

592. Peter Klason und John Köhler: Ueber die Einwirkung von Ammoniumparamolybdat auf die spezifische Drehung von Natriumbitartrat.

(Eingegangen am 25. November 1901.)

Mit Rücksicht auf die Steigerung des Drehungsvermögens der Weinsäure und ihrer sauren Salze, welche bei Zusatz von Molybdän-säure- und Wolframsäure-Salzen erfolgt, haben Rosenheim und Itzig¹⁾ die Regel aufgestellt und für gewisse Fälle die Gültigkeit derselben auch experimentell bewiesen, dass das Maximum des Drehungsvermögens eintritt, wenn auf ein zweiwerthiges Weinsäure-Ion zwei einwerthige Alkali-Ionen in Lösung vorhanden sind. So hat Itzig²⁾ gefunden, dass bei der Einwirkung des gewöhnlichen molybdän-sauren Ammoniums oder des sogenannten Ammoniumparamolybdates auf Natriumbitartrat das Maximum der Drehung erreicht wird, wenn die Lösung $\frac{1}{6}$ Mol. Ammoniumparamolybdat auf 1 Mol. Natriumbitartrat enthält. Itzig hat bei seinen Berechnungen die Delafontaine'sche Formel des Salzes, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$, benutzt, ohne Rücksicht auf die Untersuchung von Klason³⁾, nach welcher das Paramolybdat eigentlich ein Doppelsalz zwischen Triammonium- und Diammonium-Trimolybdat, $(\text{NH}_4)_3\text{H}_3.\text{Mo}_3\text{O}_{12} + (\text{NH}_4)_2\text{H}_4.\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, ist.

Hierzu muss jedoch bemerkt werden, dass wegen der nahezu gleichen procentischen Zusammensetzung der beiden Molybdatformeln, Itzig bei seinen Untersuchungen nicht mit solcher Schärfe das Maximum fixirt hat, dass man daraus entnehmen könnte, welche Formel die richtige ist. Anstatt in der Nähe des Maximums nur ganz langsam vorzugehen, hat er bei jeder Bestimmung das Verhältniss vergrößert. Nachdem das Maximum bei Zusatz von 0.5929 g Molybdat zu der nach der älteren Formel berechneten Menge Bitartrat erreicht war, hat er die Molybdänmenge gleich auf 0.8235 g erhöht, während die neue Formel nur 0.6143 g erfordert. Die spec. Drehung hat sich hierdurch um 7.8° vermindert, aber diese Verminderung konnte auch die Summe sowohl einer Erhöhung wie einer Erniedrigung sein. Itzig hat somit keine Thatsache beigebracht, welche die Richtigkeit der einen oder der anderen Formel ergeben hätte.

Um daher wo möglich auf diesem Wege einen weiteren Beweis für die neue Formel zu erbringen, haben wir es für nöthig befunden, die optischen Bestimmungen von Itzig mit grösstmöglicher Genauigkeit zu wiederholen, und dieses um so eher, als Itzig vielleicht das Ammoniumparamolybdat des Handels benutzt haben konnte, von welchem wir wussten, dass es selten völlig dieselbe procentische Zusammensetzung hat wie die reine Verbindung.

¹⁾ Diese Berichte 33, 707 [1900].

²⁾ Diese Berichte 34, 1374 [1901].

³⁾ Diese Berichte 34, 153 [1901].

Das von uns benutzte Salz war dasselbe, welches der Eine von uns früher¹⁾ dargestellt und untersucht hatte. Das Natriumbitartrat wurde aus Weinsäure dargestellt, wiederholt umkrystallisirt und durch Analyse und Polarisation auf seine Reinheit geprüft.

Zu den optischen Bestimmungen wurde ein ausgezeichneter Lippich-Landolt'scher Polarisator mit dreitheiligem Gesichtsfelde von Schmidt & Haensch benutzt, dazu Landolt's Natriumlampe und ein Polarisationsrohr mit Mantel für Wasser und Thermometer. Die Länge des Rohres war 1.9995 dm. Die Lösungen wurden in der Weise dargestellt, dass steigende Mengen einer Molybdatlösung von bekanntem Gehalt zu einer gewissen Menge von Natriumbitartratlösung von bestimmtem Gehalte zugesetzt wurden, worauf mit Wasser auf 25.05 ccm (wahre ccm) verdünnt wurde. Die Temperatur der Lösung wurde bei 20° gehalten, während Itzig 14° benutzt hatte.

In der Tabelle I ist fast dieselbe Concentration eingehalten, wie Itzig zu seinen Versuchen benutzt hatte, in Tabelle II eine doppelt so grosse Concentration wie in Tabelle I, und in Tabelle III eine zehn Mal verdünntere als in I. In den Tabellen bedeutet I das angewandte Volumen Natriumbitartratlösung, II das Volumen der Molybdatlösung, C den Gehalt an Weinsäure in 100 ccm. Die spec. Drehung $[\alpha]_D^{20^\circ}$ ist auf den Weinsäure-Gehalt berechnet.

Tabelle I.

