

269. R. Scholder: Über den teilweisen Ersatz des Oxalsäure-Restes in Oxalato-Anionen zweiwertiger Metalle. (Mitbearbeitet von E. Gadenne und H. Niemann.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 21. April 1927.)

I. Gang der Untersuchung.

Die Konstitutions-Aufklärung komplexer Verbindungen wird vielfach dadurch gefördert, daß man versucht, gemischte Komplex-Ionen darzustellen, in denen im Falle von Anionen verschiedene Säurereste gleichzeitig enthalten sind. Um zunächst ein Bild zu bekommen, welche Säurereste wohl am ehesten mit dem Oxalsäure-Rest und einem beliebigen zweiwertigen Metall als Zentralatom zu einem derartigen gemischten Anion zusammentreten, wurde die Löslichkeit von Strontiumoxalat in einer Reihe konz. Alkalisalz-Lösungen mit der in reinem Wasser qualitativ verglichen. Dabei zeigte sich, daß, obwohl eine Reihe von Alkalisalzen in hoher Konzentration auf Strontiumoxalat lösend wirkten, doch sehr starke graduelle Unterschiede bestehen, derart, daß weitaus am besten die Formiate und Hypophosphite lösten, sehr viel weniger die meisten der übrigen, zur Prüfung herangezogenen Alkalisalze. Weiterhin konnte festgestellt werden, daß auch bei den stark lösenden Alkalisalzen das Kation dieses Salzes von Bedeutung war, insofern die Natriumsalze eine gewisse Sonderstellung zeigen.

Auf Grund dieser am Strontiumoxalat gewonnenen Erfahrungen wurde nun versucht, von allen drei Erdalkalien (Ca, Sr, Ba) gemischt-komplexe Oxalato-formato- und -hypophosphito-Verbindungen darzustellen, um zu ermitteln, ob dabei einfache, den reinen Oxalatosalzen in ihrer Konstitution analoge Verbindungen entstehen. Dies konnte insofern erwartet werden, als im allgemeinen zwei Formiat-Reste in Komplexen einen Oxalsäure-Rest ersetzen können. So entsprechen den Trioxalato-Verbindungen 3-wertiger Metalle völlig gleichartig gebaute Hexaformiato-Komplexe¹⁾.

Die bei den Erdalkalioxalaten mit Formiaten und Hypophosphiten erzielten präparativen Erfolge führten dazu, diese Versuche auch auf die Oxalate zweiwertiger Schwermetalle auszudehnen. Diese Untersuchung hatte besonderes Interesse, weil die Oxalato-Verbindungen 2-wertiger Schwermetalle einen überraschend einheitlichen Typus aufweisen, der zudem auch konstitutionell sehr übersichtlich ist. Bei der Bearbeitung der zahlreichen Schwermetalloxalate, die naturgemäß noch nicht abgeschlossen ist, ergab sich indes ein wesentlich anderes, sehr viel komplizierteres Bild.

Das überraschend starke Lösungsvermögen der Alkaliformiate gegenüber unlöslichen Oxalaten führte schließlich dazu, auch die Formiate zweiwertiger Metalle auf ihre lösende Wirkung zu prüfen. Dabei war die Entstehung von Verbindungen möglich, die für die konstitutionelle Auffassung der gewöhnlichen Oxalate von Bedeutung sein könnten, und von denen wir vermuten möchten, daß sie selbst Komplexe darstellen. Diese Untersuchung wurde bisher nur auf das Verhalten von Erdalkaliformiata gegenüber Erdalkalioxalaten ausgedehnt.

¹⁾ siehe R. Weinland, Komplexchemie, S. 143.

II. Lösungsversuche mit Strontiumoxalat in konz. Alkalisalz-Lösungen.

Die Versuche wurden stets in der gleichen Weise angestellt. Ein Liter einer kalt gesättigten Lösung wurde zum Sieden erhitzt und in diese Lösung eine wäßrige Aufschlammung frisch gefällten Strontiumoxalats in kleinen Anteilen eingetragen. Die zuerst entstehende Trübung verschwand nach kurzem Kochen. Das Eintragen wurde so lange fortgesetzt, bis die Trübung auch bei etwas längerem Kochen bestehen blieb. Bei Alkalisalzen, die kalt nicht genügend löslich sind, wurde der Versuch mit einer heiß gesättigten Lösung angestellt. Der beim Abkühlen sich ausscheidende krystalline Niederschlag wurde mit dem Polarisations-Mikroskop untersucht und, falls die Menge ausreichte, analysiert. Bei den heiß gesättigten Lösungen wurde das auskristallisierte Alkalisalz durch kaltes Wasser nachträglich wieder in Lösung gebracht. Auf diese Weise wurde die Löslichkeit von Strontiumoxalat untersucht in konz. Lösungen von NaCl , KCl , NH_4Cl , KBr , NH_4Br , NaCNS , KCNS , NaNO_2 , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaClO_3 , KClO_3 , NaClO_4 , NaH_2PO_2 , KH_2PO_2 , $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$, CH_3COONa , CH_3COOK , $\text{H.CO}_2\text{Li}$, $\text{H.CO}_2\text{Na}$, $\text{H.CO}_2\text{K}$, $\text{H.CO}_2\text{Rb}$, $\text{H.CO}_2\text{Cs}$.

Da der Formiat-Rest gewissermaßen als halber Oxalat-Rest angesehen werden kann und auf Grund dieser Ähnlichkeit die Lösungen der Formiate am meisten Aussicht boten, schwerlösliche Oxalate aufzulösen unter gleichzeitiger Bildung eines gemischten Komplexes, wurden diese zuerst geprüft, anschließend die Hypophosphite, da die Ameisensäure und die unterphosphorige Säure in ihrem Aufbau weitgehende Ähnlichkeit zeigen. Es ergab sich auch tatsächlich, daß sämtliche Formiate und Hypophosphite Strontiumoxalat in hohem Maße lösten.

Bei der weiteren Untersuchung aller übrigen, oben aufgeführten Alkaliverbindungen zeigte sich bald, daß keines dieser Salze auch nur annähernd das Auflösungsvermögen der Formate bzw. Hypophosphite erreichte. Eine Ausnahme bilden das Kaliumacetat und das Natriumnitrit; allerdings ist hier die Herstellung außerordentlich hoch konzentrierter Lösungen möglich.

