

Zur Konstitution von Metallhydroxyalkomplexen in Lösung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Hayek und G. Barth-Wehrenalp.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

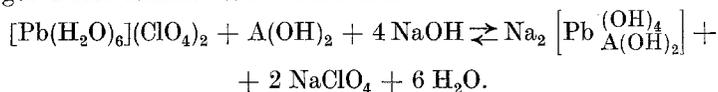
(Eingelangt am 1. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Polyvalente Alkohole, Oxysäuren usw. verhindern bekanntlich die Fällung von Schwermetallhydroxyden durch Alkalien. Die Konstitution der in diesen Lösungen vorhandenen Komplexe ist bis heute noch nicht eindeutig aufgeklärt, wie besonders die in letzter Zeit erschienenen Arbeiten¹⁻⁴ erkennen lassen.

Wir haben die Ultraviolettabsorption derartiger Lösungen — speziell von Blei und Kupfer — untersucht und mit Perchlorat- sowie Plumbit- bzw. Cupritlösungen entsprechender Konzentrationen verglichen.

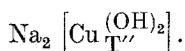
Es ergab sich zunächst, daß Komplexe in verdünnter wäßriger Lösung nur in alkalischem Milieu vorhanden sind. Über die Konstitution kann gesagt werden, daß das Metall als Zentralatom eines durch die Polyoxyverbindung stabilisierten komplexen Hydroxo- (Aquo-) Anions vorliegt, in dem die organische Komponente jeweils zwei Koordinationsstellen einnimmt. (Eine ähnliche Stabilisierung von Hydroxoanionen durch teilweisen Ersatz der Hydroxylgruppe durch Halogen haben *R. Scholder* und *R. Pütsch*⁵ in den von ihnen beschriebenen Blei-Halogeno-Hydroxo-Verbindungen nachgewiesen.) Zur Erklärung des Verhaltens dieser Komplexe muß nicht — wie es bisher fast ausschließlich üblich war — angenommen werden, daß der Wasserstoff der alkoholischen Hydroxylgruppen abdissoziiert ist, vielmehr erscheint speziell bei Weinsäure durchaus wahrscheinlich, daß durch Wasserstoffbrückenbindung mit dem benachbarten Karbonylsauerstoff die Komplexbindung Metall—alkoholischer Sauerstoff besonders begünstigt wird.

Eine mit einem mehrwertigen Alkohol versetzte Bleiperchloratlösung benötigt zur Auflösung des mit Natronlauge primär ausgefallenen Niederschlages 4 Mol Alkali. Wir formulieren:

¹ *J. J. Lingane*, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 870 (1943).² *M. Bobtelsky* und *J. Jordan*, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 1824 (1945).³ *P. Pfeiffer*, *Z. anorg. allg. Chem.* **256**, 319 (1948).⁴ *H. Reihlen*, *Z. anorg. allg. Chem.* **257**, 340 (1948). Hier auch weitere Literaturhinweise. *Z. Naturf.* **4 b**, 1 (1949).⁵ *Z. anorg. allg. Chem.* **217**, 214 (1934).

Bei Verdünnung der Lösung dieses Komplexes (Vorgang rechts nach links) wird die UV-Absorption (wobei das *Lambert-Beersche* Gesetz nicht erfüllt ist) soweit nach kürzeren Wellen verschoben, daß sie schließlich in die des hydratisierten Bleiions übergeht, während bei Überschuß von Alkali durch Verdünnung die Plumbitabsorption erscheint. Ein anderes von der Verdünnung abhängiges Gleichgewicht besteht zwischen Plumbit und Alkohol einerseits und Blei-Alkohol-Hydroxokomplex und Wasser andererseits.

Die Kupferkomplexe der *Fehlingschen* Lösung, die von *Fr. Bullheimer* und *E. Seitz*⁶ kristallisiert dargestellt wurden, lassen sich *lediglich durch Einbau der „Kristallwassermoleküle“*, die nicht ohne Zersetzung (Farbänderung) entfernt werden können, im Sinne unserer Auffassung formulieren. So z. B. das Monotartrat:



Damit im Einklang steht die Feststellung von *H. Reihlen*⁴, daß das Cu-Tartrat $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ nach der Formel $\text{H}[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{OH})]$ in Lösung relativ stark sauer reagiert. — Eine ausführliche Darstellung der Versuchsergebnisse und weitere Auswertung in der angedeuteten Richtung erscheint später in dieser Zeitschrift.

Über die Margules'sche Lösung der Gleichung von Duhem.

(Kurze Mitteilung.)

Von

L. Ebert, H. Tschamler und H. Wächter.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

I. Die Lösung von *M. Margules*¹ der *Duhemschen* Gleichung, mit den Gesetzen von *Raoult* ($x_i \rightarrow 1$) und von *Henry* ($x_i \rightarrow 0$) als Randbedingungen, lautet für die Aktivitäten a_i , bzw. Molenbrüche x_i der kondensierten Phasen eines Zweistoffsystems:

$$\ln(a_1/x_1) = \alpha_2/2 \cdot x_2^2 + \alpha_3/3 \cdot x_2^3 + \dots + \alpha_n/n \cdot x_2^n, \quad (1a)$$

$$\ln(a_2/x_2) = \beta_2/2 \cdot x_1^2 + \beta_3/3 \cdot x_1^3 + \dots + \beta_n/n \cdot x_1^n. \quad (1b)$$

Für die α - und β -Werte gelten noch lineare Verknüpfungen, für 4 Glieder ($n = 5$) z. B. nach folgendem Schema:

$$\begin{aligned} \beta_2 = \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5; & \quad -\beta_3 = \alpha_3 + 2\alpha_4 + 3\alpha_5; \quad \beta_4 = \alpha_4 + 3\alpha_5; \\ & \quad -\beta_5 = \alpha_5. \end{aligned} \quad (2)$$

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 2374 (1899); **33**, 817 (1900).

¹ S.-B. Akad. Wiss. Wien, Math. Nat. Kl. (II) **104**, 1243 (1895).