

(Aktive Oxyde. LXX.¹⁾
Additionsverbindungen
zwischen Zinkoxalat und organischen Stoffen

VON ANTON ZÖRNER UND GUSTAV F. HÜTTIG

Mit einer Figur im Text

I. Problemstellung

Durch thermische Zersetzung von Zinkoxalat und dessen Komplexverbindungen entstehen aktive Zinkoxyde. Die Charakteristik des Aktivitätszustandes kann bei Zinkoxyden, welche aus verschiedenen Ausgangsprodukten hergestellt wurden, untereinander verschieden sein.²⁾ Es interessiert zu wissen, wie sich die chemischen und physikalischen Merkmale des in dem Zinkoxalatkomplex enthaltenen Addenden auf die Aktivitätsmerkmale des daraus gewonnenen Zinkoxyds auswirken. Zu diesem Zwecke mußte eine Reihe von Additionsverbindungen zwischen Zinkoxalat und organischen Stoffen hergestellt werden.³⁾ Im nachfolgenden sind die Herstellungsvorschriften für diejenigen Verbindungen mitgeteilt, welche von uns erstmalig dargestellt wurden.

2. Die Darstellungsvorschriften

Diaquo-diammin-zinkoxalat; $ZnC_2O_4 \cdot 2NH_3 \cdot 2H_2O$ ⁴⁾

Trägt man wasserfreies Zinkoxalat in eine konzentrierte wäßrige Ammoniaklösung bis nahe zur Sättigung ein und dampft man diese

¹⁾ 69. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. H. KITTEL, Gazz. chim. Ital., derzeit im Druck. — 65. Mitteilung: A. MELLER u. G. F. HÜTTIG, Z. phys. Chem. Abt. B **21** (1933), 382.

²⁾ Vgl. z. B. 66. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, derzeit im Druck.

³⁾ Über das Dimethanolat und Dipyridinat des Zinkoxalates ist bereits früher berichtet worden: 51. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. B. KLAPHOLZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932), 225.

⁴⁾ Ein wasserfreies Diammin-zinkoxalat und ein wasserfreies Pentammin-zinkoxalat sind bei F. EPHRAIM u. E. BOLLE, Ber. **48** (1915), 644 beschrieben. — Ein Diaquo-diammin-cadmiumoxalat ist von SONCHAY u. LENSSEN, Lieb. Ann. **103** (1857), 317 dargestellt worden.

Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein, so erhält man eine weiße kristallisierte Masse, welche nach dem Absaugen, Waschen mit Alkohol und Trocknen der obigen Zusammensetzung entspricht.¹⁾ Analyse: 29,35 (29,25)% Zn, 39,30 (39,38)% C₂O₄, 12,46 (12,54)% N, 4,63 (4,51)% H, 15,17 (15,25)% NH₃, 16,16 (16,12)% H₂O. (Die neben die tatsächlich gefundenen Werte in Klammern beigefügten Zahlen sind die aus der Formel berechneten Werte.) Große tafelige Nadeln, positiv doppelbrechend. Die Kristalle sind an der Luft ziemlich beständig. Erst nach einigen Tagen kann ein größerer Verlust an NH₃ festgestellt werden. In Berührung mit Wasser gehen sie vollständig in ZnC₂O₄·2H₂O über. Ein besonders grob kristallines und luftbeständiges Präparat wird erhalten, wenn bei der Darstellung die Mutterlauge, aus welcher das Präparat abgeschieden wird, Zusätze von Anilin oder Chinolin enthält.

Diäthylamin-zinkoxalat; ZnC₂O₄·2C₂H₅NH₂

Wird ein wasserfreies Zinkoxalat²⁾ unter Eiskühlung mit einem geringen Überschuß von Äthylamin (MERCK) versetzt, dann unter Luftabschluß einige Zeit stehen gelassen und hierauf der Überschuß Äthylamin unter andauernder Kühlung entfernt, so erhält man einen weißen Rückstand von der obigen Zusammensetzung. Analyse: 26,97 (26,85)% Zn, 36,30 (36,15)% C₂O₄, 36,87 (37,00)% C₂H₅NH₂. Das Präparat tauscht an der Luft sehr rasch ein Mol C₂H₅NH₂ gegen Wasser aus.

Monoaquo-monoäthylamin-zinkoxalat; ZnC₂O₄·1C₂H₅NH₂·1H₂O

Diese Verbindung wird erhalten:

a) Wenn man so verfährt, wie vorhin bei der Darstellung des ZnC₂O₄·2C₂H₅NH₂ angegeben ist, jedoch der atmosphärischen Luft freien Zutritt läßt und das Abdampfen des überschüssigen Äthylamins bei Zimmertemperatur an der Luft erfolgt. Analyse: 30,22 (30,20)% Zn, 40,82 (40,65)% C₂O₄, 20,70 (20,82)% C₂H₅NH₂, 8,26 (8,33)% H₂O.

b) Wenn man in eine wäßrige Lösung von Äthylamin (Volumverhältnis 1:1) wasserfreies Zinkoxalat bis zur Sättigung einträgt und diese Lösung am Wasserbade vorsichtig bis zur Trockne eindampft. Analyse: 30,16 (30,20)% Zn, 40,70 (40,65)% C₂O₄.

