

Um die andersartige Struktur des nicht-alternden amorphen Poly-orthohydroxyds zu verstehen, ist im Hinblick auf den Molekülbau zu berücksichtigen, daß durch die in den Ecken der Zickzackmoleküle (3) befindlichen H_2O -Moleküle die Fe-Atome koordinativ vierwertig sein können. Demzufolge ist außer Formel (3) noch eine tetraedrische Anordnung der Atome möglich, wobei sogar asymmetrische Fe-Atome denkbar sind³²⁾. Ein solcher Molekülbau bietet aber unseres Erachtens sterische Hindernisse, indem die Moleküle nicht ohne weiteres geeignet sind, sich derjenigen Ordnung zu fügen, welche nach dem obigen Schema (1), (2), (3) und (4) für das Zustandekommen des Goethit-Gitters oder des α - Fe_2O_3 -Gitters notwendig ist.

75. Raluca Ripan-Tilici: Komplexe Piperazin-Metall-Sulfate.

Aus d. Chem. Institut d. Universität Cluj, Rumänien.]

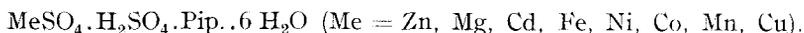
(Eingegangen am 8. Januar 1937.)

A. Werner¹⁾ teilt die Doppelsulfate ein 1) in die Klasse der gewöhnlichen Doppelsulfate, die die Alaune und die Sulfate aus der „Vitriol-Reihe“, enthalten, in welchen „die beiden Metallatome ionogen an SO_4 gebunden sind“, und 2) in die Reihe der Sulfatosalze, aus deren wäßrigen Lösungen SO_4 durch Barium-Ion nicht niedergeschlagen wird; Beispiele für diesen Fall sind die Chromschwefelsäure-, die Délepineschen Salze u. a. m.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um diejenigen Verbindungen höherer Ordnung zu untersuchen, die durch Konzentrieren der Mischungen der wäßrigen Lösungen von einfachem metallischen Sulfat mit dem Sulfat einer Base entstehen, und um die Klasse festzulegen, der diese Verbindungen einzugliedern sind.

Als Ausgangsbasis wurde Piperazin²⁾ mit einer mittleren Stärke ($K_b = 6.4 \times 10^{-5}$) gewählt, dessen Sulfat in Wasser löslich genug ist, daß eine Verunreinigung der auszukristallisierenden Verbindungen vermieden wird.

In der Tat kristallisieren aus der Mischung Salze aus, die luftbeständig sind, falls sie von der anhaftenden Mutterlauge sorgfältig befreit worden sind; einige sind farblos, so die Verbindungen von Zn, Mg und Cd, während die übrigen an die Eigenfarbe der einfachen Sulfate erinnernde Färbungen aufweisen; das Cu-Salz ist blau, das Co-Salz rot, das Ni-Salz grün, das Mn-Salz rosa und das Fe-Salz zeisig-grün. Überraschenderweise entsprechen sie auf Grund der Analyse der Zusammensetzung:



Bei allen Salzen finden wir nicht nur das Verhältnis 1 Me : 2 SO_4 : 1 Pip.²⁾, sondern auch stets 6 Mol. Wasser, obwohl keines der einfachen Sulfate, von denen ausgegangen wurde, diesen Wassergehalt aufweist. Diese 6 Wassermoleküle stellen also einen gesättigten Koordinationsgrad dar, der durch das neue molekulare Gleichgewicht gefordert wird.

³²⁾ Untersuchungen darüber sind im Gange; die bisherigen Versuche waren erfolglos.

¹⁾ A. Werner: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie, 3. Aufl., S. 132.

²⁾ Piperazin = Pip.

Den krystallmorphologischen Teil übernahmen S. von Gliszczynski und E. Stoicovici³⁾; die Ergebnisse seien in Kürze mitgeteilt. Die Verbindungen von Typus $R''SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot \text{Pip} \cdot 6 H_2O$ mit $R'' = \text{Cu, Mg, Ni, Co, Zn, Fe, Mn}$ und Cd krystallisieren sämtlich monoklin holoedrisch (C_{2h}). Die morphologischen Konstanten — nach wachsendem Ionenradius für R'' geordnet — sind aus Tab. 1 ersichtlich.