Als Beispiel für das Verhalten konz., mit Strontiumoxalat siedend gesättigter Natriumsalz-Lösungen seien aus der großen Reihe von Versuchen einige der mit Natriumthiosulfat-Lösung angestellten herausgegriffen, da diese am besten die allgemein bei Natriumsalzen beobachteten Vorgänge zeigen.

a) 300 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$, in 200 ccm Wasser siedend gelöst und mit Strontiumoxalat gesättigt, scheiden beim Erkalten einheitliche, dünne Plättchen ab: $\text{SrC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Gef. C_2O_4 45.64 %, ber. 45.44 %.

b) 200 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$, in 100 ccm Wasser ebenso behandelt: Plättchen ($\text{SrC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$), die nach 3 Stdn. vollkommen in Tetraeder ($5 \text{SrC}_2\text{O}_4, \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$) übergegangen sind.

c) Zweimal je 600 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ in 300 ccm Wasser gelöst und wie vorher behandelt. Beide Lösungen scheiden zunächst reine Plättchen ab. Die eine Lösung wird dekantiert, Wasser zugegeben, um die Ausscheidung von Natriumthiosulfat zu verhindern, filtriert und die abgesaugten Krystalle mit Wasser gewaschen. Sie verändern sich dabei nicht.

Ber. Sr 45.25, C_2O_4 45.44. Gef. Sr 44.99, C_2O_4 45.74.

Die zweite Lösung wird ebenfalls dekantiert, auskristallisierendes Natriumthiosulfat durch Wasser-Zusatz eben in Lösung gebracht und dann stehen gelassen. Nach etwa 12 Stdn. beobachtet man neben den ursprünglichen Plättchen von Strontiumoxalat reichlich Tetraeder, nach 4 Stdn. sind die Krystalle schon zur Hälfte Tetraeder,

und nach 24 Stdn. sind alle Plättchen verschwunden. Unter dem Mikroskop sieht es so aus, als ob die Tetraeder aus den Plättchen herauswachsen.

Analyse der Tetraeder: Ber. Sr 35.67, C_2O_4 43.0. Gef. Sr 35.68, C_2O_4 43.42, 43.38.

Die bei beiden Körpern etwas zu hoch gefundenen Werte für die Oxalsäure erklären sich durch anhaftende Spuren von Natriumthiosulfat, das mit $\frac{1}{10} \cdot n$. Permanganat mittitriert wird.

Bei den höheren Konzentrationen scheiden sich schon von vornherein auch Tetraeder neben den Plättchen ab. So ist es auch nicht verwunderlich, daß Strontiumoxalat, das in eine kalte, nahezu gesättigte Natriumthiosulfat-Lösung eingetragen wird, im Verlauf einiger Wochen bei Zimmer-Temperatur fast quantitativ in die Tetraeder ($5 SrC_2O_4, Na_2C_2O_4 + 12 H_2O$) übergegangen war.

Eine Sonderstellung unter den Natriumsalzen nimmt das Natriumnitrit ein, weil hier, allerdings unter extremsten Bedingungen, die Darstellung eines gut krystallisierenden Körpers gelingt, der den Nitrit-Rest enthält. Diese Verbindung $SrC_2O_4, Na_2C_2O_4, NaNO_2 + H_2O$ (I) ist gegen die geringsten Mengen Wasser außerordentlich empfindlich und wird sofort zersetzt. Dabei beobachtet man unter dem Mikroskop, daß aus den rhombischen Platten, in denen sie krystallisiert, kleine Tetraeder der Verbindung $5 SrC_2O_4, Na_2C_2O_4 + 12 H_2O$ entstehen. Die Konstitution der so überaus unbeständigen Verbindung kann gerade deshalb wohl am besten wieder gegeben werden, wenn man dem Strontium in diesem Falle die Koordinationszahl 6 zuerteilt. Die Verbindung ist dann Natrium-dioxalato-nitrito-aquo-stronteat.

Bei den Lösungsversuchen mit Kaliumsalzen ergab sich, daß neben dem Formiat und Hypophosphit auch das Acetat recht gut löste. Aus Kaliumchlorid-Lösung schied sich zunächst ein Gemenge von Strontiumoxalat mit $5 SrC_2O_4, K_2C_2O_4 + 12 H_2O$ ab. Als zweite Krystallisation ergab sich die Verbindung $5 SrC_2O_4, K_2C_2O_4 + 12 H_2O$ völlig rein.

Analyse der zweiten Krystallisation: Ber. Sr 34.75, C_2O_4 41.89. Gef. Sr 34.57, C_2O_4 42.10.

Aus der Kaliumacetat-Lösung konnte ein sehr kompliziert zusammengesetzter Körper isoliert werden, über dessen Konstitution keine Aussagen gemacht werden können. Stöchiometrisch entspricht er der Formel: $3 SrC_2O_4, K_2C_2O_4, 2 CH_3.COOK + 4\frac{1}{2} H_2O$ (II).

Ammoniumsalz-Lösungen wurden nur wenig untersucht. Lösungen von Ammoniumchlorid und Ammoniumthiosulfat schieden die Verbindung $SrC_2O_4 + 1 H_2O$ rein ab (durch Analyse kontrolliert).

Die hier geschilderten Auflösungs-Erscheinungen des Strontiumoxalats in konz. Alkalosalz-Lösungen durch eine einzige Theorie erklären zu wollen, ist sicher verfehlt. Zwar kann bei den stark lösenden Alkalosalzen als Grund der Auflösung zweifellos die Bildung von Komplexen angesehen werden, von denen auch einige, wie anschließend gezeigt wird, als gut krystallisierte, einheitliche Verbindungen erhalten werden konnten. Andererseits wird man bei den Alkalosalzen, die nur wenig Strontiumoxalat lösen, diese Erscheinung nur eben als einen der zahlreichen bekannten und oft beobachteten Fälle der Löslichkeits-Erhöhung durch Neutralsalze ansehen und im Sinne der elektrostatischen Theorie deuten.

