

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  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , 0.2067, 0.2274 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.3632, 0.3318 g Sbst.: 10.22, 9.33 ccm  $\frac{1}{10}\text{-n}$ . J. — 0.3033, 0.3119 g Sbst.: 17.52, 18.02 ccm  $\frac{1}{10}\text{-n}$ .  $\text{KMnO}_4$ . — 0.5791 g Sbst.: 0.0302 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber.  $\text{Mn}$  15.64,  $\text{K}$  22.26,  $\text{S}_2\text{O}_3$  31.92,  $\text{C}_2\text{O}_4$  25.05,  $\text{H}_2\text{O}$  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 Filtrerrückstand 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  $\text{H}_2\text{O}$  20 Stdn. unter Rückfluß kocht. Heiß filtriert, mit Alkohol gewaschen. Dünne, lange, prismen-ähnliche Krystalle.

0.4606 g Sbst.: 0.1169 g  $\text{ZnO}$ . — 0.1433, 0.1971, 0.1430 g Sbst.: 17.95, 24.57, 17.89 ccm  $\frac{1}{10}\text{-n}$ .  $\text{KMnO}_4$ .

Ber.  $\text{Zn}$  20.47,  $\text{C}_2\text{O}_4$  55.06. Gef.  $\text{Zn}$  20.39,  $\text{C}_2\text{O}_4$  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 Manganoxalat<sup>1)</sup>.**

[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 schwerlöslichen<sup>2)</sup> 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 Böttcher<sup>3)</sup> 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.

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

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

<sup>3)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 46, 604 [1903].

Bei den früheren Untersuchungen (l. c.) an Oxalaten von Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Cd, Fe, Co, Ni hatte sich ergeben, daß das spezifische Leitvermögen und entsprechend auch das Äquivalent-Leitvermögen der bei  $18^\circ$  gesättigten Lösungen beim Ba, Sr, Ca durchaus normal war ( $\Lambda$  etwa  $\frac{4}{5}$  von  $\Lambda_\infty$ ); dagegen wurden beim Mg, Zn, Cd, Fe, Co, Ni gegenüber den theoretisch zu erwartenden viel zu niedere  $\Lambda$ -Werte gefunden, die  $\frac{1}{3}$  bis höchstens  $\frac{1}{2}$  von  $\Lambda_\infty$  betragen. Diese anomalen Werte konnten durch die Annahme vorliegender Selbstkomplex-Bildung am besten erklärt werden. Weiterhin wurde bei diesen Oxalaten ein völlig abnormer Anstieg der Äquivalent-Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung festgestellt, der offenbar durch den mit der Verdünnung immer stärker werdenden Zerfall des Selbstkomplexes in einfache Ionen bedingt ist.

Es wurde nun auch noch das Manganoxalat in den Kreis dieser Untersuchungen einbezogen, das wegen seiner um rund eine Zehnerpotenz höheren Löslichkeit besonderes Interesse verdient. Nach O. Hauser und F. Wirth<sup>4)</sup> existieren vom Manganoxalat zwei Hydrate. Das in der Hitze ausfallende Dihydrat ist weiß und krystallisiert in Oktaedern, in der Kälte erhält man ein schwach rosa gefärbtes, in Prismen krystallisierendes Trihydrat. K. P. Chatterjee und N. R. Dhar<sup>5)</sup> stellten die Existenz des Trihydrats in Abrede. Die Angaben von Hauser und Wirth wurden jedoch durch Chamberlain, I. Hume und B. R. Topley<sup>6)</sup> erneut bestätigt. Auch wir fanden, daß man in der Siedehitze aus Manganchlorid und Ammoniumoxalat das Manganoxalat-Dihydrat erhält, bei  $0^\circ$  dagegen das rosa gefärbte Trihydrat. Das Dihydrat kann bei  $153-158^\circ$  im Cumol-Bade entwässert werden. Kocht man das entwässerte Salz daraufhin  $\frac{1}{2}$  Stde. am Rückflußkühler in wäßriger Suspension, so bildet sich das Dihydrat quantitativ zurück. Obwohl das Trihydrat nach Chamberlain, Hume und Topley erst unterhalb  $-46^\circ$  beständig ist, ließ sich doch bei  $18^\circ$  eine gesättigte Lösung mit Bodenkörper herstellen, die sich bemerkenswerterweise 5 Tage unverändert hielt. Dann erfolgte allerdings die Umwandlung von Bodenkörper und Lösung in wenigen Stunden, so daß zum Schluß nur noch das Dihydrat vorhanden war; gleichzeitig sank die Manganoxalat-Konzentration der Lösung entsprechend der sehr viel geringeren Löslichkeit des Dihydrats. Chamberlain, Hume und Topley bestimmten die Löslichkeit der beiden Hydrate bei  $25^\circ$  zu 0.3080 g wasser-freies Manganoxalat/l für das Dihydrat und 0.6690 g für das Trihydrat.