I. 100 ccm = 5.4316 g $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$.

II. 100 ccm = 12.1113 g $5 \text{NH}_3 \cdot 6 \text{MoO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

C = 1.7115 g $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

I ccm	II ccm	$\alpha_D^{20^\circ}$	$[\alpha]_D^{20^\circ}$
10	—	0.95 ⁰	27.6 ⁰
10	3.50	14.97 ⁰	437.4 ⁰
10	4.00	16.80 ⁰	490.9 ⁰
10	4.50	18.51 ⁰	540.8 ⁰
10	4.86	19.50 ⁰	569.8 ⁰
10	5.00	19.75 ⁰	577.1 ⁰
10	5.18	19.85 ⁰	580.5 ⁰
10	5.30	19.85 ⁰	580.5 ⁰
10	5.50	19.85 ⁰	580.5 ⁰
10	6.00	19.77 ⁰	577.7 ⁰
10	7.00	19.54 ⁰	570.9 ⁰

Entgegen der Regel trifft das Maximum 580.5⁰ erst ein, wenn die Lösung mehr Molybdat enthält als nach der Rechnung erforderlich wäre. Bei Zusatz von 4.99 ccm Molybdatlösung, wobei das Verhältniss 1 Mol. $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$: $\frac{1}{5}$ Mol. $5 \text{NH}_3 \cdot 6 \text{MoO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ist, sollte das Maximum eintreten, und nach der älteren Formel noch früher oder bei Zusatz von 4.86 ccm Molybdatlösung, wobei das Verhältniss 1 Mol. $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$: $\frac{1}{6}$ Mol. $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ist.

¹⁾ loc. cit.

Nimmt man dagegen wie in Tabelle II eine doppelt so grosse Concentration, so findet man das Maximum über den Punkt, wo es nach der Regel liegen sollte, hinaus verschoben und so nahe, dass angenommen werden kann, dass bei genügender Concentration die Regel ihre volle Gültigkeit haben sollte.

Tabelle II.

- I. 100 ccm = 10.8632 g $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$.
 II. 100 ccm = 24.2226 g $5\text{NH}_3 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
 C = 3.4230 g $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

I ccm	II ccm	$\alpha_D^{20^\circ}$	$[\alpha]_D^{20^\circ}$
10	—	1.90°	27.7°
10	4.86	40.91	597.7
10	5.18	41.10	600.5
10	5.30	40.85	596.8
10	6.00	40.17	586.9

Wir finden auch, dass der Maximalwerth der Drehung mit der Concentration gestiegen ist.

Das von Itzig gefundene Maximum ist daher bei Benutzung eines reinen Molybdates offenbar zu niedrig; hierzu kommt noch eine constante Differenz in seinen Bestimmungen, welche sämmtlich zu niedrig sind, was auch bei seiner Bestimmung der spec. Drehung des Bitartrates hervortritt.

Von Interesse sind auch die Bestimmungen bei grosser Verdünnung, deren Resultate man in folgender Tabelle III findet.

Tabelle III.

- I. 100 ccm = 1.0863 g $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$.
 II. 100 ccm = 1.5050 g $5\text{NH}_3 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
 C = 0.17115 g $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

I ccm	II ccm	$\alpha_D^{20^\circ}$	$[\alpha]_D^{20^\circ}$
5	—	0.101°	29.5°
5	1.40	0.725	211.8
5	1.80	0.863	252.2
5	3.90	1.334	389.8
5	4.16	1.373	401.2
5	4.26	1.386	405.0
5	4.80	1.441	421.0
5	6.00	1.515	442.7
5	8.00	1.575	460.2
5	10.00	1.596	466.3
5	12.00	1.618	472.8
5	16.00	1.661	485.3
5	0.3091 g	1.676	489.7
5	0.5079 »	1.715	501.1
5	1.0089 »	1.776	518.9
5	2.0026 »	1.805	527.4
5	3.2422 »	1.842	538.2

Nach der Regel sollte das Maximum der Drehung schon nach Zusatz von 4.16 ccm Molybdatlösung erreicht werden, was aber, wie man sieht, keineswegs der Fall ist. Die Regel gilt daher offenbar nicht für verdünntere Lösungen. Es ist auch klar, dass eine allgemeine Regel für das Maximum der Drehung nicht nur, wie dies Rosenheim und Itzig gethan haben, Rücksicht auf die Alkali-Ionen nehmen darf, sondern auch auf die Molybdänsäure und auf die Concentration. Das ganze Verhalten überhaupt ist mit der Annahme gut vereinbar, dass die in concentrirter Lösung entstandene Verbindung, welche wir vorläufig etwas verschieden von Itzig auffassen, nämlich als Ammoniumsalz einer Molybdänweinsäure, $\text{MoO}_4(\text{CH}.\text{COOH})_2$, in verdünntem Zustande stark hydrolysiert ist; diese Hydrolyse kann allerdings durch einen Ueberschuss an Molybdat vermindert werden.

In folgender Tabelle IV sind die gefundenen Werthe der specifischen Drehung bei verschiedenen Concentrationen aber bei demselben Verhältniss zwischen den Salzen zusammengestellt.

Tabelle IV.

$[\alpha]_D^{20^\circ}$ C = 0.17115	$[\alpha]_D^{20^\circ}$ C = 1.7115	$[\alpha]_D^{20^\circ}$ C = 3.4230
389.8 ⁰	569.8 ⁰	597.0 ⁰
401.2	580.5	600.5
405.0	580.5	596.8
421.0	577.7	586.9

Tabelle V schliesslich zeigt die Abhängigkeit der Drehung von der Temperatur.

Tabelle V.

$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ + H_2O	$5\text{NH}_3 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot$ $6\text{H}_2\text{O}$	$\alpha_D^{20^\circ}$	$[\alpha]_D^{20^\circ}$	$\alpha_D^{10^\circ}$	$[\alpha]_D^{10^\circ}$	$\alpha_D^{0^\circ}$	$[\alpha]_D^{0^\circ}$
		C = 3.4230 g $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$		C = 3.4273 g $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$		C = 3.4287 g $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	
1.0863	1.1774	40.91 ⁰	597.7 ⁰	41.92 ⁰	611.7 ⁰	21.19 ¹⁾	618.0 ⁰
1.0863	1.2546	41.10	600.5	41.77	609.5		

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Stockholm, Technische Hochschule, November 1901.

¹⁾ l = 1 dm.