¹⁾ Nach einem analogen Verfahren gelangten H. FRANZEN u. O. v. MAYER, Z. anorg. Chem. **60** (1908), 278 zu dem Dihydrazin-zinkoxalat, ZnC₂O₄·2N₂H₄.

²⁾ Hergestellt nach der 47. Mitteilung: E. ROSENKRANZ, Z. phys. Chem. Abt. B **14** (1931), 409f.

c) Wenn man in eine wäßrige Lösung von Äthylamin (1:1) wasserfreies Zinkoxalat bis zur Sättigung einträgt, hierauf mit etwa dem 9fachen Volumen 96%igen Alkohols versetzt, den ausfallenden kristallinen Niederschlag abfiltriert, mit 96%igem Alkohol wäscht und an der Luft trocknet. Analyse: 30,14 (30,20)% Zn, 40,35 (40,65)% C_2O_4 , 21,05 (20,82)% $C_2H_5NH_2$, 8,46 (8,33)% H_2O .

Die Substanz ist luftbeständig, löst sich teilweise in Wasser.

Dipropylamin-zinkoxalat; $ZnC_2O_4 \cdot 2C_3H_7NH_2$

a) Wasserfreies Zinkoxalat wird mit einem geringen Überschuß von Propylamin versetzt und verrührt; hierbei wird eine Volumvermehrung der festen Substanz beobachtet. Den festen Körper läßt man 48 Stunden an der Luft stehen, wobei das überschüssige Propylamin wegdampft. Analyse: 24,10 (24,08)% Zn, 32,44 (32,41)% C_2O_4 , 43,76 (43,51)% $C_3H_7NH_2$. Es resultiert hier ein feines staubförmiges Pulver, das sich schwer mit Wasser benetzt und auch an feuchter Luft beständig ist.

b) Geht man bei der obigen Herstellungsart nicht von dem wasserfreien Zinkoxalat, sondern von dem Diaquo-zinkoxalat aus, so gelangt man zu dem gleichen Körper, dessen Analyse nur ein wenig zu hohe Werte für ZnC_2O_4 und $C_3H_7NH_2$ ergibt. Analyse: 24,28 (24,08)% Zn, 33,04 (32,41)% C_2O_4 , 44,0 bis 45,0 (43,51)% $C_3H_7NH_2$. — Dünne längliche Tafeln, positiv doppelbrechend, einheitlich, zum Teil in Klumpen.¹⁾

Wird das Dipropylamin-zinkoxalat an der Luft bei 175° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, so verliert es 40,58% seines Gewichtes. (Der Gehalt an Propylamin beträgt theoretisch 43,52%). Die Analyse des Rückstandes ergibt 41,48 (42,63)% Zn und 55,83 (57,37)% C_2O_4 . Die geklammerten Zahlen sind die für ZnC_2O_4 berechneten Werte; außerdem wurde eine geringe Menge Propylamin qualitativ nachgewiesen. Es ist also möglich, durch Erhitzen dieser Verbindung den größten Teil des Propylamins auszutreiben, ohne auch das Zinkoxalat zu zerstören.

Monoaquo-monopropylamin-zinkoxalat; $ZnC_2O_4 \cdot 1C_3H_7NH_2 \cdot 1H_2O$

a) Propylamin und Wasser werden im Volumverhältnis 1:1 gemischt. Hierin wird Zinkoxalat bis zur Sättigung aufgelöst. Diese Lösung wird mit etwa der 20fachen Volummenge 96%igen Alkohols

¹⁾ Wir verdanken die optisch-kristallographischen Untersuchungen Herrn Prof. H. ZOCHER (Prag).

unter ständigem Umrühren versetzt. Für die Beschaffenheit und analytische Zusammensetzung des Endproduktes ist es gleichgültig, ob das Zufließen des Alkohols tropfenweise oder auf einen Guß erfolgt. Der dabei entstehende kristalline Niederschlag wird filtriert, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Analyse: 28,23 (28,36)% Zn, 38,32 (38,18)% C_2O_4 , 25,46 (25,65)% $C_3H_7NH_2$, 7,99 (7,81)% H_2O .

b) Dampft man die unter a) beschriebene, mit Zinkoxalat gesättigte Lösung am Wasserbade vorsichtig bis zur Trockne ein, wobei man gegen das Ende jede Überhitzung vermeiden muß, so ergibt sich ein Körper der gleichen chemischen Zusammensetzung. Analyse: 28,90 (28,36)% Zn. Die Substanz ist fein kristallin und luftbeständig.