Unabhängig von der Erklärung der beobachteten Löslichkeits-Erhöhungen ist noch die Frage zu beantworten, warum beim Erkalten der Lösungen je nachdem die eine oder andere Verbindung sich ausscheidet. Diese Frage interessiert besonders im Hinblick auf die mit Natriumthiosulfat angestellten Versuche. In diesem Falle muß

wohl das primär sich abscheidende reine Strontiumoxalat als in einer solchen Lösung durchaus instabil betrachtet werden, da es bei längerem Stehen in die Verbindung $5 \text{ SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 12 \text{ H}_2\text{O}$ übergeht, die überhaupt bei hoher Natrium-Ionen-Konzentration gegenüber dem einfachen Strontiumoxalat stabiler ist.

III. Oxalato-formiato(-hypophosphito)-Verbindungen zweiwertiger Metalle.

Der Vorgang der Auflösung von Erdalkalioxalaten in Lösungen von Alkaliformiaten(-hypophosphiten) verläuft durchaus einheitlich. Bei allen geht mit der Erhöhung der Temperatur und Konzentration der Lösung ein gesteigertes Auflösungsvermögen parallel. Trotzdem gelang doch nur die Darstellung weniger Verbindungen der Erdalkalien, die neben Oxalsäure den Rest der Ameisensäure oder unterphosphorigen Säure²⁾ im komplexen Anion enthalten. Es sind dies: $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H.COOK} + 2 \text{ H}_2\text{O}$ (III); — $\text{Rb} + 2 \text{ H}_2\text{O}$ (IV); $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{KH}_2\text{PO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ (V); $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H.COOK} + \text{H}_2\text{O}$ (VI).

In allen übrigen Fällen trat entweder doppelte Umsetzung ein oder schied sich das entsprechende Doppeloxalat aus, vereinzelt krystallisierte auch das Erdalkalioxalat unverändert wieder aus.

Die Darstellung einer Bariumverbindung gelang überhaupt nicht, vielmehr lieferten die Lösungen von Kalium-, Rubidium-, Thalliumformiat und ebenso von Kaliumacetat beim Erkalten stets das entsprechende Doppeloxalat. Lithium- und Ammoniumformiat schieden unverändertes Bariumoxalat wieder aus. Mit Natriumhypophosphit gibt Bariumoxalat doppelte Umsetzung; Natriumoxalat fällt aus. Analog verläuft die Reaktion mit Ammoniumhypophosphit, während beim Kaliumhypophosphit mehrere Reaktionen gleichzeitig eintreten: neben doppelter Umsetzung scheint sich auch ein Bariumoxalat-Kaliumhypophosphit zu bilden, das jedoch nicht rein dargestellt werden konnte.

Bei den Formiaten und Hypophosphiten muß als Grund für die Auflösung auch in den Fällen Komplexbildung angenommen werden, in denen sich nachher das einfache Erdalkalioxalat wieder ausscheidet. Es treten hier offenbar mit der Temperatur beträchtliche Verschiebungen in den Löslichkeits-Verhältnissen und in dem Gleichgewicht zwischen dem Komplex und seinen Komponenten ein.

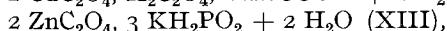
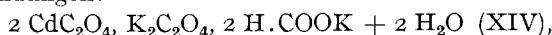
Die Untersuchungen wurden nun auch auf die Oxalate zweiwertiger Schwermetalle ausgedehnt. Dabei ergab sich, daß sämtliche Oxalate, die Oxalato-Anionen bilden, in konz. Alkaliformiat-Lösungen noch beträchtlich löslicher sind als die Erdalkalioxalate. Nur Palladium und Platin wurden nicht untersucht. Teilweise wurde auch die Auflösung in Hypophosphit-Lösungen geprüft. Auch in diesen Lösungen konnte stets, soweit untersucht, starke Auflösung der Schwermetalloxalate beobachtet werden. Selbst die unlöslichsten Oxalate, wie Blei- und Nickeloxalat, lösten sich stärker, als es bei den Erdalkalioxalaten der Fall war. Es macht keine Schwierigkeiten, in 100—200 ccm konz. Alkaliformiat-Lösung heiß etwa 10 g des Schwermetalloxalats aufzulösen. Arbeitet man dabei wie früher angegeben, so scheiden sich beim Erkalten aus den Lösungen gut krystallisierte Körper ab, und zwar entweder Oxalato-formiato-Verbindungen oder die schon bekannten Doppeloxalate (wie z. B. stets beim Blei). Untersucht wurden bisher die Oxalate von Zink, Cadmium, Kobalt, Nickel und Blei.

Dabei konnten einige sehr einfach zusammengesetzte Verbindungen dargestellt werden: $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{ H.COOK}$ (VII); $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{ H.COOK} + 1 \text{ H}_2\text{O}$ (VIII)

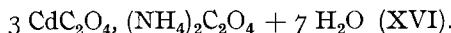
²⁾ Der Rest der unterphosphorigen Säure ist bisher nur wenig in Komplexe eingeführt. Vergl. Weinland und Hieber, B. 52, 731 [1919].

und $3\text{H}_2\text{O}$ (IX); CoC_2O_4 , 2H.COOK (X); CoC_2O_4 , 3H.COONa (XI); CoC_2O_4 , H.COONH_4 (XII).

Außerdem erhielten wir aber auch sehr viel komplizierter zusammengesetzte Verbindungen:



Schließlich sei noch eine Verbindung erwähnt, die zwar keinen Formiatrest enthält, aber durch das Verhältnis von Schwermetalloxalat zu Alkali-oxalat interessant ist:

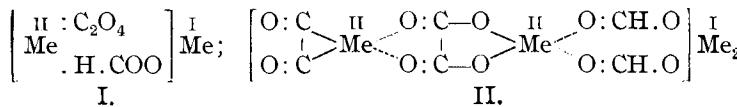


Wir erhielten diese Verbindung bei dem vergeblichen Versuch, eine Cadmiumoxalat-Ammoniumformiat-Verbindung darzustellen.

