

der Leitfähigkeit« als durchaus nicht stichhaltig erscheinen. Es ist die Erwägung nicht unberechtigt, dass bei der erwähnten Art der elektrischen Messung die zahlreichen möglichen Fehlerquellen des titrimetrischen Verfahrens völlig ausgeschlossen sind, so beispielsweise: nicht zweifellose Vollwerthigkeit der Ursubstanz, Einwägung der Letzteren, Ablesung, Aichung der Messgefässe. Zu befürchten sind nur äusserst geringe Temperaturschwankungen im Thermostaten, insoweit sie am Thermometer nicht ablesbar sind, sowie eventuelle Fehler beim Einstellen an der Brücke. Bei einiger Uebung lässt sich die Einstellung an einer Drehbrücke mit Leichtigkeit bis auf 0.2—0.3 mm genau ausführen, dazu kommen die zahlreichen Einzelbestimmungen, denen erst der Mittelwerth entnommen wird.

Zum Schlusse erlaube ich mir, darauf hinzuweisen, dass die von mir als Vergleichssubstanz gewählte Oxalsäure nicht nur puriss. Merck, sondern — wie auf Seite 336 der ersten Publication deutlich zu lesen ist — aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt war. Auch ein »zu scharfes Trocknen« der Bernsteinsäure dürfte ausgeschlossen sein, denn meine Angabe bezieht sich auf »etwa 70° C.«, während die HH. Wagner und Hildebrandt die Bernsteinsäure bei 60° trocknen.

Brünn, den 2. Januar 1903. Labor. des Prof. Habermann,
k. k. techn. Hochschule in Brünn.

15. Hermann Grossmann und Heinz Pötter: Ueber den Einfluss der Temperatur auf das specifische Drehungsvermögen stark optisch-activer Verbindungen.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. December 1903; mitgetheilt in der Sitzung
am 14. December 1903 von Hrn. A. Rosenheim.)

Gernez hat zuerst auf die starke Beeinflussung, welche das specifische Drehungsvermögen der Wein- und Aepfel-Säure durch Salze der Molybdän- und Wolfram-Säure erfährt, in einer Reihe von überaus sorgfältigen Arbeiten hingewiesen¹⁾. Aus dem Auftreten von Maximalpunkten bei gewissen einfachen molekularen Verhältnissen zwischen der organischen Säure und dem anorganischen Salz schloss er auf die Existenz complexer, stark optisch-activer Verbindungen in

¹⁾ Gernez, Compt. rend. 104, 105, 106, 108, 110, 111, 112.

der wässrigen Lösung. Rosenheim und Itzig¹⁾ haben dann später 2 Reihen dieser Verbindungen in festem Zustand isolirt und ihr Drehungsvermögen in guter Uebereinstimmung mit Gernez gefunden. Nach ihrer Bildungsweise wurde diesen complexen Verbindungen eine analoge Constitution wie den früher dargestellten Molybdän- und Wolfram-Oxalaten Rosenheim's zugeschrieben²⁾. Spätere Arbeiten von Itzig³⁾ haben das Material besonders hinsichtlich der complexen Molybdänylmalate erweitert. Klason und Köhler⁴⁾ haben, von anderen Gesichtspunkten ausgehend, eingehend die Einwirkung von Ammoniumparamolybdat auf die specifische Drehung von Natriumbitartrat untersucht und einige Angaben über die Beeinflussung der Drehung des bei dieser Combination entstandenen Molybdänylweinsäurecomplexes durch die Temperatur gemacht. Aus ihren Angaben geht hervor, dass mit steigender Temperatur die specifische Drehung sinkt. Wir sind nun seit einiger Zeit damit beschäftigt, den Einfluss, welchen die Temperatur auf diese, theilweise durch ihre ausserordentlich grosse Drehung ausgezeichneten Verbindungen ausübt, systematisch zu verfolgen. Ueber diese Versuche soll später im Zusammenhang berichtet werden. Jedoch wollen wir schon jetzt über einen Fall Mittheilung machen, der, soweit uns bekannt, bisher noch nicht beobachtet worden ist. Während bei den bisher untersuchten Verbindungen Erhöhung der Temperatur entweder einseitig drehungssteigernd oder drehungsvermindernd einwirkte, beobachteten wir bei dem Ammoniummolybdänylbimalat, $\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{NH}_4)_2$ ⁵⁾, das eigenartige Phänomen des Steigens der specifischen Drehung bis zu einem Maximalpunkte, der bei 35° lag, und darauf folgenden Fallens bei höherer Temperatur.

