

270. R. Scholder: Über Selbstkomplexbildung bei Oxalaten zweiwertiger Metalle, I.: Leitfähigkeits- und Löslichkeits-Bestimmungen¹⁾. (Mitbearbeitet von E. Gadenne und H. Niemann.)

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

(Eingegangen am 21. April 1927.)

Unsere Auffassung vom Bariumsulfat als Bariumsalz der Schwefelsäure oder vom Calciumoxalat als Calciumsalz der Oxalsäure ist zwar denkbar einfach, aber keineswegs bewiesen. Diese Erkenntnis ist nicht neu. Man hat immer wieder Beobachtungen an einzelnen Metallsalzen gemacht, die mit der einfachen Molekülgröße ebenso unvereinbar waren wie mit der Annahme der einfachsten möglichen Konstitution. Zu ihrer Erklärung hat man unter anderem auch die Annahme vorliegender Selbstkomplexbildung gemacht.

Eine solche Selbstkomplexbildung wird z. B. für einige Cadmiumsalze, besonders Cadmiumjodid²⁾ und Cadmiumsulfat, aus kryoskopischen Daten, Bestimmungen der Überführungszahl, Leitfähigkeits-Messungen und elektromotorischen Bestimmungen gefolgert.

Die sicher erwiesenen Fälle von Selbstkomplexbildung sind nicht zahlreich. Denn es muß verlangt werden, daß ein solcher Nachweis für die wäßrigen Lösungen selbst geführt wird. Eine derartige Folgerung aus dem Aufbau des Krystall-Gitters ist auf die Verhältnisse in Lösung nicht ohne weiteres übertragbar.

Es soll im Folgenden gezeigt werden, daß die Oxalate zweiwertiger Metalle wenigstens teilweise in wäßriger Lösung als Selbstkomplexe vorhanden sind. Diese Annahme gründete sich zunächst auf einige Ergebnisse der beiden voranstehenden Arbeiten über Oxalate zweiwertiger Metalle. Die Auffindung der Oxalato-Verbindungen der Erdalkalien erwies erneut die überraschend starke Komplexbildungs-Tendenz des Oxalsäure-Restes. Die Verbindungen³⁾ $5\text{BaC}_2\text{O}_4, \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{CdC}_2\text{O}_4, (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ können ihrer Konstitution nach am besten so aufgefaßt werden, daß ganze Oxalat-Moleküle unter sich durch Nebenvalenzen zusammengekettet sind ohne Mitwirkung eines kationisch abgesättigten Oxalsäure-Restes. Der Verbindung $\left[\text{Ba} \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{O}_4 \\ (\text{H} \cdot \text{COO})_2 \end{smallmatrix}\right] \text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$ müßte eine Verbindung $[\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \text{Ba}$ entsprechen. Die Oxalate zweiwertiger Metalle sind fast stets krystallwasserhaltig. Dabei ist bemerkenswert, daß dieses Wasser oft erst bei Temperaturen über 150° abgegeben wird, was immerhin für eine stark komplexe Bindung dieser Wasser-Moleküle spricht. Interessant sind in dieser Beziehung auch die von Fr. Ephraim⁴⁾ dargestellten Verbindungen $\text{CoC}_2\text{O}_4, 4\text{NH}_3; 3\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}; 2\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}; \text{NH}_3, 3\text{H}_2\text{O}; 4\text{H}_2\text{O}$. Die gelbe Farbe des Ferrooxalats spricht ganz außerordentlich für das Vorliegen eines Selbstkomplexes, zumal Kaliumferrooxalat ebenfalls gelb ist und bekanntlich auch Kaliumferrocyanid. Endlich machen schon Kohlrausch und Mylius⁵⁾ auf den abnorm starken Abfall des Äquivalent-Leitvermögens von Magnesiumoxalat mit wachsender Konzentration aufmerksam und erklären diese Beobachtung durch die Annahme polymerisierter Magnesiumoxalat-Moleküle.

¹⁾ Die Arbeiten v. Kohlrausch, auf die ständig Bezug genommen ist, finden sich Ztschr. physikal. Chem. **44**, 197 [1903], **64**, 129 [1908].

²⁾ Gmelin, 8. Auflage, „Cadmium“, S. 102.

³⁾ siehe die beiden voranstehenden Arbeiten.

⁴⁾ B. **42**, 3854 [1909]. ⁵⁾ Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1904**, 1223.

Allerdings tritt diese Erscheinung beim Magnesiumoxalat, das neben dem Berylliumoxalat das löslichste der Oxalate zweiwertiger Metalle ist, erst bei Konzentrationen sinnfällig in Erscheinung, die bei den übrigen Metalloxalaten wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht realisierbar sind. Auf eine gewisse Anomalie des Magnesiumoxalats deuten auch die an diesem Salz beobachteten Übersättigungs-Erscheinungen hin⁶⁾. Daß aber Kohlrausch der vermuteten Polymerisation beim Magnesiumoxalat nicht die ihr zukommende Bedeutung zugemessen hat, geht daraus hervor, daß er die Löslichkeit des Zink- und Cadmiumoxalats unter Zugrundelegung der Verdünnungskurve des Magnesiumoxalats aus dem spezif. Leitvermögen errechnet hat.

Die zahlreichen Arbeiten von Kohlrausch, in denen er das Leitvermögen gesättigter Lösungen schwerlöslicher Salze (auch vieler Oxalate) bestimmte, hatten den Zweck, damit eine neue exakte Methode der Löslichkeits-Bestimmung schwerlöslicher Salze zu schaffen.

Der Umrechnung des experimentell bestimmten spezif. Leitvermögens κ auf die Konzentration η liegt die Gleichung $\Lambda = \kappa/\eta$ zugrunde. Die Größe des Äquivalent-Leitvermögens kann bei sehr geringen Konzentrationen in erster Annäherung gleich Λ_∞ gesetzt werden, das sich als Summe der Ionen-Beweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung errechnen läßt. Dabei muß aber die Voraussetzung zutreffen, daß das Salz maximal in seine Ionen zerfallen ist. Geringe Dissoziation ergibt einen kleinen Wert für Λ , da ja das spezif. Leitvermögen κ , das nicht durch die Konzentration des Salzes, sondern nur durch die seiner Ionen bedingt ist, bei der Messung der Lösungen ebenfalls klein gefunden wird.

In derselben Richtung wirkt sich aber auch etwa vorliegende Selbstkomplexbildung aus, nämlich als eine Verminderung der Ionen-Konzentration, die das einfache Salz liefern könnte. Macht man nun zunächst die Voraussetzung, daß die Oxalate tatsächlich bei den hohen Verdünnungen fast völlig dissoziiert sind, so gibt die Bestimmung des Äquivalent-Leitvermögens ein Mittel an die Hand, die Frage etwa vorliegender Selbstkomplexbildung zu prüfen. Dabei wird der umgekehrte Weg von Kohlrausch eingeschlagen. Man bestimmt κ und dazu experimentell durch Analyse die Konzentration η und errechnet daraus $\Lambda = \kappa/\eta$. Ergibt sich dabei ein viel zu kleines Λ gegenüber dem für das betreffende Oxalat errechneten Λ_∞ , so kann man daraus auf Selbstkomplexbildung schließen.