IV. Konstitution der Verbindungen.

Nimmt man für die Verbindungen III—VI doppelte Molekülgroße an, so entsprechen sie dem in der voranstehenden Abhandlung neu beschriebenen

Typus $[\text{Me}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Me}_2$. Andererseits sind auch Triacidoverbindungen der Erdalkalien³⁾ bekannt. So ergeben sich für die dargestellten Oxalato-formiato(-hypophosphito)-Verbindungen der Erdalkalien zwei mögliche Konstitutionsformeln:



Die Entscheidung zwischen diesen beiden Formulierungen würde eine Molekulargewichts-Bestimmung erbringen, die jedoch wegen der Unlöslichkeit der Verbindungen nicht durchführbar ist. Solange nicht auf irgendeinem Wege (etwa durch röntgenographische Untersuchung) der völlig analoge Aufbau von $[\text{Sr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_2$ und $\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H.COOK} + 2\text{H}_2\text{O}$ unmittelbar nachgewiesen ist, ist man kaum berechtigt, das Molekül zu verdoppeln, da Formulierung I sehr wohl möglich ist. Die Versuche, die darauf ausgingen, lösliche Doppelverbindungen dieser Art in Gestalt reiner Formiato-Verbindungen darzustellen, waren ohne Erfolg.

Von den Verbindungen der Schwermetalle schließen sich VII—X durchaus dem Typus der Doppeloxalate zweiwertiger Schwermetalle an:

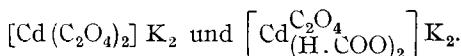
$[\text{Me}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Me}_2$: Ein Oxalsäure-Rest ist durch zwei Formiat-Reste ersetzt. Bemerkenswert und für die Konstitutions-Aufklärung der Doppeloxalate wertvoll ist dabei die Tatsache, daß die Verbindungen VII und X wasser-frei krystallisieren. Die reinen Oxalato-Verbindungen der zweiwertigen Metalle vom Normaltyp enthalten nämlich fast stets (Berylliumverbindungen bilden die einzige Ausnahme) Wasser-Moleküle, von denen nicht mit Sicherheit gesagt werden konnte, ob diese nicht zum komplexen Anion gehörten und Oxalato-aquo-Anionen mit erhöhter Koordinationszahl des Zentralatoms vorlagen. Die neu dargestellten, wasser-freien Oxalato-formiato-Verbindungen des Normaltyps sind daher in hohem Maße beweisend für die bisher schon bevorzugte Formulierung, sofern man nur die koordinative Gleichwertigkeit eines Oxalat-Restes mit zwei Formiat-Resten anerkennt.

³⁾ C. 1908, I 338.

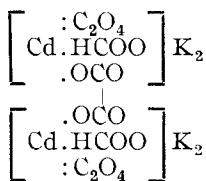
Verbindung XI kann am einfachsten mit der Koordinationszahl 5, die allerdings nicht sehr häufig ist, formuliert werden: $\left[\text{Co}_{\text{C}_2\text{O}_4}(\text{H.COO})_3 \right] \text{Na}_3$.

Die Ammoniumverbindung XII stellt hinsichtlich ihrer Zusammensetzung ein Analogon zu den Verbindungen III—VI dar; es käme ihr dann die Koordinationszahl 3 zu. Immerhin ist dieser Unterschied der Zusammensetzung des Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalzes sehr merkwürdig.

Wesentlich schwieriger und unübersichtlicher ist die Konstitution der Verbindungen XIII—XV. Jedenfalls liegen ihnen mehrkernige Anionen zugrunde. Salze vom Typus der Verbindung XIV hat schon Kohlschütter⁴⁾ dargestellt; die Stelle des Formiat-Restes nehmen dabei Chlor, Brom, Nitrit ein. Im übrigen sind sie völlig identisch. Die Verbindung XIV kann in zwei Komponenten zerlegt werden, die beide für sich bekannt sind:



Vergleicht man die Darstellung der Verbindungen XIII und XIV, so erkennt man leicht, weshalb sich bei XIV, als die eine Komponente der Verbindung, das Doppeloxalat abscheidet. Die Lösung, aus der XIV aussäßt, enthält sehr viel mehr Oxalsäure, so daß die Bedingungen für das Anion $[\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{--}$ gegeben sind. Es scheidet sich aber kein Gemenge von $[\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \text{K}_2$ und $\left[\text{Cd}_{(\text{H.COO})_2}^{\text{C}_2\text{O}_4} \right] \text{K}_2$ ab, auch keine isomorphe Mischung, sondern eine neue Verbindung. Ihre Konstitution wäre nach Kohlschütter:



Man kann die Verbindung aber auch ebensogut mit zweikernigem Anion formulieren.

Die komplizierte Zusammensetzung der Verbindung XV ist durch zahlreiche Analysen aus verschiedenen Darstellungen sichergestellt. Während indes bei der Analyse aller übrigen, in dieser und der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Verbindungen der Krystallwasser-Gehalt stets durch Erhitzen auf 155—158° ermittelt werden konnte, ergab dieselbe Behandlung der Verbindung XV nur einen Wasser-Verlust, der 1—1½ Mol. H₂O entsprach. Den gesamten Wasser-Gehalt konnten wir erst durch Verbrennung ermitteln. Darnach sind also von den 5 Wasser-Molekülen 4 stärker gebunden. Die Verbindung XV erweist jedenfalls, daß bei den Oxalaten ziemlich hochmolekulare Verbindungen möglich sind, an deren Aufbau mehrere Schwermetalloxalat-Moleküle beteiligt sind.

In dieser Hinsicht ist auch die Verbindung XVI von Bedeutung, die auf 3 Mol. Cadmiumoxalat nur 1 Mol. Ammoniumoxalat enthält. Diese Verbindung ist ein wertvolles Glied in der Reihe von Verbindungen: $[\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \text{K}_2^5$; $[\text{Sr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \text{K}_2^5$; $[\text{Cd}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_4](\text{NH}_4)_2$; $[\text{Ba}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \text{K}_2^5$. Diese Reihe erweist die Möglichkeit oder sogar Wahrscheinlichkeit der gegenseitigen Bindung zwischen einzelnen Oxalat-Molekülen 2-wertiger Metalle.

⁴⁾ B. 35, 484 [1902].

