

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].

Die ersten 500 ccm des Filtrats wurden stets dazu verwendet, den Filtrierapparat und den Kolben zu spülen, in den die filtrierte Lösung nachher gebracht wurde. Auf diese Weise wurden etwa 3 l abfiltriert und aus der Saugflasche rasch in einen 3-l-Kolben gebracht. Dieser war ganz ebenso ausgestattet, wie der in der voranstehenden Arbeit beschriebene. Der 3-l-Kolben mit der filtrierte Lösung wurde in den Thermostaten eingesetzt und die Lösung während der ganzen Versuchsdauer gerührt. Nach etwa 1 Stde., wenn die Temperatur (18.0°) wieder völlig ausgeglichen war, wurde das Leitvermögen der filtrierte gesättigten Lösung wieder gemessen. Sie zeigte gegenüber der nicht filtrierte Lösung stets einen geringen Anstieg des Leitvermögens von etwa 0.3×10^{-6} . Dieser Anstieg des Leitvermögens wurde in der Rechnung als erhöhter Wasserwert berücksichtigt. In dem Thermostaten befand sich außerdem noch eine Flasche mit Leitfähigkeits-Wasser und ein Leitfähigkeits-Gefäß. Dieses Gefäß war speziell für diese Messungen aus Jenaer Glas angefertigt und entsprach in seiner Ausführung dem von P. Walden¹⁾ beschriebenen Gefäß. Seine Widerstands-Kapazität war gering (0.029). Die Elektroden waren aus besonders starkem, blankem Platinblech. Außerdem hatte das Leitfähigkeits-Gefäß eine Vorrichtung zum Durchleiten von Stickstoff. Das ganze Gefäß hatte ein Volumen von 400 ccm und war durch Schiffe bzw. Hähne völlig dicht verschlossen, so daß sein Inhalt ohne Gefahr geschüttelt werden konnte. Der untere Teil, in dem sich die Elektroden befanden, war stark verjüngt und faßte 75 ccm. Dabei stand dann die Flüssigkeit etwa $2\frac{1}{2}$ cm über dem oberen Elektrodenrand.

In dieses peinlichst gereinigte Leitfähigkeits-Gefäß wurden zunächst 75 ccm Leitfähigkeits-Wasser von 18.0° abpipettiert und dessen Leitfähigkeit gemessen. Dann wurde mit dem Heberrohr aus dem 3-l-Kolben gesättigte Oxalat-Lösung in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben entnommen und daraus nach gründlichem Spülen zunächst 5 ccm in das Leitfähigkeits-Gefäß abpipettiert. Wasser und Lösung wurden durch Schütteln gemischt und dann die Leitfähigkeit dieser verdünnten Lösung gemessen, deren Konzentration den sechzehnten Teil der gesättigten Lösung betrug. Durch wiederholten Zusatz von abgemessener gesättigter Oxalat-Lösung wurden so die Werte des spez. Leitvermögens für eine Reihe von Verdünnungen bestimmt. Bei der letzten Messung war die Konzentration stets $\frac{3}{4}$ der Sättigungs-Konzentration. Zur Kontrolle wurde in jedem Fall mit derselben gesättigten Lösung eine zweite Versuchsreihe durchgeführt. Zum Schluß wurde das Leitvermögen der gesättigten Lösung selbst noch einmal bestimmt; es wich jedoch in keinem Fall um einen irgendwie nennenswerten Betrag von der Anfangsmessung der filtrierte gesättigten Lösung ab²⁾.

Die Messungen am Ferrooxalat wurden wieder in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt; vor jedem neuen Zusatz gesättigter Lösung wurde durch das Leitfähigkeits-Gefäß kurze Zeit Stickstoff hindurchgeleitet.