Zur Festlegung von Λ wurden daher für sämtliche untersuchten Oxalate κ und η neu bestimmt, und zwar die Konzentration η durch Analyse. In der Literatur finden sich über diese Größen außer den Messungen und Umrechnungen von Kohlrausch nur wenig exakte Angaben. Kohlrausch hat das spezif. Leitvermögen der Oxalate der Erdalkalien, des Zinks, Cadmiums, Bleis und des Silbers bestimmt. Für Eisen-, Kobalt- und Nickeloxalat liegen überhaupt keine Bestimmungen des spezif. Leitvermögens vor. Noch unzureichender sind die meisten Literatur-Angaben über die analytisch bestimmte Löslichkeit schwerlöslicher Oxalate. Sie sind meist älteren Datums und ohne genaue Temperatur-Angabe mit Ausnahme der von W. Richards⁷⁾ bestimmten Löslichkeit von Calciumoxalat und den von Groschuff⁸⁾ für die 3 Hydrate des Bariumoxalats angegebenen Werten.

Die Arbeitsmethode.

Gegenüber den Versuchen von Kohlrausch, bei denen nur das Leitvermögen der gesättigten Lösungen ermittelt wurde, ergab sich bei der Durch-

⁶⁾ Abbegg, „Handb. d. anorgan. Chem.“ II, 2, S. 288.

⁷⁾ Richards, Caffrey und Bisbee, Ztschr. anorgan. Chem. 28, 71 [1901].

⁸⁾ B. 34, 3313 [1901].

führung unserer Versuche insofern von vornherein ein wesentlicher Unterschied, als es notwendig war, von derselben Lösung, deren Leitvermögen gemessen wurde, auch die Konzentration analytisch zu bestimmen. Dazu waren aber wegen der Schwerlöslichkeit der Oxalate mehrere Liter gesättigter Lösung notwendig, um diese analytische Bestimmung genügend sicherzustellen.

Das verwendete Leitfähigkeits-Wasser wurde im Laboratorium selbst hergestellt. Es zeigte ein spezif. Leitvermögen von 0.9 bis 1.6×10^{-6} . Bei der Untersuchung des Ferroxalats wurde beobachtet, daß längeres Hindurchperlen von mit alkalischer Pyrogallol-Lösung gewaschenem Stickstoff das Leitfähigkeits-Wasser nicht unbeträchtlich verbesserte. So sank κ beispielsweise innerhalb einiger Stunden von 1.1 bis 0.8×10^{-6} . Das beste, auf diese Weise behandelte Wasser ergab $\kappa = 0.65 \times 10^{-6}$.

Zur Darstellung der Oxalate wurden stets reinste Reagenzien verwendet. Die Salze wurden aus sehr verdünnten Lösungen gefällt, dekantiert, mit 1–2 l Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und, sofern mehrere Hydrate existierten, analysiert. Soweit möglich, wurden Präparate desselben Oxalats nach verschiedenen Methoden dargestellt und dann im Parallelversuch gemessen. Die Reinheit der Substanz wurde mitunter in der Weise geprüft, daß bei den Versuchen nach erfolgter Sättigung erneut Substanz zugegeben und die Leitfähigkeit bestimmt wurde.

Die Löslichkeit einer Substanz ist bekanntlich auch abhängig von der Korngröße. Nach Hulett⁹⁾ macht sich jedoch dieser Einfluß erst bei einer Dimension unter 3μ geltend. Die Messung der Präparate im Mikroskop mit der Strichplatte ergab, daß nur das Calcium-, Kobalt- und Nickeloxalat so fein ausfallen, daß die Teilchengröße unterhalb der von Hulett angegebenen Grenze liegt. Die verschiedenen Präparate lieferten jedoch bei demselben Salz übereinstimmende Werte.

Als Lösungsgefäß diente ein gut ausgedämpfter, verschlossener 5-l-Kolben aus Jenaer Glas mit einem Rührwerk mit Quecksilber-Verschluß, einem Heberrohr zur Entnahme von Flüssigkeit während des Versuchs und einem kurzen Gasenbindungsrohr. Bei den Versuchen in Stickstoff-Atmosphäre wurde der Stickstoff durch das Heberrohr auf den Boden des Gefäßes geleitet. Der 5-l-Kolben befand sich in einem Thermostaten, dessen Temperatur tagelang innerhalb 0.05° konstant gehalten werden konnte. Das anfänglich verwendete Thermometer (in $1/10^\circ$ geteilt) zeigte bei einem späteren Vergleich mit zwei durch die Technische Reichsanstalt geeichten Thermometern (ebenfalls in $1/10^\circ$ geteilt) einen Fehler von 0.80° , so daß ein kleinerer Teil der Messungen bei der Temperatur von 18.80° durchgeführt wurde. Diese Messungen wurden später auf 18.0° umgerechnet nach den von Kohlrausch angegebenen Temperatur-Koeffizienten. Zudem wurden sie meist zur Kontrolle bei 18.0° wiederholt.

In demselben Thermostaten befand sich das Leitfähigkeitsgefäß, ebenfalls aus Jenaer Glas, mit wagerecht gestellten Elektroden nach Arrhenius¹⁰⁾. Seine Widerstands-Kapazität, mit $1/100$ -n. Kaliumchlorid-Lösung unter Berücksichtigung der Leitfähigkeit des Wassers bestimmt, ergab aus 6 Versuchen 0.03495 ± 0.00006 . Die Elektroden waren von früheren Versuchen her nur noch ganz schwach platinert. Es wurde stets besonders darauf geachtet, daß sie völlig elektrolyt-frei waren. Man erreicht dies nach unserer Erfahrung am schnellsten, wenn man in reinem Wasser kurze Zeit Wechselstrom hindurchschickt. Die Messung erfolgte mit der Wheatstonschen Brücken-anordnung mit Telephon. Die Widerstände wurden durch Vergleich mit Widerständen des hiesigen Physikalischen Instituts geprüft und ergaben keine in Frage kommenden Differenzen. Der Meßdraht wurde mit einem Rheostaten kalibriert. Er zeigte zwischen 420 mm und 580 mm keine Differenzen, die über die Versuchsfehler hinausgingen. Jeder Wert für κ wurde durch 3 Parallelmessungen ermittelt. Kleine Schwankungen

⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **37**, 385 [1901], **47**, 351 [1904].

¹⁰⁾ Ostwald-Luther, Phys.-chem. Messungen, 4. Aufl., S. 510.

in dem Wert für das Leitvermögen der gesättigten Lösungen bei Parallelversuchen sind nicht zu vermeiden. Der Grund hierfür dürfte bei der verwendeten Substanz liegen, die zuweilen doch noch minimalste Verunreinigungen enthalten kann. Dies geht auch aus den Versuchen von Kohlrausch hervor. Immerhin ergaben die Parallelbestimmungen Übereinstimmung innerhalb 1 % Fehler, sofern nicht besondere Verhältnisse eine etwas größere Differenz rechtfertigen.

Zur Durchführung der Versuche wurden etwa $4\frac{1}{2}$ l Leitfähigkeits-Wasser in den 5-l-Kolben gebracht, zunächst einige Stunden im Thermostaten gerührt bis zum Temperatur-Ausgleich, daraufhin das Leitvermögen des Wassers gemessen, wieder einige Stunden gerührt und die Messung wiederholt. Vorversuche hatten ergeben, daß nach einigen Stunden das Leitvermögen konstant blieb. Selbst wenn man das Rühren noch 36 Std. ohne Unterbrechung fortsetzte, konnte keine Änderung des Leitvermögens festgestellt werden. War das Leitvermögen des Wassers konstant, so wurden, je nach der Löslichkeit des Oxalats, 0,5—1,2 g Substanz eingetragen und das Rühren fortgesetzt. Das Fortschreiten der Sättigung wurde durch Leitfähigkeitsmessung verfolgt. Zu diesem Zweck wurden von dem Kolbeninhalt durch das Heberrohr Lösung samt Aufschlammung unmittelbar in das Leitfähigkeitsgefäß entnommen. Ergaben zwei, um mehrere Stunden auseinanderliegende Messungen denselben Wert, so war die Lösung gesättigt. Das Rühren wurde jedoch stets noch länger (häufig 8—12 Std.) fortgesetzt und κ erneut bestimmt. Daraufhin wurde häufig etwa 0,5 g Substanz zugesetzt und nach einigen Stunden die Leitfähigkeit wiederum gemessen. Der erneute Substanzzusatz änderte jedoch die Leitfähigkeit nie um einen irgendwie in Frage kommenden Betrag. Die Geschwindigkeit der Sättigung war bei den einzelnen Oxalaten außerordentlich verschieden. Bei den Metallen der zweiten Gruppe des Periodischen Systems, mit Ausnahme des Magnesiums, war die Sättigung schon nach wenigen Stunden erreicht, während Eisen-, Kobalt- und besonders Nickeloxalat mehr als einen Tag brauchten.