⁵⁾ siehe die voranstehende Abhandlung.

selbst, denn schon im Falle des Anions $[Cd_3(C_2O_4)_4]^{--}$ ist es nicht mehr möglich, nur den im Komplex überschüssigen Oxalsäure-Rest für die komplexe Bindung der 3 Cadmiumoxalat-Moleküle heranzuziehen. Am Endpunkt der angeführten Reihe aber steht das autokomplexe Metalloxalat selbst.

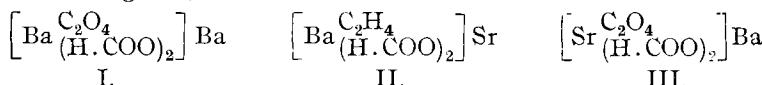
Bei der Darstellung der Verbindungen (s. später) macht man häufig die Beobachtung, daß das Schwermetalloxalat sich zunächst stark löst, aus der klaren Lösung sich aber nach einiger Zeit großenteils als Komplexverbindung wieder ausscheidet, ohne daß mit der Lösung irgendeine Veränderung vorgenommen worden wäre. Bei den Verbindungen des Kobalts und Nickels muß sogar die heiße, filtrierte Lösung erst einige Zeit gekocht werden, bevor die Verbindung sich ausscheidet — die Komplexverbindung wird gewissermaßen herausgekocht. Man kann diese Erscheinung als einfache Übersättigung deuten; es ist aber auch möglich, daß sich in der Lösung andere lösliche Komplexe befinden, die jedoch unbeständig sind und daher in einer Zeitreaktion allmählich zerfallen. So folgert Kunschert⁶⁾ aus elektromotorischen Messungen die Existenz eines Anions $[Zn(C_2O_4)_3]^{----}$ in Lösungen von Zinkoxalat in Kaliumoxalat, während sich aus der Lösung selbst stets $[Zn(C_2O_4)_2]K_2$ ausscheidet.

V. Auflösung von Erdalkalioxalaten in konz. Lösungen von Erdalkaliformiaten.

Bei der Bearbeitung der Oxalate 2-wertiger Metalle drängte sich immer wieder der Gedanke auf, daß die einfachen Oxalate dieser Metalle selbst Komplexe darstellen. Im Falle des Bariumoxalats ergibt sich als einfachste Formulierung für einen solchen Selbstkomplex $[Ba(C_2O_4)_2]Ba$. Das Bariumoxalat könnte ein Bariumsalz einer Bariumoxalsäure sein, deren Kaliumsalz wir schon früher dargestellt hatten. Allerdings besteht für ein selbstkomplexes Bariumoxalat auch die Möglichkeit einer Formulierung mit kationischem Komplex, wie ihn R. Weinland⁷⁾ und seine Mitarbeiter für zahlreiche Metallsalze organischer Säuren nachgewiesen haben. Im Falle der Oxalate erscheint uns jedoch die Existenz eines anionischen Komplexes wahrscheinlicher, da der Oxalsäure-Rest mit fast allen Metallen komplexe Anionen liefert.

Die Auffindung der Löslichkeit von Oxalaten 2-wertiger Metalle in Alkaliformiat-Lösung, und die Darstellung komplexer Oxalato-formiato-Verbindungen aus solchen Lösungen ergab die Möglichkeit, die Darstellung von Verbindungen zu versuchen, deren Existenz sehr wahrscheinlich war, wenn die einfachen Oxalate Selbst-Komplexe darstellten.

So konnte man erwarten, daß Verbindungen von der Art I sich darstellen lassen würden. Außerdem war es möglich, daß bei diesen Versuchen Isomere sich ergaben, wie z. B. II und III:



Es wurde zunächst die Auflösung von Erdalkalioxalaten in Erdalkaliformiaten geprüft. Dabei ergab sich, daß die Erdalkalioxalate in Lösungen gleich-ioniger Formiate durchaus unlöslich sind. Dagegen löst Bariumformiat-Lösung beträchtliche Mengen Strontiumoxalat und, wenn auch weniger, Calciumoxalat. Entsprechend löst Strontiumformiat Barium- und Calcium-

⁶⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 41, 337 [1904].

⁷⁾ Weinland, Komplexchemie, S. 410.

oxalat und Calciumformiat Barium- und Strontiumoxalat. Die Lösungsversuche waren zunächst bei Zimmer-Temperatur angestellt worden; Versuche bei höheren Temperaturen zeigten, daß die in der Kälte erzielten Lösungen doch als recht labile Systeme zu betrachten sind.

Trägt man Strontiumoxalat sehr alhnählich in Bariumformiat-Lösung (25 g in 100 ccm Wasser) unter gleichzeitiger Temperatur-Erhöhung ein, so kann man auf 45—50° erwärmen, ohne daß irgendeine Ausscheidung stattfindet. Eine solche, bei 45° mit Strontiumoxalat gesättigte Lösung läßt sich auch ohne Veränderung zum Sieden erhitzen. Trägt man jedoch gleichzeitig mit der Temperatur-Steigerung noch mehr Strontiumoxalat ein, so erfolgt regelmäßig nach anfänglicher Auflösung zwischen 80° und 100° eine starke Abscheidung von Bariumoxalat. Das ganze System schlägt gewissermaßen um. Entsprechend kann Calciumoxalat auch nur bis etwa 65° in Bariumformiat-Lösung eingetragen werden, wenn man die Abscheidung von Bariumoxalat vermeiden will. Strontiumformiat ist in Wasser erheblich weniger löslich als Bariumformiat. Es löst kalt ziemlich reichlich Bariumoxalat; der Umschlag zu Strontiumoxalat tritt jedoch schon bei 30—40° ein, entsprechend der geringeren Löslichkeit von Strontiumoxalat und der erhöhten C₂O₄-Konzentration, da bei diesem Versuch mehr C₂O₄ in die Lösung eintritt als beim umgekehrten. Calciumformiat löst beträchtlich Bariumoxalat, dagegen nur wenig Strontiumoxalat; doch tritt schon gegen Ende der Sättigung mit Bariumoxalat in der Kälte Opalescenz ein und daraufhin rascher Umschlag unter Abscheidung von Bariumoxalat.

