

**112. Arthur Rosenheim und Herrmann Itsig:  
Ueber einige complexe Salze der Weinsäure und Aepfelsäure  
und ihr spezifisches Drehungsvermögen.**

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. März.)

Im Anschlusse an eine frühere Untersuchung von A. Rosenheim<sup>1)</sup>, bei der es gelungen war, beständige wolfram- und molybdän-oxalsäure Salze zu isoliren, und in Fortsetzung der in der I. Mittheilung beschriebenen Versuche<sup>2)</sup>, wurden die wolfram- und molybdän-weinsäuren Salze dargestellt und in Bezug auf ihr optisches Drehungsvermögen studirt<sup>3)</sup>.

Die erste Beobachtung über den ausserordentlichen drehungssteigernden Einfluss gelöster Wolframate und Molybdate auf Weinsäure rührt von Gernez her, der eine grössere Zahl von Beobachtungsreihen anstellte und für die Maxima der Drehungen die Molekularverhältnisse der reagirenden Substanzen berechnete<sup>4)</sup>. Hierbei hat er, wie die folgenden Versuche zeigen, einige Beobachtungsfehler gemacht; in festem Zustande hat er keines der in den Lösungen vorhandenen complexen Salze isolirt.

Die einzigen, ziemlich dürftigen Angaben über feste Wolfram- und Molybdän-Tartrate haben G. Henderson und J. Barr<sup>5)</sup> veröffentlicht, die durch Behandlung gelöster Bitartrate mit berechneten Mengen von Wolframsäure oder Molybdänsäure und nachheriger Fällung der Lösungen mit Alkohol, Salze der von ihnen erwarteten Zusammensetzung erhalten haben wollen. Es erscheint nach der gewählten Darstellungsmethode mehr als wahrscheinlich, dass ihnen keine homogenen Individuen, sondern Mischungen zur Untersuchung vorgelegen haben.

### I. Wolframweinsäure Salze.

Concentrirte, wässrige Lösungen neutraler Alkalitartrate lösen in der Siedehitze sehr bedeutende Mengen gefällter Wolframsäure auf. Die ganz mit Wolframsäure abgesättigten Lösungen wurden von dem Ueberschusse derselben abfiltrirt und erst auf dem Wasserbade, dann im Exsiccator eingedunstet. Es schieden sich dabei aus den ganz syrupösen Lösungen wachsartige, weisse Krusten aus, die eine kry-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorg. Chemie 4, 352.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 3424.

<sup>3)</sup> Nach Uebereinkunft mit Hrn. P. Walden wurde auf die Untersuchung der entsprechenden Malate verzichtet, deren Bearbeitung er sich vorbehalten hat.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 104, 105, 106, 108.

<sup>5)</sup> Journ. chem. soc. 69, 1451.

stallinische Structur nicht besaßen. Sie wurden durch Abschleudern in der Centrifuge von der Mutterlauge befreit und dann auf porösem Thone getrocknet. Trotz der in krystallographischer Beziehung wenig befriedigenden Individualisirung der Verbindungen sind sie, wie die Analysen beweisen, unzweifelhaft als constant zusammengesetzte Salze anzusprechen.

Es wurden stets verschiedene Darstellungen in lufttrocknem Zustande untersucht. Die Analysen hatten die folgenden Ergebnisse:

Kaliumwolframtartrat,  $K_2(WO_3)_4C_4H_4O_6 + 5H_2O$ .

Ber.  $K_2O$  17.15,  $WO_3$  42.34, C 7.81.

Gef. » 17.01, 17.37, » 42.14, 42.32, » 8.07.

Natriumwolframtartrat,  $Na_2(WO_3)_4C_4H_4O_6 + 2H_2O$ .

Ber.  $Na_2O$  13.39,  $WO_3$  50.32, C 9.25.

Gef. » 13.57, 13.69, » 49.83, 49.37, » 9.29.

Ammoniumwolframtartrat,  $(NH_4)_2(WO_3)_4C_4H_4O_6 + H_2O$ .

Ber.  $(NH_4)_2O$  11.91,  $WO_3$  53.54, C 9.84.

Gef. » 11.61, 11.50, » 53.63, 53.36, » 9.95.

Die wässrigen Lösungen dieser Alkalisalze geben mit Lösungen von Erdalkali-, Blei-, Silber- und Quecksilber-Salzen amorphe, wein säure- und wolframsäure-haltige Fällungen, mit Magnesium-, Cadmium und Kupfer-Salzen dagegen keine Niederschläge.