Von den beiden Manganoxalat-Hydraten wurde die Leitfähigkeit der bei  $18^\circ$  gesättigten Lösungen gemessen und zugleich die Löslichkeit bestimmt. Die in Tabelle I wiedergegebenen Werte (Äquivalent-Leitfähigkeit  $\Lambda = \kappa/\eta$ ; Dissoziationsgrad  $\alpha = \Lambda/\Lambda_\infty$ ) zeigen in Übereinstimmung mit den früheren Versuchen an anderen Schwermetall-Oxalaten weitgehende Abweichung von den theoretisch zu erwartenden Werten ( $\Lambda_\infty = 107$ , nach Kohlrausch und Holborn<sup>7)</sup>). Es folgt daraus, daß auch das Manganoxalat in Lösung als Selbstkomplex vorliegt.

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **79**, 362 [1909].

<sup>5)</sup> Journ. physical Chem. **28**, 1009 [1924].

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London **1927**, 45.

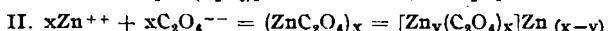
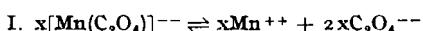
<sup>7)</sup> Das Leitvermögen der Elektrolyte, S. 214 [1916].

Tabelle I.

Löslichkeit bei 18.00°

|  | mg/l  | Äquival./l | $\alpha$               | $\Lambda$ | $\alpha$ |
|--|-------|------------|------------------------|-----------|----------|
| $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ..... | 269.7 | 0.003774   | $102.7 \times 10^{-6}$ | 27.19     | 0.25     |
| $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ..... | 536.8 | 0.007510   | $151.6 \times 10^{-6}$ | 20.28     | 0.19     |

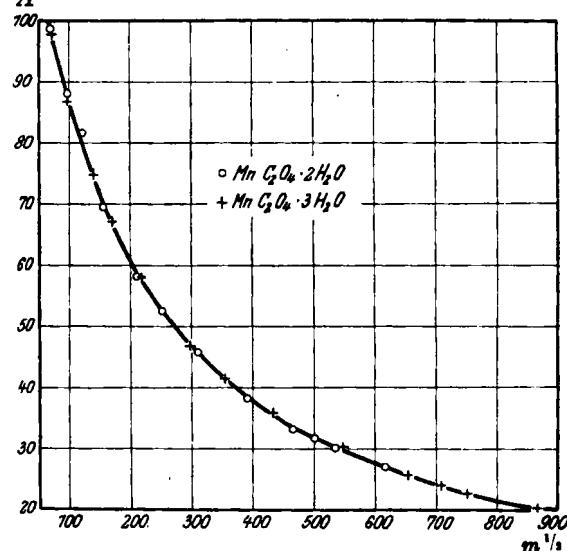
Machen wir die zwar sehr einfache, aber auf Grund der Leitfähigkeits-Messungen und früherer präparativer Versuchs-Ergebnisse<sup>8)</sup> unwahrscheinliche Annahme, daß in Lösung das Mangansalz eines komplexen  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_x]^{--}$ -Anions vorliegt, so könnte man erwarten, daß durch doppelte Umsetzung etwa mit einem Zinksalz ein Zink-Manganoxalat ausfällt. Für derartige Versuche ist das Manganoxalat wegen seiner verhältnismäßig starken Löslichkeit besonders geeignet. Es zeigte sich jedoch, daß sich dabei stets das einfache, schwerer lösliche Metalloxalat abscheidet. Die Erklärung hierfür geben Gleichung I und II:



