

# Über einige Komplexverbindungen der Molybdän- und Wolframsäure mit organischen Säuren.

Von

HERMANN GROSSMANN und HANS KRÄMER.

Wenn es auch noch nicht gelungen ist, aus der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von gemischten Lösungen verschiedenartiger Elektrolyte in jedem Falle quantitative Beziehungen für das in der Lösung bestehende Gleichgewicht herzuleiten, so geben uns die Zahlen für die Leitfähigkeit doch häufig darüber Aufschluss, ob in der Lösung eine Vereinigung der verschiedenen Ionen zu einem Komplexen stattgefunden hat.<sup>1</sup>

In einer früheren Mitteilung<sup>2</sup> konnten wir, fast gleichzeitig mit ROSENHEIM und BERTHEIM,<sup>3</sup> nachweisen, dass die lösliche Molybdänsäure sich mit Wein-, Äpfel- und Zitronensäure zu ausgezeichnet leitenden komplexen Verbindungen vereinigen kann. Die Existenz derartiger komplexer Säuren ergab sich mit Sicherheit aus dem

---

<sup>1</sup> Von den Arbeiten, welche sich mit gemischten Elektrolyten beschäftigen, seien die hauptsächlichsten hier angeführt: GROTHIAN, *Wied. Ann.* **18** (1883), 177. — BENDER, *Wied. Ann.* **22** (1884), 179; **31** (1887), 872. — BOUTY, *Compt. rend.* **103** (1886), 39; **104** (1887), 1699. — KLEIN, *Wied. Ann.* **27** (1886), 151. — ARRHENIUS, *Wied. Ann.* **30** (1887), 51. — KISTIAKOWSKY, *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 97. — MOORE, *Zeitschr. phys. Chem.* **9** (1892), 327. — WERNER und MIOLATI, *Zeitschr. phys. Chem.* **12** (1893), 35; **14** (1894), 506. — WAKEMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* **15** (1894), 159. — MAGNANINI, *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 59; **11** (1893), 281; *Gazz. chim.* **20** (1891), 428; **21** II, (1892), 134. 215; **22** I (1892), 541. — MAC GREGOR, *Phil. Mag.* [5] **41** (1896), 276; *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1900), 529. — MAC GREGOR u. ARCHIBALD, *Phil. Mag.* [5] **45** (1889), 151. — PETERSEN, *Zeitschr. phys. Chem.* **22** (1897), 410. — ABEGG und BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 453. — BARMWATER, *Zeitschr. phys. Chem.* **28** (1899), 131. 424. — SABAT, *Zeitschr. phys. Chem.* **41** (1902), 224. — WOLF, *Zeitschr. phys. Chem.* **40** (1902), 322. — RUDOLF, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 257.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 1606—1610.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 427.

Umstände, daß die Leitfähigkeit der gemischten äquimolekularen Lösungen bedeutend größer war als die Summe der Leitfähigkeiten der Komponenten. Bei der Essigsäure und der Bernsteinsäure zeigte sich umgekehrt die Summe der Leitfähigkeiten größer als das Leitvermögen des Gemisches. Damit stimmt das chemische Verhalten beider Säuren überein.<sup>1</sup> Bei der Oxalsäure und der von ROSENHEIM gemessenen Jodsäure läßt sich aus den Leitfähigkeitsbestimmungen kein bestimmter Schluß ziehen, ob in der Lösung die Komplexsäure existiert, oder ob dieselbe in die Komponenten gespalten ist. Bestimmtere Ergebnisse wurden speziell für die Molybdänoxalsäure,<sup>2</sup> die in festem Zustand isolierbar ist und gut charakterisierte Salze bildet, durch Messungen dieser Verbindungen erwartet. Eine weitere Ausdehnung dieser Untersuchung auf die komplexen Salze der Wein-, Äpfel- und Zitronensäure wurde veranlaßt durch die noch unentschiedene Frage nach der Konstitution der in optischer Hinsicht so interessanten Salze der Oxybernsteinsäuren.<sup>3</sup> Während die Unlöslichkeit der Wolframsäure in Wasser und Säuren keine Messungen der komplexen Säuren gestattete, bot eine Untersuchung der komplexen wolframhaltigen Salze keine Schwierigkeit. Die nahen Beziehungen der beiden anorganischen Metallsäuren zeigten sich auch in ihren Komplexverbindungen mit den organischen Säuren.

### I. Komplexe Oxalate.

Außer der erwähnten komplexen Molybdänoxalsäure stellte ROSENHEIM noch folgende verschiedene Arten komplexer Molybdän- und Wolframoxalate dar:

1.  $R^I_2O(MoO_3)_2C_2O_3 + XH_2O$   
 $R^I_2O(WO_3)_2C_2O_3 + XH_2O$
2.  $R^I_2O(MoO_3)_2C_2O_3 + XH_2O$
3.  $R^IHO(MoO_3)_2C_2O_3 + XH_2O,$

wobei  $R^I$  ein einwertiges Alkaliradikal bedeutet. Die beiden ersten Typen sind neutrale Salze, der dritte ist ein saures Salz. Als Beweis für die komplexe Konstitution dieser Körper führt ROSENHEIM folgende Gründe an. Die sauren Metalloxyde werden in der Kälte durch Mineralsäuren nicht gefällt; erst nach längerem Kochen mit

<sup>1</sup> ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* **4**, 361.