Die beobachteten, in den folgenden Tabellen verzeichneten, optischen Drehungen der Salzlösungen wurden als spezifische Drehung auf die in ihnen enthaltene Weinsäure berechnet. Sämmtliche Messungen wurden im Laurent'schen Halbschattenapparate für Natriumlicht im 200 mm-Rohre ausgeführt.

Unter  $c$  sind die in 100 ccm gelösten Gramme des Salzes, unter  $c_1$  die darin enthaltene Weinsäure, unter  $\alpha_D$  der direct abgelesene Winkel, unter  $[\alpha]_D$  die auf  $c_1$  berechnete spec. Drehung, unter  $t$  die Temperatur, bei der die Messungen ausgeführt wurden, verzeichnet.

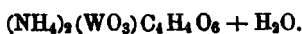
Tabelle I.

$K_2(WO_3)_4C_4H_4O_6 + 5H_2O$ .

$c$	$c_1$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$t$
6.4128	1.7553	+ 11° 40'	+ 340.20	11°
3.2064	0.8776	+ 5° 49'	+ 340°	—
1.6032	0.4388	+ 2° 47'	+ 324.50	—
0.8016	0.2194	+ 1° 17'	+ 307.10	—
2.6507	0.7256	+ 5°	+ 344.60	16°
1.3254	0.3628	+ 2° 22'	+ 326.10	—
0.6627	0.1814	+ 1° 8'	+ 312.40	—
0.3313	0.0907	+ 0° 26'	+ 238.90	—



c	c <sub>1</sub>	α <sub>D</sub>	[α] <sub>D</sub>	t
5.0768	1.6483	+ 9°	+ 273.7°	17°
2.5384	0.8242	+ 4° 29'	+ 272.6°	—
1.2692	0.4121	+ 2° 8'	+ 259.5°	—
0.6346	0.20605	+ 1° 3'	+ 255.4°	—
0.3173	0.10302	+ 0° 23'	+ 186.5°	—
5.1904	1.6852	+ 9° 12'	+ 273.6°	18°



c	c <sub>1</sub>	α <sub>D</sub>	[α] <sub>D</sub>	t
4.5444	1.5706	+ 9° 19'	+ 296.6°	12°
2.2722	0.7853	+ 4° 38'	+ 295°	—
1.1361	0.39256	+ 2° 13'	+ 282.3°	—
0.56805	0.19632	+ 1° 4'	+ 271.6°	—
0.28402	0.09816	+ 0° 30'	+ 254.6°	—

Die hier an den Lösungen der isolirten, reinen Salze gemessenen Drehungen stimmen gut mit den von Gernez an gemischten Lösungen von Weinsäure und neutralen Wolframaten gemachten Beobachtungen überein. Er fand bei Lösungen, die auf ein Molekül Weinsäure ein Molekül neutrales Wolframat enthielten, die spec. Drehung auf Weinsäure berechnet<sup>1)</sup>:

für das Natriumsalz  $[\alpha]_D = + 277^\circ$ ,

» » Kaliumsalz  $[\alpha]_D = + 324^\circ$ .

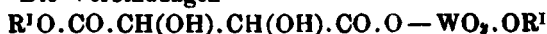
Es entsprechen also thatsächlich die Maxima der Drehungsänderungen, die durch Zusatz von Wolframaten zu den Lösungen von Weinsäure hervorgerufen werden, der Entstehung der hier isolirten complexsauren Salze.

Im Gegensatz zu den in der I. Mittheilung behandelten complexen Berylliumsalzen erleiden die complexen Anionen der Wolframtartrate bei Verdünnung ihrer Lösungen sehr starke Hydrolyse, wie aus der bedeutenden Abnahme von  $[\alpha]_D$  in obigen Tabellen ersichtlich ist. Diese Erscheinung, die vollständig den von Hädrich<sup>2)</sup> an den Arsenyl- und Boryl-Tartraten gemachten Beobachtungen entspricht, ist eine natürliche Folge der Constitution dieser Körper, bei denen der

<sup>1)</sup> Landolt, Das optische Drehungsvermögen, II. Auflage, S. 221.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie 12, 476.