Das komplexe Anion steht im Gleichgewicht mit den einfachen Ionen. Bei Zusatz von Zink-Ion tritt das nach I vorhandene  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  mit  $\text{Zn}^{++}$  zu schwerlöslichem selbstkomplexem Zinkoxalat zusammen, wodurch wiederum das Gleichgewicht von I nach rechts verschoben wird.

Weiterhin ergab sich auch bei den Manganoxalat-Hydraten, daß das abnorm niedere Leitvermögen der gesättigten Lösung mit wachsender Verdünnung außerordentlich anstieg, so daß der bei den größten Verdünnungen festgestellte  $\Lambda$ -Wert (99) als normal gegenüber  $\Lambda_\infty = 107$  bezeichnet werden kann. Mit steigender Verdünnung tritt auch hier wie bei den früher untersuchten Oxalaten durch Zerfall des selbstkomplexen Manganoxalats eine abnorme Vermehrung der leitenden Ionen ein.

Die nebenstehende Figur zeigt die abnorme Änderung der Äquivalent-Leitfähigkeit der beiden Manganoxalat-Hydrate mit steigender Verdünnung ( $\Lambda$ ;  $\text{m}^{1/2}$ ). Bei normalen Salzen ist diese Kurve nahezu eine Gerade, wenigstens im Bereich dieser Verdünnung. Man sieht gleichzeitig, daß die Kurven der beiden Hydrate innerhalb der Versuchsfehler zusammenfallen und kann daraus den Schluß ziehen, daß diese in Lösung die gleiche komplexe Anordnung besitzen, was nicht ohne weiteres vorausgesetzt werden kann.



<sup>8)</sup> R. Scholder, B. 60, 1504 (unten) [1927].

### Beschreibung der Versuche.

$\text{PbC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 7.4 g Bleinitrat in 325 ccm Wasser und 2.6 g Ammoniumoxalat in 125 ccm Wasser werden bei  $0^\circ$  langsam unter heftigem Schütteln zusammengegeben. Man lässt mindestens 12 Stdn. im Eisschrank stehen, filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit eiskaltem Wasser, preßt ab und analysiert sofort.

0.5075, 0.5930 g Sbst.: 0.4637, 0.5417 g  $\text{PbSO}_4$ . — 0.6876, 0.3936 g Sbst.: 41.31, 23.83 ccm  $\frac{1}{10}\text{-n. KMnO}_4$ . — 0.5332, 0.5369 g Sbst.: 0.0574, 0.0574 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber.  $\text{Pb}$  62.55,  $\text{C}_2\text{O}_4$  26.57,  $\text{H}_2\text{O}$  10.88.

Gef. „, 62.43, 62.41, „, 26.44, 26.60, „, 10.77, 10.71.

$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 5 g Manganchlorid in 200 ccm Wasser und 5.5 g Ammoniumoxalat in 50 ccm Wasser werden siedend zusammengegeben.

Ber.  $\text{C}_2\text{O}_4$  49.17. Gef.  $\text{C}_2\text{O}_4$  48.94, 48.99.

$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : 5 g Manganchlorid in 400 ccm Wasser und 5.5 g Ammoniumoxalat in 500 ccm Wasser werden bei  $0^\circ$  zusammengegeben. Lösung samt Niederschlag bleiben mindestens 12 Stdn. im Eisschrank stehen. Den mit eiskaltem Wasser gewaschenen Niederschlag lässt man an der Luft trocknen.