Im Folgenden sind die Versuchs-Ergebnisse in Tabellenform zusammengefaßt. In der 1. Spalte findet sich die Verdünnung in Bruchteilen der Sättigungs-Konzentration, die = 1 gesetzt ist. Die 2., 3. und 4. Spalte enthält die Werte des spezif. Leitvermögens,

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **114**, 278 [1924].

²⁾ Über ein eigentümliches Ansteigen der Leitfähigkeit verdünnter Cadmium-oxalat-Lösungen während der Messung soll später berichtet werden.

und zwar Spalte 4 den Mittelwert aus den Parallelmessungen. Das Leitvermögen des Wassers wurde für jede Verdünnung aus dem Leitvermögen des zuerst eingefüllten Wassers und aus dem Wasser-Wert der gesättigten Lösung, ihrem Anteil entsprechend, berechnet. Bei den angegebenen Werten von κ ist dieser Wasser-Wert schon abgezogen. Spalte 5 enthält die Konzentration in Gramm-Äquivalent/Liter, errechnet aus der Verdünnung und der durch Analyse bestimmten Sättigungs-Konzentration. In Spalte 6 findet sich die Quadratwurzel aus der Konzentration m . Das Äquivalent-Leitvermögen Λ in Spalte 7 ist berechnet als $\Lambda = \kappa/\eta$. Spalte 8 endlich bringt den Wert des Bruches Λ/Λ_∞^3 , also den Dissoziationsgrad α .

Bariumoxalat, $\text{BaC}_2\text{O}_4 + 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Verd.	κ_1	κ_2	κ	1000 $\eta = m$	$m^{1/2}$	Λ	α
$1/16$	8.03	8.05	8.0	0.000064	0.0080	125.6	—
$1/8$	19.75	—	19.8	0.000172	0.0131	114.8	0.97
$1/4$	28.84	28.83	28.8	0.000257	0.0160	112.2	0.95
$2/5$	44.64	—	44.6	0.000412	0.0203	108.3	0.92
$1/2$	55.15	54.72	55.0	0.000515	0.0227	106.7	0.90
$4/7$	62.22	—	62.2	0.000588	0.0243	105.8	0.90
$2/3$	71.81	71.71	71.8	0.000686	0.0262	104.6	0.89
$3/4$	79.88	79.26	79.9	0.000772	0.0278	103.4	0.88
$13/16$	86.11	85.63	85.9	0.000836	0.0299	103.8	—
ges. = I	103.6	103.6	103.6	0.001029	0.0321	100.7	0.85

Zinkoxalat.

Verd.	κ_1	κ_2	κ	1000 $\eta = m$	$m^{1/2}$	$\Lambda = \kappa/\eta$	$\Lambda/\Lambda_\infty = \alpha$
$1/16$	1.55	1.53	1.54	0.000017	0.0041	90.6	0.83
$1/4$	3.84	3.74	3.79	0.000068	0.0083	55.7	0.51
$2/5$	5.15	4.98	5.06	0.000109	0.0104	46.4	0.43
$4/7$	6.19	6.09	6.14	0.000156	0.0125	39.5	0.36
$2/3$	6.84	6.62	6.73	0.000182	0.0135	37.04	0.34
$3/4$	7.25	7.05	7.15	0.000204	0.0143	35.0	0.32
ges. = I	8.20	—	8.2	0.000273	0.0165	29.2	0.27

Cadmiumoxalat.

Verd.	κ_1	κ_2	κ	1000 $\eta = m$	$m^{1/2}$	$\Lambda = \kappa/\eta$	$\Lambda/\Lambda_\infty = \alpha$
$1/16$	3.34	3.3	3.3	0.000031	0.0056	106.3	0.98
$1/4$	10.2	10.6	10.4	0.000124	0.0111	83.8	0.77
$2/5$	14.65	—	14.65	0.000199	0.0141	73.8	0.68
$4/7$	19.0	18.8	18.9	0.000284	0.0168	66.5	0.61
$2/3$	21.0	—	21.0	0.000331	0.0182	63.5	0.58
$3/4$	22.95	22.8	22.88	0.000372	0.0193	61.4	0.56
I	—	—	27.4	0.000497	0.0223	55.2	0.51