Die Versuche zeigen, wie labil die Gleichgewichts-Verhältnisse in den Lösungen sind. Deshalb ergaben sie auch nur einen präparativen Erfolg: Es konnte die Verbindung $\left[\text{Ba} \cdot \frac{\text{C}_2\text{O}_4}{(\text{H.COO})_2} \right] \text{Ba} + 6 \text{H}_2\text{O}$ isoliert werden, deren Existenz wir aus der Annahme eines selbstkomplexen Bariumoxalats gefolgert hatten, ohne daß sie jedoch dafür beweisend wäre. Später erhielten wir dieselbe Verbindung noch auf sehr viel einfacherem Wege (s. später).

Die Untersuchung wurde zunächst noch nicht auf die Schwermetalle ausgedehnt; es wurde nur qualitativ festgestellt, daß Zinkformiat-Lösungen (und ebenso Magnesiumformiat) die Erdalkalioxale sehr viel stärker lösen als die Lösungen der Erdalkaliformiate. Doch findet auch hier nach einiger Zeit doppelte Umsetzung statt.

VI. Darstellung der Verbindungen.

I. SrC₂O₄, Na₂C₂O₄, NaNO₂ + 1 H₂O (396.6): Man löst 70 g Natriumnitrit, das sulfat- und carbonat-frei sein muß, in 35 ccm Wasser, dampft bis zum Sdp. 129.5° der Lösung ein — bei 131° scheidet sich festes Natriumnitrit ab — und setzt zu der klaren Lösung so lange eine konz. Aufschämmung von Strontiumoxalat hinzu, bis ein reichlicher Niederschlag verbleibt. Man konzentriert die Nitrit-Lösung wieder bis zum Sdp. 129.5° und läßt dann einige Zeit am Rückflußkühler kochen, bis die Umwandlung beendet ist (etwa 1/2 Stde.). Gut begrenzte Platten von rhombischer Oberfläche.

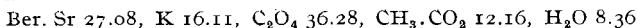
Zur Isolierung der Verbindung verdünnt man mit 25 ccm Wasser, in dem 35 g Natriumnitrit gelöst sind, saugt durch einen mit Chlорcalcium-Lösung von 135° beschickten Heißwasser-Trichter ab, wäscht nacheinander mit Lösungen von 35 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser, 25 g in 25 ccm Wasser und 10 g in 15 ccm Wasser und preßt ab. Die Darstellung und das Waschen müssen ständig mit dem Mikroskop kontrolliert werden, da unter Umständen sich auch noch andere Krystalle ausscheiden.

Ber. Sr 22.09, Na 17.40, C₂O₄ 44.38, NO₂ 11.60, H₂O 4.54.

Gef. Sr 22.23, 22.36, Na 17.55, C₂O₄ 44.22, 44.35, 44.43, NO₂ 11.80, 11.63, 11.86, H₂O 4.46.

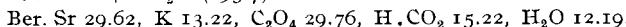
II. 3 SrC₂O₄, K₂C₂O₄, 2 CH₃.COOK + 4.5 H₂O (970.3): 150 g Kaliumacetat werden in 80 ccm Wasser heiß gelöst und Strontiumoxalat eingetragen,

das reichlich in Lösung geht. Das Filtrat scheidet beim Erkalten glitzernde Täfelchen ab.



Gef. Sr 27.24, 27.25, 26.90, K 16.02, 16.10, 16.27, C₂O₄ 36.39, 36.43, 36.16, CH₃.CO₂ 12.14, 11.68, H₂O 8.48, 8.24.

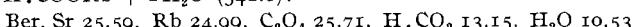
III. Strontiumoxalat-Kaliumformiat: Die Verbindung erhält man aus heißer, konzentrierter, mit Strontiumoxalat gesättigter Kaliumformiat-Lösung beim Erkalten. Abgeschrägte Prismen.



Gef. Sr 29.55, 29.80, K 13.17, 13.15, C₂O₄ 29.80, 29.74, H.CO₂ 15.33, 15.49, H₂O 12.23.

IV. Strontiumoxalat-Rubidiumformiat: Man stellt eine kalt gesättigte Rubidiumformiat-Lösung her, löst darin siedend Strontiumoxalat und konzentriert gleichzeitig. Man erhält so eine klare siedende Lösung, die reichlich Strontiumoxalat enthält. Nach dem Erkalten bringt man durch vorsichtigen Wasser-Zusatz das ausgeschiedene Rubidiumformiat nachträglich wieder in Lösung, indem man zum Anfangsvolumen auffüllt. Schräg abgeschnittene Prismen wie das Kaliumsalz.

Das Rubidiumsalz bildet isomorphe Mischungen mit dem Kaliumsalz. Deshalb mußte zur Darstellung der reinen Verbindung das käufliche Rubidiumbromid erst über das Rubidium-hexachloroplumbat gereinigt werden.

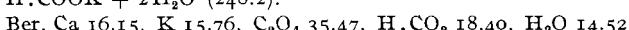
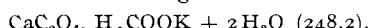


Gef. Sr 25.76, 25.48, Rb 24.73, 24.95, C₂O₄ 25.80, 25.82, H.CO₂ 13.60, 13.67, H₂O 10.61.

V. Strontiumoxalat-Kaliumhypophosphit: Man kocht eine Lösung von 50 g Kaliumhypophosphit in 50 ccm Wasser mit überschüssigem Strontiumoxalat und filtriert. Im Filtrat scheiden sich teilweise zu Büscheln aggregierte Stäbchen ab. Denselben Körper erhält man auch durch Kochen von überschüssigem Strontiumoxalat am Rückflußkühler in einer Lösung von 65 g Kaliumhypophosphit in 50 ccm Wasser. SrC₂O₄, KH₂PO₂ + 2H₂O (315.8). Ber. Sr 27.74, C₂O₄ 27.87, H₂PO₂ 20.60, H₂O 11.41. Gef. Sr 27.63, 27.54, C₂O₄ 27.64, 27.84, H₂PO₂ 20.70, 20.85, H₂O 11.35.