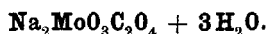
<sup>2</sup> l. c.

<sup>3</sup> ROSENHEIM und ITZIG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 707.

starker Salzsäure und Zerstörung des Komplexes fällt ein Niederschlag der Metallsäuren; ferner wird beim Kochen jener Salze mit Vanadinsäure die Vanadinsäure nicht reduziert, während freie Oxalsäure und saure Oxalate Vanadinsäure augenblicklich reduzieren. Bei obigen Komplexen müssen also die Valenzen des Oxalsäurerestes vollständig abgesättigt sein und die Verbindungen den Typus neutraler Oxalate haben.

Zu erwähnen sind ferner die von ROSENHEIM<sup>1</sup> mitgeteilten Versuche, die Überführungszahlen und das Leitvermögen einiger komplexen Oxalate festzustellen; jedoch liegen die an verschiedenen Stellen für das Leitvermögen derselben Körper angegebenen Zahlen so weit auseinander, daß eine Wiederholung der Messungen an den komplexen Oxalaten notwendig war. Erst wenn das Leitvermögen dieser Körper festgestellt war und sich hieraus etwas über ihre Konstitution aussagen ließe, konnte mit Aussicht auf Erfolg zur Untersuchung der anderen Komplexe geschritten werden.

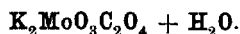
Zur Untersuchung gelangten die gut kristallisierten Salze  $\text{K}_2\text{MoO}_3\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{MoO}_3\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , deren Formeln in Übereinstimmung mit den früheren Angaben gefunden wurden. Die Versuchsanordnung bei den Messungen war die früher beschriebene.<sup>2</sup>



100 ccm der Ausgangslösung enthielten:

0.4345 g ( $\text{Na}_2\text{MoO}_3\text{C}_2\text{O}_4$ ).

$v = 10^{-3} \varphi$	$t = 15^\circ \text{C.}$	$t = 25^\circ \text{C.}$	$c$
32	70.0	88.0	0.0240
64	74.1	94.5	0.0242
128	78.3	99.9	0.0242
256	82.6	105.4	0.0242
512	87.6	111.7	0.0242
1024	94.2	120.2	0.0242



100 ccm der Ausgangslösung enthielten:

0.4848 g ( $\text{K}_2\text{MoO}_3\text{C}_2\text{O}_4$ ).

$v = 10^{-3} \varphi$	$t = 15^\circ \text{C.}$	$t = 25^\circ \text{C.}$	$c$
32	84.2	107.5	0.0243
64	89.7	114.5	0.0243
128	94.8	121.0	0.0243
256	99.2	126.6	0.0243
512	103.8	132.5	0.0243
1024	109.8	140.8	0.0247

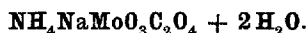
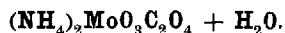
<sup>1</sup> ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* **11** (1896), 225; **21** (1899), 15.

<sup>2</sup> Vergl. auch KRÄMER, Dissertation, Münster i/W. 1904.

Unter  $c$  ist der Temperaturkoeffizient angegeben, welcher nach der Formel  $c = \frac{1}{\kappa} \frac{\kappa_2 - \kappa_1}{t_2 - t_1}$  berechnet wurde, wobei  $\kappa_2$  und  $\kappa_1$  die spezifischen Leitvermögen bei den Temperaturen  $t_2$  und  $t_1$ ,  $\kappa$  den Mittelwert  $\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2}$ , welcher der Temperatur  $\frac{t_1 + t_2}{2}$  entsprechen würde, bezeichnet.

Nach der Regel von OSTWALD soll die Zunahme der äquivalenten Leitfähigkeit eines Salzes einer zweibasischen Säure von  $v = 32$  bis  $v = 1024$  Liter bei  $25^\circ \text{C}$ . 20—25 Einheiten betragen. Betrachten wir in dieser Hinsicht unsere beiden Tabellen, so finden wir, daß diese Zunahme bedeutend überschritten wird. Da die komplexen Salze als ausgesprochen zweibasische Salze reagieren, so kann die Überschreitung der Differenz wohl dadurch hervorgerufen werden, daß der Komplex in den stärkeren Verdünnungen nicht mehr beständig ist, sondern hydrolytisch gespalten wird. Der Zerfall des Komplexes hängt bei niederer Temperatur nur von der Konzentration ab, wie die Konstanz der angegebenen Temperaturkoeffizienten zeigt. Ein Vergleich beider Tabellen lehrt ferner, daß die Leitfähigkeit des Kaliumsalzes bei  $25^\circ \text{C}$ . in allen Konzentrationen fast genau 20 Einheiten höher liegt als die des Natriumsalzes; dieses entspricht der Tatsache, daß die Beweglichkeit des K-Ions ungefähr 20 Einheiten größer ist als die des Na-Ions.

Herr Dr. ROSENHEIM hatte die Freundlichkeit, uns einige Daten über seine Messungen am festen Ammoniummolybdänoxalat und Natriumammoniummolybdänoxalat mitzuteilen, welche wir mit seiner Erlaubnis anführen. Die Zahlen sind mit dem theoretischen Faktor 1.063 auf  $[\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}]$  umgerechnet.