Die gesättigte Lösung wurde durch Membranfilter nach Zsigmondy abfiltriert. Versuche mit Membranfiltern von vier verschiedenen Porengrößen ergaben hinsichtlich des Gehalts der Filtrate an gelöster Substanz keine Unterschiede. Der Rückstand von der Filtration wurde, falls mehrere Hydrate existieren, getrocknet und analysiert. In keinem Fall wurde eine Veränderung des Bodenkörpers während des Versuchs beobachtet.

Vom Filtrat wurden je nach der Löslichkeit des Oxalats 500—1000 ccm in mehreren Parallelbestimmungen bis auf etwa 50 ccm eingedampft, unter Zusatz von 15 ccm 15-proz. Schwefelsäure, und mit $\frac{1}{100}$ -n. Permanganat titriert, das jeweils vorher auf eine stets frisch bereitete $\frac{1}{100}$ -n. Natriumoxalat-Lösung eingestellt war. In mehreren Blindversuchen wurde für 500 ccm und für 1000 ccm Leitfähigkeits-Wasser, das ganz wie die Lösungen behandelt worden war, der Verbrauch an $\frac{1}{100}$ -n. Permanganat bis zur sichtbaren Rötung festgestellt. Diese Versuche ergaben für 500 ccm Wasser 0,3 ccm, für 1000 ccm Wasser 0,45 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Permanganat-Verbrauch. Diese Werte wurden bei der Berechnung in Abzug gebracht. Die Methode lieferte fast stets vorzüglich übereinstimmende Werte aus einer Reihe von Parallelversuchen.

Groschuff¹¹⁾, der die Löslichkeit der Hydrate des Bariumoxalats in Wasser bestimmt hat, ist der Ansicht, daß die Permanganat-Titration nicht hinreichend genau sei. Tatsächlich bekommt man beim Bariumoxalat auch stark differierende Werte, wenn erst nach dem Eindampfen Schwefelsäure zugesetzt wird. Vermutlich wird dann mehr oder weniger Bariumoxalat eingeschlossen. Setzt man indes sofort nach der Fil-

¹¹⁾ B. 34, 3313 [1901].

tration Schwefelsäure hinzu, so bekommt man dieselben Werte, die man durch Eindampfen in der Platinschale und Verglühen zu Bariumcarbonat erhält. Die Löslichkeit aller 3 Hydrate des Bariumoxalats wurde nach beiden Methoden bestimmt und in bester Übereinstimmung gefunden. Es sei auch darauf verwiesen, daß Richards (l. c.) die Löslichkeit von Calciumoxalat in Wasser ebenfalls durch Eindampfen und anschließende Titration mit $\frac{1}{100}$ -n. Permanganat bestimmte.

Um völlige Sicherheit zu bekommen, wurden Löslichkeit und Leitfähigkeit bei jedem Oxalat mehrmals bestimmt. Im Folgenden werden zuerst die Messungen an den Oxalaten der Erdalkalien mitgeteilt; es folgen Cadmium und Zink und schließlich Eisen, Kobalt und Nickel. Außerdem wurde auch das Silberoxalat in der beschriebenen Weise untersucht.

Bestimmung der Löslichkeit und der Leitfähigkeit.

I. Bariumoxalat: Nach den eingehenden Untersuchungen von Groschuff (l. c.) existieren 3 Hydrate mit 0,5, 3,5 und 2 Mol. Krystallwasser.

a) $\text{BaC}_2\text{O}_4 + 0,5\text{H}_2\text{O}$: Darstellung nach Groschuff in der Siedehitze aus Bariumhydroxyd und Oxalsäure.

Ber. 37.54 % C_2O_4 .

	I	II	III
Gef. vor d. Versuch	37.57, 37.55	37.55	37.59
Gef. nach d. Versuch	37.55	37.53	37.57

	I		II		III		IV		V	
	t	$\kappa_{18,8} \times 10^6$	t	$\kappa_{18,8} \times 10^6$	t	$\kappa_{18,8} \times 10^6$	t	$\kappa_{18,8} \times 10^6$	t	$\kappa_{18,0} \times 10^6$
Wasser	3 6	I.1 I.1	2 5	I.17 I.2	3 6	0.9 0.9	9	0.9	12	0.8
1. Zugabe in g		I.2		I.0		I.5		I.3		I.0
Lösung	3 4	107.3 106.9	1 $2\frac{1}{2}$ $7\frac{1}{2}$	107.4 107.8 107.8	$1\frac{1}{2}$ 4 $5\frac{1}{2}$ $6\frac{1}{2}$	106.1 107.6 106.8 106.8	10	104.5	19	104.0
2. Zugabe in g		I.5		0.5		I.5				
	2	106.8	21	107.9	4	106.6				
$\kappa_{\text{Lös.}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ (18.0°)		103.7		104.6		103.7		103.6		103.2

Gefunden: mg/l			Mittelwert
durch Titration		als BaCO_3	
I	116.3, 116.6	—	116.5
II	116.4, 116.9	116.6, 116.1	116.5
III	116.2, 116.6	116.7, 116.2	116.4
V	116.3, 116.9	116.9	116.7

b) $\text{BaC}_2\text{O}_4 + 3.5\text{H}_2\text{O}$: Darstellung aus Bariumchlorid und Ammoniumoxalat bei 0° nach Groschuff.

	I		II	
	t	$\kappa_{18.8} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.8} \times 10^6$
Wasser	5	1.0	2	1.2
	7	1.1	4	1.2
1. Zugabe in g		1.0		0.7
Lösung	3	104.3	2	99.9
	12	105.2	4	102.7
			17	103.2
			20	103.3
2. Zugabe in g		1.0		0.7
	3	104.0	1	103.6
	8	104.3	4	103.3
$\kappa_{\text{Lös.}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ (18.0°)		101.4		100.2

Ber. 30.51 % C_2O_4 .
 Gef. vor d. Versuch: 30.54.
 Gef. nach d. Versuch: 30.53.

Gefunden: mg/l		Mittelwert
durch Titrat.	als BaCO_3	
I	113.2, 113.6	112.8, 113.0
II	112.9, 112.5	112.5
		112.6

c) $\text{BaC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$: Zur Reindarstellung dieser Substanz zersetzt Groschuff das saure Bariumoxalat durch Wasser, bis die überstehende Lösung nicht mehr sauer reagiert. Man kann die Darstellung sehr abkürzen, wenn man ständig rührt und das Wasser dabei häufig wechselt. Schon nach etwa 8 Stdn. ist die Verbindung völlig rein.