Zur Untersuchung diente ein mit einer Heizvorrichtung versehener Lippich-Landolt'scher Polarisationsapparat mit 3-theiligem Gesichtsfeld⁶⁾, für dessen Ueberlassung wir Hrn. Prof. Heydweiller unseren besonderen Dank aussprechen. Die Länge der aus Jenaer Glas gefertigten Polarisationsröhre betrug 1.0046 dcm, gemessen bei 20°. Zur Bestimmung der Dichte wurde ein Sprengel'sches Pyknometerbenutzt.

In der folgenden Tabelle bedeutet p den Procentgehalt der wässrigen Lösung an Aepfelsäure, p₁ den Gehalt an complexem Salz, d die

¹⁾ Rosenheim und Itzig, diese Berichte 33, 707—718 [1900].

²⁾ Rosenheim, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 4, 352.

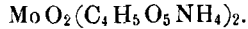
³⁾ Itzig, diese Berichte 34, 1372—1380, 2391—2401 [1901].

⁴⁾ Klason und Köhler, diese Berichte 34, 3946—3949 [1901].

⁵⁾ Hendersson und Barr, Journ. chem. Soc. 75, 542—548. Itzig, diese Berichte 34, 2395 [1901].

⁶⁾ Landolt, Das optische Drehungsvermögen, II. Aufl. 320—323 [1898].

Dichte der Lösung bei den verschiedenen Temperaturen, c die auf p , c_1 die auf p_1 bezogene Concentration, α_D den bei Natriumlicht abgelesenen Winkel, $[\alpha]_D$ die spezifische Drehung bezogen auf Aepfelsäure, $[\alpha_1]_D$ dieselbe Grösse bezogen auf das complexe Salz, $[M]_D$ die Molekulardrehung.



I. Lösung.

t	p	p_1	d^t_4	c	c_1	α_D	$[\alpha]_D$	$[\alpha_1]_D$	$[M]_D$
10 ⁰	12.107	19.343	1.10784	13.413	21.419	-12.26 ⁰	-91.0	-57.0	-122.0
20	»	»	1.10518	13.381	21.368	-12.60	-93.7	-58.7	-125.7
30	»	»	1.10185	13.341	21.303	-12.87	-96.0	-60.1	-128.7
35	»	»	1.09986	13.317	21.265	-12.92	-96.6	-60.5	-129.5
40	»	»	1.09760	13.289	21.221	-12.88	-96.5	-60.4	-129.3
50	»	»	1.09294	13.233	21.131	-12.81	-96.3	-60.3	-129.2
60	»	»	1.08774	13.170	21.031	-12.69	-95.9	-60.0	-128.6
70	»	»	1.08188	13.099	20.917	-12.42	-94.3	-59.1	-126.5
80	»	»	1.07522	13.018	20.788	-12.08	-92.3	-57.8	-123.8
90	»	»	1.06789	12.929	20.647	-11.70	-90.0	-56.4	-120.7
95	»	»	1.06365	12.878	20.565	-11.48	-88.7	-55.5	-118.9

II. Lösung.

10 ⁰	6.367	10.167	1.05331	6.706	10.709	-6.10 ⁰	-90.6	-56.7	-121.4
20	»	»	1.05080	6.690	10.684	-6.27	-93.3	-58.4	-125.1
30	»	»	1.04767	6.671	10.652	-6.40	-95.5	-59.8	-128.0
35	»	»	1.04579	6.659	10.633	-6.42	-96.0	-60.1	-128.7
40	»	»	1.04366	6.645	10.611	-6.40	-95.9	-60.0	-128.5
50	»	»	1.03928	6.617	10.567	-6.36	-95.7	-59.9	-128.2
60	»	»	1.03440	6.586	10.517	-6.23	-94.1	-58.9	-126.2
70	»	»	1.02889	6.551	10.461	-6.07	-92.2	-57.7	-123.6
80	»	»	1.02263	6.511	10.398	-5.87	-89.7	-56.2	-120.3
90	»	»	1.01585	6.468	10.329	-5.65	-86.9	-54.4	-116.5
95	»	»	1.01990	6.443	10.289	-5.55	-85.7	-53.7	-114.8

