

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 207, Heft 3

August 1932

Aktive Oxyde. LI.¹⁾

Die Hydrate, Methanolate und Pyridinate des Zinkoxalats

VON GUSTAV F. HÜTTIG und BRUNO KLAPHOLZ

Mit einer Figur im Text

Bei der vorliegenden Untersuchung hat es sich um eine nähere Kennzeichnung beziehungsweise erstmalige Darstellung von solchen Additionsprodukten des Zinkoxalats gehandelt, welche ein möglichst großes Kation besitzen und bei dem Erhitzen in Zinkoxyd übergehen. Es wird hier über das Dihydrat, Dimethanolat und Dipyridinat des Zinkoxalats berichtet.

Das Zinkoxalat-Dihydrat²⁾

Das Ausgangspräparat für die nachfolgenden Untersuchungen war ein Zinkoxalat-Dihydrat ($= \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), welches durch Fällung einer wäßrigen Lösung von Zinkchlorid mit Ammoniumoxalat bei 70° entstanden ist. Die Einzelheiten der Darstellungsbedingungen sind bereits früher³⁾ beschrieben worden; der durch Dekantation ausgewaschene Niederschlag wurde jedoch nicht entwässert, sondern bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknet und dann ein Teil hiervon analysiert.

Analysenergebnisse: H_2O , bestimmt in einer der organischen Elementaranalyse ähnlichen Anordnung = 29,72% (ber. 29,74); $\text{ZnO} = 37,25\%$ (ber. 37,28); $\text{CO} + \text{CO}_2 (= \text{C}_2\text{O}_3)$ bestimmt durch Titration mit $\text{KMnO}_4 = 32,96\%$ (ber. 32,98); durch die Analyse unausgewiesen blieben nur 0,07%. Das Ausgangspräparat entsprach somit einer stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 3,60\text{H}_2\text{O}$, für welche Formel die berechneten Prozentzahlen den beobachteten Zahlen in Klammern beigefügt sind.

¹⁾ L.: G. F. HÜTTIG, H. RADLER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. **38** (1932) derzeit im Druck befindlich; XLIX.: G. F. HÜTTIG u. M. KANTOR, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 421.

²⁾ Bezüglich der Literatur über das $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und ZnC_2O_4 bis zum Jahre 1924 vgl. GMELIN's Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl.; „Zink“, System Nr. 32 (Leipzig-Berlin 1924), S. 252 und 253. Seit dieser Zeit sind irgendwelche hier interessierende Veröffentlichungen nicht erfolgt.

³⁾ E. ROSENKRANZ, Z. phys. Chem., Abt. B **14** (1931), 409f.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 207.

Die isobare Entwässerung ($p_{H_2O} = 10$ mm) wurde in der schon wiederholte Male beschriebenen Weise¹⁾ mit den folgenden Ergebnissen durchgeführt:

Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t =$	—	14	14	28	93	93	93	93	93	94,5	115
$n =$	3,60	3,01	2,35	2,06	1,75	1,43	1,11	0,79	0,47	0,18	0,08*)
Einstelldauer:					7	6	10	13	23	31	Std.

*) n (analytisch bestimmt) = 0,13.

Die Unveränderlichkeit der angegebenen n/t -Wertpaare mit der Zeit wurde während etwa der Hälfte derjenigen Zeit geprüft, welche zur Einstellung auf die Konstanz nötig war. Nach jeder Einstellung wurde festgestellt, daß der von dem Bodenkörper abgegebene Dampf vollständig von einer konzentrierten Schwefelsäure sorbiert wird. Bei Versuch Nr. 10 stellte sich der Dampfdruck bei 93° auf 3,2 mm ein.

In einer gesonderten Versuchsanordnung wurde festgestellt, daß das obige Ausgangspräparat, das während 8 Tagen bei 20° in einem Vakuumexsikkator über 39,9%iger Schwefelsäure ($p_{H_2O} = 10$ mm) aufbewahrt war, sich auf die Zusammensetzung $ZnC_2O_4 \cdot 2,0H_2O$ einstellte.