	I		II		III		IV	
	t	$\kappa_{18.8} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.8} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.8} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.8} \times 10^6$
Wasser	6	1.1	2	1.36	9	0.9	7	1.0
			6	1.4				
1. Zugabe in g		0.7		0.7		1.5		1.5
Lösung	1 1/2	81.0	1 1/2	82.2	2	80.4	5	80.8
	5	81.8	5	82.2	4	80.4	7	80.8
	7	82.0	17	82.5	12	81.5	10	80.6
	10	81.7			15	81.4		
2. Zugabe in g		0.5		1.0				
	4	81.7	10	82.4				
	13	81.7						
$\kappa_{\text{Lös.}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ (18.0°)		79.1		79.6		79.0		78.1

Ber. 33.67 % C_2O_4 .
 Gef. vor d. Versuch: I. 33.58, II. 33.60.
 Gef. nach d. Versuch: I. 33.72, II. 33.56.

Gefunden: mg/l		Mittelwert
durch Titration	aus BaCO_3	
I	88.4, 88.9	87.9, 87.7
II	87.8, 87.5	87.2, 87.5
III	88.3, 88.1	88.0
		88.1

In den vorhergehenden Tabellen, wie auch in allen späteren, bedeutet die Zeit t die Anzahl Stunden, die der Versuch angedauert hat. Dabei wird aber 3-mal von der Zeit $t = 0$ ausgegangen, zuerst beim Beginn des Wasser-Rührens, dann bei der ersten Substanz-Zugabe und schließlich bei der zweiten Substanz-Zugabe. Die letzte Reihe gibt jeweils die umgerechneten Schlußwerte nach Abzug des Leitvermögens des Wassers, wobei für die Umrechnung von 18.8^0 auf 18.0^0 die Temperatur-Koeffizienten von Kohlrausch benützt wurden. In der Tabelle der analytischen Bestimmung der Konzentration sind die mg stets als mg wasserfreier Substanz angegeben.

In der nachfolgenden Tabelle findet sich eine Zusammenstellung der verschiedenen Größen für die Hydrate des Bariumoxalats. Sie enthält in Spalte 1 die gefundenen Mittelwerte für das spezif. Leitvermögen, zum Vergleich in Spalte 2 die von Kohlrausch ermittelten. Dazu ist zu bemerken, daß, wie auch aus der Veröffentlichung von Kohlrausch hervorgeht, offenbar keine ganz einheitlichen Hydrate untersucht wurden mit Ausnahme des Dihydrats, bei dem die Übereinstimmung befriedigt. In Spalte 3, 4, 5 sind die Löslichkeiten in mg wasserfreier Substanz angegeben. Die Übereinstimmung mit Groschuff ist beim 2-Hydrat und $3\frac{1}{2}$ -Hydrat gut, nicht beim $\frac{1}{2}$ -Hydrat. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden, zumal für beide Werte mehrfache Parallelbestimmungen vorliegen. Die von Kohlrausch angegebenen Werte weichen naturgemäß etwas stärker ab. Spalte 6 enthält die Konzentration in Gramm-Äquivalent/ccm, Spalte 7 das Äquivalent-Leitvermögen Λ . Auf Grund der zahlreichen und gut übereinstimmenden Parallelbestimmungen müssen wir in jedem Falle den von uns gefundenen Werten den Vorzug geben.

	1	2	3	4	5	6	7
	$\kappa_{18.0} \times 10^6$	Kohlrausch	aus eigenen Bestimmungen	mg/l Groschuff	Kohlrausch	$\eta_{18.0} \times 10^6$	Λ
$\text{BaC}_2\text{O}_4 + 0.5\text{H}_2\text{O}$	103.8	—	116.5	124	—	1.034	100.4
$\text{BaC}_2\text{O}_4 + 3.5\text{H}_2\text{O}$	100.8	95.0	112.9	112	105	1.002	100.6
$\text{BaC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	79.0	78.4	88.0	89	85	0.781	101.2

2. Strontiumoxalat: Am leichtesten und reinsten ist $\text{SrC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ zu erhalten, wenn man bei Siedehitze $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäure und $\frac{1}{10}$ -n. Strontiumhydroxyd zusammenbringt. Die von Kohlrausch untersuchte Fällung „kalt aus Chlorid-Lösung mit oxalsaurem Ammonium“ dürfte kaum einem einheitlichen Hydrat entsprochen haben, da die auf diese Weise hergestellten Präparate wechselnden Gehalt an Wasser aufwiesen, in keinem Fall aber wasser-frei waren, so daß die Annahme von Kohlrausch „wahrscheinlich ohne Krystallwasser“ kaum zutreffen dürfte. So ist es auch erklärlich, daß der von ihm für κ gefundene Wert erheblich von dem von uns für das Monohydrat festgestellten abweicht.

Für die Messung der Leitfähigkeit wurden vier Präparate hergestellt: I. Strontiumchlorid mit Ammoniumoxalat kalt gefällt: 44.0, 44.1 % C_2O_4 . Die Fällung wurde nach den Angaben von Kohlrausch vorgenommen. Sie entspricht keinem definierten Hydrat. — II. Monohydrat: Strontiumchlorid-Lösung wird mit Oxalsäure siedend versetzt,

Ammoniak zugegeben und dann mit Essigsäure angesäuert. Gef. 45.52 % C_2O_4 , ber. für $\text{SrC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 45.45 %. Nach Durchführung des Versuchs ergab der Bodenkörper 45.52 % C_2O_4 . — III. Monohydrat, dargestellt aus $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäure und $\frac{1}{10}$ -n. Strontiumhydroxyd bei Siedehitze (gef. 45.40 %, nach dem Versuch 45.42 % C_2O_4). — IV. Monohydrat aus Strontiumchlorid-Lösung und Oxalsäure in der Kälte (5 g $\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. 6 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, 3 l H_2O). Nach 3—4 Tagen grobkristalline Ausscheidung (gef. 45.57 % C_2O_4).

		I		II		III		IV
	t	$\kappa_{18.8} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.8} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.8} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.8} \times 10^6$
Wasser	3	1.1	2	1.1	3	1.02	2	1.0
	5	1.1	6	1.1	5	0.98	4	1.0
Zugabe in g.		1.4		1.0		0.8		0.6
Lösung	2	68.2	3	68.6	$\frac{1}{2}$	65.6	$2\frac{1}{2}$	49.3
	4	68.8	5	68.7	$1\frac{1}{2}$	68.9	7	62.4
	6	68.9	7	68.8	15	68.9	13	66.1
	8	68.9	10	68.8			26	68.8
							39	68.9
$\kappa_{18.8} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ (18.0°)		66.7		66.4		66.6		66.6

	Gefunden: mg/l	Mittelwert
II	58.6, 59.2, 58.7	58.8
III	58.8, 59.0 —	58.9
IV	59.0, 59.2, 59.6	59.2

$\text{SrC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$: $\kappa_{18.0}^0 = 66.6 \times 10^{-6}$,
 59.0 mg/l, $\eta_{18.0}^0 = 0.672 \times 10^{-6}$, $\Lambda = 98.2$.
 Kohlrausch: $\kappa_{18.0}^0 = 54.0 \times 10^{-6}$,
 $\eta_{18.0}^0 = 0.525 \times 10^{-6}$.

3. Calciumoxalat: Untersucht wurde das Monohydrat, das für den ersten Versuch aus Calciumchlorid und Ammoniumoxalat in der Siedehitze dargestellt wurde; für den zweiten wurde es aus Calciumchlorid-Lösung mit freier Oxalsäure gefällt. I. Gef.: 60.03 (ber. 60.24); II. gef. 60.27 % C_2O_4 .