Tabelle 1.

R''	Ion.-Rad.	a : b : c	β
Cu	0.75 Å	1.3799 : 1 : 0.6749	122° 10.4'
Mg	0.78 Å	1.4803 : 1 : 0.7835	124° 52.0'
Ni	0.78 Å	1.4997 : 1 : 0.7939	124° 41.4'
Co	0.82 Å	1.3332 : 1 : 0.6228	124° 20.2'
Zn	0.83 Å	1.3466 : 1 : 0.6255	123° 50.9'
Fe	0.83 Å	1.4295 : 1 : 0.8350	124° 20.7'
Mn	0.91 Å	1.3328 : 1 : 0.6208	123° 55.3'
Cd	1.03 Å	1.4824 : 1 : 0.7869	124° 54.0'

Es bestehen also 2 Reihen isomorpher Verbindungen, je nachdem die Artkonstante β zwischen den Winkelwerten von 124° 41.4' und 124° 54.0' oder innerhalb der Grenzen von 123° 50.9' und 124° 20.2' liegt. Zu der ersten Reihe isomorpher Salze gehören die Mg-, Ni- und Cd-Salze, zu der zweiten Gruppe die entsprechenden Verbindungen von Co, Zn und Mn. Das Cu-Salz mit einem Winkelwert für 122° 10.4' gehört zu keiner der beiden Isomorphie-Gruppen; aber auch das Fe-Salz mit einem β -Winkelwert von 124° 20.7' steht in keiner Isomorphie-Beziehung zu den übrigen Salzen, obwohl der Wert von dem des Co-Salzes nur um eine halbe Minute abweicht.

Die dargestellten Salze sind in Wasser leicht löslich; aus der schwach sauer reagierenden Lösung können sowohl das Anion wie das Kation durch spezifische Reagenzien leicht niedergeschlagen werden. Diese vollkommene Dissoziation in wäßrigem Medium zeigt den schwach komplexen Charakter.

Der molekularen Struktur nach und wegen ihres Verhaltens in wäßriger Lösung können die Salze den Sulfaten der Vitriol-Reihe angegliedert werden; aber genau so gut — eben nach ihrer vollkommenen Dissoziation in wäßriger Lösung — sind sie auch als Sulfatosalze mäßiger Komplexität aufzufassen. Wir müssen annehmen, daß zwischen den Sulfatosalzen, die die ersten Glieder der Klasse der Verbindungen höherer Ordnung bilden, und den Sulfaten der „Vitriol-Reihe“ sich der Rest der Verbindungen einreihet, welche in wäßrigen Lösungen einen immer höheren Dissoziationsgrad und eine immer niedrigere Komplexität aufweisen. Diese Stufung zwischen den beiden Gruppen gilt nur für die wäßrigen Lösungen, für den festen Zustand aber gibt es in bezug auf die molekulare Struktur nur die zwei von A. Werner⁴⁾ angegebenen Möglichkeiten:



³⁾ S. von Gliszczynski u. E. Stoicovici: Beitrag zur Chemie und Morphologie der Doppelsalze vom Typus $RSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot \text{Piperazin} \cdot 6H_2O$, Revista Muzeului Mineral. al Univ. din Cluj, Bd. VI, No. 1—2, S. 97—103 [1936]. Ferner: E. Stoicovici u. S. von Gliszczynski: Die kristallmorphologischen Konstanten der Doppelsalze vom Typus $R''SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot \text{Piperazin} \cdot 6H_2O$, Ztrbl. Mineral. 1937, Abt. A, Nr. 1, S. 13. ⁴⁾ 1. c.

Außer der vollkommenen Dissoziation stellen für die zu betrachtenden Komplexsalze noch einige andere Eigenschaften das Vorhandensein eines Metall-Hydrat-Komplexes entsprechend der ersten Konstitutionsformel unter Beweis. Von diesen kommen zunächst die Eigenfarben dieser Verbindungen in Frage, die denen der einfachen Sulfate entsprechen, wodurch die Existenz der hydratisierten Metallatome erwiesen ist. Ein zweiter Beweis für die Existenz des Radikals $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ ergibt sich aus der Möglichkeit, alle 6 Wassermoleküle durch 3 Äthylendiamin-Moleküle zu ersetzen, eine Substitution, wie sie bei allen hydratisierten Salzen vorgenommen werden kann. Ein solcher Austausch wäre nicht möglich, wenn eine Strukturformel nach 2 vorliegen würde.