Ber.  $\text{C}_2\text{O}_4$  44.68. Gef.  $\text{C}_2\text{O}_4$  44.62, 44.64; nach 5 Tagen als Bodenkörper bei  $18.0^\circ$ :  $\text{C}_2\text{O}_4$  44.51.

### Löslichkeits- und Leitfähigkeits-Bestimmungen der Manganoxalat-Hydrate.

Die Bestimmungen wurden nach der früher beschriebenen Methode<sup>9)</sup> durchgeführt. Der Verlauf der Sättigung bei  $18^\circ$  wurde durch Messung des Leitvermögens in bestimmten Zeitabständen kontrolliert. In den nachfolgenden Tabellen bedeutet  $t$  die Zeittdauer des Rührens, nach der die Leitfähigkeits-Messung erfolgte, in Stunden.

#### a) $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

|   | t  | I.            | t  | II.           |
|---|----|---------------|----|---------------|
|   |    | $\times 10^6$ |    | $\times 10^3$ |
| Wasser .....  | 3  | 1.37          | 6  | 1.43          |
|   | 6  | 1.40          |    |               |
| Zugabe in g .....   |    | 2.0           |    | 2.0           |
| Lösung .....  | 3  | 87.84         | 20 | 103.8         |
|   | 5  | 100.4         | 40 | 104.2         |
|   | 20 | 104.0         |    |               |
|   | 27 | 103.8         |    |               |
| 2. Zugabe in g .....  |    | 0.5           |    | 0.5           |
|   | 31 | 104.0         | 68 | 104.2         |
| $\times_{\text{I.ös.}} - \times_{\text{H}_2\text{O}} (18.0^\circ)$ .. |    | 102.6         |    | 102.8         |

Gef.: I. 0.2703; II. 0.2706, 0.2690, 0.2688, 0.2693 g/1  $\text{MnC}_2\text{O}_4$ .

<sup>9)</sup> B. 60, 1510 [1927].

b)  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

|  | t  | $x_{18.0} \times 10^6$ | t  | $x_{18.0} \times 10^6$ | t  | $x_{18.0} \times 10^6$ |
|--|----|------------------------|----|------------------------|----|------------------------|
| Wasser .....                                     |    | 1.37                   |    | 1.60                   |    | 1.40                   |
| Zugabe in g.....                                 |    | 3.0                    |    | 5.0                    |    | 5.0                    |
|  | 1  | 148.3                  | 20 | 153.0                  | 10 | 153.2                  |
|  | 2  | 151.0                  | 25 | 153.0                  | 20 | 153.6                  |
|  | 3  | 152.3                  |    |                        |    |                        |
|  | 7  | 152.4                  |    |                        |    |                        |
|  | 22 | 152.6                  |    |                        |    |                        |
| $x_{\text{Lös.}} - x_{\text{H}_2\text{O}}$ ..... |    | 151.2                  |    | 151.4                  |    | 152.2                  |

Gef.: I. 0.5374, 0.5368; II. 0.5363; III. 0.5368 g  $\text{MnC}_2\text{O}_4$ /l.

## Leitfähigkeits-Messung der Manganoxalat-Hydrate mit steigender Verdünnung.

Die Aufnahme der Verdünnungs-Kurven erfolgte nach der früher von R. Scholder<sup>10)</sup> beschriebenen Methode, und zwar stets bei 18°.a)  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

