

434. R. Scholder und Carl Friedrich Linström: Über den teilweisen Ersatz des Oxalsäure-Restes in Oxalato-Anionen zweiwertiger Metalle (II. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 15. Oktober 1930.)

In den Oxalato-Verbindungen der 2-wertigen Schwermetalle vom allgemeinen Typus $[\text{Me}(\overset{\text{II}}{\text{C}_2\text{O}_4})_2]\overset{\text{I}}{\text{Me}_2}$ kann, wie früher¹⁾ gezeigt wurde, der C_2O_4 -Rest teilweise durch den Formiat- bzw. Hypophosphit-Rest ersetzt werden. Die dargestellten Verbindungen entsprechen zum Teil durchaus dem Normaltyp der einfachen Oxalato-Verbindungen; einige sind jedoch wesentlich komplizierter zusammengesetzt, so daß ihre Konstitution nicht ohne weiteres erkennbar ist. Es wurde versucht, den Oxalsäure-Rest noch durch andere Anionen partiell zu ersetzen. Zahlreiche, in dieser Richtung angestellte Versuche schlugen fehl, jedoch gelang die Darstellung der nachfolgenden Verbindungen mit komplexen Oxalato-nitrito-, -rhodanato- und -thiosulfato-Anion von Co, Mn und Zn:

- I. $\text{MnC}_2\text{O}_4, 2\text{KNO}_2, \text{H}_2\text{O}$. — II. $2\text{ZnC}_2\text{O}_4, \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{KNO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$. —
 III. $2\text{MnC}_2\text{O}_4, \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{KCNS}$. — IV. $2\text{ZnC}_2\text{O}_4, \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{KCNS}, 6\text{H}_2\text{O}$. —
 V. $\text{CoC}_2\text{O}_4, \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — VI. $\text{MnC}_2\text{O}_4, \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$.

Außerdem erhielten wir auch das wasser-freie Kalium-Zink-oxalat: VII. $\text{ZnC}_2\text{O}_4, \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Darstellung und Eigenschaften: Man erhält diese Verbindungen ganz allgemein durch Einwirkung sehr konzentrierter heißer Lösungen von Kaliumnitrit, -rhodanid oder -thiosulfat auf die betreffenden Schwermetall-oxalate. Dabei spielen die Löslichkeits-Verhältnisse der entstehenden Kaliumsalze mit komplexem Anion in den konz. Kaliumsalz-Lösungen eine besondere Rolle. So erhält man das Kalium-Zink-oxalat-rhodanid (IV) aus einer Lösung, die Kaliumrhodanid und Wasser im Verhältnis 2:1 enthält. Steigert man die Rhodanid-Konzentration bis zum Verhältnis 4:1, so erhält man das wasser-freie einfache Kalium-Zink-oxalat (VII) als Bodenkörper. Das Kalium-Kobalt-oxalat-thiosulfat (V) ist unter den Bedingungen seiner Darstellung so unlöslich, daß nach der Abtrennung des Bodenkörpers in der Lösung kein Kobalt mehr nachweisbar ist. Während die einfachen Oxalato-Verbindungen der 2-wertigen Metalle in Wasser sofort in ihre Komponenten zerfallen, sind die gemischt-komplexen Verbindungen etwas stabiler. Sie sind in kaltem Wasser vorübergehend löslich, allerdings scheidet sich dann ebenfalls, oft schon nach sehr kurzer Zeit, das schwerlösliche Oxalat aus. Mit heißem Wasser tritt der Zerfall momentan ein. Sämtliche Verbindungen sind gut krystallisiert. Verbindung V ist tief rotviolett gefärbt im Gegensatz zum rosaroten Kobaltoxalat.

Konstitution: In den wasser-freien Verbindungen VII und V hat das metallische Zentralatom eindeutig die Koordinationszahl 4. Der Thiosulfat-Rest besetzt in V zweifelos zwei Koordinationsstellen, da er an die Stelle eines C_2O_4 -Restes getreten ist. Die Verbindungen VII und V entsprechen völlig den schon früher dargestellten Verbindungen $[\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot (\text{HCO}_2)_2]\text{K}_2$ und $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{HCO}_2)_2]\text{K}_2$. Hierher gehört auch die Verbindung III,

¹⁾ I. Mitteil.: B. 60, 1499 [1927].