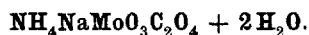
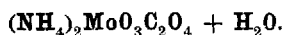
$v = 10^{-3} \varphi$	$\lambda$	$\lambda$
32	99.6	90.7
64	107.4	96.7
128	$114.2 \Delta_{-32} = 33.3$	$102.9 \Delta_{1024-32} = 32.7$
256	119.8	108.4
512	126.4	115.6
1024	132.9	123.4

Beide Salze stimmen gut mit den Messungen des Natrium- und Kaliumsalzes und zeigen auch in den stärkeren Verdünnungen den Eintritt eines Zerfalles des komplexen Ions. Da die Beweglichkeit

Unter  $c$  ist der Temperaturkoeffizient angegeben, welcher nach der Formel  $c = \frac{1}{\kappa} \frac{\kappa_2 - \kappa_1}{t_2 - t_1}$  berechnet wurde, wobei  $\kappa_2$  und  $\kappa_1$  die spezifischen Leitvermögen bei den Temperaturen  $t_2$  und  $t_1$ ,  $\kappa$  den Mittelwert  $\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2}$ , welcher der Temperatur  $\frac{t_1 + t_2}{2}$  entsprechen würde, bezeichnet.

Nach der Regel von OSTWALD soll die Zunahme der äquivalenten Leitfähigkeit eines Salzes einer zweibasischen Säure von  $v = 32$  bis  $v = 1024$  Liter bei  $25^\circ \text{C}$ . 20—25 Einheiten betragen. Betrachten wir in dieser Hinsicht unsere beiden Tabellen, so finden wir, daß diese Zunahme bedeutend überschritten wird. Da die komplexen Salze als ausgesprochen zweibasische Salze reagieren, so kann die Überschreitung der Differenz wohl dadurch hervorgerufen werden, daß der Komplex in den stärkeren Verdünnungen nicht mehr beständig ist, sondern hydrolytisch gespalten wird. Der Zerfall des Komplexes hängt bei niedriger Temperatur nur von der Konzentration ab, wie die Konstanz der angegebenen Temperaturkoeffizienten zeigt. Ein Vergleich beider Tabellen lehrt ferner, daß die Leitfähigkeit des Kaliumsalzes bei  $25^\circ \text{C}$ . in allen Konzentrationen fast genau 20 Einheiten höher liegt als die des Natriumsalzes; dieses entspricht der Tatsache, daß die Beweglichkeit des K-Ions ungefähr 20 Einheiten größer ist als die des Na-Ions.

Herr Dr. ROSENHEIM hatte die Freundlichkeit, uns einige Daten über seine Messungen am festen Ammoniummolybdänoxalat und Natriumammoniummolybdänoxalat mitzuteilen, welche wir mit seiner Erlaubnis anführen. Die Zahlen sind mit dem theoretischen Faktor 1.063 auf  $[\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}]$  umgerechnet.

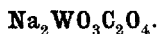


$v = 10^{-8} \varphi$	$\lambda$	$\lambda$
32	99.6	90.7
64	107.4	96.7
128	$114.2 \Delta_{-32} = 33.3$	$102.9 \Delta_{1024-32} = 32.7$
256	119.8	108.4
512	126.4	115.6
1024	132.9	123.4

Beide Salze stimmen gut mit den Messungen des Natrium- und Kaliumsalzes und zeigen auch in den stärkeren Verdünnungen den Eintritt eines Zerfalls des komplexen Ions. Da die Beweglichkeit

Grunde wurden Gemische von Natriumwolframat mit organischen Säuren in ausgedehnterem Maße untersucht.

Ganz ähnliche Verhältnisse wie das Molybdänoxalat zeigt auch das komplexe Wolframoxalat, doch ersieht man aus der Differenz des End- und Anfangswertes, daß das Wolframoxalat nicht so stark hydrolytisch gespalten wird als das Molybdänoxalat.



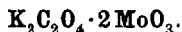
100 ccm der Ausgangslösung enthielten:

0.1406 g  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  ( $\frac{1}{32}$  g-Äq.)

+ 0.4595 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ( $\frac{1}{32}$  g-Äq.).

$v = 10^{-3} \varphi$	$\lambda$
32	88.4
64	94.4
128	100.3 $\Delta_{1024-32} = 28.6$
256	105.5
512	110.7
1024	117.0

Ferner wurde eine Mischung untersucht, welche die Zusammensetzung eines Dimolybdänoxalats besaß; dieselbe wurde hergestellt, indem zu einer abgewogenen Menge des festen Kaliummolybdänoxalats die nötige Menge gelöster Molybdänsäure zugesetzt wurde. Wie die Leitfähigkeitsbestimmungen zeigen, ist auf keinen Fall in der Lösung ein zweibasisches Salz enthalten. Entweder tritt bei dieser Mischung keine Kondensation zu einem Dimolybdänoxalat ein, oder das Salz ist nur in konzentrierteren Lösungen beständig, erleidet aber in den höheren Verdünnungen starke Hydrolyse.



100 ccm der Ausgangslösung enthielten:

0.4848 g  $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2\text{MoO}_3$  ( $\frac{1}{32}$  g-Äq.)

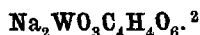
+ 0.2250 g  $\text{MoO}_3$  ( $\frac{1}{32}$  g-Äq.)