Tri-äthylendiamin-zinkoxalat; $ZnC_2O_4 \cdot 3C_2H_4(NH_2)_2$

a) Wird wasserfreies Zinkoxalat mit einem größeren Überschuß von Äthylendiamin versetzt, so tritt sofort eine Reaktion unter beachtenswertem Erwärmen und starkem Aufquellen des festen Bodenkörpers ein. Der Überschuß an Äthylendiamin wird im Vakuumexsikkator entfernt. Analyse: 19,54 (19,60)% Zn, 26,30 (26,38)% C_2O_4 , 53,98 (54,02)% $C_2H_4(NH_2)_2$. Dieses Präparat ist gelbstichig und in Wasser sehr leicht löslich. Wird diese Lösung am Wasserbade zur Trockne eingedampft, so erhält man wieder das Tri-äthylendiamin-zinkoxalat. Analyse: 19,72 (19,60)% Zn, 54,10 (54,02)% $C_2H_4(NH_2)_2$.

b) Geht man bei der unter a) beschriebenen direkten Addition der beiden Komponenten statt von dem wasserfreien Zinkoxalat von dem Diaquo-zinkoxalat oder dem Diaquo-diammin-zinkoxalat aus, so gelangt man gleichfalls zu Körpern von der ungefähren Zusammensetzung $ZnC_2O_4 \cdot 3C_2H_4(NH_2)_2$. Vermutlich bleibt ein Teil des Diaquosalzes unverändert liegen. Es wurde hier ferner beobachtet, daß auch die angelagerte Menge Äthylendiamin größer sein kann, als dem Tri-äthylendiamin-zinkoxalat entspricht [bis zu $4C_2H_4 \cdot (NH_2)_2$] und in keinem stöchiometrischen Verhältnis zu den übrigen Bestandteilen zu stehen braucht.

Das System Zinkoxalat/Äthylendiamin/Wasser

Versetzt man die konzentrierte wäßrige Lösung von Tri-äthylendiamin-zinkoxalat mit 96%igem Alkohol, so fällt ein stets gleichartiger grobkristalliner Niederschlag aus. Trotz zahlreicher Wiederholungen unter möglichst konstanten Bedingungen schwankten die

analytischen Zusammensetzungen bemerkenswert, so z. B. der Gehalt an Zink in den Grenzen 22,4 bis 24,8%. Die Analysen kommen am nächsten einer Zusammensetzung entsprechend der Formel $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die einheitliche Beschaffenheit dieser Präparate läßt vermuten, daß hier einphasige Gebilde kontinuierlich variabler Zusammensetzung vorliegen.

Mono-äthylenglykol-zinkoxalat; $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 1\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$

a) Trägt man wasserfreies Zinkoxalat in eine überschüssige Menge von Äthylenglykol ein, so verändert sich jenes allmählich unter beachtenswerter Volumvermehrung. Nach etwa 2 Stunden wird der Glykol abgegossen, der feuchte Rückstand auf glattes Filterpapier verstrichen und 4 Tage an der Luft sich selbst überlassen. Analyse: 29,98 (30,35)% Zn, 40,55 (40,85)% C_2O_4 , 28,78 (28,80)% $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$.

b) Man bereitet sich je eine 0,01-molare Lösung von wasserfreiem Zinkchlorid in Äthylenglykol und von Oxalsäure in Äthylenglykol. Diese beiden Lösungen werden unter ständigem Rühren bei Zimmertemperatur zusammengegossen. Der Niederschlag wird filtriert und wie unter a) angegeben, getrocknet. Analyse: 29,89 (30,35)% Zn. In beiden Fällen resultiert ein feinkörniges, schwerzersetzliches Produkt.

Diaquo-tri-propylendiamin-zinkoxalat; $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Trägt man wasserfreies Zinkoxalat in eine überschüssige Menge Propylendiamin ein (verwendet wurde etwa 70%iges Propylendiamin von Dr. FRAENKEL und Dr. LANDAU, Berlin), so tritt Reaktion unter Volumvermehrung des festen Bodenkörpers ein. Nach etwa 5 Stunden wird das Präparat im Vakuumexsikkator getrocknet. Analyse: 15,78 (15,85)% Zn, 21,23 (21,40)% C_2O_4 , 54,62 (54,00)% $\text{C}_3\text{H}_7(\text{NH}_2)_2$. Dieser Stoff ist wasserlöslich.

Monoaquo-mono-propylendiamin-zinkoxalat; $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 1\text{C}_3\text{H}_7(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Wird die gesättigte Lösung von Diaquo-tri-propylendiamin-zinkoxalat in Wasser mit etwa der 9fachen Volummenge 96%igen Alkohols versetzt, so scheiden sich allmählich mikroskopisch kleine, durchsichtige Kristallnadeln ab. Es wird filtriert und wie bei dem vorangehenden Präparat angegeben, getrocknet. Analyse: 26,44 (26,57)% Zn, 35,60 (35,86)% C_2O_4 , 30,36 (30,20)% $\text{C}_3\text{H}_7(\text{NH}_2)_2$.

Propylendiammonium-zinkoxalat; $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 3[\text{C}_3\text{H}_7(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Man stellt sich eine gesättigte alkoholische Lösung von Diaquo-tri-propylendiamin-zinkacetat (vgl. weiter unten) und eine alkoholische

Lösung von Oxalsäure her und schüttet die beiden Flüssigkeiten in der Kälte zusammen. Filtrieren, Waschen mit Alkohol und Trocknen wie bei den vorangehenden Präparaten. Analyse: 9,26 (9,59) % Zn, 53,18 (52,53) % C_2O_4 , 33,0 (32,6) % $C_3H_6(NH_2)_2$.