die als $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K}_2 + [\text{MnC}_2\text{O}_4(\text{CNS})_2]\text{K}_2$ aufgefaßt werden kann. Die Manganverbindungen I und VI unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung von den bisher besprochenen nur durch das Vorhandensein von Krystallwasser. Ihre Formulierung als Komplex, z. B. $[\text{MeC}_2\text{O}_4(\text{NO}_2)_2]\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$ enthält eine gewisse Unsicherheit hinsichtlich der Frage, ob nicht das Krystallwasser zum Komplex gehört. Diese Unsicherheit besteht auch noch bei den zahlreichen, fast stets wasser-haltigen Oxalato-Verbindungen

$[\text{Me}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Me}_2 + x\text{H}_2\text{O}$. Die Verbindungen II und IV haben eine völlig analoge Zusammensetzung. Wesentlich ist, daß beide zwar bei 110–120° ihr gesamtes Krystallwasser verlieren, über Schwefelsäure im Vakuum jedoch nur 5 Mol. Wasser abgeben. Es muß also 1 Mol. H_2O fester gebunden sein. Man kommt dann zu der einfachen Formel $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K}_2 + [\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CNS})(\text{H}_2\text{O})]\text{K} + 5\text{H}_2\text{O}$, wiederum mit der Koordinationszahl 4 für das Zentralatom. Die Konstitution der früher (l. c.) dargestellten Verbindung $2\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die in ihrer Zusammensetzung den Zinksalzen II und IV weit gehend gleicht, kann auch analog aufgefaßt werden als $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]\text{K}_2 + [\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})]\text{K}$. Es ergaben nämlich Versuche über die Bindung der Wasser-Moleküle auch hier eine Verschiedenheit; die Verbindung verliert über Schwefelsäure 2 Mol. H_2O , über Chlorcalcium nur 1 Mol. Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß die ebenfalls früher dargestellte Verbindung $5\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 16\text{HCO}_2\text{Na} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ auch als Doppelkomplex formulierbar ist. Von den 5 Mol. H_2O entweicht bei 150° im Vakuum nur eines, während die übrigen 4 Mol. ohne gleichzeitige Zersetzung der Substanz überhaupt nicht entfernt werden können. Sie mußten daher durch Verbrennung bestimmt werden. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse ergibt sich die Formulierung: $4[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{HCO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{Na}_3 + [\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{HCO}_2)_4]\text{Na}_4 + \text{H}_2\text{O}$ mit der Koordinationszahl 6 für das Ni-Atom.

Die hier gewählte Formulierung der Zerlegung komplexer Verbindungen in zwei wiederum komplexe Komponenten, die je für sich hinsichtlich ihres komplexchemischen Aufbaues durchsichtig sind, besagt nichts über die Art der Bindung zwischen diesen beiden Komponenten selbst. Es läßt sich auch nicht experimentell feststellen, ob dieser Zusammenschluß nur im Krystall vorliegt oder auch in wäßriger Lösung bestehen bleibt. Man kann vielleicht diese Verbindungen mit Doppelsalzen von der Art der Alaune vergleichen, die in wäßriger Lösung vollständig in die einfachen Salze zerfallen, und könnte sie dann als Doppelkomplexe bezeichnen. Es besteht natürlich auch die Möglichkeit der Formulierung mit mehrkernigem Anion. Da die Zahl der bisher bekannt gewordenen „Doppelkomplexe“ dieser Art recht beträchtlich ist, erscheint es an der Zeit, an geeignetem Material die Frage, ob die Bindung dieser komplexen Komponenten auch in wäßriger Lösung erhalten bleibt, experimentell zu prüfen. Die hier beschriebenen Verbindungen dieser Art sind jedoch dafür nicht geeignet.

Beschreibung der Versuche.

I. $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2]\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$: Eine Lösung von 60 g KNO_3 in 50 ccm H_2O wird siedend gegen Phenol-phthalein mit Essigsäure neutralisiert. Man trägt unter Rühren 6 g Manganoxalat in die heiße Lösung ein und sorgt dafür, daß diese nicht wieder alkalisch wird. Nach kurzem Aufkochen filtriert man rasch (Heißwasser-Trichter) in eine heiße Krystallisierschale. Nach

mehreren Stunden isoliert man die Verbindung durch Abpressen. Dünne, häufig aggregierte Plättchen; gegen kaltes Wasser beständig.

0.4094, 0.4773 g Sbst.: 0.0938, 0.1074 g Mn_2O_4 . — 0.4094, 0.4673 g Sbst.: 0.2190, 0.2484 g K_2SO_4 . — 0.2106, 0.2224 g Sbst.: 12.64, 13.31 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$. — 0.4961 g Sbst.: 0.0274 g H_2O .