Biwolframatrest an die eine Carboxylgruppe der Weinsäure gebunden sein wird. Die Verbindungen



werden in wässriger Lösung ausserordentlich leicht in Bitartrat und Biwolframat hydrolysiert.

Da Gernez lediglich den Einfluss gelösten normalen wolframsauren Natriums und Kaliums auf Weinsäurelösungen untersucht hat, wurden zur Ergänzung dieser Beobachtungen Messungen über die durch Metawolframate und Parawolframate verursachten Drehungsänderungen ausgeführt.

Tabelle II: Einfluss von Metawolframat.

I. 100 ccm = 10.000 g  $C_4H_6O_6$ . II. 100 ccm = 8.142 g  $Na_2W_4O_{13}$ .  
 $c = 1.125$  g  $C_4H_6O_6$ .  $t = 14^\circ$ .  $l = 220$  mm.

I ccm	II ccm	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$
2.5	2.5	+ 0° 31'	+ 19°
2.5	5.0	+ 0° 33'	+ 20°
2.5	7.5	+ 0° 33'	+ 20°
2.5	10.0	+ 0° 33'	+ 20°

Tabelle III: Einfluss von Parawolframat.

I. 100 ccm = 15 g  $C_4H_6O_6$  ( $1/1$  Normalmolekular). II. 100 ccm = 8.995 g.  
 $Na_{10}W_{12}O_{41} + 28H_2O$  ( $1/40$ -Normalmolekular).  
 $c = 0.75$  g  $C_4H_6O_6$ .  $t = 14^\circ$ .  $l = 200$  mm.

I ccm	II ccm	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	Zugesetztes Parawolframat in Molekülen auf 1 Mol. Weinsäure
1	—	0° 14'	+ 15.5°	0
1	1	1° 30'	+ 100.0°	$1/40$
1	2	1° 50'	+ 122.2°	$2/40$
1	3	2° 11'	+ 145.6°	$3/40$
1	4	2° 43'	+ 181.2°	$4/40$
1	5	3° 15'	+ 216.7°	$5/40$
1	6	3° 43'	+ 247.8°	$6/40$
1	7	4° 6'	+ 278.3°	$7/40$
1	8	5° 28'	+ 364.5°	$8/40 = 1/5$
1	9	5° 27'	+ 363.3°	$9/40$
1	10	5° 26'		$10/40$
1	11	5° 28'		$11/40$

Alkalimetawolframate bewirken also keine Steigerung der Drehung bei Weinsäurelösungen, eine Beobachtung, die für die im Vergleiche zu den anderen Wolframat eigenartige Constitution dieser Salze

spricht. Parawolframat dagegen ruft ein starkes Anwachsen der Drehung hervor, und zwar ist das Maximum erreicht, sowie auf ein Molekül Weinsäure  $\frac{1}{3}$  Mol. Parawolframat vorhanden ist, d. h. wenn auf ein Weinsäureion zwei Alkaliionen in der Lösung vorhanden sind. Das hierbei erreichte Maximum ist wesentlich höher, als das durch Zusatz von normalem Wolframat erreichte:

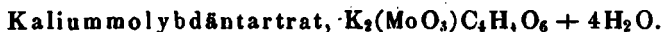


## II. Molybdänweinsaure Salze.

Bei Absättigung heisser Lösungen neutraler Alkalitartrate mit Molybdänsäure wurden in Folge theilweiser Reduction der Letzteren tiefblaue Laugen erhalten, die beim freiwilligen Eindunsten zu lackartigen, amorphen, blauen Massen erstarrten. In der Kälte geschüttelt, nahmen die concentrirten Lösungen der neutralen Tartrate, ohne dass Reduction eintrat, grössere Mengen Molybdänsäure auf und ergaben beim Einengen zur Syrupsdicke amorphe, weisse Massen, die, wie zahlreiche Analysen zeigten, keine ganz constante Zusammensetzung hatten und meist auf je ein Molekül Weinsäure 1.2 Moleküle Molybdänsäure enthielten.

