

**671. Hermann Grossmann und Heinz Pötter: Ueber den Einfluss der Concentration und der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen stark optisch-activer Verbindungen.**

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. November 1905.)

Vor kurzem zeigten H. Grossmann und L. Wieneke<sup>1)</sup> an einigen Verbindungen der Wein- und Aepfel-Säure, in welcher Weise Temperatur- und Concentrations-Aenderungen auf das spezifische Drehungsvermögen einwirken. Sie gewannen durch Untersuchung mehrerer Concentrationen bei verschiedenen Temperaturen tieferen Einblick in die sich in der Lösung abspielenden Reactionen, als dies bei Untersuchung nur weniger Concentrationen bei einer Beobachtungstemperatur möglich gewesen wäre. Auf complexe Salze beider Oxydicarbonsäuren hatte diese Untersuchung weniger Rücksicht genommen. Ausführlichere Bearbeitung hatten vor allem die complexen Boryl-tartrate gefunden. Der Einfluss der Verdünnung und der Temperaturerhöhung hatte sich hier im gleichen Sinne gezeigt, indem die Borylweinsäurecomplexe mit der Verdünnung und Temperaturerhöhung zunehmende Hydrolyse erlitten, was sich in erheblicher Verminderung der spezifischen Drehung zeigte<sup>2)</sup>. Die Untersuchung der spezifischen Drehung bei verschiedenen Temperaturen hatte also im wesentlichen nur die Angabe Hädrich's<sup>3)</sup>, der Boryl-, Arsenyl- und Antimonyl-Tartrate bei 25° in verschiedenen Concentrationen untersuchte, in einer Richtung erweitert. Erheblich complicirter lagen jedoch die Verhältnisse bei einer anderen Gruppe complexer Verbindungen der Wein- und Aepfel-Säure, deren systematische Untersuchung den Inhalt dieser Mittheilung bildet. Sie betrifft die eigenthümlichen Complexverbindungen der Molybdän- und Wolfram-Säure, deren eingehende Kenntniss erst durch die Untersuchung verschiedener Concentrationen bei verschiedenen Temperaturen ermöglicht worden ist. Im Folgenden sei kurz der Standpunkt der bisherigen Untersuchungen gegeben.

Gernez<sup>4)</sup> wies zuerst auf die starke Beeinflussung hin, welche das Drehungsvermögen der Wein- und Aepfel-Säure auf Zusatz von neutralen und sauren Salzen der Molybdän- und Wolfram-Säure erleidet. So stieg das Drehungsvermögen der Weinsäure von  $[\alpha]_D^{17} = 13.2^\circ$  bei Zusatz eines Mols neutralen Natriummolybdats,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , auf

1) Zeitschr. f. physik. Chem. (Erscheint demnächst.)

2) Vergl. Wiencke, Dissertation, Münster 1905.

3) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 496 [1893].

4) Compt. rend. **104**, 783 [1887]; **106**, 1527 [1888]; **110**, 529, 1365 [1890]; **112**, 226, 1360 [1891].

$[\alpha]_D^{17} = 517^\circ$  ( $c = 2.5$  g Weinsäure in 100 ccm). Noch bedeutender war die Verstärkung durch saures Molybdat  $[\alpha]_D^{17} = 781^\circ$ , bei Zusatz von  $\frac{1}{3}$  Mol  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ . Bei weiterem Zusatz des anorganischen Salzes sank in beiden Fällen die spezifische Drehung. Eine derartige Verstärkung konnte nur auf der Bildung eigenthümlicher Complexverbindungen beruhen, wie sie ähnlich früher von Rosenheim<sup>1)</sup> bei der optisch inactiven Oxalsäure in fester Form isolirt worden waren.

Dass diese Annahme zutreffend war, zeigten die Untersuchungen von A. Rosenheim und H. Itzig<sup>2)</sup>, denen es gelang, in ähnlicher Weise, wie bei den complexen Oxalaten, durch Absättigen neutraler Tartrate mit Molybdän- und Wolfram-Säure complexe Molybdänyl- und Wolframyl-Tartrate zu isoliren, deren Drehungsvermögen bestimmten Maximalpunkten von Gernez entsprach. Die weiteren Untersuchungen von H. Itzig<sup>3)</sup> haben besonders die erheblich complicirteren Verhältnisse bei der Aepfelsäure berücksichtigt. Durch Einwirkung von Molybdänsäure auf neutrale und saure Malate konnte die Existenz folgender drei Reihen von scharf unterschiedenen Complexverbindungen erwiesen werden.