Ber. Mn 16.59,	K 23.61,	C_2O_4 26.58,	H_2O 5.44.
Gef. „ 16.50, 16.56, „ 24.00, 23.85, „ 26.42, 26.53, „ 5.52.			

II. $[Zn(C_2O_4)_2]K_2 + [Zn(C_2O_4)(NO_2)(H_2O)]K + 5H_2O$: Darstellung wie bei Verbindung I angegeben mit 7.5 g Zinkoxalat. Kleine, sechseckige Tafeln. In kaltem H_2O nur vorübergehend löslich.

0.5590, 0.4184 g Sbst.: 0.1373, 0.1019 g ZnO , 0.2169, 0.1625 g K_2SO_4 . — 0.2615, 0.2541 g Sbst.: 22.40, 23.47 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$. — 0.3118 g Sbst.: 0.0522 g H_2O . — 1.1259 g Sbst.: 0.1526 g H_2O (über H_2SO_4).

Ber. Zn 19.63,	K 17.61,	C_2O_4 39.63,	$6H_2O$ 16.23, $5H_2O$ 13.53
Gef. „ 19.74, 19.57, „ 17.41, 17.43, „ 39.67, 39.50, „ 16.74, „ 13.55			

III. $[Mn(C_2O_4)_2]K_2 + [Mn(C_2O_4)(CNS)_2]K_2$: In eine heiße Lösung von 120 g $KCNS$ in 30 ccm H_2O werden 10 g Manganoxalat eingetragen. Man kocht die Aufschlämmung 20 Stdn. am Rückflußkühler. Abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Längliche, flache Prismen.

0.4677, 0.2929 g Sbst.: 0.1090, 0.0682 g Mn_2O_4 . — 0.1354, 0.2057 g Sbst.: 12.66, 18.97 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$. — 0.2213, 0.2007 g Sbst.: 6.82, 6.26 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$.

Ber. Mn 17.00,	C_2O_4 40.84,	CNS 17.97.
Gef. „ 16.79, 16.72, „ 41.14, 40.58, „ 17.90, 18.12.		

IV. $[Zn(C_2O_4)_2]K_2 + [Zn(C_2O_4)(CNS)(H_2O)]K + 5H_2O$: a) In eine allmählich zum Sieden erhitzte Lösung von 50 g $KCNS$ in 75 ccm H_2O trägt man gleichzeitig 7 g $ZnC_2O_4 + 2H_2O$ ein, filtriert rasch und erhitzt das Filtrat erneut, bis die Lösung wieder klar ist. Nach 12 Stdn. werden die Krystalle abfiltriert und abgepreßt. — b) 16 g $ZnC_2O_4 + 2H_2O$ werden in einer Lösung von 80 g $KCNS$ in 40 ccm H_2O eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Man filtriert heiß und läßt 12 Stdn. stehen. Mit Alkohol gewaschen, an der Luft getrocknet. Dünne, sechseckige Tafeln. Geht beim Übergießen mit H_2O momentan fast völlig in Lösung, nach wenigen Minuten fällt Zinkoxalat aus.

0.4475, 0.7935 g Sbst.: 0.1145, 0.1910 g ZnO . — 0.2000, 0.2510 g Sbst.: 17.71, 22.22 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$. — 0.2852, 0.2917 g Sbst.: 4.22, 4.26 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$. — 0.4268 g Sbst.: 0.0669 g H_2O . — 0.8431 g Sbst.: 0.1112 g H_2O (über H_2SO_4).

Ber. Zn 19.28,	C_2O_4 38.93,	CNS 8.56,	$6H_2O$ 15.94, $5H_2O$ 13.29.
Gef. „ 19.26, 19.25, „ 38.73, 38.95, „ 8.59, 8.48, „ 15.67, „ 13.19.			

V. $[Co(C_2O_4)(S_2O_3)]K_2$: Eine Lösung von 30 g Kaliumthiosulfat in 45 ccm Wasser versetzt man mit 5 g Kobaltoxalat. $\frac{1}{4}$ Stde. unter Rückfluß gekocht, filtriert. Die nach einiger Zeit sich abscheidenden Krystalle werden abgepreßt. Dunkel rotviolett Pulver, das aus kleinen rechteckigen Tafeln besteht. Gegen kaltes Wasser anfangs beständig.