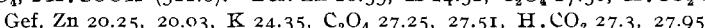
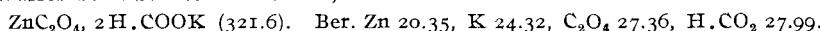
Zur Analyse wird das Salz mit Wasser zersetzt, die Oxalsäure nach Zusatz von Calciumchlorid mit etwas Ammoniak als Calciumoxalat gefällt und abfiltriert. Zum Filtrat gibt man überschüssiges $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat, erhitzt zum Sieden, kühl ab, säuert mit Schwefelsäure an nach Zugabe von überschüssigem $\frac{1}{10}$ -n. Natriumoxalat und titriert mit Permanganat zurück. Man erhält so den Wert für H₂PO₂.

VI. Calciumoxalat-Kaliumformiat: In eine siedende Lösung von 200 g Kaliumformiat in 100 ccm Wasser wird Calciumoxalat bis zur Sättigung eingetragen und die filtrierte Lösung unter Umschütteln rasch abgekühlt. Die Verbindung scheidet sich in häufig kreuzweise übereinander gelagerten Stäbchen ab.



Gef. Ca 16.01, 16.03, K 15.89, 16.05, C₂O₄ 35.20, 35.31, H.CO₂ 18.30, 18.20, H₂O 14.53.

VII. Zinkoxalat-Kaliumformiat: In eine kalte Lösung von 30 g Kaliumformiat in 15 ccm Wasser trägt man in kleinen Anteilen feuchtes, frisch gefälltes Zinkoxalat unter ständigem Rühren so lange ein, bis sich nichts mehr löst. Man filtriert rasch und schüttelt das Filtrat $\frac{1}{2}$ Stde. auf der Maschine. Es scheiden sich reichlich Krystalle im Form von beiderseits zugespitzten Stäbchen ab. Die Verbindung löst sich in Wasser beim Schütteln fast klar; nach 1—2 Min. scheidet sich Zinkoxalat aus.



VIII. Cadmiumoxalat-Kaliumformiat mit 1 H₂O: In 100 ccm einer Lösung von 300 g Kaliumformiat in 135 ccm Wasser werden unter

Röhren kalt 9 g Cadmiumoxalat eingetragen, die sich fast völlig lösen. Nach etwa 10 Min. tritt eine starke Abscheidung von Kaliumoxalat ein. Man röhrt insgesamt etwa $\frac{1}{2}$ Stde., filtriert und trägt in das Filtrat erneut 5 g Cadmiumoxalat ein, die sich zum größten Teil lösen, bis auf einen schwachen Schleier, der zurückbleibt. Beim weiteren Röhren erfolgt eine starke krystalline Abscheidung eines Gemenges von wasserhellen Polyedern und schlecht begrenzten, gestreiften Krystallen. Nach 3-stdg. Röhren sind die durchsichtigen Polyeder völlig verschwunden, und die Ausscheidung besteht nur noch aus den gestreiften Krystallen.

$\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H.COOK} + \text{H}_2\text{O}$ (386.6). Ber. Cd 29.07, C_2O_4 22.76, H.CO_2 23.29, H_2O 4.66.
Gef. Cd 29.02, 29.20, C_2O_4 22.66, 22.77, 22.65, 22.86, H.CO_2 23.29, 23.26, 23.24, H_2O 4.77, 4.63.

IX. Cadmiumoxalat-Kaliumformiat mit 3 H_2O : Die im Vorhergehenden beschriebenen wasserhellen Polyeder erhält man rein, wenn man 45 ccm einer bei Zimmer-Temperatur gesättigten Kaliumformiat-Lösung mit 15 ccm Wasser verdünnt und in diese Lösung etwa 8 g Cadmiumoxalat einträgt. Man röhrt 1 Stde., filtriert und setzt unter erneutem Röhren so viel Cadmiumoxalat in kleinen Anteilen zu, als sich eben löst. Nach etwa 1-stdg. Röhren hat sich eine reichliche Menge glitzernder Krystalle abgeschieden, die in der Aufsicht Trapezform zeigen.

$\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H.COOK} + 3\text{H}_2\text{O}$ (422.7). Ber. Cd 26.59, C_2O_4 20.82, H.CO_2 21.30, H_2O 12.79.
Gef. Cd 26.37, 26.57, C_2O_4 20.73, 20.80, H.CO_2 21.07, 21.16, H_2O 12.94, 12.69.

X. Kobaltoxalat-Kaliumformiat: 5 g Kobaltoxalat werden in 10 ccm Wasser aufgeschlämmt und dazu 25 g Kaliumformiat eingetragen. Unter andauerndem Umschwenken wird vorsichtig erwärmt, ohne daß jedoch zum Sieden erhitzt wird, bis eine klare, tief dunkelviolette Lösung entstanden ist. Von restlichem Kobaltoxalat wird abfiltriert. Das Filtrat kocht man etwa 10 Min. am Rückflußkühler. Dabei fällt ein sehr feiner Niederschlag aus in der Farbe des Kobaltoxalats mit einem Stich ins Braune. Die Krystalle haben nahezu Würfelform.

$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H.COOK}$ (315.2). Ber. Co 18.71, C_2O_4 27.92, H.CO_2 28.55, K 24.81.
Gef. Co 18.69, 18.70, 18.72, 18.65, C_2O_4 28.08, 27.93, 27.92, H.CO_2 28.34, 28.37,
K 24.67, 24.75.

XI. Kobaltoxalat-Natriumformiat: Die Darstellung ist der von Nr. X völlig analog: 5 g Kobaltoxalat in 85 ccm Wasser aufgeschlämmt, 120 g Natriumformiat eingetragen, vorsichtig erhitzt usw. Von den ausgeschiedenen Krystallen wird dekantiert, mit 50 ccm kalt gesättigter Natriumformiat-Lösung und 110 ccm Wasser digeriert und filtriert. Die Krystalle zeigen die Form des Eisernen Kreuzes. Im polarisierten Licht werden jeweils die gegenüberliegenden Teile des Kreuzes ausgelöscht. Die Farbe ist tief weinrot.

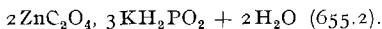
$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H.COONa}$ (351.0). Ber. Co 16.80, C_2O_4 25.04, H.CO_2 38.47, Na 19.66.
Gef. Co 16.69, 16.70, C_2O_4 25.02, 24.98, H.CO_2 38.31, 38.37, Na 19.45, 19.40.