$v = 10^{-3} \varphi$	$\lambda$
32	110.5
64	127.2
128	144.8 $\Delta_{1024-32} = 91.9$
256	162.8
512	180.4
1024	202.4

## II. Komplexe Salze der Oxysäuren.

An die komplexen Oxalate schlossen sich die komplexen Molybdate und Wolframate der Monooxy- und Dioxy-Bernsteinsäure. Von den Dioxybernsteinsäuren wurde sowohl Traubensäure als auch Weinsäure untersucht. Die molekulare Leitfähigkeit der beiden Säuren stimmt gut mit den Angaben OSTWALDS<sup>1</sup>.

$v = 10^{-3} \varphi$	Molekulares Leitvermögen der	
	Weinsäure	Traubensäure
32	62.3	62.8
64	84.6	85.6
128	113.8	114.5
256	150.3	150.5
512	196.2	194.0
1024	247.9	246.8

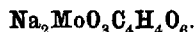


100 ccm der Ausgangslösung enthielten:

0.2344 g  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  ( $\frac{1}{32}$  g-Äq.)  
 + 0.4595 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ( $\frac{1}{32}$  g-Äq.)

$v = 10^{-3} \varphi$	$\lambda$ (Weinsäure)	$\lambda$ (Traubensäure)
32	79.2	80.5
64	88.3	88.9
128	94.8 $\Delta_{1024-32} = 30.0$	95.2 $\Delta_{1024-32} = 28.0$
256	99.6	99.8
512	104.4	103.9
1024	109.2	107.5

Es entsteht also sowohl bei der inaktiven Traubensäure als auch bei der aktiven Weinsäure derselbe Komplex.



100 ccm der Ausgangslösung enthielten:

0.4689 g  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (Weinsäure) ( $\frac{1}{16}$  g-Äq.)  
 + 0.6440 g  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ( $\frac{1}{16}$  g-Äq.)

$v = 10^{-3} \varphi$	$\lambda$
16	66.8
32	79.4
64	87.9 $\Delta_{1024-32} = 38.1$
128	95.0
256	100.9
512	107.8
1024	117.5

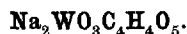
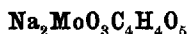
<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **3** (1889), 241. — KOHLRAUSCH und HOLBORN, Das Leitvermögen d. Elektr., S. 181.

<sup>2</sup> ROSENHEIM und ITZIG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 707. Vergl. LANDOLT, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 221.

Z. anorg. Chem. Bd. 41.

Eine Vergleichung der beiden letzten Tabellen zeigt, daß die beiden komplexen Salze der Weinsäure bis zur Konzentration von  $\frac{1}{256}$  Grammäquivalent im Liter fast gleiches Leitvermögen besitzen; bei weiterer Verdünnung tritt beim Molybdäntartrat stärkere hydrolytische Zersetzung ein. Das komplexe Wolframion ist also beständiger als das komplexe Molybdänion, ebenso wie die bei den komplexen Oxalaten.

Das gleiche Verhältnis zeigt sich auch bei den komplexen äpfelsauren Salzen. Obgleich die Weinsäure eine höhere Leitfähigkeit besitzt als die Äpfelsäure, so zeigen doch die komplexen Malate ein stärkeres Leitvermögen als die komplexen Tartrate; auch ist die Einwirkung der Hydrolyse bei den Malaten bedeutend geringer als bei den Tartraten, wie aus den Differenzen der Anfangs- und Endwerte hervorgeht.

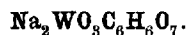
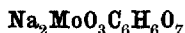


100 ccm der Ausgangslösung enthielten:

0.4189 g  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  ( $\frac{1}{16}$  g-Äq.).

+ 0.6440 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ( $\frac{1}{16}$ g-Äq.)		+ 0.9190 g $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ( $\frac{1}{16}$ g-Äq.)	
$v = 10^{-8} \varphi$	$\lambda$		$\lambda$
16	78.2		78.7
32	84.5		85.9
64	89.9 $A_{1024-32} = 29.6$		90.3 $A_{1024-32} = 20.8$
128	94.1		95.5
256	98.8		99.4
512	104.8		103.0
1024	114.1		106.7

Wie wir schon bei den komplexen Säuren gesehen haben, bildet Zitronensäure mit Molybdänsäure eine stark leitende Verbindung; wir haben nun weiterhin Gemische äquivalenter Mengen von Zitronensäure mit Natriummolybdat und Natriumwolframat untersucht. Das Ergebnis ist folgendes:



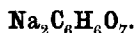
100 ccm der Ausgangslösung enthielten:

0.6002 g  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  ( $\frac{1}{16}$  g-Äq.).

+ 0.6440 g $\text{NaMoO}_4$ ( $\frac{1}{16}$ g-Äq.)		+ 0.9190 g $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ( $\frac{1}{16}$ g-Äq.)	
$v = 10^{-8} \varphi$	$\lambda$		$\lambda$
16	71.7		72.5
32	78.6		79.2
64	84.9 $A_{1024-32} = 27.2$		85.1 $A_{1024-32} = 27.2$
128	91.0		90.5
256	91.0		95.9
512	104.1		100.2
1024	112.2		106.4



Obwohl die Zitronensäure eine dreibasische Säure ist, ersieht man aus obigen Zahlen, daß sich analoge Komplexe wie bei den zweibasischen Säuren gebildet haben. Diese Schlusfolgerung ist gerechtfertigt, da bei den dreibasischen Säuren das dritte H-Ion erst bei stärkerer Verdünnung dissoziiert. Aus der Leitfähigkeit des Dinatriumzitrats, welche WALDEN<sup>1</sup> gemessen hat, ersieht man ebenfalls, daß die Abspaltung des nicht durch Natrium ersetzten Wasserstoffes bei den angewandten Verdünnungen noch nicht stattgefunden hat.