Um zu Verbindungen zu gelangen, die den oben beschriebenen Wolframtartraten in der Zusammensetzung entsprechen, wurden in kalt erwässrigen Lösungen je ein Mol.-Gew. Alkalibimolybdat,  $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , mit je zwei Mol.-Gew. des entsprechenden Alkalihydratartrates gemengt und die entstehenden Lösungen im Exsiccator eingedunstet. Dass hierbei nun thatsächlich complexe Salze sich bildeten, bewies schon die veränderte Löslichkeit der Componenten. Das schwer lösliche Kaliumhydratartrat und das fast unlösliche Kaliumbimolybdat z. B. gingen beim Verreiben obiger molekularer Mengen mit sehr wenig Wasser sofort in Lösung, aus der sich dann erst bei Syrupsconsistenz das amorphe, weisse Kaliummolybdäntartrat ausschied.

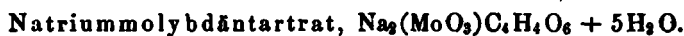
Die Analysen der lufttrocknen Präparate führten zu den folgenden Ergebnissen:



Ber.  $\text{K}_2\text{O}$  21.27,

$\text{MoO}_3$  32.53.

Gef. » 21.79, 21.39, 21.34, » 32.68, 32.55.



Ber.  $\text{Na}_2\text{O}$  14.49,

$\text{MoO}_3$  33.62.

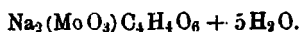
Gef. » 14.94, 14.67, » 33.43, 33.74.

Die Messung der optischen Drehungen dieser Salze ergab folgende Werthe.

Tabelle IV.



c	c <sub>1</sub>	α	[α] <sub>D</sub>	t
4.851	1.646	+ 18° 8'	+ 550.7°	15°
2.4255	0.823	+ 8° 56'	+ 543.9°	—
1.2127	0.4165	+ 4° 13'	+ 512.3°	—
0.60685	0.2083	+ 1° 51'	+ 449.5°	—
0.3039	0.1047	+ 0° 48'	+ 388.8°	—



c	c <sub>1</sub>	α	[α] <sub>D</sub>	t
10.286	3.640	+ 38° 18'	+ 543.6°	17°
5.143	1.820	+ 18° 33'	+ 526.6°	—
2.5715	0.910	+ 8° 31'	+ 483.5°	—
1.2858	0.455	+ 3° 36'	+ 408.7°	—
0.6429	0.2275	+ 1° 34'	+ 355.8°	—
0.32145	0.11875	+ 0° 43'	+ 325.5°	—

Ebenso wie bei den Wolframtartraten nimmt das spezifische Drehungsvermögen dieser Salzlösungen bei grösserer Verdünnung ausserordentlich schnell ab. Es ist dies auch hier auf einen hydrolytischen Zerfall des complexen Anions zurückzuführen.

Auch die Temperatur hat auf die Resultate der Messungen einen sehr grossen Einfluss, und zwar wachsen mit steigender Temperatur, besonders in concentrirten Lösungen, die beobachteten Drehungswinkel. Eingehender verfolgt wurden diese Aenderungen nicht, jedoch sei hier eine Beobachtung zum Beweise derselben angeführt: 100 ccm = 19.404 g  $\text{K}_2(\text{MoO}_3)_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .  $l = 200$  mm.

$$\alpha_D \text{ bei } 10^\circ = 54^\circ 14'.$$

$$\alpha_D \text{ bei } 25^\circ = 74^\circ 5'.$$

Das spezifische Drehungsvermögen des molybdänweinsäuren Natriums stimmt für die entsprechende Concentration innerhalb der Versuchsfehler mit dem Maximum überein, das Gernez<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Natriummolybdat auf Weinsäurelösung beobachtete. Er erhielt für Lösungen, die 2.5 g Weinsäure in 100 ccm enthielten, das Maximum  $[\alpha]_D^{26} = 517^\circ$ , während die annähernd entsprechenden

<sup>1)</sup> Compt. rend. 104, 783.

Concentrationen in der obigen Tabelle II ( $c_1 = 1.82 \text{ g C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ )  $[\alpha]_D^{17} = 526.6^\circ$ , ( $c_1 = 3.64 \text{ g C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ )  $[\alpha]_D^{17} = 543.6^\circ$  ergaben.