Um zu Verbindungen zwischen Zinkoxalat und Propylendiamin bzw. Oxalsäure zu gelangen, schien es aussichtsreich, alkoholische Lösungen irgendeines Propylendiaminsalzes mit einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure zu versetzen. (Vgl. das vorangehende Präparat.) Aus diesem Grunde wurden die folgenden drei Komplexsalze erstmalig dargestellt. Hiervon ist nur das Diaquo-tri-propylendiamin-zinkacetat in Alkohol löslich und daher für unsere vorliegenden präparativen Aufgaben brauchbar.

Disquo-tri-propylendiamin-zinkacetat; $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 3[C_3H_6(NH_2)_2] \cdot 2H_2O$

Eine konzentrierte Lösung von Zinkacetat in Wasser wird mit dem dreifachen Volumen Propylendiamin versetzt, am Wasserbad eingedampft und der noch feuchte Rückstand wird im Exsikkator getrocknet. Analyse: 13,82 (14,80) % Zn, 52,02 (50,33) % $C_3H_6(NH_2)_2$. Die Substanz ist in Wasser und Alkohol löslich und ist sehr hygroscopisch.

Diaquo-tri-propylendiamin-zinkchlorid; $ZnCl_2 \cdot 3[C_3H_6(NH_2)_2] \cdot 2H_2O$

Zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Zinkchlorid wird so viel 70%iges Propylendiamin zugesetzt, daß zumindest 3 Mole des letzteren auf 1 Mol Salz kommen. Nach dem Eindampfen am Wasserbade erhält man einen kristallinen Körper, der mit Alkohol gewaschen und getrocknet wird. Analyse: 16,20 (16,55) % Zn, 18,06 (17,98) % Cl, 56,48 (56,34) % $C_3H_6(NH_2)_2$.

Di-propylendiamin-Zinksulfat; $ZnSO_4 \cdot 2C_3H_6(NH_2)_2$

wird in der gleichen Weise wie die vorangehende Verbindung hergestellt, nur daß man von einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Zinksulfat ausgeht. Analyse: 20,92 (21,12) % Zn, 31,09 (31,03) % SO_4 , 47,73 (47,87) % $C_3H_6(NH_2)_2$.

Primäres Propylendiaminoxalat; $C_3H_6(NH_2)_2 \cdot H_2C_2O_4$

Eine Lösung von Oxalsäure in Alkohol wird mit Propylendiamin im molaren Verhältnis 1 : 1 vereinigt. Der ausfallende Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Analyse: 55,11 (54,84) % C_2O_4 . Dieses Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, hingegen in Alkohol weder in der Kälte noch in der Hitze löslich.

Zink-Anilin-oxalat; $2\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

a) $\frac{1}{20}$ Mol Di-anilin-zinkchlorid ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$)¹⁾ wurden in 100 cm³ siedenden Alkohols gelöst und mit 100 cm³ einer heißen $\frac{1}{20}$ Mol Oxalsäure enthaltenden alkoholischen Lösung tropfenweise gefällt. Es entsteht ein dichter, schlecht filtrierender Niederschlag, der mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Analyse: 20,80 (21,15) % Zn, 42,51 (42,69) % C₂O₄, 30,05 (30,07) % C₆H₅NH₂, 5,98 (5,69) % H₂O.

b) Es wurde neutrales Anilinoxalat hergestellt, aus Wasser umkristallisiert und hiervon $\frac{1}{20}$ Mol in 100 cm³ heißem 96%igen Alkohol gelöst. Diese Lösung wurde mit einer ebenfalls $\frac{1}{20}$ Mol enthaltenden heißen alkoholischen Zinkchloridlösung tropfenweise versetzt. Der Niederschlag wurde wie unter a) angegeben weiter behandelt. Analyse: 20,42 (21,15) % Zn, 42,33 (42,69) % C₂O₄, 30,02 (30,07) % C₆H₅NH₂. — Äußerst fein kristallin, undeutliche Pseudomorphosen nach großen länglichen Kristallen; einheitlich auslöschende Kerne.

Eine direkte Reaktion zwischen Zinkoxalat und Anilin findet weder in der Kälte noch in der Wärme statt. Setzt man zu einer wäßrigen ammoniakalischen Lösung von Zinkoxalat Anilin hinzu und dampft am Wasserbade ein, so erhält man Diaquo-diammin-zinkoxalat (vgl. oben). Wird die unter a) angegebene Arbeitsvorschrift statt in alkoholischer in wäßriger Lösung durchgeführt, so resultiert das Diaquo-zinkoxalat.

Zink-o-Phenylendiaminoxalat; $2\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot [\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

o-Phenylendiaminoxalat²⁾ wurde aus siedendem Alkohol umkristallisiert und neuerdings in siedendem Alkohol gelöst. Hierzu wurde eine Lösung von Zinkchlorid in heißem Alkohol in solcher Menge zugesetzt, daß die gelösten Stoffe im stöchiometrischen Verhältnis 2 : 1 standen. Filtrieren, Trocknen. Analyse: 19,92 (20,15) % Zn, 40,10 (40,67) % C₂O₄. — Es ist dies ein dichtes Präparat, das sich an der Luft rötlich färbt.

Additionsverbindungen zwischen Zinkoxalat und Phenylendiamin, wie sie manche andere Zinksalze zu bilden befähigt sind³⁾,

¹⁾ Hergestellt nach D. TOMBECK, Compt. rend. 124 (1897), 961.