$$\begin{array}{ccccccc} v = 10^{-3} \varphi & = & 32 & 128 & 512 & 1024 & \\ \lambda & = & 80 & 90 & 97 & 102 & A = 22. \end{array}$$

Um die von GERNEZ<sup>2</sup> vertretene Ansicht, daß nämlich Wein- und Äpfelsäure bei Zusatz wachsender Mengen neutraler Molybdate und Wolframate Komplexe bilden, welche auf ein Molekül der organischen Säuren eine oder mehrere Moleküle Salz enthalten, weiter zu studieren, wurden einige Gemische untersucht, in welchen obige Verhältnisse vorliegen. Bilden sich in diesen Lösungen je nach der zugesetzten Salzmenge verschiedenartige Komplexe, so muß sich diese Tatsache auch aus den Ergebnissen der Leitfähigkeit erkennen lassen. Bildet sich aber nur der einfache Komplex, welcher auf ein Molekül Säure ein Molekül Salz enthält, so finden sich in der Lösung zwei Salze zweier verschiedener zweibasischer Säuren.

Da nun alle gleichwertigen Salze in gleichen Konzentrationen fast denselben Dissoziationsgrad besitzen, so wird beim Vermischen zweier derartiger Substanzen nur eine geringe Änderung der Ionenkonzentrationen stattfinden; das Leitvermögen des Gemisches wird sich also nach dem Gesetze über isohydrische Lösungen aus den Leitvermögen der Komponenten additiv berechnen lassen. Doch ist hierbei noch folgendes zu beachten: in den stärkeren Konzentrationen sind auch die gleichwertigen Salze nicht alle gleichstark dissoziiert, das berechnete Leitvermögen wird also von dem beobachteten bei stärkeren Konzentrationen mehr abweichen als bei schwächeren. Ferner werden bei höherer Verdünnung die komplexen Salze hydrolytisch zersetzt, was in unserem Falle in einem stärkeren Ansteigen der Leitfähigkeit seinen Ausdruck findet. Fügt man jedoch zu einem

<sup>1</sup> WALDEN, *Zeitschr. phys. Chem.* 8 (1891), 433.

<sup>2</sup> GERNEZ, *Compt. rend.* 104–106, 108, 109–12.



hydrolytisch zersetzbaren Elektrolyten einen Körper, welcher die Hydrolyse zurückdrängt, so wird der Elektrolyt nur den Dissoziationsgesetzen folgend, eine andere, in unserem Falle eine verminderte, Leitfähigkeit zeigen. Der Zerfall des Komplexes in organische Säure und Natriumwolframat wird durch Zusatz von Natriumwolframat etwas zurückgedrängt, also auch das Ansteigen der Leitfähigkeit durch die Hydrolyse vermieden. Aus diesem Grunde werden die berechneten Werte für die stärkeren Verdünnungen größer sein als die beobachteten.

In den vorstehenden Tabellen finden sich meist Gemische, welche auf 1 Molekül Säure 2 oder 4 Moleküle Natriumwolframat enthalten. Die Berechnung für die letztere Mischung ist auf zwei Weisen ausgeführt; für Oxalsäure z. B. aus den beobachteten Werten für  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{WO}_3\text{C}_2\text{O}_4$ , ferner aus den Beobachtungen an dem Gemisch  $(\text{Na}_2\text{WO}_4\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4)$  und an  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

**Gemische von  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$  mit  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .**

$v = 10^{-3} \varphi$	I	II	III	
	$\text{Na}_2\text{WO}_4$	$1 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_5 + 1 \text{ Na}_2\text{WO}_4$ $= 1 \text{ Na}_2\text{WO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	$1 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_5 + 3 \text{ Na}_2\text{WO}_4 =$ $1 \text{ Na}_2\text{WO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 + 6 \text{ Na}_2\text{WO}_4$	
	$\lambda$	$\lambda$	$\lambda$ beob.	$\lambda$ ber. aus I u. II
32	95.7	85.9	88.7	90.8
64	101.1	90.3	94.9	95.7
128	105.8	95.5	99.7	100.0
256	110.0	99.4	103.9	104.7
512	112.6	103.0	106.5	107.8
1024	115.7	106.7	109.3	111.2

Die berechneten Werte stimmen bei allen Gemischen mit den beobachteten ziemlich gut überein. Es ist demnach anzunehmen, daß sich in allen Gemischen nur äquimolekulare Mengen von Säure und Salz zu einem Komplex verbinden. Die Ansicht von GERNEZ, daß bei Wein- und Apfelsäure weitere Komplexe entstünden, welche mehr als ein Molekül Salz auf ein Molekül Säure enthalten, ist für die hier untersuchten Konzentrationen nicht gültig. Jedoch lassen optische Versuche, über die später berichtet werden soll, die Existenz derartiger Komplexe bei der Apfelsäure in konzentrierten Lösungen als ziemlich sicher erscheinen.