I. Molybdänyl-dimalate <sup>4)</sup> .	II. Molybdänyl-malate.	III. Dimolybdänylmalate.
$\text{COO—MoO}_2\text{—OOC}$	$\text{COO.MoO}_2\text{.OR}$	$\text{COO.MoO}_2\text{.OR}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH(OH)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH(OH)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH(OH)} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{(HO)HC} \\   \\ \text{COOR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO.MoO}_2\text{.OR} \end{array}$

Die Verbindungen der Reihe I sind linksdrehend, die der zweiten Reihe rechtsdrehend, die Salze der Reihe III endlich zeigen sehr starke Rechtsdrehung. Daraus erklärt sich das eigenthümliche Verhalten, welches die Drehung der Aepfelsäure bei Zusatz von saurem Molybdat (gleiches gilt auch vom Wolframat) zeigt, in einfacher Weise.

Es bilden sich zuerst Verbindungen der Reihe I; da diese Verbindungen linksdrehend sind, wird die ursprüngliche Linksdrehung anfangs verstärkt. Fügt man nun mehr Molybdat hinzu, so steigt die Linksdrehung nicht mehr, sondern nimmt rasch ab und geht dann bald in Rechtsdrehung über; denn nun ist ja Gelegenheit zur Bildung von Salzen der Reihen II und III gegeben. Beim Zusatz von neutralem Natriummolybdat zu Aepfelsäure liegt nach Gernez<sup>5)</sup> ein

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 352.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 707 [1900]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 2391 [1901].

<sup>4)</sup> Ganz analog sind die Verbindungen der Weinsäure constituirt.

<sup>5)</sup> Compt. rend. 109, 769 [1889].

Maximalpunkt der Rechtsdrehung bei dem Molekularverhältniss 1 Mol.  $C_4H_6O_5$ : 1 Mol.  $Na_2MoO_4$ . Bei weiterem Zusatz aber sinkt die Drehung, und dieses Sinken, sowie den weiteren unregelmässigen Verlauf der Curve der specifischen Drehung konnte man bisher nicht erklären.

Um diese fehlende Erklärung zu geben, sollten eingehende Untersuchungen über die von Gernez angegebenen, besonders eigenartigen Maximal- und Umkehr-Punkte, die nach ihm auf der Existenz bestimmter molekularer Verbindungen der Aepfelsäure mit neutralem Natrium-molybdat beruhen, mit Variirung der Concentration angestellt werden, weil man auf diesem Wege eine sichere Kenntniss der vorliegenden Complexbildungen erhoffen konnte. Eine annähernde Constanz der Werthe für die specifische Drehung mit steigender Verdünnung konnte nur bei einigermaassen stabilen Complexen erwartet werden; im entgegengesetzten Falle musste man auf eine Spaltung des Complexes schliessen.

Falls man diese Versuche verband mit der Prüfung der specifischen Drehung bei steigender Temperatur, so mussten die Resultate durch derartig combinirte Untersuchungen nur noch eindeutiger werden; denn es war a priori zu erwarten, dass die Dissociation der vorliegenden Complexe bei höherer Temperatur eine stärkere sei als bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Untersuchung ergab auf diesem Wege eine befriedigende Aufklärung über dieses Gebiet, welches in seiner Mannigfaltigkeit der Erscheinungen wohl einzig dasteht. Die Untersuchung wurde bisher nur mit Natriumlicht angestellt, doch sollen weitere Versuche über die Rotationsdispersion dieser Verbindungen angestellt werden, deren Resultate von gewissem Interesse sein dürften. In der vorliegenden II. Mittheilung ist das Verhalten der Molybdän- und Wolfram-Tartrate in der oben bezeichneten Weise untersucht worden. Ueber die noch interessanteren Verhältnisse bei der Aepfelsäure hoffen wir in kurzer Zeit Mittheilung machen zu können.

Weil Gernez und Itzig trotz der verschiedenen Herstellung der Salze, wie schon einleitend bemerkt wurde, übereinstimmende Werthe erhalten hatten, wählten wir in vorliegender Arbeit das einfachere Verfahren zur Darstellung der Complexverbindungen: abgewogene Mengen der Alkali-Molybdate bzw. -Wolframate wurden in gewogenen Mengen Wein- und Aepfel-Säure auf dem Wasserbade in Lösung gebracht und polarimetrisch untersucht.