III. Lösung.

10 ⁰	3.270	5.222	1.02543	3.353	5.355	-3.02 ⁰	-89.7	-56.2	-120.2
20	»	»	1.02312	3.346	5.342	-3.10	-92.2	-57.8	-123.7
30	»	»	1.02024	3.336	5.327	-3.13	-93.4	-58.5	-125.2
35	»	»	1.01851	3.331	5.318	-3.14	-93.8	-58.8	-125.8
40	»	»	1.01655	3.324	5.308	-3.13	-93.7	-58.7	-125.6
50	»	»	1.01252	3.311	5.287	-3.07	-92.3	-57.8	-123.7
60	»	»	1.00804	3.296	5.264	-2.98	-90.0	-56.3	-120.6
70	»	»	1.00296	3.280	5.237	-2.85	-86.5	-54.1	-115.9
80	»	»	0.99721	3.261	5.207	-2.68	-81.8	-51.2	-109.6
90	»	»	0.99087	3.240	5.174	-2.49	-76.5	-47.9	-102.5
95	»	»	0.98733	3.229	5.156	-2.41	-74.3	-46.5	-99.6

Bei weiterer Verdünnung war der Unterschied in den abgelesenen Winkeln bei der Anfangs- und Maximal-Temperatur nicht mehr sehr erheblich; dagegen wurde bei höherer Temperatur ein relativ stärkerer Rückgang beobachtet, wie aus den folgenden Angaben hervorgeht:

IV. Lösung.

t	p	p ₁	d _t	c	c ₁	α _D	[α] _D	[α] ₁ _D	[M] _D
35 ⁰	1.658	2.648	1.00499	1.667	2.661	-1.42 ⁰	-84.8	-53.1	-113.7
90	»	»	0.98022	1.626	2.596	-0.92	-56.3	-35.3	-75.5

V. Lösung.

35 ⁰	0.835	1.334	0.99770	0.833	1.331	-0.69 ⁰	-82.4	-51.6	-110.5
90	»	»	0.97437	0.814	1.300	-0.32	-39.1	-24.5	-52.5

Im Vergleich zu den Dimolybdänylmalaten¹⁾ sinkt die spezifische Drehung, bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet, mit steigender Verdünnung nicht sehr beträchtlich, was auf eine verhältnissmässige Stabilität des Complexes $\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3.\text{NH}_4)_2$ schliessen lässt. Ein ähnliches Verhalten beobachteten schon Rosenheim und Itzig bei der Untersuchung des analog constituirten Natriummolybdänyltrartrats²⁾. Wir haben eine Lösung des Kaliumsalzes durch Kochen von Molybdänsäure (1 Mol.) mit Kaliumbitartratlösung (2 Mol.) dargestellt und polarimetrisch untersucht. Hierbei stellten wir mit steigender Temperatur eine Abnahme der spezifischen Drehung fest, ohne dass ein Maximum, wie es beim Molybdänylmalat auftrat, beobachtet wurde. Es wurden hier nur 4 Temperaturen in Intervallen von 25⁰ untersucht, wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht.