Dieses von Gernez beobachtete Maximum entspricht nun nach den Berechnungen von Berndt in Landolt's »Optischem Drehungsvermögen<sup>1)</sup>« dem Molekularverhältnisse  $1 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6 : 1 \text{ Na}_2\text{MoO}_4 + 2 \text{ aq}$ , während bei der Einwirkung von neutralem Lithium- und Magnesium-Molybdat die Maxima merkwürdiger Weise dem hiervon abweichenden Molekularverhältnisse  $1 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6 : 2 \text{ Li}_2\text{MoO}_4$ , bezw.:  $2 \text{ MgMoO}_4$  entsprechen sollen. Diese auffallende Verschiedenheit ist nun offenbar auf das Uebersehen einer von Gernez selbst gemachten Correctur zurückzuführen; denn in der Abhandlung, in der er die Maxima für gemischte Weinsäure und Lithium-, bezw. Magnesium-Molybdat, als dem Molekularverhältnisse  $1 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6 : 2 \text{ R}_2\text{MoO}_4$  entsprechend ermittelt, verbessert er das früher für das Natriumsalz berechnete Verhältnisse, sodass die neuen Werthe mit denen der anderen beiden Salze übereinstimmen<sup>2)</sup>.

Thatsächlich entspricht nun aber das von Berndt für das Natriummolybdat — allerdings aus Gernez' Beobachtungen fälschlich — berechnete Molekularverhältniss, wie unsere obigen Messungen zeigen, den wahren Werthen, und demnach war zu ermitteln, ob nicht in Gernez' Messungen für Lithium- und Magnesium-Molybdat Versehen untergelaufen seien. Es wurden daher in ganz analoger Weise, wie das Natrium- und Kalium-Salz, auch Lithium- und Magnesium-Molybdäntartrat dargestellt und als amorphe, weisse Massen erhalten. Die Analysen der lufttrocknen Substanzen führten zu den folgenden Werthen.

Lithiummolybdäntartrat,  $\text{Li}_2(\text{MoO}_3)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 5 \text{ H}_2\text{O}$ .

Ber. $\text{Li}_2\text{O}$	7.58,	$\text{MoO}_3$	36.37.
Gef. »	7.74, 7.62,	»	36.56, 36.80.

Magnesiummolybdäntartrat,  $\text{Mg}(\text{MoO}_3)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 5 \text{ H}_2\text{O}$ .

Ber. $\text{MgO}$	9.85,	$\text{MoO}_3$	35.47.
Gef. »	9.43, 9.69,	»	36.02, 35.70.

Die Messung der Drehungswinkel dieser Salze hatte das folgende Ergebniss.

<sup>1)</sup> II. Auflage S. 221 u. 222.

<sup>2)</sup> Es heisst dort (Compt. rend. 108, 945 Anm.) wörtlich: L'omission d'un facteur 2 dans la transcription des poids des sels employés m'a conduit indiquer à tort que la rotation maxima correspond à un équivalent d'acide tartrique avec un équivalent de molybdate de soude ou un tiers d'équivalent de molybdate d'ammoniaque au lieu de deux équivalents ou deux tiers d'équivalent de ces deux sels.

Tabelle V.

c	c <sub>1</sub>	α <sub>D</sub>	[α] <sub>D</sub>	t
<b>Li<sub>2</sub>(MoO<sub>3</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> + 5 H<sub>2</sub>O.</b>				
1.1571	0.4383	+ 4° 10'	+ 475°	15°
0.5786	0.2192	+ 1° 58'	+ 453°	—
<b>Mg(MoO<sub>3</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> + 5 H<sub>2</sub>O.</b>				
3.9112	1.445	+ 19° 10'	+ 603°	—
1.9556	0.7225	+ 9° 18'	+ 585°	—
0.9778	0.3613	+ 4° 23'	+ 552°	—
0.4889	0.18065	+ 1° 57'	+ 490°	—
0.24445	0.09032	+ 0° 53'	+ 461°	—

Die Maxima, die Gernez bei der Einwirkung von Lithium- bezw. Magnesium-Molybdatlösungen angeblich bei dem Molekularverhältniss  $C_4H_6O_6 : 2R_2^1MoO_4$  erhielt, entsprechen einer specifischen Drehung  $[\alpha]_D^{16} = 484^\circ$  für das Lithium- und  $[\alpha]_D^{16} = 523^\circ$  für das Magnesium-Salz. Sie stimmen mit den oben angeführten Messungen so gut überein, dass man wohl mit Recht behaupten kann, es sei ihm bei der Berechnung des Molekularverhältnisses ein Fehler untergelaufen.

Um diese Annahme zu beweisen, wurden die Messungen von Gernez für gemischte Lösung von Weinsäure und Lithium-, bezw. Magnesium-Molybdat und Ammoniumparawolframat wiederholt.