Was die Genauigkeit der in den Tabellen angegebenen Werte betrifft, so sind naturgemäß die Angaben über die Konzentration verhältnismäßig genau, auch für die hohen Verdünnungen. Dagegen werden die Werte für das spez. Leitvermögen κ mit wachsender Verdünnung prozentual insofern

³⁾ Λ_∞ aus der Wanderungs-Geschwindigkeit der Ionen berechnet.

etwas unsicherer, als bei einem geringen κ -Wert ein evtl. Fehler in der Bestimmung des Leitvermögens des Wassers oder eine Änderung während des Versuchs sich verhältnismäßig stark auswirkt. Immerhin ist die Differenz zwischen κ_1 und κ_2 relativ gering.

Ferrooxalat.

Verd.	κ_1	κ_2	κ	1000 $\eta = m$	$m^{1/2}$	$\Lambda = \kappa/\eta$	$\Lambda/\Lambda_\infty = \alpha$
$1/16$	2.21	2.12	2.2	0.000031	0.0055	70.7	0.65
$1/6$	5.2	5.03	5.1	0.000082	0.0090	62.6	0.58
$1/4$	7.1	—	7.1	0.000123	0.0111	57.9	0.54
$2/5$	10.09	9.74	9.9	0.000196	0.0140	50.5	0.47
$4/7$	12.74	12.62	12.7	0.000280	0.0168	45.2	0.42
$7/10$	14.73	—	14.7	0.000344	0.0185	42.9	0.40
$10/13$	15.69	15.51	15.6	0.000378	0.0194	41.3	0.38
ges. = 1	—	—	18.9	0.000491	0.0222	38.5	0.36

Kobaltoxalat.

Verd.	κ_1	κ_2	κ	1000 $\eta = m$	$m^{1/2}$	$\Lambda = \kappa/\eta$	$\Lambda/\Lambda_\infty = \alpha$
$1/16$	1.8	1.96	1.88	0.000018	0.0042	105.6	0.99
$1/6$	—	3.58	3.58	0.000048	0.0069	75.2	0.71
$1/4$	4.43	4.6	4.52	0.000072	0.0085	63.2	0.60
$2/5$	5.91	6.0	5.96	0.000114	0.0107	52.1	0.48
$1/2$	6.74	6.80	6.77	0.000143	0.0120	47.4	0.45
$5/8$	7.69	7.66	7.67	0.000179	0.0134	43.0	0.41
$2/3$	7.97	—	7.97	0.000191	0.0138	41.8	0.39
$3/4$	8.47	8.44	8.46	0.000214	0.0146	39.5	0.37
ges. = 1	—	—	9.6	0.000286	0.0169	33.6	0.32

Die Werte des Nickeloxalats sind nicht durch Verdünnung der filtrierten gesättigten Lösung gewonnen, sondern gehen aus der Tabelle in der voranstehenden Arbeit hervor, die die Angaben über die Bestimmung des Leitvermögens der gesättigten Nickeloxalat-Lösung enthält. Mit Ausnahme des für die Sättigung angegebenen Wertes dürften diese Werte nicht als besonders genau angesehen werden, da bei ihnen schon die Grenze der Genauigkeit erreicht ist, die ein auf diese Weise angestellter Versuch überhaupt leisten kann.

Diskussion der Versuchs-Ergebnisse.