0.5112, 0.5288 g Sbst.: 0.2323, 0.2417 g $CoSO_4$, 0.2634, 0.2745 g K_2SO_4 . — 0.2379, 0.2578 g Sbst.: 14.02, 15.22 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$. — 0.2542, 0.2204 g Sbst.: 7.54, 6.54 ccm $\frac{1}{10}$ -n. J .

Ber. Co 17.48,	K 23.18,	C_2O_4 26.09,	S_2O_3 33.25.
Gef. „ 17.32, 17.27, „ 23.03, 23.26, „ 25.93, 25.97, „ 33.24, 33.27.			

VI. $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{S}_2\text{O}_3)]\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Zu einer Lösung von 30 g Kaliumthiosulfat in 45 ccm Wasser gibt man 5 g Manganoxalat. Nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen unter Rückfluß wird der Bodenkörper abfiltriert und abgepreßt. Längliche Rechtecke.

0.4196, 0.4534 g Sbst.: 0.0908, 0.0973 g Mn_2O_3 , 0.2067, 0.2274 g K_2SO_4 . — 0.3632, 0.3318 g Sbst.: 10.22, 9.33 ccm $\frac{1}{10}$ -n. J. — 0.3033, 0.3119 g Sbst.: 17.52, 18.02 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 . — 0.5791 g Sbst.: 0.0302 g H_2O .

Ber. Mn 15.64, K 22.26, S_2O_3 31.92, C_2O_4 25.05, H_2O 5.13.
Gef. „ 15.59, 15.44, „ 22.11, 22.50, „ 31.55, 31.53, „ 25.41, 25.41, „ 5.21.

VII. $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K}_2$: Die Verbindung bleibt als Filtrierrückstand bei der Darstellung von IV nach Methode b) zurück. Man erhält VII auch als Bodenkörper, wenn man 15 g $\text{ZnC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ in einer Lösung von 60 g KCNS in 15 ccm H_2O 20 Stdn. unter Rückfluß kocht. Heiß filtriert, mit Alkohol gewaschen. Dünne, lange, prismen-ähnliche Krystalle.

0.4606 g Sbst.: 0.1169 g ZnO . — 0.1433, 0.1971, 0.1430 g Sbst.: 17.95, 24.57, 17.89 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 .

Ber. Zn 20.47, C_2O_4 55.06. Gef. Zn 20.39, C_2O_4 55.11, 54.81, 54.99.

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

435. R. Scholder und Carl Friedrich Linström: Über Selbstkomplexbildung bei Oxalaten zweiwertiger Schwermetalle, III. Mitteil.: Darstellung eines Bleioxalat-Hydrats, Löslichkeits- und Leitfähigkeits-Bestimmungen am Manganoxalat¹⁾.

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

(Eingegangen am 15. Oktober 1930.)

Es ist eine allgemeine Erscheinung, daß die einfachen, schwerlöslichen Metallsalze meistens wasser-frei ausfallen. Eine Ausnahme bilden die ebenfalls schwerlöslichen²⁾ Oxalate der 2-wertigen Schwermetalle, von denen lediglich das Quecksilber(II)- und das Blei-oxalat nach den Angaben der Literatur stets wasser-frei erhalten werden, während bei den übrigen Oxalaten die Wasser-Moleküle meist sehr fest gebunden sind. Das Bleioxalat ist nach der Löslichkeits-Bestimmung von Böttcher³⁾ mit einer Löslichkeit von 2 mg/l bei 20° von allen Oxalaten am schwersten löslich. Trotzdem gelang es nunmehr, vom Bleioxalat ein definiertes Hydrat herzustellen. Dies ist insofern nicht ohne Bedeutung, als die Existenz dieser schwerlöslichen Oxalat-Hydrate im Zusammenhang mit den abnormen Leitfähigkeitswerten ihrer gesättigten und verdünnten Lösungen als ein Hinweis auf ihre komplexe Natur gedeutet werden kann. Die Verbindung $\text{PbC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhält man durch Fällung bei 0° in mikro-krystallinen, derben, vierkantigen Prismen mit dachartiger Deck- und Grundfläche. Das Salz verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft sein Krystallwasser.

¹⁾ I. Mitteil.: B. 60, 1510 [1927]; II. Mitteil. ebenda S. 1525.

²⁾ Über die Löslichkeiten vergl. R. Scholder, B. 60, 1523 [1927].

³⁾ Ztschr. physikal. Chem. 46, 604 [1903].