Tabelle VI.

Einwirkung von Lithium- und Magnesium-Molybdat und Ammoniumparamolybdat auf Weinsäurelösung.

I. 100 ccm = 10.0 g  $C_4H_6O_6$ . II. 100 ccm = 22.192 g  $Li_2MoO_4$ .  
c = 2.5 g  $C_4H_6O_6$ . t = 16°. l = 220 mm.

I ccm	II ccm	α <sub>D</sub>	[α] <sub>D</sub>
5	1	+ 11°	+ 200
5	2	+ 20° 20'	+ 370
5	2.5	+ 26° 54'	+ 485
5	2.6	+ 26° 55'	+ 489.3
5	3	+ 26° 52'	+ 488
5	5	+ 26° 2'	+ 473

I. 100 ccm = 10.0 g  $C_4H_6O_6$ . II. 100 ccm = 9.774 g  $MgMoO_4$ .  
c = 2.5 g  $C_4H_6O_6$ . t = 20°. l = 220 mm.

I ccm	II ccm	α <sub>D</sub>	[α] <sub>D</sub>
5	2.5	+ 11° 10'	+ 203°
5	5	+ 22° 24'	+ 407°
5	6	+ 27° 25'	+ 498°
5	6.5	+ 28° 40'	+ 521°
5	7.5	+ 28° 35'	+ 520°
5	10	+ 28° 20'	+ 515°



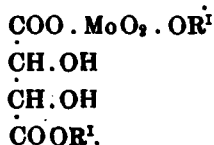
I. 100 ccm = 10.036 g  $C_4H_6O_6$ . II. 100 ccm = 26.10 g  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ .  
 $c = 2.509$  g  $C_4H_6O_6$ .  $t = 14^\circ$ .  $l = 220$  mm.

I ccm	II ccm	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$
5	1	+ 10° 46'	+ 195°
5	2	+ 19° 27'	+ 352°
5	2.5	+ 24° 18'	+ 440°
5	3	+ 29° 8'	+ 528°
5	4	+ 38° 28'	+ 697°
5	5	+ 42° 8'	+ 763°
5	5.3	+ 43° 35'	+ 790°
5	6	+ 43° 35'	+ 790°
5	7.5	+ 41° 53'	+ 759°
5	10	+ 39° 53'	+ 723°

Die in diesen drei Versuchsreihen gemessenen Maxima entsprechen genau den folgenden Molekularverhältnissen, die mit den von Gernez erhaltenen Resultaten verglichen sein mögen:

Maximum aus Tabelle VI	Molekularverhältniss	Maximum von Gernez beobacht.	Von Gernez berechnetes Molekular- verhältniss
$Li_2MoO_4$ 489.3°	1 $C_4H_6O_6$ : 1 $Li_2MoO_4$	484°	1 $C_4H_6O_6$ : 2 $Li_2MoO_4$
$MgMoO_4$ 521°	1 $C_4H_6O_6$ : 1 $MgMoO_4$	523°	1 $C_4H_6O_6$ : 2 $MgMoO_4$
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 790°	1 $C_4H_6O_6$ : $\frac{1}{3}(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	781°	1 $C_4H_6O_6$ : $\frac{2}{3}(NH_4)_6Mo_7O_{24}$

Hieraus ergibt sich, dass Gernez zwar die Maxima richtig beobachtet hat, dass er aber in der Berechnung der Molekularverhältnisse einen Fehler gemacht hat. Ganz analog wie bei den wolframweinsäuren Salzen entstehen also bei der Einwirkung von Molybdäusäure auf normale Tartrate und umgekehrt bei der Einwirkung von Weinsäure auf normale Molybdate Salze der Zusammensetzung  $R_2(MoO_3)_2C_4H_6O_6$ , denen die den analogen Wolframaten entsprechende Constitution zuzuschreiben ist:



Ebenso wie bei den Wolframaten wurde auch hier der Einfluss anderer Sättigungsstufen der Molybdate auf die Drehung von Weinsäurelösungen untersucht.

Tabelle VII.

Binfluss von Natriumbimolybdat, Natriumparmolybdat und Natriumtetramolybdat auf Weinsäurelösung.

I. 100 ccm = 10.036 g  $C_4H_6O_6$ . II. 100 ccm = 17.912 g  $Na_2Mo_2O_7$ .  
 $c = 2.509$  g  $C_4H_6O_6$ .  $t = 14^\circ$ .  $l = 220$  mm.