XII. Kobaltoxalat-Ammoniumformiat: In eine siedende Lösung von 60 g Ammoniumformiat in 60 ccm Wasser werden 20 g Kobaltoxalat eingetragen, die sich darin fast völlig lösen. Die Lösung wird heiß durch ein Faltenfilter in eine Krystalliserschale abfiltriert, nicht in einen Erlenmeyer-Kolben oder ein hohes Becherglas, da die an den Glaswänden sich kondensierenden Wasser-Tröpfchen an den Stellen, an denen sie mit der filtrierten Lösung zusammenkommen, diese Lösung derart verdünnen, daß sich dort infolge Zerfalls des nur in konz. Ammoniumformiat-Lösung beständigen Komplexes Kobaltoxalat ausscheidet. Die erkaltete Lösung wird geschüttelt. Nach 4–5 Stdn. beginnt ein schön krystalliner Niederschlag auszufallen. Quadratische Säulen.



Ber. Co 25.86, NH_3 7.91, C_2O_4 38.59, H.CO_2 19.74, H_2O 7.90.
Gef. Co 25.80, 25.85, 25.67, NH_3 7.74, C_2O_4 38.45, 38.58, H.CO_2 19.9, 19.84, H_2O 7.94, 7.92

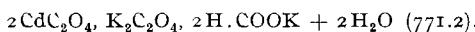
XIII. Zinkoxalat-Kaliumhypophosphit: Man löst 50 g Hypophosphit in 50 ccm Wasser, trägt bei 75° Zinkoxalat bis zur Sättigung ein, erhitzt zum Sieden, filtriert in ein Becherglas, das in heißes Wasser eintaucht, und röhrt das klare Filtrat unter Eiskühlung so lange, bis sich reichlich Krystalle abgeschieden haben. Beiderseits zugespitzte Stäbchen.



Ber. Zn 19.35, C₂O₄ 26.86, H₂PO₂ 29.79, H₂O 5.50.

Gef. Zn 19.83, 19.77, C₂O₄ 26.85, 26.80, H₂PO₂ 29.80, 29.88, H₂O 5.52.

XIV. Cadmiumoxalat-Kaliumoxalat-formiat: In eine kalt gesättigte, zum Sieden erhitzte Kaliumformiat-Lösung trägt man frisch gefälltes Cadmiumoxalat ein. Bevor man wieder neues Oxalat zugibt, lässt man jedesmal kurz kochen. Dabei erreicht man einen Punkt der Sättigung, bei dem die klare Lösung plötzlich einen krystallinen Niederschlag ausscheidet. Feine dünne Plättchen.



Ber. Cd 29.15, C₂O₄ 34.23, H.CO₂ 11.67, H₂O 4.67.

Gef. Cd 29.18, 29.25, C₂O₄ 34.50, 34.41, H.CO₂ 11.70, 11.92, H₂O 4.49, 4.54.

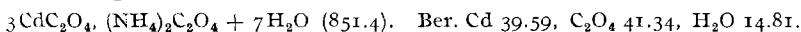
XV. Nickeloxalat-Natriumformiat: Darstellung wie Nr. X und XI: 5 g Nickeloxalat, 60 ccm Wasser, 80 g Natriumformiat. Rhomboedrische Tafeln mit eingezzeichneten Diagonalen. Im Polarisations-Mikroskop beobachtet man wechselseitige Auslöschung der beiden, mit der Spitze gegeneinanderstehenden Dreiecke.



Ber. Ni 15.35, Na 19.25, C₂O₄ 23.01, H.CO₂ 37.66, H₂O 4.71.

Gef. Ni 15.53, 15.25, Na 19.36, 19.32, C₂O₄ 23.04, 23.03, H.CO₂ 37.65, 37.56, H₂O 4.83, 4.84.

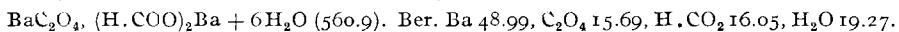
XVI. Cadmium-ammonium-oxalat: Man sättigt eine Lösung von 20 g Ammoniumformiat in 50 ccm Wasser siedend mit Cadmiumoxalat. Beim raschen Abkühlen krystallisiert die Verbindung in gut ausgebildeten Bipyramiden aus.



Ber. Cd 39.59, C₂O₄ 41.34, H₂O 14.81.

Gef. Cd 39.40, 39.53, 39.45, C₂O₄ 41.49, 41.29, 41.56, H₂O 14.99, 14.92.

XVII. Bariumoxalat-Bariumformiat: 1 Liter Bariumformiat-Lösung ($d = 1.18$) wird mit frisch gefälltem Strontiumoxalat bei 45–50° gesättigt. Man filtriert vom nicht gelösten Strontiumoxalat ab und lässt 1–2 Tage stehen. Das Strontiumoxalat darf nur in kleinen Anteilen eingesetzt werden, die sich rasch auflösen. Man erhält dieselbe Verbindung auch aus einer bis 65° in gleicher Weise mit Calciumoxalat gesättigten Bariumformiat-Lösung. Die Verbindung krystallisiert entweder in dünnen, sechseckigen Täfelchen oder in ziemlich großen, abgeschrägten Prismen.



Ber. Ba 48.99, C₂O₄ 15.69, H.CO₂ 16.05, H₂O 19.27.

Gef. a)⁸⁾ Ba 48.72, 48.96, C₂O₄ 15.66, 15.17, H.CO₂ 16.01, 16.08, H₂O 19.07.

b)⁸⁾ „ 48.93, „ 15.76, 15.70, „ 15.91, 16.04, „ 18.98.

Man erhält dieselbe Verbindung, wenn man in eine kalt gesättigte Bariumformiat-Lösung Bariumoxalat einträgt. Dieses löst sich nicht, setzt sich aber im Verlauf einer Stunde, während der stark gerührt wird, in glitzernde Krystalle um, die durch Analyse als identisch mit der oben beschriebenen Verbindung nachgewiesen wurden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei auch an dieser Stelle für die Unterstützung dieser Arbeit aufrichtiger Dank gesagt.

⁸⁾ mit Strontiumoxalat gesättigt. ⁹⁾ mit Calciumoxalat gesättigt.