Um ferner festzustellen, ob auch die letzten fester anhaftenden Wasserreste sich ohne eine Zersetzung des Zinkoxalats entfernen lassen, wurde eine größere Einwaage eines bis zu der Zusammensetzung $ZnC_2O_4 \cdot 0,15H_2O$ entwässerten Präparats in der gleichen Weise wie früher noch weiter isobar abgebaut. Dieser Vorgang läßt sich bis zu einer Temperatur von 210° fortsetzen. Hier zeigen sich die ersten Anzeichen eines Zerfalls des ZnC_2O_4 (keine vollständige Sorption des abgegebenen Dampfes durch konzentrierte H_2SO_4); eine Analyse ergab in diesem Zeitpunkt die Zusammensetzung: $ZnO = 52,97\%$, $C_2O_3 = 46,66\%$. Man kann aus diesen Daten feststellen, daß unter diesen Umständen die Zersetzung des Oxalats (Abspaltung von $CO + CO_2$) erst in merklicher Menge beginnt, wenn die Entwässerung mindestens bis etwa zu der Zusammensetzung $ZnC_2O_4 \cdot 0,03H_2O$ fortgeschritten ist. Es ist also möglich, auf diesem Wege ein weitgehend entwässertes und noch völlig unzersetztes Zinkoxalat darzustellen.

Diesen Ergebnissen über die isobare Entwässerung entnehmen wir folgendes: Bei der Ausfällung des Zinkoxalats aus der wäßrigen Lösung entsteht ein Zinkoxalat-Dihydrat; dies ist auch schon mehr-

¹⁾ Über Prinzip und Bezeichnungsweise vgl. z. B. G. F. HÜTTIG, Koll.-Ztschr. 58 (1932), 45 und die dort zitierte Literatur.

fach in der Literatur angegeben. Der über das Dihydrat hinausgehende Wassergehalt ist nur sehr locker als Sorptionswasser gebunden. Die Entwässerung des Dihydrats erfolgt in einer Stufe bis zu dem nahezu wasserfreien Zinkoxalat.¹⁾ Irgendwelche Zwischenreaktionen, die zu niederen Hydraten (z. B. dem Monohydrat) führen, werden nicht beobachtet. Unter den hier eingehaltenen Umständen beträgt die Zersetzungstemperatur des Dihydrats bei dem Wasserdampfdruck von 10 mm 93°. Dieses Druck/Temperaturwertpaar kennzeichnet ein Gleichgewicht. Die letzten Wasserreste (etwa 0,18 Mol H₂O) werden erst bei gesteigerten Temperaturen kontinuierlich abgegeben.

Um die thermodynamische Reversibilität der Wasserabspaltung zu prüfen, wurden auch isobar geleitete Bewässerungen ausgeführt. Ein bis zu der Zusammensetzung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,15\text{H}_2\text{O}$ entwässertes Präparat wurde im HANS MEYER'schen Vakuumexsikkator über einer 39,9%igen Schwefelsäure gehalten, welche letztere sich dauernd auf 20° befand und somit in der Gasphase den konstanten Wasserdampfdruck von 10 mm unterhielt. Wird das Zinkoxalat hierbei auf Temperaturen oberhalb 40° gehalten, so läßt sich eine Wasseraufnahme nicht nachweisen; bei 40° ist die Wasseraufnahme merklich; bei 35° nimmt das Präparat nach 3 Monaten bereits die Zusammensetzung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 1,92\text{H}_2\text{O}$ an; hierbei erfolgt die Wasseraufnahme zu Beginn sehr rasch und verlangsamt sich in dem Maße, als sich die Zusammensetzung des Präparats derjenigen des Dihydrats nähert; gelegentlich jeder Wägung, welche in Abständen von 8 Tagen ausgeführt wurden, wurde die Substanz gut durchgemischt. Die Bewässerungskurve wird also um etwa 50° tiefer als die Entwässerungskurve beobachtet.²⁾

Wird das Zinkoxalat-Dihydrat, das durch Bewässerung in der eben angegebenen Weise entstanden ist, isobar wieder entwässert, so werden wieder genau die gleichen Zersetzungsdrucke gemessen, wie bei dem ursprünglichen, durch Fällung entstandenen Dihydrat. Wird ein entwässertes Zinkoxalat bei Zimmertemperatur mit Wasser

¹⁾ Vgl. hierzu F. EPHRAIM u. E. BOLLE, Ber. 48 (1915), 644, denen zufolge das Zinkoxalat sein Kristallwasser bei langsamen Erwärmen an der Luft auf 140° verliert.