²⁾ Hergestellt nach F. FEIGL, Monatsh. 59 (1932), 136.

³⁾ W. HIEBER, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 89; W. HIEBER u. H. APPEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 196 (1931), 193; W. WAHL, III. Nordiska Kemistmötet 1926, 172; Chem. Zbl. 1929, I, 1432.

konnten nicht erhalten werden. Auch wenn man wasserfreies Zinkoxalat in eine alkoholische Lösung von o-Phenylendiamin einträgt und 2 Stunden schüttelt, findet keine Reaktion statt.

Zink-Phenylhydrazinium-oxalat; $2\text{ZnCl}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$\frac{1}{20}$ Mol Di-phenylhydrazin-zinkchlorid, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^1$), wurden in 100 cm^3 heißen Alkohols gelöst und mit einer Lösung von $\frac{1}{20}$ Mol Oxalsäure in der Siedehitze tropfenweise versetzt. Filtrieren, Waschen mit Alkohol und Trocknen an der Luft. Analyse: 20,92 (21,34) % Zn, 43,08 (43,16) % C_2O_4 .

Auch hier gelang die direkte Addition von Zinkoxalat und Phenylhydrazin nicht. Phenylhydrazin bleibt in der Kälte und in der Wärme ohne Einwirkung auf Zinkoxalat. Versetzt man eine ammoniakalische Lösung von Zinkoxalat mit überschüssigem Phenylhydrazin, so scheidet sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich Diaquo-diammin-zinkoxalat aus. Nach FRANZEN und v. MAYER²⁾ erhält man mit nicht substituiertem Hydrazin auf diesem Wege das Dihydrazin-zinkoxalat. Fällungen mit Phenylhydraziniumoxalat in alkoholischen Medien sind wegen der Unlöslichkeit dieser Verbindung in Alkohol undurchführbar. Arbeitet man in wäßrigen Lösungen, so resultiert (auch nach der obigen Arbeitsvorschrift) Diaquo-zinkoxalat.

Ein Zink-Pyridinoxalat von der Zusammensetzung $2\text{ZnCl}_2 \cdot [(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

a) Eine alkoholische Lösung von Dipyridin-zinkchlorid³⁾ ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) wird in Analogie mit obigen Herstellungsvorschriften mit der äquimolaren Menge Oxalsäure in alkoholischer Lösung gefällt. Analyse: 22,24 (22,15) % Zn, 44,42 (44,71) % C_2O_4 , 27,00 (26,77) % $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 6,05 (6,09) % H_2O .

b) Eine heiße alkoholische Lösung von saurem Pyridinoxalat wird mit der äquimolaren Menge einer alkoholischen Zinkchloridlösung in der Hitze versetzt. Analyse: 22,33 (22,15) % Zn, 44,72 (44,71) % C_2O_4 , 26,36 (26,77) % $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 6,30 (6,05) % H_2O . — Fein kristallin, undeutliche Rhomben, positiv doppelbrechend.

Ein Di-pyridin-zinkoxalat erhält man durch direkte Addition von Pyridin an Zinkoxalat.⁴⁾ Versucht man aus Diaquo-zinkoxalat

¹⁾ Hergestellt nach J. VILLE, J. MOLTESSIER, Compt. rend. **124** (1897), 1242.

²⁾ H. FRANZEN u. O. v. MAYER, Z. anorg. Chem. **60** (1908), 247.

³⁾ Hergestellt nach W. LANG, Ber. **21** (1888), 1578.

⁴⁾ Bereits beschrieben in der 51. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. B. KLAPHOLZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932), 231.

das Wasser durch Pyridin zu verdrängen, so erhält man zwar Körper von der ungefähren Zusammensetzung des Dipyridin-zinkoxalats; der Gehalt an ZnO schwankt jedoch in den Grenzen 24,7 bis 28,7 (ber. 26,12) %₀. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn das Diaquo-zinkoxalat in wäßriges Pyridin eingetragen wird; das Aufquellen des Bodenkörpers und das starke Erwärmen der Flüssigkeit läßt den Verlauf einer Reaktion erkennen, die aber zu keinen einheitlichen Endprodukten führt. Eine wäßrige ammoniakalische Zinkoxalatlösung mit Pyridin versetzt und am Wasserbad erwärmt führt zu Diaquo-diammin-zinkoxalat (vgl. oben).

Ein Zink-chinolin-oxalat von der Zusammensetzung $2\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot [(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$

a) Eine alkoholische Lösung von Di-chinolin-zinkchlorid¹⁾ ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$) wird mit der äquimolaren Menge Oxalsäure in alkoholischer Lösung gefällt. Analyse: 19,90 (19,97) %₀ Zn, 40,25 (40,32) %₀ C_2O_4 .

b) $\frac{1}{20}$ Mol von sauerem Chinolinoxalat²⁾ wurde in 100 cm³ 96%₀igem Alkohol gelöst und in der Hitze tropfenweise zu einer heißen Lösung von $\frac{1}{20}$ Mol Zinkchlorid in 100 cm³ 96%₀igem Alkohol zugesetzt. Filtrieren, Waschen mit Alkohol, Trocknen an der Luft. Analyse: 20,10 (19,97) %₀ Zn, 40,35 (40,32) %₀ C_2O_4 . — Kristallographische Charakteristik ähnlich derjenigen des Zink-Anilinoxalats (vgl. oben). Auffallend ist hier, daß man saueres Chinolinoxalat zusetzt und das neutrale Chinolinoxalat angelagert wird.