		I		II
	t	$\kappa_{18.8} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.8} \times 10^6$
Wasser	1	0.8	1	1.02
	4	0.8	3	1.03
Zugabe in g.		0.7		0.5
Lösung	2	10.9	$\frac{1}{2}$	9.86
	7	10.8	2	10.40
			4	10.6
			13	10.55
$\kappa_{18.8} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ (18.0°)		9.7		9.3

	Gefunden: mg/l	Mittelwert
I	5.93, 6.05, 6.1	6.03
II	6.03, 5.9	5.97

$\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$: $\kappa = 9.5 \times 10^{-6}$,
 6.0 mg/l,
 $\eta = 0.094 \times 10^{-6}$,
 $\Lambda = 101.3$.

4. Magnesiumoxalat: Bekannt ist nur das Dihydrat. Das untersuchte Präparat wurde aus Magnesiumchlorid-Lösung mit Ammoniumoxalat abgeschieden. Infolge der bekannten Neigung des Magnesiumoxalats zur Übersättigung krystallisierte das Magnesiumoxalat erst im Laufe von 3 bis 4 Tagen in hinreichender Menge aus.

	t	$\kappa_{18,8} \times 10^6$
Wasser	1	1.1
	5	1.1
Zugabe in g .		5.0
Lösung	4	153.7
	17	203.0
	20	203.6
	24	202.6
$\kappa_{\text{Lös.}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ (18.0°)		198.3

Analyse: 296.0 mg/l (Mittelwert aus vier übereinstimmenden Bestimmungen).

$$\text{MgC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}: \kappa = 198.3 \times 10^{-6},$$

$$296 \text{ mg/l,}$$

$$\eta = 5.271 \times 10^{-6},$$

$$\Lambda = 37.62.$$

Kohlrausch gibt als Mittelwert zahlreicher Versuche an: $\kappa = 200 \times 10^{-6}$, 300 mg/l, $\eta = 5.4 \times 10^{-6}$.

5. Zinkoxalat: Das Zinkoxalat bildet nur ein Dihydrat. Das erste Präparat wurde aus Zinksulfat und Ammoniumoxalat bei Siedehitze dargestellt, alle weiteren aus Zinksulfat und Oxalsäure stets für jeden Versuch neu.

Analyse von I: 46.54 %, 46.42 %; ber. 46.47 % C_2O_4 .

		I		II		III		IV		V		VI	
	t	$\kappa_{18,8} \times 10^6$		$\kappa_{18,8} \times 10^6$		$\kappa_{18,8} \times 10^6$		$\kappa_{18,8} \times 10^6$		$\kappa_{18,0} \times 10^6$		$\kappa_{18,0} \times 10^6$	
Wasser	4	1.55	3	1.1	1	1.0	1	0.8	3	1.1	10	1.1	
	10	1.6	18	1.1	4	1.0	3	0.8	7	1.1	14	1.1	
Zugabe in g		0.7		1.0		0.5		0.7		0.5		0.6	
	3	9.8	2	9.2	2	8.8	1	8.6	9	9.4	1/4	6.9	
	5	9.9	4	9.2	3	9.0	2.5	9.1			5	9.1	
	10	9.9	6	9.4	4	9.15	4	9.1			11	9.3	
			9	9.4	6	9.15					14	9.3	
$\kappa_{\text{Lös.}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ (18.0°)		8.05		8.2		8.0		8.15		8.3		8.2	

Gefunden: mg/l		Mittelwert
I	20.7, 20.8	20.75
II	21.1, 21.2	21.1

$$\text{ZnC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}: \kappa_{18,0} = 8.15 \times 10^{-6},$$

$$20.9 \text{ mg/l, } \eta = 0.273 \times 10^{-6}, \Lambda = 29.9.$$

Kohlrausch findet $\kappa_{18,0} = 8.0 \times 10^{-6}$ und berechnet daraus 6.4 mg Zinkoxalat im Liter bezw. $\eta_{18}^0 = 0.0835 \times 10^{-6}$. Kunschert¹²⁾ berechnet

¹²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 41, 338 [1904].

aus elektromotorischen Messungen von Zinkoxalat in Kaliumoxalat-Lösung bei 25° $\eta = 0.14 \times 10^{-6}$; andererseits errechnet sich aus dem von Kohlrausch gefundenen Wert $\kappa_{25.5^{\circ}} = 10 \times 10^{-6}$ aus der Gleichung $\Lambda = \kappa/\eta$ für $\eta = 0.154 \times 10^{-6}$, wenn für Λ das Äquivalent-Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung als Summe der Ionen-Beweglichkeiten gesetzt wird. Die von Kohlrausch und Kunschert auf so verschiedenem Wege gefundenen Werte für $\eta_{25^{\circ}}$ stimmen relativ gut überein, während der von uns analytisch bestimmte Wert für 18.0° sehr stark davon abweicht.

6. Cadmiumoxalat: Das Cadmiumoxalat fällt in der Kälte aus Cadmiumsulfat-Lösung¹³⁾ mit Oxalsäure als 3-Hydrat, während es nach Souhay und Lenssen aus heißer Lösung wasser-frei krystallisieren soll. Demgegenüber gibt Kohlschütter¹⁴⁾ an, daß in beiden Fällen ein Körper von gleicher Zusammensetzung ausfällt, also auch bei Siedehitze das 3-Hydrat. Bei den anlässlich dieser Arbeit angestellten Versuchen ergab sich bei Fällungen in der Siedehitze stets ein (wechselnder) höherer Gehalt an Oxalsäure, als dem 3-Hydrat entspricht, z. B. 35.56%, 35.7%, 35.3%, 35.1% aus 4 Fällungen, während sich aus $\text{CdC}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ für C_2O_4 34.58% errechnet. Das mikroskopische Bild läßt mit aller Deutlichkeit zwei Krystallformen in der Fällung bei Siedehitze nebeneinander erkennen (lange Prismen von 60–90 μ und ungefähr quadratische Täfelchen von 10 μ). Es ist jedoch auch bei längerem Kochen von Fällungen sehr konzentrierter Lösungen nie gelungen, auf diese Weise das wasser-freie Salz rein zu erhalten. Untersucht wurde nur das in der Kälte gefällte reine 3-Hydrat, das beim 1. und 4. Versuch aus Cadmiumsulfat und Oxalsäure hergestellt wurde, beim 2. Versuch aus Cadmiumacetat und Oxalsäure, beim 3. aus Cadmiumsulfat und Ammoniumoxalat.

Gef. I 34.5%, II 34.49%, III 34.61%; ber. 34.58% C_2O_4 .

		I		II		III		IV ¹⁵⁾
	t	$\kappa_{18.8} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.8} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.8} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.0} \times 10^6$
Wasser	4	0.97	3	1.0	1	1.2	12	0.72
	8	1.0	5	1.0	4	1.2	18	0.70
Zugabe in g .		0.5		0.6		0.7		0.7
Lösung	3	29.2	1	28.7	1	29.6	3	28.3
	4	29.6	2	29.3	2	29.4	5	28.0
	6	29.4	5	28.9	5	29.5	8	28.1
	8	29.4	15	28.9				
$\kappa_{\text{Lös.}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ (18.0°)		27.8		27.4		27.7		27.4

Gefunden: mg/l	Mittelwert
I 50.1, 50.2, 50.2	50.16
II 50.0, 49.9, 49.7	49.9
III 49.6, 50.0	49.8

$\text{CdC}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$: $\kappa = 27.6 \times 10^{-6}$,
50.0 mg/l,
 $\eta = 0.499 \times 10^{-6}$,
 $\Lambda = 55.3$.