### III. Die Beweglichkeit der komplexen Ionen.

Nach dem Gesetze von KOHLRAUSCH<sup>1</sup> über die unabhängige Wanderung der Ionen setzt sich die äquivalente Leitfähigkeit eines Elektrolyten in unendlicher Verdünnung aus zwei Konstanten, der Beweglichkeit des Anions  $l_A$  und der des Kations  $l_K$  additiv zusammen. Die äquivalente Leitfähigkeit für Salze bei unendlicher Verdünnung läßt sich andererseits nach der OSTWALDSchen<sup>1</sup> Valenzregel bestimmen. Diese Regel sagt aus, daß die Änderung der äquivalenten Leitfähigkeit eines Salzes mit dem Volumen proportional dem Produkte aus der Wertigkeit des Anions und des Kations ist  $\frac{d\lambda_v}{dv} = n_1 n_2 C_v$ , wo  $C_v$  eine Konstante bedeutet, welche sich experimentell bestimmen läßt. Für alle stark dissoziierten Salze läßt sich bei einer gegebenen Verdünnung in der Nähe des Grenzwertes  $\lambda_\infty$  die Gleichung schreiben:

$$\begin{aligned}\lambda_\infty \lambda_v &= n_1 \cdot n_2 C_v^{-1} \\ \lambda_\infty n_1 \cdot n_2 C_v^{-1} &+ \lambda_v.\end{aligned}$$

BREDIG<sup>2</sup> gibt eine Tabelle, in welcher nach dem Werte des Produktes  $n_1 \cdot n_2$  die Entfernung des Leitfähigkeitswertes vom Grenzwerte angegeben wird. Die Zahlen für unseren Fall  $n_1 = 2n_2 = 1$  umgerechnet auf  $[\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$  sind:

$$t = 25^\circ.$$

Entfernung vom Grenzwerte.

$n_1 \cdot n_2$	$d_{32}$	$d_{64}$	$d_{128}$	$d_{256}$	$d_{512}$	$d_{1024}$
2	27	22	17	13	9	6

Die Tabelle ist nicht anwendbar auf komplexe Salze, welche sich hydrolytisch zersetzen, wie BREDIG bemerkt. Bei den untersuchten Salzen tritt jedoch erst in den letzten Konzentrationen ein hydrolytischer Zerfall ein, welcher nur bei den Molybdaten einen größeren Wert erreicht, wie man aus den Differenzen  $\Delta_{1024-32}$  ersehen kann.

Wir haben nun versucht, mit Hilfe der obigen Tabelle  $\lambda_\infty$  für die komplexen Salze zu berechnen; zu dieser Berechnung wurden

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **1** (1887), 75; (1888), 843.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 191.

bei den Wolframaten meist sämtliche, bei den Molybdaten nur die vier ersten Leitfähigkeitswerte benutzt. Es ergeben sich dann folgende Werte für  $\lambda_\infty$  und  $l_A$  der einzelnen Komplexe; zum Vergleich wurden auch dieselben Größen für die freien Komponenten berechnet. Für  $l_K$  für Na wurde nach den Messungen von KOHL-RAUSCH<sup>1</sup> 51.6 bei 25° gesetzt.

	$\lambda_\infty$		$l_A$
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{MoO}_4$	127.4	$\frac{1}{2} \text{MoO}_4$	75.8
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{WO}_4$	122.5	$\frac{1}{2} \text{WO}_4$	70.9
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	128.8	$\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$	77.9
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{MoO}_3\text{C}_2\text{O}_4$	116.7	$\frac{1}{2} \text{MoO}_3\text{C}_2\text{O}_4$	65.1
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{WO}_3\text{C}_2\text{O}_4$	117.2	$\frac{1}{2} \text{WO}_3\text{C}_2\text{O}_4$	65.6
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	114.2	$\frac{1}{2} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	62.6
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{MoO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	111.6	$\frac{1}{2} \text{MoO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	60.0
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{WO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	112.3	$\frac{1}{2} \text{WO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	60.7
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	114.7	$\frac{1}{2} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	63.1
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{MoO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	110.5	$\frac{1}{2} \text{MoO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	58.9
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{WO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	111.6	$\frac{1}{2} \text{WO}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	60.0

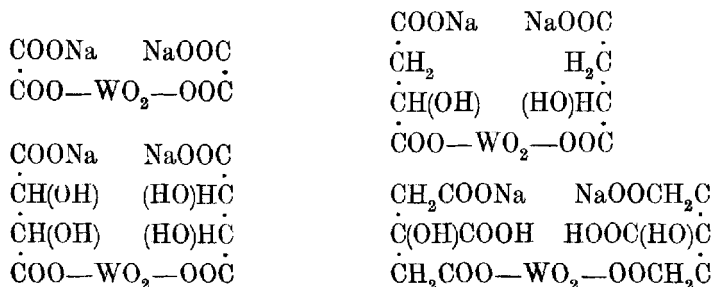
Diesen Zahlen ist nur ein relativer Wert zuzuschreiben. Sie zeigen, wie zu erwarten war, daß die Beweglichkeit der einzelnen Säureionen durch den Eintritt der Trioxyde des Molybdäns und Wolframs verkleinert wird. Bemerkenswert ist, daß Molybdäntrioxyd die Beweglichkeit stärker vermindert als Wolframtrioxyd. Die größere Beweglichkeit der komplexen wolframsauren Ionen kann darin begründet sein, daß das  $\text{WO}_3$ , weil es schwächer sauer reagiert als  $\text{MoO}_3$ , fester am Anion der organischen Säuren haftet. Ebenso merkwürdig ist, daß die komplexen Äpfelsäureionen schneller wandern als die komplexen Weinsäureionen, obwohl die Weinsäureionen eine größere Beweglichkeit besitzen als die Äpfelsäureionen; wahrscheinlich liegt auch hier der Grund darin, daß die Äpfelsäure beständigere Komplexe zu bilden vermag als die Weinsäure. Betrachtet man unter Annahme obiger Ionenbeweglichkeiten die Leitfähigkeiten der komplexen Säuren, so kommt man zu dem Schluss, daß die hohen Leitfähigkeitswerte dieser Körper nur durch eine