Chinolin zeigt weder bei Zimmertemperatur noch am Wasserbade eine Einwirkung auf wasserfreies Zinkoxalat. Wird eine wäßrige ammoniakalische Zinkoxalatlösung mit einem Überschuß von Chinolin am Wasserbad eingedampft oder mit alkoholischer Chinolinlösung gefällt, so entsteht das Diaquo-diammin-zinkoxalat. Wird die unter b) angegebene Arbeitsvorschrift statt in alkoholischer in wäßriger Lösung ausgeführt, so resultiert Diaquo-zinkoxalat.

Darstellung von wasserfreiem Zinkoxalat durch Auskristallisieren aus einer Lösung

Das wasserfreie Zinkoxalat wurde bisher stets durch Entwässern des Diaquo-zinkoxalates hergestellt. Hierbei erhält man Körper, welche von einem sehr komplizierten Porensystem durchzogen sind³⁾, also

¹⁾ Dargestellt nach H. SCHIFF, Lieb. Ann. **131** (1864), 112.

²⁾ Dargestellt nach eigenen Versuchen.

³⁾ 56. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. A. MELLER, Chim. et Ind., Sonderheft anläßlich des XII. Kongresses der Chemie industrielle Prag, September 1932; — 65. Mitteilung: A. MELLER u. G. F. HÜTTIG, Z. phys. Chem. Abt. B **21** (1933), 382. — 66. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, derzeit im Druck.

physikalisch sehr uneinheitlich sind. Auf folgendem Wege gelangt man zu Präparaten, bei denen der größte Teil des Zinkoxalates wasserfrei aus einer Lösung auskristallisiert:

Das Acetonum puriss. Kahlbaum wurde durch zweimaliges Destillieren über Calciumoxyd gereinigt und weitgehend getrocknet. In 1 Liter dieses Acetons wurden 2 Mole wasserfreien Zinkchlorids, in einem anderen Liter 2 Mole Oxalsäure aufgelöst. Nach der Filtration beider Lösungen wurde die Zinkchloridlösung der Oxalsäurelösung tropfenweise unter beständigem Umrühren zugesetzt. Es entstand ein dichter, leicht absetzbarer Niederschlag, der auf dem Filter bis zur Säurefreiheit gewaschen wurde. Nachdem der Niederschlag bis zur Trockne gesaugt war, wurde das noch anhaftende Aceton im Vakuumexsikkator entfernt. Analyse: 50,80% ZnO, 44,70% C₂O₃, 4,50% H₂O, 0,00% CH₃COCH₃. Es sind also nur 0,40 Mole H₂O auf 1 Mol ZnC₂O₄ in dem Präparat enthalten. Werden alle Operationen bei der Darstellung unter Luftabschluß ausgeführt, so ist der Wassergehalt der erhaltenen Präparate nicht nennenswert geringer. An der Luft geht dieses Präparat rasch in Diaquo-zinkoxalat über.

Das System Zinkoxalat/Aceton

Bei Zimmertemperatur findet keine Einwirkung von Aceton auf wasserfreies Zinkoxalat statt. Die bei dem vorigen Präparat beschriebenen zwei Lösungen von Zinkchlorid bzw. Oxalsäure in Aceton wurden so miteinander gemischt, daß in die auf -60° auch während des Fällungsvorganges dauernd gekühlte Zinkchloridlösung die auf Zimmertemperatur befindliche Oxalsäurelösung (Oxalsäure ist bei -60° nur wenig in Aceton löslich) eintropfte. Das Gemisch erstarrt zu einer einphasigen homogenen gallertartigen Masse, welche bei -60° nicht durch das Filter hindurchgeht. Wird das Präparat auf Zimmertemperatur gebracht, so tritt eine Scheidung in eine flüssige und feste Phase ein, welche letztere eine ähnliche Zusammensetzung wie das vorangehend beschriebene Präparat hat.

3. Die analytisch-chemischen Methoden ¹⁾

Der Zinkgehalt wurde überall als ZnO bestimmt, indem die Substanz an der Luft verglüht wurde.

Der Oxalatrest wurde durch Auflösen der Substanz in Schwefelsäure und Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt. Dies ist auch bei Anwesen-

¹⁾ Ein Teil der in dieser Arbeit benützten Methoden ist bereits angegeben in der 51. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. B. KLAPHOLZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 207 (1932), 225.

heit einiger organischer Stoffe, welche von Kaliumpermanganat nicht oder nur sehr langsam angegriffen werden, möglich.¹⁾ So wird diese Bestimmungsmethode nicht gestört von Äthylamin und Propylamin. Bei Anwesenheit von Glykol, Anilin und den übrigen organischen Basen muß zuerst das Zink aus der ammoniakalischen Lösung als Sulfid gefällt werden, worauf der Oxalatrest in der mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung mit Calciumchlorid niedergeschlagen und die Oxalsäure schließlich in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat titriert wird. Das Calciumoxalat wurde hier stets in gut filtrierbarer Form erhalten.