I ccm	II ccm	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$
5	1	+ 80 32'	+ 155 <sup>0</sup>
5	2	+ 140 10'	+ 257 <sup>0</sup>
5	3	+ 200 25'	+ 370 <sup>0</sup>
5	4	+ 270 30'	+ 498 <sup>0</sup>
5	5	+ 340 23'	+ 628 <sup>0</sup>
5	6	+ 380 52'	+ 704 <sup>0</sup>
5	6.5	+ 390 43'	+ 719.5 <sup>0</sup>
5	7.5	+ 370 35'	+ 681 <sup>0</sup>
5	10	+ 320 35'	+ 590 <sup>0</sup>

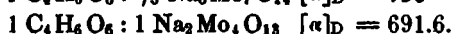
I. 100 ccm = 10.036 g  $C_4H_6O_6$ . II. 100 ccm = 16.588 g  $Na_2Mo_7O_{24}$ .  
 $c = 2.509$ .  $t = 13^\circ$ .  $l = 220$  mm.

I ccm	II ccm	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$
5	1	+ 80 6'	+ 185 <sup>0</sup>
5	2	+ 130 3'	+ 236 <sup>0</sup>
5	3	+ 180 10'	+ 329 <sup>0</sup>
5	4	+ 23 36'	+ 427.5 <sup>0</sup>
5	5	+ 290 56'	+ 531 <sup>0</sup>
5	6	+ 360 16'	+ 657 <sup>0</sup>
5	7.5	+ 410 36'	+ 734 <sup>0</sup>
5	8	+ 410 51'	+ 758 <sup>0</sup>
5	9	+ 410 51'	+ 758 <sup>0</sup>
5	10	+ 410 45'	+ 756 <sup>0</sup>
5	12.5	+ 400 18'	+ 730 <sup>0</sup>
2.5	10	+ 170 21'	+ 629 <sup>0</sup>

I. 100 ccm = 10.036 g  $C_4H_6O_6$ . II. 100 ccm = 13.44 g  $Na_2Mo_4O_{18}$ .  
 $c = 2.509$  g  $C_4H_6O_6$ .  $t = 14^\circ$ .  $l = 200$  mm.

I ccm	II ccm	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$
5	1	+ 60 28'	+ 127 <sup>0</sup>
5	2	+ 90 8'	+ 182 <sup>0</sup>
5	4	+ 140 38'	+ 290 <sup>0</sup>
5	5	+ 170 20'	+ 346 <sup>0</sup>
5	7.5	+ 230 48'	+ 474 <sup>0</sup>
5	10	+ 310 1'	+ 618 <sup>0</sup>
5	12.6	+ 330 8'	+ 660 <sup>0</sup>
5	15	+ 340 14'	+ 682 <sup>0</sup>
4	13.3	+ 270 45'	+ 691.6 <sup>0</sup>
3	15	+ 190 53'	+ 660 <sup>0</sup>

Die Maxima dieser Tabelle entsprechen den folgenden Molekularverhältnissen:



Das Maximum wird — ebenso wie bei Parawolframat beobachtet wurde — immer dann erreicht, wenn auf ein zweiwerthiges Weinsäureion zwei einwerthige Alkaliionen in der Lösung vorhanden sind. Das Natriumparamolybdat bringt bei gleicher Weinsäureconcentration annähernd das gleiche Drehungsmaximum hervor wie das Ammoniumsalz (vergl. Tabelle VI). Das Natriumtetramolybdat verursacht, zum Unterschiede von dem analog zusammengesetzten Natriummetawolframat, ein starkes Anwachsen der Weinsäuredrehung, übereinstimmend mit der Thatsache, dass die Tetramolybdate sich von den anderen sauren Salzen der Molybdänsäure nicht principiell unterscheiden, während die Metawolframate unter den wolframsauren Salzen eine Sonderstellung einnehmen.