Die Austauschreaktion der H_2O -Moleküle zum Nachweis der angeführten Konstitution wurde bei 18—20° ausgeführt, um die ursprüngliche Struktur der Moleküle zu erhalten. Dabei erfolgte unter der Einwirkung des Äthylendiamins auf die festen Salze ein Farbwechsel, und zwar bei dem Cu-Salz von blau nach violett, beim Ni-Salz von grün nach violett, beim Co-Salz von rot nach gelbrosa. Die Zusammensetzung der neuen Verbindungen ist $[\text{Me en}_3] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Pip.}$ (Me = Ni, Co, Cu, Cd).

In Verfolgung desselben strukturellen Zweckes konnten mit Hilfe von NH_3 -Gas und Pyridin noch folgende Verbindungen dargestellt werden:



Die gleiche Farbe, dieselbe Art der Substitution und die starke Dissoziation in Analogie zu den einfachen Sulfaten berechtigen bei den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen höherer Ordnung zu der Annahme der Existenz des Metall-Hydrat-Komplexes $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ und ihrer Bildung durch einfache Addition des Basensulfats an das hydratisierte Metallsulfat. Ihre Strukturformel ist demnach: $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Pip.}$ Die Verbindungen enthalten demnach kein komplexes Anion wie die Sulfatosalze.

Beschreibung der Versuche.

a) Darstellung der Piperazin-Metall-Sulfate.

Die Darstellungsmethode der Komplexsalze ist für alle Salze die gleiche. Die Lösungen I und II (s. Tab. 2) werden zusammengegeben; enthält das Gemisch noch einen Niederschlag, so fügt man einige Tropfen H_2SO_4 bis zur Lösung zu. Die Mischung wird im Wasserbade auf $\frac{1}{3}$ konzentriert; nach Abkühlung auf Zimmertemperatur krystallisieren nach einiger Zeit die in der Tabelle angegebenen Komplex-Verbindungen aus. Am schwersten lassen sich die Verbindungen von Mn und Fe darstellen, die erste wegen der großen Löslichkeit, die zweite wegen der leichten Oxydierbarkeit. Durch wiederholtes Krystallisierenlassen, bis die günstigste Konzentration erreicht wird, gelingt es aber, auch diese beiden Salze in der gewünschten Reinheit zu erhalten. Es empfiehlt sich, nur die zuerst ausgeschiedenen Krystalle zur Untersuchung heranzuziehen und nicht die späteren, weil diese leicht durch das einfache Sulfat oder durch Piperazinsulfat verunreinigt sein können. Die Krystalle werden durch Absaugen mit Wasser von der anhaftenden

Tabelle 2.

Ausgangsstoff	Lösung I		Lösung II			Erhaltene neue Verbindungen
	Menge in g	Gelöst in Wasser ccm	Piperazin in g	Gelöst in Wasser ccm	H ₂ SO ₄ konz. in ccm	
1) MgSO ₄ · 7 H ₂ O	5	Minimum	3	30	1.8	MgSO ₄ · H ₂ SO ₄ · Pip. · 6 H ₂ O
2) MnSO ₄ · 4 H ₂ O	2	„	3	40	2.0	MnSO ₄ · H ₂ SO ₄ · Pip. · 6 H ₂ O
3) CoSO ₄ · 7 H ₂ O	2	25	3	25	1.5	CoSO ₄ · H ₂ SO ₄ · Pip. · 6 H ₂ O
4) FeSO ₄ · 7 H ₂ O	3	30	3	25	2	FeSO ₄ · H ₂ SO ₄ · Pip. · 6 H ₂ O
5) NiSO ₄ · 7 H ₂ O	2	25	3	25	2	NiSO ₄ · H ₂ SO ₄ · Pip. · 6 H ₂ O
6) ZnSO ₄ · 7 H ₂ O	2	25	4	45	1.5	ZnSO ₄ · H ₂ SO ₄ · Pip. · 6 H ₂ O
7) CuSO ₄ · 5 H ₂ O	5	40	2	30	2	CuSO ₄ · H ₂ SO ₄ · Pip. · 6 H ₂ O
8) CdSO ₄ · 8 H ₂ O	2	30	3	45	1.5	CdSO ₄ · H ₂ SO ₄ · Pip. · 6 H ₂ O