Nach KJELDHAHL (Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber als Sauerstoffüberträger, Austreiben des Ammoniaks aus dem gebildeten Ammonsulfat in titrierte Salzsäure) wurden bestimmt Äthylamin, Propylamin und Propylendiamin.

Das Äthylendiamin konnte in Übereinstimmung mit GROSSMANN und SCHÜCK²⁾ und in Gegensatz zu OSTWALD³⁾ hier am einfachsten in der wäßrigen Lösung durch direkte Titration mit einer n/10-Säure gegen Methylorange bestimmt werden.

Der Äthylenglykol wurde zunächst mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin acetyliert und der unverbrauchte Überschuß an Essigsäure nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kalilauge (Phenolphthalein) titriert.

Das Anilin wurde bestimmt, indem die Substanz in Bromwasserstoffsäure aufgelöst wurde und nach der von SCHAPOSCHNIKOFF und SACHNOWSKY⁴⁾ abgeänderten REINHARDT'schen Methode mit Kaliumbromat titriert.

Das Phenylhydrazin wurde nach CAUSSE⁵⁾ mit Arsensäure oxydiert und die dabei entstandene arsenige Säure jodometrisch bestimmt.

Das Pyridin wurde nach LANG⁶⁾ durch Lauge ausgetrieben, in Säure aufgefangen und titriert.

Das Chinolin konnte weder durch Wasserdampfdestillation noch durch Salzbildung mit Pikrinsäure quantitativ erfaßt werden. Daher wurde der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt durch Elementaranalyse ermittelt, desgleichen bei o-Phenylendiamin.

4. Die Röntgenogramme

Zur näheren Charakteristik sind in der Fig. 1 die Debyeogramme einiger Verbindungen in der üblichen Weise⁷⁾ wiedergegeben.

¹⁾ D. VORLÄNDER, G. BLAU u. TH. WALLIS, Ann. Chem. **345** (1906), 256, 267.

²⁾ H. GROSSMANN u. B. SCHÜCK, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 1; vgl. auch A. WERNER, Z. anorg. Chem. **21** (1899), 201.

³⁾ WILH. OSTWALD, Journ. prakt. Chem. **33** (1886), 352.

⁴⁾ W. SCHAPOSCHNIKOFF u. B. SACHNOWSKY, Z. Farben u. Textilchem. **1903**, 7.

⁵⁾ H. CAUSSE, Compt. rend. **125** (1897), 712.

⁶⁾ W. LANG, Ber. **21** (1888), 1578.

⁷⁾ Vgl. z. B. G. F. HÜTTIG, H. RADLER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. **38** (1932), 444.

Verwendet wurde Fe-Strahlung. — Durchmesser der Kamera = 77,6 mm.
 — Spannung = 35000 Volt. — Stromstärke = 6 mA. — Belichtungszeit = 8 Stunden. — Stäbchendicke = 1 mm. — In der Fig. 1 bedeutet l (cm) den

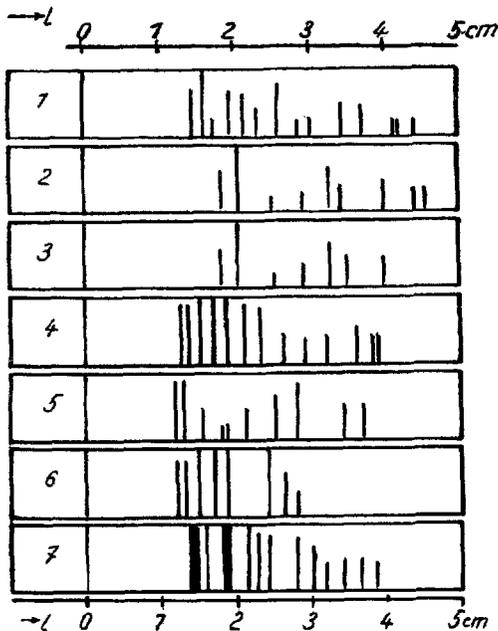


Fig. 1

Abstand des Durchstoßpunktes des Primärstrahles von der betreffenden Interferenzlinie.

Die in der Fig. 1 wiedergegebenen Debyeogramme kommen den folgenden Präparaten zu:

1. $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾
2. $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,40\text{H}_2\text{O}$
(aus Aceton auskristallisiert).
3. ZnC_2O_4 (durch Entwässerung des Diazosalzes entstanden).
4. $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{NH}_2$.
5. $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
6. $2\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 1[(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$.
7. $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Man sieht, daß jede dieser Verbindungen durch ein eigenes individuelles Debyeogramm gekennzeichnet ist. Es ist auch damit der Beweis erbracht, daß es sich bei diesen Verbindungen keineswegs um Gemische, sondern um einheitliche Verbindungen handelt. In diesem Zusammenhange sei darauf hingewiesen, daß bei den dargestellten Doppeloxalaten die stöchiometrische Zusammensetzung eine andere ist, als es dem Gewichtsverhältnis entspricht, in welchem die Komponenten der Reaktion zugeführt wurden.