Die gewonnenen Zahlenwerte treten in graphischer Darstellung am besten in Erscheinung (vergl. Fig. I). Die Verdünnungen bewegen sich zwischen $1/2000$ -n. (gesättigte Cadmiumoxalat-Lösung) und $1/50000$ -n. Kohlrausch hat gefunden, daß bei derartigen hohen Verdünnungen zwischen κ und η bzw. m eine nahezu lineare Abhängigkeit besteht. Dasselbe gilt auch für die Beziehung zwischen Λ und $m^{1/2}$. Diese Beziehung ist nach Kohlrausch gegeben durch die von ihm aufgestellte Gleichung zur Berechnung von $\Lambda = \Lambda_\infty - c\sqrt{m}$. Er gibt gleichzeitig an, daß diese Gleichung zwischen Konzentrationen von $1/10000$ -n. bis zu einigen Tausendsteln gilt. Eine eingehende Diskussion dieser und anderer Extrapolationsformeln von Kohlrausch findet sich bei R. Lorenz „Raum-Erfüllung und Ionen-Beweglichkeit“ (S. 133).

Figur I gibt den Verlauf der Kurven für die Abhängigkeit des spez. Leitvermögens κ von der Konzentration m und zwar für Bariumoxalat, Zinksulfat⁴⁾, Magnesium-⁵⁾, Cadmium-, Ferro-, Kobalt-, Nickel- und Zinkoxalat. Die Bariumoxalat-Kurve, die auch Kohlrausch schon aufgenommen hat, verläuft völlig normal und mit der zum Vergleich aus der Literatur entnommenen Zinksulfat-Kurve nahezu parallel. Die Magnesiumoxalat-Kurve, die nach den von Kohlrausch angegebenen Werten gezeichnet wurde, zeigt in Figur I eine schwache Krümmung nach unten, die aber wesentlich deutlicher wird, wenn man die Magnesiumoxalat-Kurve auch für die höheren Konzentrationen, die ebenfalls gemessen sind, aufzeichnet. Bei der Cadmiumoxalat-Kurve wird die Abweichung von der Geraden mit steigender

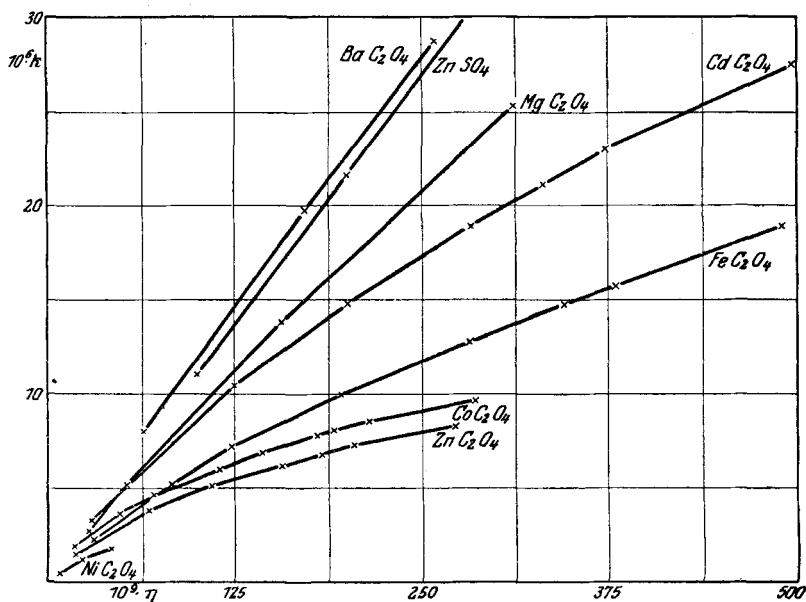


Fig. I.

Konzentration schon sinnfälliger und noch mehr beim Ferrooxalat. Die Kurven des Zink- und Kobaltoxalats endlich lassen den Gedanken an eine lineare Funktion überhaupt nicht mehr aufkommen. Die Kurve des Nickeloxalats ist zu klein, als daß man über ihren Verlauf etwas Sicheres aussagen könnte. Es sieht aber so aus, als ob sie ganz im Sinne der Kobalt- und Zinkoxalat-Kurve verlaufen würde. Das Kurvenbild besagt mit aller Deutlichkeit, daß bei allen untersuchten Schwermetalloxalaten die Beziehung zwischen Konzentration und spez. Leitvermögen nicht linear ist. Vielmehr wächst mit steigender Konzentration bei diesen Oxalaten das spez. Leitvermögen lange nicht im selben Maße.