²⁾ Bezüglich der prinzipiellen Deutung dieser Erscheinung vgl. G. F. HÜTTIG u. M. LEWINTER, Z. angew. Chemie 41 (1928), 1034, Abschn. 2. Eine Untersuchung des Systems $\text{ZnC}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$ in diesem Sinne ist auf Grund von thermischen und thermochemischen Daten von E. ROSENKRANZ geplant. Vgl. hierzu auch die Bestimmung der Bildungswärme des $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei BERTHELOT, Ann. Chim. phys. [5] 4 (1875), 108.

überschichtet, so bildet sich rasch unter deutlicher Wärmeentwicklung das Dihydrat.

Die Debyeogramme der Präparate des Systems $\text{ZnC}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}$ sind in der Fig. 1 aufgenommen. Verwendet wurde Eisenstrahlung. Die Dimensionen der Anordnung und der Figur, sowie deren Bezeichnungsweise sind die gleichen wie dies schon früher wiederholte Male angegeben wurde.¹⁾ In der Fig. 1 entspricht Debyeogramm Nr. 1 dem für die isobaren Entwässerungen verwendeten Ausgangs-

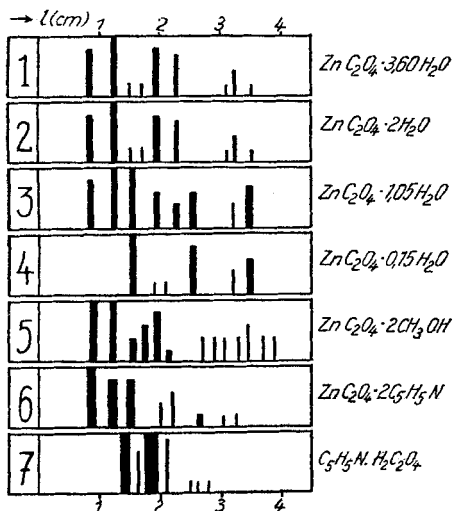


Fig. 1

präparat von der Zusammensetzung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 3,60 \text{H}_2\text{O}$. Die folgenden drei Aufnahmen sind Entwässerungsprodukte dieses Präparats und zwar Nr. 2: von der Zusammensetzung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2,00 \text{H}_2\text{O}$; Nr. 3: $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 1,05 \text{H}_2\text{O}$ und Nr. 4: $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 0,15 \text{H}_2\text{O}$. Es stellt somit die Aufnahme Nr. 2 die Röntgencharakteristik des Zinkoxalat-Dihydrats und die Aufnahme Nr. 4 diejenige des praktisch wasserfreien Zinkoxalats dar. Diese beiden Charakteristiken sind untereinander völlig ver-

schieden. Durch die Identität der Aufnahmen Nr. 1 und 2 wird unsere frühere Feststellung bestätigt, daß der über das Dihydrat hinausgehende Wassergehalt nur sorptiv oder als Feuchtigkeit gebunden ist. Das Debyeogramm eines Bodenkörpers von der Zusammensetzung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 1,05 \text{H}_2\text{O}$ (= Nr. 3) stellt eine Superposition der Linien des Dihydrats (= Nr. 2) und des wasserfreien Zinkoxalats (= Nr. 4) dar. Es bestätigt sich abermals unser frühere Befund, demzufolge die Entwässerung ohne Zwischenstufen sofort zum wasserfreien Zinkoxalat erfolgt.

Herr NESTLER hat in unserem Institut im Vakuumpyknometer die Dichte des Zinkoxalat-Dihydrats bei 25° mit 2,48 (Hexan) bzw. 2,46 (Wasser), diejenige des wasserfreien Zinkoxalats mit 3,28 gemessen.

¹⁾ Z. B. bei G. F. HÜTTIG, T. TSUJI u. B. STEINER, Z. anorg. u. allg. Chem. 200 (1931), 77.

Die Versuche, die Fällung des Zinkoxalats bei möglichst hohen Temperaturen auszuführen, um dadurch ein unmittelbar aus der Lösung auskristallisiertes wasserfreies Zinkoxalat zu erhalten, führten nicht zum Ziele. Fällt man eine siedende konzentrierte Zinkchloridlösung mit einer siedenden konzentrierten Ammoniumoxalatlösung, so bildet sich sofort (nicht erst durch Wasseraufnahme bei dem Abkühlen!) das Dihydrat. Eine Beschreibung dieser Versuchsanordnung erübrigt sich. Der so entstehende Niederschlag des Dihydrats ist ungewöhnlich grob kristallin.

