrow{K} Sr$ Da beim Barium und Strontium Verbindungen des Typus II existieren, könnte man versucht sein, die Konstitution der Salze vom Typus III auf II zurückzuführen. $[Sr_2(C_2O_4)_3] \xrightarrow{K}$ Das ergibt dann nebenstehende Konstitutionsformel.

Eine solche Formulierung, die überdies etwas an die früheren Kettenformeln erinnert, ist unseres Erachtens aber erst dann berechtigt, wenn der Nachweis gelingt, daß ein Strontiumatom eine wesentlich andere Funktion hat als die vier anderen. In dieser Richtung angestellte Umsetzungsversuche in absolutem Alkohol blieben ohne Erfolg. So ist es wohl richtiger, sämtliche Strontiumatome gleich zu bewerten. Man kommt dann zu einer Konstitutionsformel mit einem fünfkernigen Anion $[Sr_5(C_2O_4)_6]K_2 + 12 H_2O$, wobei wiederum die Krystallwasser-Moleküle unberücksichtigt bleiben, zumal das entsprechende Bariumsalz nur 4 H_2O enthält und die von Balarew nachgewiesene Verbindung $[Ba_5(SO_4)_6]K_2$ wasser-frei ist.

Für das komplexe Anion selbst käme vielleicht ein ähnlicher Bau in Frage, wie H. Reihlen¹⁹⁾ ihn für Protocatechualdehyd-Verbindungen 2-wertiger Schwermetalle annimmt. Immerhin sei darauf verwiesen, daß wir bei der Aufstellung von Konstitutionsformeln derartiger Komplexe mit wie hier 5 Zentralatomen fast nur auf Vermutungen angewiesen sind, und daß diese Formeln dem klassischen Prinzip der Wernerschen Koordinationslehre widerstreiten, sofern das Ende einer solchen Kette vielfach nicht bedingt ist. Allerdings hat Werner selbst mit der Aufstellung einer solchen Konstitutionsformel für das Hexacetato-dihydroxo-trichromi-Kation den Anfang gemacht²⁰⁾.

Die Annahme derartiger Ketten-Komplexe führt zu der Forderung nach der Existenz eines höheren molekularen Strontiumoxalats, sei es als Strontiumsalz der ansteigenden Säure $[Sr_n(C_2O_4)_{n+1}]H_2$ oder als Endglied einer Reihe $n SrC_2O_4$, $m K_2C_2O_4$, wobei n immer größer, m immer kleiner wird. So hält auch Balarew²¹⁾ die Existenz eines $[Ba_5(SO_4)_6]Ba$ neben dem einfachen Bariumsulfat für wahrscheinlich.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sagen wir auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

¹⁷⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **47**, 272 [1905].

¹⁸⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **123**, 69 [1922].

¹⁹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **132**, 54 [1923].

²⁰⁾ Weinland, „Komplexchemie“, S. 398.

²¹⁾ 1. c.