Mutterlauge befreit. Das Mn-Salz darf wegen der höheren Löslichkeit nur mit sehr wenig Wasser gewaschen werden. Zur Reinigung des Fe-Salzes wird mit H₂SO₄ angesäuertes Wasser benützt. Schließlich werden die Salze auf einer porösen Platte an der Luft getrocknet.)

In Tab. 3 sind die Analysenergebnisse der Salze angegeben.

b) Darstellung der Verbindungen mit en, NH₃ und Py.

0.7 g [Me(H₂O)₆] SO₄ · H₂SO₄ · Pip. (Me = Ni, Co, Cu, Cd) werden mit 2 ccm Äthylendiamin-hydrat im Mörser sorgfältig gemischt. Darauf gibt man 30 ccm 96-proz. Alkohol hinzu, worauf die Salze sofort in Reaktion treten, ihre Farbe wechseln und ihr Volumen vergrößern. Man rührt das Gemisch einige Minuten gut durch, bis es homogen erscheint. Dann wird das Pulver abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die neuen Verbindungen lösen sich in Wasser unter hydrolytischer Spaltung und Abscheidung basischer Salze.

Tab. 4 bringt die Analysen dieser Verbindungen.

Da es nicht gelungen ist, eine Verbindung mit Ammoniak nach der beschriebenen allgemeinen Methode darzustellen, nämlich durch Überleiten von NH₃-Gas über die im U-Rohr befindliche Substanz, wurde ein anderes Verfahren angewandt. Man breitet eine dünne Schicht von 0.5 g [Cu(H₂O)₆] SO₄ · H₂SO₄ · Pip. auf einer porösen Platte im Vakuumexsiccator über P₂O₅ aus und leitet getrocknetes Ammoniak darüber. Wie der rasch eintretende Farbumschlag zeigt, erfolgt sofort eine Reaktion. Man läßt das Ganze 3 Stdn. in der NH₃-Atmosphäre stehen, entfernt dann das unverbrauchte NH₃ und ersetzt es durch neues; nach weiteren 4 Stdn. ist der Stoff homogen violett gefärbt. An der Luft geht ein Teil des Ammoniaks verloren, und die Verbindung wechselt ihre Farbe; in Wasser löst sie sich unter Hydrolyse. Die Verbindung $\left[\text{Ni} \begin{matrix} \text{Py}_4 \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{matrix} \right] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Pip.}$, die noch 2 Mol. Wasser enthält, wurde, wie folgt, hergestellt. Zu 0.5 g [Ni(H₂O)₆] SO₄ · H₂SO₄ · Pip. fügt man 10 ccm Pyridin. Im ersten Augenblick findet Auf-

Tabelle 3.