Kohlrausch: $\kappa = 27.0 \times 10^{-6}$, $\eta = 0.336 \times 10^{-6}$, 33 mg/l.

¹³⁾ A. 103, 314 [1857]. ¹⁴⁾ B. 35, 484 [1902].

¹⁵⁾ in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

7. Ferrooxalat: Das gelbe Ferrooxalat fällt stets als Dihydrat aus. In das Leitfähigkeits-Wasser wurde vor dem Eintragen der Substanz stets mindestens 8 Stdn. Stickstoff, der durch alkalische Pyrogallol-Lösung von Kohlensäure und Sauerstoff befreit war, eingeleitet. Das Ferrooxalat selbst wurde unmittelbar vor dem Eintragen frisch dargestellt durch Fällen von reinstem Ferrochlorid mit Oxalsäure. Während der ganzen Versuchsdauer wurde Stickstoff durch den Kolben geleitet. Zur Entnahme der Flüssigkeit für die Messungen wurde diese durch Stickstoff aus dem Kolben unmittelbar in das Leitfähigkeitsgefäß herübergedrückt und sofort gemessen. Hintereinander folgende Messungen gaben denselben Wert, so daß mit Sicherheit angenommen werden kann, daß die Entstehung von Ferrioxalat völlig verhindert war.

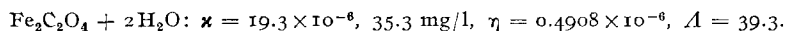
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII
	t	$\kappa_{18.0} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.0} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.0} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.0} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.0} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.0} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.0} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.0} \times 10^6$
Wasser ..	12	0.65	2	0.89	4	0.84	6	0.80	10	0.81	6	0.82	8	0.63	6	1.3
	18	0.65	4	0.76	8	0.81	20	0.82	18	0.80	15	0.81	15	0.60	8	1.3
			10	0.78	10	0.81	23	0.80								
Lösung ..	19	18.8	15	19.8	2	17.1	1	15.6	5	17.4	23	19.5	15	18.8	5	18.3
	21	18.9	25	20.8	4	18.6	3	16.9	19	20.2	25	19.9	24	18.9	6	19.7
	24	18.9	41	21.7	16	19.6	6	17.7	21	20.3	27	19.9	40	19.1	8	19.9
	40	19.1	80	23.2	19	19.9	8	18.4			30	20.6	52	19.5	10	20.3
	48	19.5	139	24.8	23	20.1	22	20.3			47	21.8	56	19.5	12	20.7
	52	19.5			25	20.1	23	20.3							14	20.8
					37	20.2	24	20.2							18	20.8
							26	20.2								
$\kappa_{\text{Lös.}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ 18.0°		18.8		—		19.4		19.4		19.5		—				18.9

	Gefunden: mg/l	Mittelwert
III	aus Fe_2O_3 : 35.6, 35.1	35.35
IV	jodometr.: 35.3, 35.4	35.35

Die vorstehende Tabelle zeigt die erheblichen Schwierigkeiten der Bestimmung von κ für $\text{FeC}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Versuch II und VI müssen ausgeschlossen werden, da sie auch nach langer Dauer zu keinem konstanten Wert führten und deshalb abgebrochen wurden. Trotzdem erscheint der Wert für das Leitvermögen einer gesättigten Ferrooxalat-Lösung durch die 5 übrigen Versuche hinreichend sichergestellt. Der maximale Fehler dürfte $\pm 1.0 \times 10^{-6}$ keinesfalls überschreiten¹⁶⁾.

¹⁶⁾ Ferrooxalat scheint sich nach unseren Beobachtungen bei Gegenwart von Platin sehr viel schneller als sonst zu oxydieren. Jedenfalls stieg κ im Leitfähigkeitsgefäß nach einigen Stunden stark an. Diese Erscheinung soll noch näher untersucht werden.

Auch die analytische Bestimmung des gelösten Ferrooxalats machte Schwierigkeiten. Die bei der Titration mit $\frac{1}{100}$ -n. Permanganat gefundenen Werte — das Eisen war vorher als Fe_2O_3 entfernt worden — differierten stark und waren stets, wie aus späteren Bestimmungen hervorging, zu niedrig. Die Bestimmung des Ferrooxalats als Fe_2O_3 ergab dagegen gute Werte. Zur Sicherheit wurde das Eisen auch noch jodometrisch bestimmt, indem das durch Salpetersäure oxydierte Eisen durch Ammoniak gefällt und dann in Salzsäure gelöst wurde. Die Einstellung der $\frac{1}{100}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung erfolgte auf in Salzsäure gelösten Blumendraht unter genau gleichen Bedingungen. Die Übereinstimmung der jodometrischen Bestimmung mit der Fe_2O_3 -Bestimmung ist sehr gut.

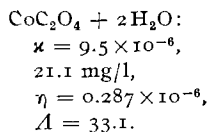


Das Ferrooxalat ist hinsichtlich der Leitfähigkeit und Löslichkeit bisher nur wenig untersucht worden. Souchay und Lenssen (l. c.) geben an, daß ein Teil in 4500 Tln. kaltem Wasser und 3800 Tln. heißem Wasser sich löst. Das entspricht 0.22 bzw. 0.26 g im Liter. Diese Angabe ist mit Sicherheit unrichtig.

8. Kobaltoxalat: Das Kobaltoxalat fällt in der Siedehitze stets als Dihydrat aus. Löslichkeits- und Leitfähigkeits-Bestimmungen liegen bisher nicht vor. Bemerkenswert ist, daß Ferrooxalat, Kobaltoxalat und ganz besonders Nickeloxalat sehr viel mehr Zeit für die Sättigung beanspruchen als die übrigen untersuchten Oxalate. Die Präparate wurden aus reinstem Kobaltnitrat mit Oxalsäure bei Siedehitze dargestellt. I. Gef. 48.07, 47.92 %; ber. 48.02 % C_2O_4 .

	I		II		III	
	t	$\kappa_{18.0} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.0} \times 10^6$	t	$\kappa_{18.0} \times 10^6$
Wasser	8	0.91	2	0.9	3	1.0
	20	0.89	7	0.9	9	1.0
			20	0.9		
Zugabe in g		0.5		0.5		1.0
Lösung	I	5.1	I	5.1	14	10.6
	2	7.5	2	7.5	20	10.6
	3	8.5	3	8.5		
	4	8.9	6	9.6		
	7	9.7	24	10.4		
	25	10.4	28	10.3		
	29	10.4				
$\kappa_{\text{Lös.}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ (18.0°)		9.5		9.4		9.6

Gefunden: mg/l		Mittelwert
I	21.3, 21.3	21.3
II	20.9, 21.0	20.95
III	21.0, 21.0	21.0



9. Nickeloxalat: Das Nickeloxalat scheidet sich stets als Dihydrat ab. Der erste Versuch zeigte sofort die außerordentlich geringe Löslichkeit dieses Oxalats in Wasser. Nach 3-stdg. Rühren war das spezif. Leitvermögen der Lösung erst $\kappa = 0.3 \times 10^{-6}$, nach 24 Stdn. schien es konstant bei einem Werte von 1.1×10^{-6} . Da wir vermuteten, daß das Nickeloxalat tatsächlich schon nach wenigen Stunden gesättigt sei und der weitere, sehr langsame Anstieg von κ andere Ursachen habe, wurde ein neuer Versuch nur 3 Stdn.