5. Übersicht der Ergebnisse

Das Wasser wird von Zinkoxalat sehr fest gehalten; es vermag auch die meisten anderen Addenden aus ihren Verbindungen zu verdrängen; wenn die Addenden an das Zinkoxalat gleichfalls sehr fest gebunden sind (Äthylamin, Propylamin, Äthylendiamin), so ist die Herstellung von Verbindungen möglich, die das Wasser und die

¹⁾ Vgl. G. F. HÜTTIG u. B. KLAPHOLZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932), 228, Fig. 1, woselbst die Zahl der nachweisbaren Linien etwas geringer ist.

andere Komponente gleichzeitig im Komplex enthalten. Das Diaquo-zinkoxalat besitzt ein Existenzgebiet, in dem es als stabile Verbindung besteht.

Auch aus dem Methanol lassen sich mit Zinkoxalat auf Umwegen Additionsverbindungen herstellen, welche aber zumindest unter den im Laboratorium für gewöhnlich realisierbaren Bedingungen als stabile Verbindungen kein Existenzgebiet besitzen. Die Darstellung irgendwelcher Additionsverbindungen zwischen Zinkoxalat und Äthylalkohol bzw. Aceton ist überhaupt nicht gelungen. Man kann also annehmen, daß alle Versuche, noch höher molekulare aliphatische primäre Alkohole, sowie höher molekulare Ketone dieser Reihe zu Additionsverbindungen mit Zinkoxalat zu zwingen, aussichtslos sind. Hingegen zeigt der Äthylenglykol die Fähigkeit, Additionsverbindungen mit Zinkoxalat zu bilden.

Während die bisher genannten Stoffe — insoweit sie überhaupt zur Bildung solcher Verbindungen befähigt sind — stets Verbindungen vom Typus $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{X}$ eingehen, ist bei Ammoniak außer dieser Verbindung auch eine solche vom Typus $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{X}$ bekannt.¹⁾ In diesen Verbindungen ist — namentlich im Diammin-zinkoxalat — der Ammoniak verhältnismäßig fest gebunden.

Sehr feste Additionsverbindungen vom Typus $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{X}$ geht das Äthylamin und das Propylamin ein. Diese Stoffe vermögen sogar das Wasser aus dem Diaquo-zinkoxalat zu verdrängen und sich an dessen Stelle zu setzen. Sie sind demnach stabil existenzfähig mit einem Existenzgebiet, dessen obere Temperaturbegrenzung unter vergleichbaren Verhältnissen offenbar höher liegt als diejenige für das Diaquo-zinkoxalat. Es ist sehr wahrscheinlich, daß in dieser Reihe auch noch die Darstellung von Additionsverbindungen mit höher molekularen Monaminen gelingen würde.

Was in bezug auf die Bindungsfestigkeit zwischen dem Zinkoxalat und dem eben genannten Monamin ausgesagt wurde, gilt in der gleichen Weise für die Diamine, Äthyldiamin und Propyldiamin. (Über die Fähigkeit des Propyldiamins, das Wasser aus dem Diaquo-zinkoxalat zu verdrängen, liegen bis jetzt keine Versuche vor.) Hingegen stellt die Additionsverbindung des Äthyldiamins den neuen Typus $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{X}$ dar. Das Propyldiamin bildet den Verbindungstypus $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, der wohl in eine Gruppe mit demjenigen des Pentammin-zinkoxalats, und den Ver-

¹⁾ F. EPHRAIM u. E. BOLLE, Ber. 48 (1915), 644; F. EPHRAIM, Ber. 52 (1919), 957, 962.

bindungstypus $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 1\text{X} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, der wohl in eine Gruppe mit demjenigen des Diaquo-zinkoxalats, Diammin-zinkoxalats u. a. einzuordnen ist.

Von den Pyridinbasen und seinen Homologen vermag nur das Pyridin eine verhältnismäßig zersetzliche Verbindung vom Typus $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{X}$ zu bilden. Das Chinolin ist nicht zur Bildung von Additionsprodukten mit Zinkoxalat befähigt.

Hydrazin vermag Verbindungen von dem Typus $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{X}$ zu bilden.¹⁾ Das Phenylhydrazin vermag hingegen keinerlei Additionsprodukte mit Zinkoxalat zu bilden. — Ebenso gelang es auch nicht, derartige Additionsprodukte mit Anilin und o-Phenylendiamin herzustellen.

Doppeloxalate mit Zinkoxalat konnten mit den Oxalaten folgender Basen dargestellt werden: Propylendiamin, Anilin, o-Phenylendiamin, Phenylhydrazin, Pyridin und Chinolin.²⁾

¹⁾ H. FRANZEN u. O. v. MAYER, Z. anorg. Chem. **60** (1908), 247.

²⁾ Mit der komplexchemischen Betrachtungsweise, wie sie auch auf den in dieser Arbeit niedergelegten Tatbestand angewendet werden kann, befassen sich außer den bereits zitierten Arbeiten von W. HIEBER u. H. APPEL, W. WAHL u. a. auch die Untersuchungen von A. PERRET, A. GISLON u. KRAWCZYNSKI, Bull. Soc. chim. France [4] **51**, 454. (Chem. Zbl. **1932**, II, 2137.)

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. November 1933.