Figur II gibt ein Bild der Abhängigkeit des Äquivalent-Leitvermögens von der Wurzel aus der Konzentration. Kohlrausch

⁴⁾ s. Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl., S. 167.

⁵⁾ Kohlrausch, Ztschr. physikal. Chem. **64**, 164 [1908].

hat aus derartigen Kurven mit Erfolg Λ_∞ graphisch extrapoliert. Die Zinksulfat-Kurve ist hierfür ein Beispiel; sie verläuft praktisch linear und ergibt beim Verlängern $\Lambda_\infty = 116-117$, während sich aus den Ionen-Beweglichkeiten 114 errechnet. Auch die Bariumoxalat-Kurve verläuft bis auf den letzten Teil im Gebiet der größten Verdünnungen durchaus den Erwartungen entsprechend. Ganz anders verhalten sich dagegen die Kurven der Schwermetalloxalate. Zunächst fällt die Ferrooxalat-Kurve durch ihren an eine Gerade immerhin stark angenäherten Verlauf auf. Extrapoliert man jedoch graphisch auf den Wert Λ_∞ , so findet man 82, während sich aus den Ionen-Beweglichkeiten 108 ergibt. Das umgekehrte Bild zeigen die Kurven des Zink- und Kobaltoxalats und, wenn auch weniger, die des Cadmiumoxalats. Man extrapoliert für Λ_∞ Werte zwischen 124 und 128, während die wirklichen Werte 108–109 sind.

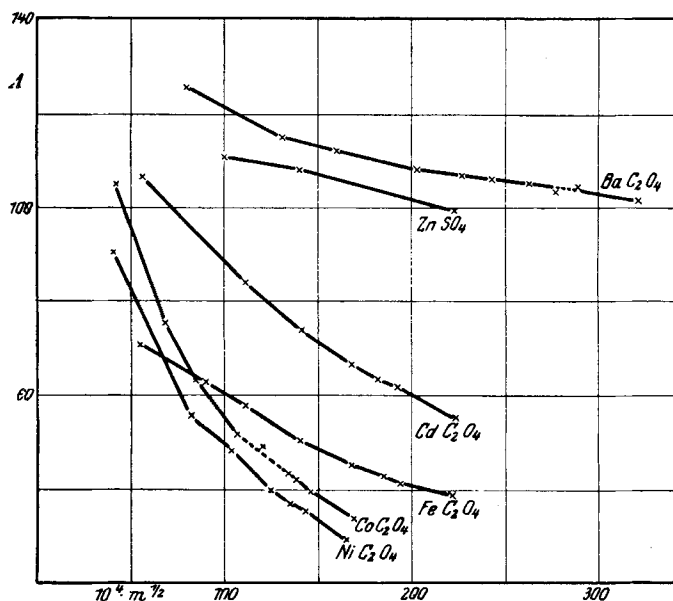
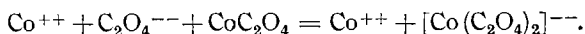


Fig. II.