I. Lösung.

t	p	p ₁	d _t	c	c ₁	α _D	[α] _D	[α] ₁ _D	[M] _D
20 ⁰	6.975	11.687	1.07618	7.506	12.578	+19.23 ⁰	+255.0	+152.2	+382.2
45	»	»	1.07021	7.463	12.505	+19.08	+254.4	+151.9	+381.4
70	»	»	1.05633	7.362	12.336	+18.77	+253.7	+151.4	+380.1
95	»	»	1.03838	7.233	12.119	+18.07	+248.6	+148.3	+372.6

II. Lösung.

20 ⁰	3.619	6.051	1.03691	3.753	6.274	+9.52 ⁰	+252.5	+151.0	+379.3
45	»	»	1.03094	3.731	6.238	+9.44	+251.8	+150.6	+378.3
70	»	»	1.01696	3.679	6.152	+9.22	+249.3	+149.1	+374.6
95	»	»	0.99910	3.614	6.012	+8.69	+239.2	+143.1	+359.4

III. Lösung.

20 ⁰	1.843	3.074	1.01843	1.876	3.130	+4.71 ⁰	+249.9	+150.1	+377.0
45	»	»	1.01245	1.865	3.112	+4.64	+247.6	+148.4	+373.8
70	»	»	0.99855	1.839	3.068	+4.48	+242.3	+145.3	+364.9
95	»	»	0.98062	1.806	3.012	+4.13	+227.5	+136.4	+342.5

Bei weiterer Verdünnung wurden für die spezifische Drehung mit zunehmender Temperatur analoge Werthe gefunden, sodass die

1) Itzig, diese Berichte 34, 2394 [1901].

2) Rosenheim und Itzig, diese Berichte 33, 718 [1900].

Temperaturen der verschiedenen Concentrationen (es wurden bis $\frac{1}{12}$ -normale Lösungen untersucht) ungefähr parallel verliefen.

Das Auftreten eines Maximalpunktes mit steigender Temperatur scheint demnach vorläufig nur dem Molybdänyläpfelsäurecomplex eigenthümlich zu sein. Es war zu erwarten, dass auch die anderen Alkalisalze dieses Phänomen zeigen würden. In der That zeigt das Natriumsalz (aus 1 Mol.-Gew. Na_2MoO_4 und 2 Mol.-Gew. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ in Lösung erhalten) in normaler Lösung ebenfalls deutlich einen Maximalpunkt. Derselbe liegt hier jedoch bei 50° . Mit der genauen Untersuchung dieser Verhältnisse sind wir zur Zeit beschäftigt.

Das Auftreten eines Maximalpunktes mit steigender Temperatur kann vielleicht in Parallele gesetzt werden zu dem eigenthümlichen Verhalten des Nicotins¹⁾, welches einen Minimalwerth der specifischen Drehung bei bestimmter Concentration zeigt. Auch die eigenthümlichen, bisher ebensowenig erklärten Verhältnisse, die Vogel²⁾ beim Lösen von Campher in Isovaleriansäure und Capronsäure beobachtete, stehen wohl in gewisser Beziehung zu dem vorliegenden Fall.

Hrn. Geheimrath Salkowski, in dessen Institut die vorliegende Untersuchung angestellt wurde, sowie Hrn. Prof. Heydweiller sprechen wir für das freundliche Interesse, welches sie jederzeit unserer Arbeit entgegengebracht haben, unsern verbindlichsten Dank aus.

Münster i. W., Chem. Institut der Universität.

16. W. Marckwald: Beiträge zur Kenntniss des Radiums.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 14. December 1903 vom Verfasser.)

I. Ueber die Trennung des Radiums vom Baryum.

Bisher steht nur ein Weg zu Gebote, um aus dem Radium-Baryum-Salzgemeinde, wie es aus den Uranmineralien gewonnen wird, eine an Radium reichere Salzmischung abzuscheiden. Durch fractionirte Krystallisation der Chloride (nach Curie) oder, vortheilhafter, der Bromide (nach Giesel) gelingt es, in den schwerer löslichen Fractionen das Radiumsalz beliebig anzureichern. Dieses Krystallisationsverfahren gestaltet sich wegen der Isomorphie³⁾ der Baryum- und Radium-Salze sehr umständlich.

¹⁾ Hein, Inaug.-Dissertation, Berlin 1896; vergl. Landolt, l. c. 174.

²⁾ Vogel, Inaug.-Dissertation, Berlin 1892; Landolt, l. c. 176.

³⁾ Vergl. W. Marckwald, Chem. news 84, 190 [1901]; Rinne, Centralbl. f. Min. u. Geol. 1903, 134—141.