<sup>1</sup> *Sitzungsb. der Akad. Berl.* 1902, 572.

weitgehende Dissoziation hervorgerufen werden können, zu welcher in den höheren Verdünnungen noch ein starker hydrolytischer Zerfall der komplexen Ionen hinzutritt.

#### IV. Gemische, welche auf zwei Moleküle organischer Säure ein Molekül-Natriumwolframat enthalten.

Außer den besprochenen Salzen wurden noch einige Gemische untersucht, welche auf ein Molekül neutralen Wolframats zwei Moleküle organischer Säure enthalten. Diese Gemische würden den von HENDERSON<sup>1</sup> bei der Wein- und Äpfelsäure isolierten Körpern entsprechen. Ihre Konstitution würde der von KAHLENBERG<sup>2</sup> für Kalium-Arsenyl-, Antimonyl- und Boryl-Tartrate aufgestellten Formel entsprechen. Es ergeben sich dann folgende Formeln:



#### 1 Mol. Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + 2 Mol. Säure.

$v = 10^{-3} \varphi$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
32	116.5	85.1	90.6	102.8
64	129.9	95.9	103.7	122.3
128	146.4	109.8	117.5	144.6
256	166.4	127.7	135.0	168.7
512	191.0	151.3	158.1	194.6
1024	220.0	182.3	187.4	222.2

Die für Verdünnung und Leitfähigkeit angegebenen Zahlen beziehen sich auf Äquivalente neutralen Salzes ( $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{WO}_4$ ).

Wie die Tabelle zeigt, sind wahrscheinlich alle Salze dieses Typus schon bei mäßiger Verdünnung stark zersetzt. Ein Gleiches findet sich auch bei den oben erwähnten von KAHLENBERG untersuchten Salzen. Aus dem parallelen Gang des Leitvermögens bei

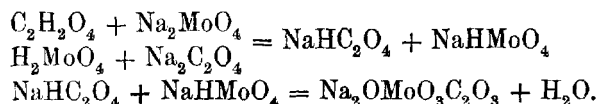
<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. 69 (1896), 1451; 75 (1900), 542.

<sup>2</sup> Dissertation, Leipzig 1895; Zeitschr. phys. Chem. 17, 577.

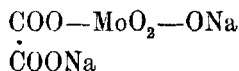
den einzelnen Salzen ist ersichtlich, daß die Wirkung der freien Säuren nicht bedeutend ist, es müßte sonst zwischen den einzelnen Säuren, besonders zwischen Oxalsäure und Zitronensäure ein größerer Unterschied bestehen, da die Affinitätskonstante der Oxalsäure  $k = 10$ , die der Zitronensäure  $k = 0.082$  ist.

## V. Die Konstitution der untersuchten Komplexe.

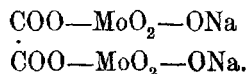
Wie bei den komplexen Oxalaten schon erwähnt wurde, bilden sich diese Körper sowohl aus neutralem Alkalioxalat und unlöslicher Molybdänsäure, als auch aus Oxalsäure und Alkalimolybdat. ROSENHEIM<sup>1</sup> nimmt an, daß sich zuerst in der Lösung Dimolybdat und Dioxalat bildet und daß dann diese beiden Körper sich zu einem Komplex kondensieren, der einem neutralen Oxalat entspricht, wie aus der Reaktion mit Vanadinsäure klar hervorgeht. Der vollständige Verlauf der Reaktion ist also folgender:



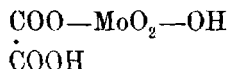
ROSENHEIM schreibt in den komplexen Salzen der Oxalsäure folgende Konstitution zu:



und dementsprechend den Dimolybdänoxalaten die Form:



Der freien Molybdänoxalsäure kommt dann die analoge Konstitution zu:



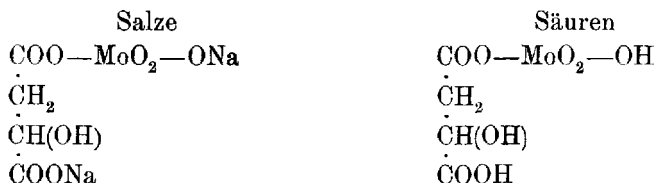
Die Frage nach der Konstitution der Komplexe der Äpfel-, Wein- und Zitronensäure ist nicht so einfach zu beantworten. ROSENHEIM und ITZIG<sup>2</sup> nehmen auch für diese Körper eine den komplexen Oxalaten analoge Struktur wegen ihrer den komplexen Oxalaten

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 33 (1900), 7—11.