Die Kurven, die zunächst fast sinnlos erscheinen, erhalten sofort eine plausible Deutung, wenn man von der Theorie vorliegender Selbstkomplexbildung ausgeht. Man kann dann den Kurven entnehmen, daß Kobalt- und Nickeloxalat, und ebenso Zinkoxalat, bei den höchsten Verdünnungen zum größten Teil in normale Ionen zerfallen sind. Zunehmende Konzentration, in den üblichen Äquivalenten berechnet, wirkt sich als solche aber nicht aus im Sinne einer Ionen-Vermehrung, vielmehr tritt nur eine Vermehrung der Substanz ein. Man kann sich das vorstellen im Sinne der Gleichung:



Kohlrausch hat die Löslichkeit des Zinkoxalats bestimmt auf Grund der von ihm in vielen Fällen erwiesenen Tatsache, daß die Kurven κ , η und Λ , $m^{1/2}$ bei verwandten Salzen nahezu parallel verlaufen in einem Abstand, der nur durch den geringen Unter-

schied in den Ionen-Beweglichkeiten bestimmt ist. Man sieht nun sofort aus Figur I, daß der Wert für die Konzentration völlig falsch werden muß, wenn man mit $\kappa = 8.0 \times 10^{-6}$ in die Magnesiumoxalat-Kurve eingeht statt in die Zinkoxalat-Kurve.

An Hand der für die verdünnten Lösungen der Oxalate gewonnenen Werte soll nun erneut die Frage diskutiert werden, ob der abnorm niedere Λ -Wert der gesättigten Oxalat-Lösungen nicht doch durch geringe Dissoziation erklärt werden kann. Zu diesem Zweck ist in der letzten Spalte der Tabellen die Größe Λ/Λ_∞ errechnet. Die elektrolytische Dissoziation ist eine so allgemeine Erscheinung, daß sie hinreichend untersucht ist, um über die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades α von der Verdünnung und von den individuellen Eigenschaften eines Salzes allgemein gültige Aussagen machen zu können. Sie sollen durch die beiden nachfolgenden kurzen Tabellen deutlich gemacht werden.

I.		
Normalität	Λ	$\alpha = \Lambda/\Lambda_\infty$
0.0001 ZnSO_4	110	0.97
0.0002 ZnSO_4	108	0.95
0.0005 ZnSO_4	103.5	0.91

II.			
Normalität	Λ	Λ_∞	$\alpha = \Lambda/\Lambda_\infty$
0.0002 ZnSO_4	108	114	0.95
0.0002 CdSO_4	107.6	114	0.95
0.0002 MgSO_4	108	113	0.96
0.0002 CuSO_4	107.9	114	0.95
0.0002 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	124.8	127.6	0.98

Bei Verdünnungen über $1/2000$ -n. ändert sich der Dissoziationsgrad α nicht mehr sehr erheblich mit weiterer Verdünnung, da er fast stets schon einen Wert über 0.9 erreicht hat (Tabelle I). Aus der zweiten Tabelle aber geht hervor, daß Metallsalze, die eine gewisse chemische Ähnlichkeit miteinander aufweisen, bei derselben Konzentration fast gleich stark dissoziiert sind, wenigstens bei starker Verdünnung. Der Wert für Kaliumoxalat ist aufgenommen, um zu zeigen, daß sein Dissoziationsgrad ebenfalls nahezu gleich 1 ist.

Diese beiden Regeln, die man fast als Gesetzmäßigkeiten ansehen könnte, prüfen wir nun an den Oxalaten zweiwertiger Schwermetalle.

III.		
Salz	Konzentration	$\Lambda/\Lambda_\infty = \alpha$
CoC_2O_4	0.00019-n.	0.39
CoC_2O_4	0.00012-n.	0.48
CoC_2O_4	0.00005-n.	0.60
ZnC_2O_4	0.00018-n.	0.34
ZnC_2O_4	0.00007-n.	0.51

IV.		
Salz	Konzentration	$\Lambda/\Lambda_\infty = \alpha$
CdC_2O_4	0.000031-n.	0.98
FeC_2O_4	0.000031-n.	0.65
CoC_2O_4	0.000018-n.	0.99
ZnC_2O_4	0.000017-n.	0.83
NiC_2O_4	0.000023-n.	0.50
CdC_2O_4	0.0002-n.	0.68
ZnC_2O_4	0.0002-n.	0.32