gerührt und dann filtriert. Das spezif. Leitvermögen der Lösung vor der Filtration war 0.36×10^{-6} . Die Analyse des Filtrats ergab jedoch nur 0.5 mg im Liter, während beim ersten Versuch ($\kappa = 1.1 \times 10^{-6}$) 1.6 mg gefunden worden waren. Der abnorm langsame Anstieg war offenbar nur der entsprechend langsam fortschreitenden Sättigung zuzuschreiben. Es wurden daher 2 neue Versuche solange fortgesetzt, bis das spezif. Leitvermögen 48 bzw. 20 Stdn. völlig konstant blieb. Diese beiden letzten Bestimmungen ergaben völlige Übereinstimmung und lieferten so die wirklichen Werte von κ und η für eine gesättigte Nickeloxalat-Lösung. Die langsame Sättigung ist um so bemerkenswerter, als das Nickeloxalat so fein ausfällt, daß es sehr leicht durch das Filter geht. I. Gef. 48.1, 48.05%; ber. 48.08% C_2O_4 .

	t	I		t	II		t	III		t	IV		t	V	
		$\kappa_{18.0} \times 10^6$			$\kappa_{18.0} \times 10^6$			$\kappa_{18.0} \times 10^6$			$\kappa_{18.0} \times 10^6$			$\kappa_{18.0} \times 10^6$	
Wasser	36	0.69		21	0.69		14	0.90		19	0.70		20	0.73	
	37	0.66		24	0.70					21	0.70				
Lösung	2	0.92		1	0.96		2	1.13		49	2.42		24	1.92	
	3	0.98		2	1.03		3	1.26		72	2.47		49	2.30	
	6	1.12		3	1.06					96	2.45		72	2.44	
	10	1.22		19	1.87					120	2.45		92	2.45	
	23	1.80		20	2.02					145	2.45				
	24	1.73		21	1.9										
$\kappa_{\text{Lös.}} - \kappa_{H_2O}$ (18.0°)		1.07			1.2			0.36			1.75			1.72	
mg/l		1.6			$\left. \begin{smallmatrix} 1.67 \\ 1.63 \end{smallmatrix} \right\} 1.65$			$\left. \begin{smallmatrix} 0.54 \\ 0.54 \end{smallmatrix} \right\} 0.54$			$\left. \begin{smallmatrix} 3.05 \\ 3.03 \end{smallmatrix} \right\} 3.04$			$\left. \begin{smallmatrix} 3.01 \\ 2.97 \end{smallmatrix} \right\} 2.99$	

$NiC_2O_4 + 2H_2O: \kappa = 1.73 \times 10^{-6}$, 3.0 mg/l, $\eta = 0.0409 \times 10^{-6}$, $\Lambda = 42.2$.

10. Silberoxalat: Zum Vergleich mit den Oxalaten 2-wertiger Metalle wurden auch die Werte von κ und η für das Silberoxalat bestimmt. Das Salz krystallisiert wasser-frei und wurde aus Silbernitrat mit Ammoniumoxalat (I) bzw. Oxalsäure (II) dargestellt.

	t	I		t	II	
		$\kappa_{18.8} \times 10^6$			$\kappa_{18.8} \times 10^6$	
Wasser	1	1.0		1	1.3	
	5	0.97		6	1.29	
Zugabe in g.		1.0			0.7	
Lösung	1/2	26.1		2	27.2	
	9	27.1		5	27.4	
	12	27.1				
$\kappa_{\text{Lös.}} - \kappa_{H_2O}$ (18.0°)		25.6			25.6	

Gefunden: mg/l		Mittelwert
I	34.16, 34.38	34.27
II	34.16	34.16

$Ag_2C_2O_4: \kappa_{18.0} = 25.6 \times 10^{-6}$,
34.2 mg/l,
 $\eta = 0.225 \times 10^{-6}$,
 $\Lambda = 113.7$.

Kohlrausch findet $\kappa_{18.0} = 25.5 \times 10^{-6}$ und berechnet daraus $\eta = 0.225 \times 10^{-6}$.

Diskussion der Versuchs-Ergebnisse.

Das Ergebnis der Versuche ist in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Substanz	1000 $\eta = m$	Λ	Λ_{∞}	$\Lambda/\Lambda_{\infty} = \alpha$
BaC ₂ O ₄ + 0.5	0.001034	100.4	118	0.85
BaC ₂ O ₄ + 3.5	0.001002	100.6	118	0.85
BaC ₂ O ₄ + 2 H ₂ O	0.000781	101.2	118	0.86
SrC ₂ O ₄ + 1 H ₂ O	0.000672	98.2	114	0.86
CaC ₂ O ₄ + 1 H ₂ O	0.000094	101.3	114	0.89
MgC ₂ O ₄ + 2 H ₂ O	0.005271	37.6	108	0.35
ZnC ₂ O ₄ + 2 H ₂ O	0.000273	29.9	109	0.27
CdC ₂ O ₄ + 3 H ₂ O	0.000499	55.3	109	0.51
FeC ₂ O ₄ + 2 H ₂ O	0.000491	39.3	108	0.36
CoC ₂ O ₄ + 2 H ₂ O	0.000287	33.1	106	0.31
NiC ₂ O ₄ + 2 H ₂ O	0.000041	42.2	107	0.39
Ag ₂ C ₂ O ₄	0.000225	113.7	117.3	0.97

Tabelle II¹⁷⁾.

Substanz	1000 $\eta = m$	Λ	Λ_{∞}	$\Lambda/\Lambda_{\infty} = \alpha$
MgSO ₄	0.05	84.5	113	0.75
MgSO ₄	0.0005	104.2	113	0.92
MgF ₂	0.0028	79.9	91.6	0.87
ZnSO ₄	0.0005	103.5	114	0.91
CdSO ₄	0.0005	102.9	113	0.91
CoSO ₄	0.000978	114	111	—
MgC ₂ O ₄	0.000155	89.9	108	0.83
K ₂ C ₂ O ₄	0.0001	125.1	127.6	0.98
K ₂ C ₂ O ₄	0.001	122.4	127.6	0.96
K ₂ C ₂ O ₄	0.005	116.7	127.6	0.92

Das aus α und η errechnete Äquivalent-Leitvermögen zeigt bei den Oxalaten des Bariums, Strontiums und Calciums, ferner auch beim Silberoxalat durchaus normale Werte, wenn man zum Vergleich Λ_{∞} heranzieht. Dagegen sind die Werte für Λ beim Magnesium-, Zink-, Cadmium-, Eisen-, Kobalt- und Nickeloxalat abnorm klein, und zwar beträgt die Abweichung in den meisten Fällen gegenüber dem im Verhältnis zu Λ_{∞} zu erwartenden Wert mehr als 100%.

In Tabelle II sind zum Vergleich eine Anzahl Λ -Werte für andere Salze der in Frage stehenden 2-wertigen Metalle bei ähnlichen Konzentrationen aufgeführt, wie sie in den gesättigten Lösungen der Oxalate vorliegen. Diese Werte sind den Tabellen von Landolt-Börnstein bzw. Kohlrausch und Holborn entnommen. Diese Tabelle II erweist, daß in jedem Falle der Wert für Λ nicht allzusehr von Λ_{∞} abweicht. Der abnorme Wert des Äquivalent-Leitvermögens der Schwermetalloxalate wird indes am sinnfälligsten, wenn man sie mit den entsprechenden Werten der Erdalkalioxalate vergleicht.

¹⁷⁾ siehe Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Auflage.
Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. LX.