entsprechenden Bildungsweise an. KLASON und KÖHLER<sup>1</sup> dagegen fassen die molybdänweinsäuren Salze als Salze einer Molybdänweinsäure folgender Form auf:  $\text{MoO}_4\text{-(CH-COOH)}_2$ ; gemäß dieser Formel hat sich das Molybdänsäureradikal an die Hydroxylgruppen der Weinsäure unter Wasserabspaltung angelagert. Für die letztere Ansicht spricht die Tatsache, daß bei höherwertigen Alkoholen einige Schwermetalle den Wasserstoff der Hydroxylgruppen ersetzen. Sodann hat MAGNANINI<sup>2</sup> aus der Zunahme des elektrischen Leitvermögens, welche eine Mannitlösung durch Zusatz von Borsäure erfährt, gefolgert, daß in wässriger Lösung eine Verbindung von einem Molekül Mannit und 3 Molekülen Borsäure entsteht, wobei der Borsäurerest den Wasserstoff der Hydroxylgruppen des Mannit ersetzt. Ferner hat VAN'T HOFF<sup>3</sup> die von MAGNANINI konstatierte Einwirkung von Borsäure auf Weinsäure dadurch zu erklären ver-

sucht, daß er eine Ringbildung folgender Form  $\begin{array}{c} \text{C-O} \\ | \\ \text{C-O} \end{array} > \text{BOH}$  an Stelle der beiden Hydroxylgruppen der Weinsäure annimmt. Ist die Annahme des Ersatzes des Hydroxylwasserstoffs bei höherwertigen Alkoholen auch ganz berechtigt, so folgt hieraus noch nicht, daß man diese Art der Bindung auch auf Säuren übertragen kann. Einen sicheren Beweis dafür, daß der Hydroxylwasserstoff bei der Wein- und Äpfelsäure durch Metalle vertretbar ist, hat ITZIG<sup>4</sup> bei der Untersuchung der komplexen wein- und äpfelsäuren Berylliumsalze erbracht; aber auch hier tritt erst, nachdem die Karboxylgruppen vollständig abgesättigt sind, der Ersatz des Hydroxylwasserstoffs ein. Eine Vergleichung der Leitfähigkeiten der einzelnen komplexen Salze spricht dafür, daß in allen Fällen ähnlich konstituierte Körper vorliegen. Demgemäß würden wir für die Komplexe der Äpfel-, Wein- und Zitronensäure folgende Konstitutionsformeln erhalten:



<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 34 (1901), 153.

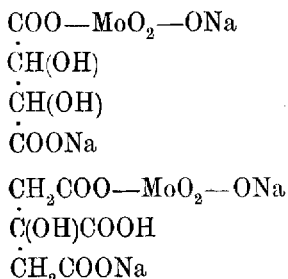
<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 6 (1890), 59.

<sup>3</sup> Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., 1894, S. 113.

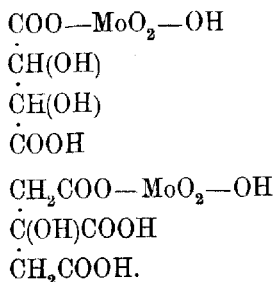
<sup>4</sup> Diss., Erlangen 1899; ROSENHEIM u. ITZIG, Ber. deutsch. chem. Ges. 32 (1899), 3425—3440.



## Salze:



## Säuren:



Analoge Formeln ergeben sich natürlich, wie aus den Messungen hervorgeht, für die Wolfram haltigen Komplexe. Den vier in ihrer Stärke und ihrer Konstitution so überaus verschiedenen organischen Säuren ist jedoch eine Eigenschaft gemeinsam, nämlich die Anwesenheit von zwei Karboxylgruppen.<sup>1</sup> Ihnen dürfen wir deshalb wohl die so überaus auffallende Ähnlichkeit in der Komplexbildung mit den anorganischen Säuren zuschreiben, während die Anwesenheit und die Zahl der alkoholischen Hydroxylgruppen in diesem Falle einen erheblichen Einfluß nicht zu besitzen scheint.

## Zusammenfassung der Resultate.

Aus den Leitfähigkeitsbestimmungen geht folgendes hervor:

1. Es sind in den Lösungen, welche auf 1 Molekül  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  1 Molekül  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$  oder  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  enthalten, neutrale Salze zweibasischer komplexer Säuren anzunehmen, welche jedoch in den stärkeren Verdünnungen infolge eintretender Hydrolyse zerfallen und zwar erleiden die komplexen Molybdate stärkere Hydrolyse als die analogen Wolframate.

Bei der dreibasischen Zitronensäure haben sich komplexe Dinatriumsalze gebildet, welche sich wie die neutralen Komplexe der zweibasischen Säuren verhalten.

2. Die Ansicht von GERNEZ, daß Wein- und Äpfelsäure mit  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  je nach der Menge der zugesetzten Salz-moleküle verschiedene Komplexe bilden, trifft bei den untersuchten Konzentrationen nicht zu.

---

<sup>1</sup> Die dreibasische Zitronensäure verhält sich, wie erwähnt, in unserem Falle, wie eine zwei basische Säure.

3. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei allen untersuchten komplexen Salzen und Säuren die Trioxyde des Molybdäns und Wolframs an die Karboxylgruppe der organischen Säuren gebunden sind.

4. Die den HENDERSONSchen Salzen entsprechenden Körper werden in den angewandten Konzentrationen durch eintretende Hydrolyse zersetzt.

*Münster i/W., Physikalisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen 13. Juni 1904.

---