Tabelle IV zeigt, daß auch bei den vorliegenden hohen Verdünnungen der Dissoziationsgrad α noch sehr von der Konzentration abhängig ist. Aus Tabelle IV entnehmen wir, daß bei gleicher Konzentration der Oxalate zweiwertiger Schwermetalle der Dissoziationsgrad α , der sich für die einzelnen Oxalate errechnet, ganz außerordentlich verschieden ist (s. besonders Cad-

mium und Zink). Die Größe A/A_∞ , die sonst den Dissoziationsgrad α ergibt, zeigt derartige Abweichungen von ihrem sonstigen Verhalten, daß es kaum mehr angängig erscheint, im Falle der Schwermetalloxalate diese Größe überhaupt als Dissoziationsgrad zu bezeichnen, geschweige denn als Erklärung für die anomalen A -Werte heranzuziehen. Dies zeigt schlagend Figur III, in der $A/A_\infty = \alpha$ in Abhängigkeit von der Konzentration gezeichnet ist, einerseits für Zinksulfat (l. c.), anderseits für Zinkoxalat.

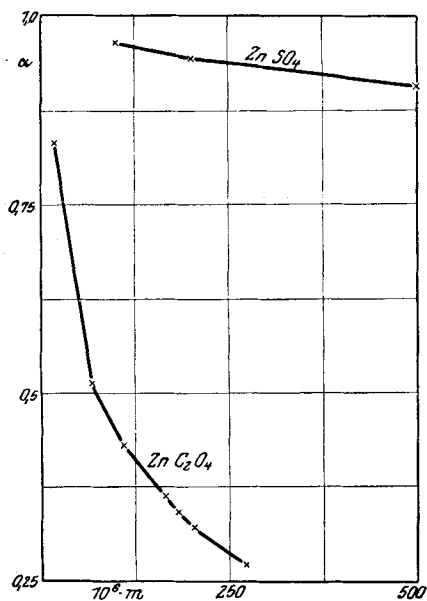


Fig. III.

Demgegenüber ist die Theorie vorliegender Selbstkomplexbildung bei den Oxalaten zweiwertiger Schwermetalle durchaus imstande, alle diese Anomalien zu erklären. Im sogenannten Dissoziationsgrad α überlagern sich zwei Erscheinungen: bei wachsender Verdünnung zerfällt der Komplex immer mehr in die Ionen des einfachen Oxalats, und gleichzeitig steigt der Dissoziationsgrad sowohl des Komplexes wie des einfachen Metalloxalats. Beim Zink-, Cadmium- und Kobaltoxalat tritt der Zerfall des Komplexes so in den Vordergrund, daß daneben die Zunahme von α mit steigender Verdünnung fast gegenstandslos wird. Beim Ferrooxalat-Komplex, der viel beständiger ist, tritt das Ansteigen des eigentlichen Dissoziationsgrades vielleicht noch etwas mehr in Erscheinung. Für die Annahme von Selbstkomplexen bedeutet auch das stark individuelle Verhalten der einzelnen Oxalate von Schwer-

metallen, die sich sonst in ihrem Verhalten recht ähnlich sind, keinerlei Schwierigkeiten; im Gegenteil kann man wohl allgemein sagen, daß häufig erst in Komplexverbindungen der wirkliche Individualcharakter eines Elements zum Ausdruck kommt. In diesem Zusammenhang sei nur an die in der vorletzten Arbeit beschriebenen Verbindungen des Kobalt- und Nickeloxalats mit Alkaliformiat erinnert, die gleichzeitig erweisen, welche komplizierte Verbindungen die Oxalate dieser Metalle bilden können. Wir möchten daher auch annehmen, daß die selbstkomplexen Metalloxalate eine ziemlich komplizierte Konstitution haben, der die einfache Formel $[Me(C_2O_4)_2]Me$ jedenfalls kaum gerecht wird.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei auch an dieser Stelle für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.