Die Versuche waren angestellt worden, um die gemachte Annahme der Selbstkomplexbildung bei Oxalaten 2-wertiger Metalle durch den Nachweis eines abnorm niederen Wertes für das Äquivalent-Leitvermögen zu bestätigen. Es ist nun aber notwendig, diese Voraussetzung fallen zu lassen und für die tatsächlich nachgewiesene Anomalie von Λ sämtliche möglichen Erklärungen zu diskutieren. Dabei kommt zu allererst die Annahme geringer Dissoziation in Frage. In der letzten Spalte der beiden Tabellen finden sich die Werte für $\Lambda/\Lambda_\infty = \alpha = f_\lambda^{18}$). Für die vorliegende Frage ist es aus Gründen der Anschaulichkeit bequemer, Λ/Λ_∞ als Dissoziationsgrad α zu diskutieren. Bekanntlich steigt α sehr stark mit wachsender Verdünnung und erreicht bei den hier in Frage kommenden Verdünnungen stets einen Wert über 0.8, gewöhnlich aber zwischen 0.9 und 1, d. h. die Salze sind ausnahmslos fast völlig dissoziiert. Dagegen sind die α -Werte der Schwermetalloxalate (Tab. I) so niedrig, daß man nicht geneigt ist, diese Werte als reell anzusehen und etwa vom Zinkoxalat anzunehmen, daß es in einer Verdünnung von 0.00027-n. nur zu 27.5% dissoziiert ist. Eine solche Annahme wäre ohne Analogon in einem Forschungsgebiet, das schon sehr eingehend bearbeitet wurde.

Für jeden Komplex nehmen wir in wäßriger Lösung an, daß er mit den ihn bildenden Komponenten in einem Gleichgewicht steht. Dieses Gleichgewicht ist von der Verdünnung in der Weise abhängig, daß mit abnehmender Konzentration der Zerfall in die Komponenten zunimmt. Es muß darauf verwiesen werden, daß die einfachen Alkali-oxalatverbindungen zweiwertiger Schwermetalle vom Typus $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K}_2$ nur in Alkalioxalat-Lösungen beständig sind, durch Wasser aber sofort zersetzt werden. Diese Tatsache spricht sehr gegen die Annahme, daß die Schwermetalloxalate so stabile Selbstkomplexe darstellen, daß diese selbst bei den vorliegenden hohen Verdünnungen nicht in die einfachen Oxalate zerfallen. Gegenüber diesem sehr beachtenswerten Einwand kann immerhin darauf hingewiesen werden, daß die von uns dargestellte Verbindung $5\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ gegen Wasser beständig ist. Dieser Verbindung muß ein sehr kompliziertes mehrkerniges Anion zugrunde liegen. Vielleicht läßt sich daher die Beständigkeit der angenommenen Selbstkomplexe zweiwertiger Schwermetalloxalate dadurch wahrscheinlicher machen, daß man in ihnen nicht Komplexe von der Art $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Zn}$ annimmt, sondern solche mit sehr viel komplizierterem Aufbau und einem mehrkernigen komplexen Anion.

Man kann daher wohl sagen, daß die Theorie der Selbstkomplexbildung die anomalen Werte für das Äquivalent-Leitvermögen zweiwertiger Schwermetalloxalate am besten erklärt, zumal wenn man die früher erörterten Gründe (gelbes Ferrooxalat usw., vergl. S. 1510) hinzunimmt, die ebenfalls für diese Annahme sprechen.

Die starke Abweichung von Λ von dem bei normalen Verhältnissen zu erwartenden Wert findet ihren Ausdruck in der Tatsache, daß Kohlrausch für Zinkoxalat eine Löslichkeit von 6.4 mg/l aus dem spezif. Leitvermögen errechnet, während 1 l gesättigter Zinkoxalat-Lösung bei 18° tatsächlich 20.9 mg/l enthält. Ähnlich liegt die Sache beim Cadmiumoxalat (s. darüber auch die folgende Arbeit).

Als Tatsache von allgemeinerer Bedeutung ergibt sich aus vorliegender Arbeit, daß die Bestimmung der Löslichkeit schwerlöslicher Salze durch Leitfähigkeitsmessung nach der Methode von Kohlrausch zu völlig falschen

¹⁸⁾ f_λ = Leitfähigkeits-Koeffizient im Sinne der Theorie vom elektrostatischen Gleichgewicht in Lösungen.

Resultaten führen kann, wenn nicht vorher absolut feststeht, daß das zu untersuchende, schwerlösliche Salz keine Selbstkomplexe bildet. Diese Erscheinung wird sich zwar nicht allzu häufig finden. Immerhin kommt durch den hier bei schwer löslichen Oxalaten geführte Nachweis des völligen Versagens dieser Methode eine gewisse Unsicherheit in jede Löslichkeits-Bestimmung hinein, die nur nach dieser an sich so exakten Methode durchgeführt ist. Denn es kann bei keinem schwerlöslichen Salz von vornherein die Möglichkeit einer Selbstkomplexbildung ausgeschlossen werden. Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, daß Balarew¹⁹⁾ der Ansicht ist, daß neben dem gewöhnlichen Bariumsulfat eine komplexe Verbindung $[\text{Ba}_5(\text{SO}_4)_6]\text{Ba}$ existiert. Er schließt dies unter anderem auch aus der Existenz einer Verbindung $[\text{Ba}_5(\text{SO}_4)_6]\text{K}_2$, die ihrer Zusammensetzung nach den von uns aufgefundenen Verbindungen $5\text{BaC}_2\text{O}_4, \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ und $5\text{SrC}_2\text{O}_4, \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ analog ist.

Auch bei dieser Arbeit erfreute ich mich der Unterstützung der Notgemeinschaft, wofür ich ihr auch an dieser Stelle aufrichtig danke.

271. R. Scholder: Über Selbstkomplexbildung bei Oxalaten zweiwertiger Schwermetalle, II.: Verdünnungskurven.

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

(Eingegangen am 21. April 1927.)

In der voranstehenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß das Äquivalent-Leitvermögen gesättigter Lösungen von Oxalaten zweiwertiger Schwermetalle einen abnorm niederen Wert ergibt, wenn Λ experimentell als $\Lambda = \kappa/\eta$ bestimmt wird. Als Erklärung für diese Erscheinung wurde die Annahme gemacht, daß die Oxalate zweiwertiger Schwermetalle in ihren gesättigten Lösungen als Selbstkomplexe vorliegen. Diese Theorie konnte auch noch durch eine Reihe anderer Beobachtungen sehr wahrscheinlich gemacht werden. Immerhin konnte noch als Erklärung für die anomal niederen Werte des Äquivalent-Leitvermögens die Annahme sehr geringer Dissoziation der Oxalate herangezogen werden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher, diesen Einwand gegen die Theorie vorliegender Selbstkomplexbildung zu prüfen und wenn möglich zu widerlegen. Zu diesem Zweck wurde der Gang von Λ mit wachsender Verdünnung verfolgt und damit auch gleichzeitig die Veränderung des Dissoziationsgrades $\alpha = \Lambda/\Lambda_\infty$, und zwar bei den Oxalaten des Zn, Cd, Fe, Ni und Co. Zum Vergleich wurde auch das Bariumoxalat in derselben Weise untersucht.

Arbeits-Methode und Versuchs-Ergebnisse.

In der in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Apparatur wurde zunächst eine bei 18.0° gesättigte Lösung des zu untersuchenden Oxalats hergestellt. Die Filtration geschah unter Luft-Abschluß durch einen Membranfilter-Aufsatz nach Zsigmondy. Die in dem 5-l-Kolben enthaltene Lösung wurde mit Stickstoff durch das Heberrohr unmittelbar in den gegen die Außenluft durch eine Glasglocke völlig abgeschlossenen Filtrieraufsatz gedrückt.

¹⁹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **123**, 69 [1922].