Das Zinkoxalat-Dimethanolat

$= \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ist bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Dies ist verständlich, da uns alle Darstellungsversuche durch direkte Addition des wasserfreien Zinkoxalats und des Methanols fehl-schlugen. Zu einem Erfolg führte hingegen die folgende

Herstellungsvorschrift: 140 g reines völlig wasserfreies Zinkchlorid (MERCK) wurden in 400 cm³ Methanol (MERCK, puriss. acetonfrei) gelöst (starke Erwärmung) und filtriert. Daneben wurde eine Oxalsäurelösung hergestellt, indem 100 g reiner wasserfreier Oxalsäure (KAHLBAUM) in 400 cm³ Methanol gelöst und die Lösung filtriert wurde. Diese Oxalsäurelösung wurde in die Zinkchloridlösung unter ständigem Rühren eingetragen. Nach einiger Zeit fällt ein Niederschlag aus, der nach seinem Absitzen filtriert und mit Methanol bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und schließlich an der Luft rasch getrocknet wird. Wasserfreie Reagentien und Vermeidung von Wasserzutritt während der Herstellung sind notwendig. Ausbeute: 35 g.

Analyse: $\text{ZnO} = 37,47\%$ (ber. 37,43); dies wurde bestimmt, indem die Einwaage zunächst mit Schwefelsäure abgeraucht, in Wasser gelöst und das Zink in Zinkpyrophosphat übergeführt wurde. — $\text{CO} + \text{CO}_2 = 33,12\%$ (ber. 33,11) durch Titration mit Kaliumpermanganat, nachdem die Einwaage zweimal mit Wasser eingedampft war. — $\text{CH}_3\text{OH} = 29,40\%$ (ber. 29,46) aus dem Gewichtsverlust und dem abgegebenen Gasvolumen bei dem Erhitzen im Tensiudiometer ($t = 90^\circ$). — Glühverlust = 62,50% (ber. 62,57). — Kohlenstoff = 22,00% (ber. 22,08) durch Elementaranalyse. — Wasserstoff = 3,75% (ber. 3,71) gleichfalls durch Elementaranalyse.

Diese analytischen Ergebnisse zeigen, daß ein Stoff von der Zusammensetzung $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ vorliegt. Die für diese Zusammensetzung berechneten Prozentzahlen sind im vorigen Absatz den analytisch bestimmten Werten in Klammern beigelegt.

Das so erhaltene Zinkoxalat-Dimethanolat ist ein weißes, fein kristallinisches Pulver, das sich gut filtrieren und waschen läßt. Im Tensieudimeter zeigt es bereits bei Zimmertemperatur sofort einen Druck von einigen Millimetern; dieser Druck steigt bei Zimmertemperatur langsam, bei höheren Temperaturen rascher an, ohne daß diese Zersetzung irgendeinem Gleichgewichtsdruck zustreben würde. Dieses Verhalten, gepaart mit der Unmöglichkeit, das Zinkoxalat-Dimethanolat durch Addition der beiden Komponenten zu gewinnen, läßt darauf schließen, daß diese Verbindung unter den im Laboratorium bequem darstellbaren Bedingungen kein stabiles Existenzgebiet besitzt. Beim Erhitzen bereits auf etwa 60° gibt es in verhältnismäßig kurzer Zeit sein Methanol ab; wird das letztere entzündet, so brennt es als nicht leuchtende Flamme über dem Präparat. Wird das Präparat bei Zimmertemperatur der trockenen Luft ausgesetzt, so geht es allmählich in Zinkoxalat über; unter den gleichen Bedingungen der atmosphärischen Luft ausgesetzt, bildet sich Zinkoxalat-Dihydrat. Das Dihydrat bildet sich auch — und zwar unter deutlicher Wärmeentwicklung — wenn man das Dimethanolat mit Wasser überschichtet. Das aus dem Zinkoxalat-Dimethanolat durch Erhitzen auf etwa 400° gewonnene Zinkoxyd ist sehr fein dispers; es bildet in den Gefäßen, ähnlich den Flüssigkeiten, eine ebene horizontale Oberfläche. Die Gelbfärbung bei dem Erhitzen auf höhere Temperaturen ist nicht so intensiv wie bei den auf anderen Wegen hergestellten Zinkoxydpräparaten.