Verbindung	Metall-Bestimmung			SO ₄ -Bestimmung			Stickstoff-Bestimmung				
	Ein- waage g	Gefunden g	Gef. Me %	Ein- waage g	Gef. BaSO ₄ %	Gef. SO ₄ %	Ein- waage g	V ccm	t °	Druck mm	Gef. N %
1 MgSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·Pip.·6H ₂ O Ber.	0.3494 0.2702	Mg ₂ O·P ₂ 0.0918 0.0706	5.73 5.70	0.1694 0.2728	0.1914 0.3100	46.50 46.76	0.3538 0.5133	21.7 32.0	16 20	716 714	6.82 6.82
2 ZnSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·Pip.·6H ₂ O Ber.	0.3064 0.2577	[ZnPy ₂](SCN) ₂ 0.2266 0.1904	14.24 14.22	0.3564 0.2901	0.3700 0.2980	42.71 42.26	0.3542 0.3924	19.6 21.4	16 17	725 730	6.23 6.16
3 CoSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·Pip.·6H ₂ O Ber.	0.2132 0.1581	[CoPy ₄](SCN) ₂ 0.2342 0.1722	13.19 13.07	0.1674 0.1364	0.1749 0.1427	42.99 43.04	0.4119 0.3540	23.5 20.4	21 23	714 711	6.22 6.21
4 NiSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·Pip.·6H ₂ O Ber.	0.2057 0.2702	Ni ₃ H ₁₄ O ₄ N ₄ 0.1305 0.1738	13.07 12.99	0.2687 0.2282	0.2825 0.2397	43.26 43.21	0.3990 0.3282	22.5 19.3	20 18	721 723	6.23 6.56
5 FeSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·Pip.·6H ₂ O Ber.	0.3048 0.4056	Fe ₂ O ₃ 0.0540 0.0725	12.40 12.50	0.2131 0.1662	0.2245 0.1748	43.35 43.28	0.3734 0.2190	21.4 12.5	19 18	719 721	6.33 6.35
6 MnSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·Pip.·6H ₂ O Ber.	0.2640 0.4410	MnSO ₄ 0.0900 0.1502	12.40 12.36	0.1149 0.2427	0.1212 0.2536	43.40 43.02	0.4380 0.1867	25.0 10.7	18 19	721 719	6.35 6.33
7 CuSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·Pip.·6H ₂ O Ber.	0.2250 0.1568	[CuPy ₂](SCN) ₂ 0.1683 0.1171	14.08 14.05	0.1239 0.1800	0.1284 0.1880	42.64 42.83	0.2543 0.2931	14.0 16.0	20 22	720 730	6.07 6.06
8 CdSO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·Pip.·6H ₂ O Ber.	0.3198 0.4313	CdSO ₄ 0.1320 0.1795	22.25 22.43	0.4503 0.2418	0.4182 0.2245	38.21 38.20	0.1944 0.2846	7.2 14.3	19 23	715 711	5.89 5.42

Tabelle 4.

Verbindung	Metall-Bestimmung			SO ₂ -Bestimmung			Stickstoff-Bestimmung				
	Ein- waage g	Gefunden g	Gef. Me %	Ein- waage g	Gefunden BaSO ₄	Gef. SO ₂ %	Ein- waage g	V ccm	l o	Druck mm	Gef. N %
1 [Ni(en) ₂]SO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·Pip. Ber. Ni 11.30; SO ₄ 37.00; N 21.57.	0.1110 0.1184	NiC ₈ H ₁₄ N ₄ O ₄ 0.0626 0.0652	11.46 11.18	0.1486 0.1622	0.1354 0.1474	37.49 37.39	0.1797 0.2226	35.1 44.50	21 20	724 712	21.57 21.82
2 [Co(en) ₂]SO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·Pip. Ber. Co 11.35; SO ₄ 36.99; N 21.56.	0.1330 0.1701	CoSO ₄ 0.0388 0.0411	11.10 11.17	0.1350 0.1042	0.1218 0.0940	37.12 37.11	0.2255 0.2199	40.1 38.9	15 15	728 729	20.19 20.11
3 [Cu(en) ₂]SO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·Pip. Ber. Cu 12.13; SO ₄ 36.67; N 21.36.	0.1454 0.1291	[CuPy ₂](SCN) ₂ 0.0950 0.0853	12.30 12.43	0.2485 0.2043	0.2210 0.1829	36.60 36.84	0.1424 0.1271	28.1 23.3	17 12	711 733	21.73 21.18
4 [Cd(en) ₂]SO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·Pip. Ber. Cd 19.62; SO ₄ 33.87; N 19.55.	0.1126 0.2102	CdSO ₄ 0.0408 0.0760	19.53 19.49	0.1656 0.1566	0.1382 0.1290	34.34 33.90	0.1784 0.1668	30.2 28.5	16 14	726 724	19.10 19.36
5 [Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·Pip. Ber. Cu 15.04; SO ₄ 45.43; N 19.87.	0.1606 0.1302	[CuPy ₂](SCN) ₂ 0.1292 0.1055	15.14 15.25	0.1994 0.1768	0.2215 0.1949	45.70 45.30	0.00577 0.00628	VKort 1.028 1.120	18.8 18	727 726	19.94 19.98
6 [NiPy ₄ (H ₂ O) ₂]SO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·Pip. Ber. Ni 8.49; SO ₄ 27.80; N 12.16.	0.0768 0.0566	NiC ₈ H ₁₄ O ₂ N ₄ 0.0304 0.0219	8.03 7.86	0.1225 0.1211	0.0819 0.0806	27.51 27.39	0.0952 0.1337	10.4 14.6	17 16	728 726	12.32 12.32