| Verd.    | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $x_4$ | $x$   | $10^{-6} \text{ g}^-$<br>Äquiv./l | $10^{-4} \cdot \text{m}^{1/2}$ | $A$  | Diss.-grad $\alpha$ |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------------------|--------------------------------|------|---------------------|
| 1/16     | 4.46  | 4.95  | 5.31  | —     | 4.91  | 49.7                              | 70.5                           | 98.8 | 0.92                |
| 2/17     | 7.95  | 8.78  | 9.08  | —     | 8.60  | 98.1                              | 99.05                          | 87.7 | 0.82                |
| 1/26     | 11.26 | 11.86 | 12.40 | —     | 11.84 | 145.2                             | 120.5                          | 81.6 | 0.76                |
| 1/18     | 16.15 | 17.11 | 16.86 | 15.28 | 16.35 | 235.9                             | 153.6                          | 69.3 | 0.65                |
| 2/17     | 25.34 | —     | 26.23 | 25.84 | 25.80 | 444.0                             | 210.7                          | 58.1 | 0.54                |
| 1/8      | 32.51 | 33.14 | 33.26 | 33.05 | 32.99 | 629.0                             | 250.8                          | 52.5 | 0.49                |
| 1/4      | 42.53 | 43.46 | 43.16 | 43.30 | 43.11 | 943.5                             | 307.2                          | 45.7 | 0.43                |
| 2/5      | 57.70 | —     | 57.37 | 57.34 | 57.47 | 1509.6                            | 389.0                          | 38.1 | 0.36                |
| 4/7      | 72.47 | —     | 71.84 | 72.33 | 72.21 | 2156.4                            | 463.8                          | 33.5 | 0.31                |
| 2/3      | 79.25 | 79.50 | 79.93 | 80.09 | 79.69 | 2516.0                            | 501.6                          | 31.7 | 0.30                |
| 3/4      | 85.34 | 85.41 | 84.93 | 85.47 | 85.29 | 2830.5                            | 532.1                          | 30.1 | 0.28                |
| ges. = 1 | 102.2 | 102.2 | 102.2 | 102.2 | 102.2 | 3774.0                            | 614.3                          | 27.1 | 0.25                |

b)  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

| Verd.    | $x_1$ | $x_2$ | $x$   | $10^{-6} \text{ g}^-$<br>Äquiv./l | $10^{-4} \cdot \text{m}^{1/2}$ | $A$  | Diss.-grad $\alpha$ |
|----------|-------|-------|-------|-----------------------------------|--------------------------------|------|---------------------|
| 1/16     | 4.95  | 4.77  | 4.86  | 49.7                              | 70.5                           | 97.7 | 0.91                |
| 1/76     | 8.61  | 8.56  | 8.59  | 98.8                              | 99.4                           | 86.9 | 0.81                |
| 2/76     | 14.66 | 14.50 | 14.58 | 195.0                             | 139.7                          | 74.7 | 0.70                |
| 3/76     | 19.31 | 19.40 | 19.36 | 289.0                             | 170.0                          | 67.0 | 0.63                |
| 1/18     | 27.27 | 27.05 | 27.17 | 469.0                             | 216.7                          | 57.9 | 0.54                |
| 2/17     | 41.22 | 41.20 | 41.21 | 884.0                             | 297.3                          | 46.6 | 0.44                |
| 1/8      | 51.80 | 51.58 | 51.69 | 1251.0                            | 353.8                          | 41.3 | 0.39                |
| 1/4      | 66.77 | 67.04 | 66.91 | 1878.0                            | 433.3                          | 35.7 | 0.33                |
| 2/5      | 91.22 | —     | 91.22 | 3004.0                            | 548.1                          | 30.4 | 0.28                |
| 4/7      | 109.8 | 109.0 | 109.4 | 4292.0                            | 655.1                          | 25.5 | 0.24                |
| 2/3      | 119.8 | 118.7 | 119.3 | 5007.0                            | 707.6                          | 23.8 | 0.22                |
| 3/4      | 128.0 | 129.9 | 129.0 | 5633.0                            | 750.5                          | 22.9 | 0.21                |
| ges. = 1 | —     | —     | 152.3 | 7510.0                            | 866.7                          | 20.3 | 0.19                |

Für die Unterstützung dieser Arbeit sprechen wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unseren herzlichen Dank aus.

10) B. 60, 1525 [1927].