Das Debyeogramm des Zinkoxalat-Dimethanols ist in der Fig. 1 als Nr. 5 wiedergegeben. Man sieht, daß es ein eigenes, insbesondere auch vom Dihydrat verschiedenes Kristallgitter besitzt. Im Vakuumpyknometer mit Petroleum als Pyknometerflüssigkeit wurden die Dichten bei 25° zwischen 1,88 und 1,93, also im Mittel mit **1,905** gemessen, was einem Molekularvolumen = 114,2 entspricht.

Die leichte Zersetzlichkeit des Zinkoxalat-Dimethanols und die Unfähigkeit des Zinkoxalats, direkt Methanol zu addieren, führte zu Versuchen über die Darstellung eines durch Fällung entstandenen Zinkoxalats, indem die oben, für das Zinkoxalat-Dimethanol gegebene Arbeitsvorschrift bei den Siedetemperaturen der Ausgangskomponenten (Rückflußkühler) wiederholt wurde. Herr A. ZÖRNER fand, daß auch unter diesen Umständen nicht Zinkoxalat, sondern auch wieder Zinkoxalat-Dimethanolat als Bodenkörper ausfällt.

Es wurde ferner auch versucht, Additionsprodukte von Äthylalkohol und Zinkoxalat nach der für das Zinkoxalat-Dimethanolat analogen Arbeitsvorschrift darzustellen; an Stelle von Methanol wurde absoluter

Äthylalkohol verwendet. Eine solche Arbeitsweise führte zu einem kolloiden, nicht absetzbaren Zinkoxalat-Dihydrat, das sich nur sehr schwer filtrieren und auswaschen läßt. Gleichzeitig wird ein deutlicher Estergeruch wahrgenommen. Da das System selbst kein Wasser enthält, muß das an das Zinkoxalat addierte Wasser von der Esterbildung herrühren; die letztere dürfte auch von der bei der Fällung entstehenden Salzsäure gefördert werden. Die Esterbildung dadurch zu umgehen, daß man statt Oxalsäure deren Metallsalze verwendet, ist nicht möglich, da diese in Alkohol unlöslich sind; andererseits führt zum Beispiel die Verwendung von Pyridinoxalat zu ganz anders gearteten Reaktionsprodukten, wie aus dem nachfolgenden Abschnitt ersehen werden kann.

Das Zinkoxalat-Dipyridinat

$= \text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ist bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Es kann durch direkte Addition des Pyridins an das Zinkoxalat gewonnen werden.

Herstellungsvorschrift¹⁾: Wasserfreies Zinkoxalat wird mit der theoretisch erforderlichen Menge von reinem wasserfreiem Pyridin versetzt, in einem verschlossenen Kolben längere Zeit energisch geschüttelt und abgestellt; die Reaktion findet unter Wärmeentwicklung statt. Nach spätestens 12 Stunden ist der Brei zu einer einheitlichen trockenen Masse erstarrt, welcher nach dem Zerpulvern allenfalls ein Überschuß an Pyridin im Vakuumexsikkator entzogen wird.

Analyse: Zink, Kohlenstoff und Wasserstoff wurden so bestimmt, wie bei der Analyse des Zinkoxalat-Dimethanolsats angegeben ist; die Bestimmung des Stickstoffs erfolgte nach DUMAS; die Oxalsäure wurde bestimmt, indem das Präparat in Ammoniak aufgelöst, das Zink mit Ammoniumsulfid abgeschieden und im Filtrat die Oxalsäure nach dem Ansäuern und Vertreiben des Schwefelwasserstoffs so festgestellt wurde, wie es bei der Analyse des Pyridinoxalats weiter unten angegeben ist; der Pyridingehalt wurde aus dem Gewichtsverlust ermittelt, der sich bei dem Erhitzen der Substanz im Vakuum bei 170° ergab. Ergebnisse:

$\text{ZnO} = 26,20\%$ (ber. 26,12);	$\text{C}_2\text{O}_3 = 23,21\%$ (ber. 23,12);
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} = 50,67\%$ (ber. 50,76);	Glühverlust = 73,81% (ber. 73,88);
$\text{C} = 46,19\%$ (ber. 46,23);	$\text{H} = 3,26\%$ (ber. 3,24);
$\text{N} = 8,97\%$ (ber. 9,00).	