lösung statt. Durch Erwärmen im Wasserbade scheidet sich ein blaues, voluminöses Pulver ab, das noch einige Zeit dem Wasserbade gehalten und ab und zu durchgerührt wird, bis es homogen erscheint. Darauf wird abgesaugt, mit Pyridin gewaschen und im Vakuumexsiccator über P_2O_5 und Pyridin getrocknet. An der Luft verliert das Salz Pyridin. Die Analyse dieser Verbindung findet sich in Tab. 4.

76. K. Weber und A. Režek: Über die aktivierte Oxalsäure.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. techn. Fakultät u. d. Institut für Pharmakologie u. Toxikologie d. medizin. Fakultät d. Universität in Zagreb.]

(Eingegangen am 16. Januar 1937.)

Bei der Einwirkung geringer Mengen Kaliumpermanganat auf überschüssige Oxalsäure entsteht — außer den bekannten Reaktionsprodukten — ein Stoff mit besonderen Eigenschaften, den F. Oberhauser und Mitarbeiter¹⁾ als „aktivierte Oxalsäure“, bezeichnet haben. Die Aktivität dieses Stoffes äußert sich in seinem hervorragenden Reduktionsvermögen gegenüber verschiedenen Substanzen (z. B. $HgCl_2$), welches dasjenige der gewöhnlichen Oxalsäure und ähnlicher Stoffe weit übertrifft. Es ist anzunehmen, daß die große Reaktionsfähigkeit der nach der Reaktion mit dem Kaliumpermanganat noch vorhandenen Oxalsäure durch Aufnahme bestimmter Energiebeträge erreicht wurde, die bei der exothermen Primärreaktion frei geworden sind. In diesem Sinne könnte die aktivierte Oxalsäure mit den durch Lichtabsorption angeregten (aktivierten) Molekülen mancher Stoffe verglichen werden, wobei sich allerdings als wesentlicher Unterschied eine lange, u. U. mehrere Stunden währende natürliche Lebensdauer für die aktivierte Oxalsäure ergibt. Diese Auffassung über die Natur der reaktionsfähigen Oxalsäure wird besonders gestützt durch die Beobachtung, daß sie durch die Einwirkung geringer Mengen von Inhibitoren (Phenolen und Farbstoffen) deaktiviert werden kann und so in die normale Oxalsäure mit geringem Reduktionsvermögen übergeführt wird, ohne daß dabei der Inhibitor einen dauernden chemischen Umsatz erleidet²⁾.

Kürzlich hat nun E. Schröer³⁾ die Ansicht geäußert, daß die aktivierte Oxalsäure identisch ist mit der Glyoxylsäure und es sich somit bei den Versuchen mit Kaliumpermanganat nicht um eine Aktivierung der Oxalsäure, sondern um ihre teilweise chemische Reduktion handelt. Die Glyoxylsäure, die ein starkes Reduktionsvermögen besitzt, soll dann die Reaktionen ergeben, welche man der aktivierten Form der Oxalsäure zugeschrieben hat.

Gegen diese Ansicht Schröers sprechen aber schon die früheren Versuche über die Deaktivierung der aktivierten Oxalsäure, die eine Reduktion von $HgCl_2$ durch Stoffe, die sich nach stöchiometrischen Beziehungen aus Oxalsäure gebildet haben, ausschließen. Denn es ergab sich, daß relativ kleine Mengen $KMnO_4$ bedeutend größere Mengen Oxalsäure zur Reaktion

¹⁾ F. Oberhauser u. W. Hensinger, B. **61**, 521 [1928]; F. Oberhauser u. J. Schormüller, A. **470**, 111 [1929].

²⁾ K. Weber, Ztschr. physik. Chem. (B) **25**, 363 [1934]; (A) **172**, 459 [1935].

³⁾ B. **69**, 2037 [1936]; **69**, 2243 [1936].