G. Henderson und J. Bar<sup>1)</sup> haben, wie schon oben angeführt, durch Behandlung von Alkalibitartraten in wässriger Lösung mit gewogenen Mengen Molybdänsäure und nacheriger wiederholter Fällung mit Alkohol Molybdäntartrate der Zusammensetzung  $\text{MO}_3 \cdot (\text{R}^1 \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$  erhalten. Zum Beweise ihrer Formeln führen sie allerdings nur sehr mässig stimmende Molybdänsäure- und Wasser-Bestimmungen an. Bei der Wiederholung dieser Versuche zeigte sich, dass Lösungen von Alkalibitartraten in Siedehitze auf zwei Moleküle des angewandten Salzes genau ein Molekül Molybdänsäure lösen, sodass die Entstehung von Molybdäntartraten der obigen Zusammensetzung sehr wahrscheinlich erscheint. In fester Form konnten die Verbindungen jedoch nicht isolirt werden: Beim Eindunsten der Lauge trat unter starker Reduction der Molybdänsäure (auch im Vacuumexsiccator) Zersetzung ein; durch Fällung mit Alkohol wurden stets Gemische inconstanter Zusammensetzung erhalten. Da jedoch die Lösungen wahrscheinlich das gesuchte Salz enthielten, so wurde eine mit Molybdänsäure abgesättigte Natriumbitartratlösung, deren Weinsäuregehalt ermittelt war, auf ihr specifisches Drehungsvermögen untersucht:

Tabelle VIII.

$$c = 100 \text{ ccm} = 6.0582 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6. \quad l = 200 \text{ mm.} \quad t = 12^0.$$

c	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$
6.0582	30° 38'	252.3°
3.0291	15° 14'	251.4°
1.54155	7° 34'	249.8°
0.75727	3° 44'	246.5°
0.37863	1° 50'	242.1°

<sup>1)</sup> Journ. chem. soc. 69, 1451.

Zum Unterschied von den andern gemessenen Molybdäntartraten bleibt die spezifische Drehung hier mit steigender Verdünnung fast constant; diese Beobachtung findet in der Constitution ihre volle Erklärung. Denn während bei den Salzen  $\text{ROOC} \cdot [\text{CH}(\text{OH})_2]_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{OR}^1$  eine Hydrolyse in  $\text{R}^1\text{OOC} \cdot [\text{CH}(\text{OH})_2]_2 \cdot \text{COOH} + \text{HO} \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{OR}$  ausserordentlich leicht eintreten muss, ist die hydrolytische Zersetzung von  $\text{O}_2\text{Mo} : (\text{COO} \cdot [\text{CH}(\text{OH})_2]_2 \cdot \text{COOR}^1)_2$  in  $\text{O}_2\text{Mo}(\text{OH})_2 + 2 \text{HOOC} \cdot [\text{CH}(\text{OH})_2]_2 \cdot \text{COOR}$  bei der schwierigen Entstehungsweise von Molybdänsäurehydrat sehr viel unwahrscheinlicher.

Zwei weitere Versuchsreihen sollten den drehungssteigernden Einfluss von gelöstem, gelbem Molybdänsäurehydrat auf Lösungen von Weinsäure feststellen. Angewendet wurden hierbei in der Kälte durch anhaltendes Schütteln erhaltene Lösungen des Molybdänsäurehydrates  $\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ :

Tabelle IX.

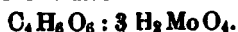
I. 100 ccm = 10.086 g  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ . II. 100 ccm = 2.668 g  $\text{MoO}_3$ .  
l = 220 mm. t = 17°.

I ccm	II ccm	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$
5	5	+ 7° 8'	+ 129°
5	10	+ 10° 44'	+ 194.5°
2.5	10	+ 7° 13'	+ 261.5°
2.5	15	+ 11° 5'	+ 402°
1.25	10	+ 6° 5'	+ 441°
1.25	15	+ 6° 59'	+ 506°
1.25	17.5	+ 6° 59'	+ 506°

I. 100 ccm = 4.0142 g  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ . II. 100 ccm = 2.480 g  $\text{MoO}_3$ .  
l = 220 mm. t = 14°.

I ccm	II ccm	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$
5	10	+ 7° 25'	+ 336°
2.5	10	+ 5° 7'	+ 463°
2.5	11.5	+ 5° 30'	+ 498°
2.5	15	+ 5° 29'	+ 497°
2.5	17	+ 5° 28'	+ 496°

Die Maxima dieser beiden Reihen  $[\alpha]_D^{17^\circ} = 506^\circ$  und  $[\alpha]_D^{14^\circ} = 498^\circ$  entsprechen genau dem Molekularverhältnisse



Berlin N., 1. März 1900. Wissenschaftlich-chem. Laboratorium.