¹⁾ Über die Additionsprodukte von Ammoniak an Zinkoxalat vgl. F. EPHRAIM u. E. BOLLE, Ber. 48 (1915), 644; F. EPHRAIM, Ber. 52 (1919), 957, 962; ferner über das Zinkoxalat-Dihydrazinat vgl. H. FRANZEN u. O. v. MAYER, Z. anorg. Chem. 60 (1908), 247.

Das Zinkoxalat-Dipyridinat ist ein weißes Pulver mit schwachem Pyridingeruch; bei dem Erhitzen entweicht das Pyridin vollständig. Bei dem Übergießen mit Wasser wandelt es sich unter mäßiger Wärmeentwicklung in das Dihydrat.

Die im Vakuumpyknometer mit Petroleum als Pyknometerflüssigkeit bei 25° bestimmte Dichte bewegte sich in den engen Grenzen 1,582 bis 1,583, was einem Molekularvolumen = 196,82 entsprechen würde. In der Fig. 1 ist als Nr. 6 das Debyeogramm aufgenommen; es liegt hier eine individuelle von den übrigen hier besprochenen Verbindungen verschiedene Röntgencharakteristik vor; man sieht auch, daß deutliche Mengen von unverändertem Zinkoxalat nicht vorhanden sein können.

Bei dem Bestreben Zinkoxalat-Äthylalkoholate herzustellen (vgl. vorigen Abschnitt) wurde auch versucht, die störende Esterbildung dadurch zu umgehen, daß der alkoholischen Lösung der Oxalsäure wasserfreies Pyridin zugesetzt wurde. Hierbei entsteht ein weißer Niederschlag, der filtriert, mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Die Analyse ergab, daß das saure Pyridinoxalat vorliegt ($C_5H_5N \cdot H_2C_2O_4$).

Analyse: Kohlenstoff, durch Elementaranalyse = 49,65% (ber. 49,69). — Wasserstoff durch Elementaranalyse = 4,20% (ber. 4,17). — Stickstoff nach DUMAS = 8,35% (ber. 8,29). — $H_2C_2O_4$ = 53,24% (ber. 53,25). Wegen der Anwesenheit von Pyridin kommt hier eine einfache Titration mit $KMnO_4$ nicht in Betracht; das Ausfällen der Oxalsäure mit Calciumchlorid führt, auch wenn es in der Siedehitze ausgeführt wird, unter den gegebenen Bedingungen zu keinen filtrierbaren Niederschlägen. Mit gutem Erfolg wurde hier die von H. L. WARD¹⁾ für die Zinkbestimmung angegebene Methode auf die Oxalsäurebestimmung übertragen. Die wäßrige Pyridinoxalatlösung wurde mit Ammoniak neutralisiert, dann stark mit Essigsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt, mit einer kochenden Zinkchloridlösung versetzt und bis zum vollständigen Ausfällen und Absitzen des Niederschlags auf dem Wasserbad gehalten. Das sehr gut filtrierbare Zinkoxalat wurde auf einen Porzellanfiltertiegel filtriert, in Schwefelsäure aufgelöst und die Oxalsäure mit $KMnO_4$ titriert.

Das saure Pyridinoxalat ist bereits nach einer anderen Herstellungsvorschrift von P. PFEIFFER²⁾ dargestellt worden. Das von uns hergestellte Präparat ist ein weißes fein kristallinisches Pulver.

¹⁾ H. L. WARD, Am. Journ. Science [4] **33** (1912), 334.

²⁾ P. PFEIFFER, Ber. **47** (1914), 1582.

Aus heißem Alkohol kristallisiert es in langen durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 149°. Die Röntgencharakteristik ist in der Fig. 1 als Debyeogramm Nr. 7 wiedergegeben. Es ist in Wasser leicht löslich und reagiert dann sauer. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich, hingegen ziemlich gut löslich in heißem Alkohol.

Versetzt man eine Lösung des sauren Pyridinoxalats in heißem absoluten Alkohol mit einer heißen Lösung von wasserfreiem Zinkchlorid in absolutem Alkohol, so entsteht ein weißer flockiger Niederschlag. Ohne eine quantitative Analyse vorgenommen zu haben, konnten wir feststellen, daß dieser Niederschlag abermals keinen Äthylalkohol hingegen aber Pyridin enthält.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Mai 1932.