Die zur genauen Ermittlung des specifischen Drehvermögens nothwendige Kenntniss des Procentgehaltes, der Dichte bei den verschiedenen Temperaturen und der aus den beiden genannten Componenten sich ergebenden Concentration der Lösungen wurde ähnlich, wie in der ersten Mittheilung beschrieben, ermittelt.

In einzelnen Fällen wurde die Dichte bei sämtlichen Beobachtungstemperaturen direct mit dem Pyknometer ermittelt, in anderen Fällen für drei verschiedene Temperaturen festgestellt und daraus nach vorausgegangener Ermittlung des Ausdehnungscoefficienten nach der Methode der kleinsten Quadrate die Dichte bei den übrigen Temperaturen berechnet.

So ergab sich:

$$d_t = \frac{FQ_0}{W_0} + \frac{FQ_0}{W_0} \cdot 3\beta(t_0, t) - \lambda \cdot \frac{F \cdot W_0 \cdot 1}{W_0},$$

wobei

$W_0$  die scheinbare Masse des Wassers in Luft bei der Temperatur  $t_0$ ,

$F$  die scheinbare Masse der Flüssigkeit in Luft bei der Temperatur  $t$ ,

$Q_0$  die Dichte des Wassers bei der Temperatur  $t_0$ ,

$3\beta = \frac{1}{40000}$  den cubischen Ausdehnungscoefficienten des Glases,

$\lambda = 0.00120$  die Luftdichte,

$d_t$  die Dichte der Flüssigkeit bei der Temperatur  $t$ , bezogen auf Wasser von  $4^0$

bedeutet. Hierin wurde der erste Summand mit siebenstelligen, die beiden anderen mit fünfstelligen Logarithmen berechnet.

Nachdem der Procentgehalt und die Dichte ermittelt waren, ergab sich aus dem Producte beider die Concentration der Lösungen bei den verschiedenen Temperaturen:

$$c_t = p \cdot d_t.$$

Diese wurde stets mit siebenstelligen Logarithmen berechnet.

Zur Untersuchung des Drehvermögens diente ein mit einer Heizvorrichtung versehener Lippich-Landolt'scher Polarisationsapparat mit dreitheiligem Gesichtsfeld<sup>1)</sup>. Die Länge der aus Jenaer Glas<sup>2)</sup> gefertigten Polarisationsröhre betrug 1.0046 cm, gemessen bei  $20^0$ ; der Längenausdehnungscoefficient des Glases ist so gering, dass er in dem Intervall von  $20-95^0$  nicht berücksichtigt zu werden brauchte.<sup>3)</sup> Die Röhre befand sich in einem Wasserbade, in welchem durch fortwährendes Rühren und Regulirung der darunter stehenden Flamme constante Temperatur erhalten wurde. Das Ablesen der Temperatur

<sup>1)</sup> Landolt, Das optische Drehvermögen, S. 410.

<sup>2)</sup> Landolt, Das optische Drehvermögen, S. 320 ff.

<sup>3)</sup> Bei den ersten Beobachtungen, deren Resultate die Tabellen I und II zeigen, war die Polarisationsröhre aus Messing (innen vergoldet) verfertigt, die sich jedoch später als nicht zweckmässig erwies, da die Molybdatlösungen in derselben bei hohen Temperaturen zu leicht blau wurden. — Die Länge der Glasröhre betrug 1.0046 cm.

<sup>4)</sup> Wo die Metallröhre zur Anwendung kam, wurde der Ausdehnungscoefficient berücksichtigt.

geschah an zwei Thermometern, die an zwei entfernten Punkten in das Bad eingeführt waren. Nachdem die Temperaturen dann eine Zeit lang constant geblieben, wurden in kurzen Zwischenräumen zunächst drei Ablesungen gemacht; bei fallenden Temperaturintervallen wurden noch zwei Ablesungen hinzugefügt, und aus den so gewonnenen fünf Werthen, die selten mehr als 0.02—0.03 Grade von einander abwichen, der Mittelwerth genommen.

Die Berechnung der specifischen Drehung, sowie der Molekular-drehung erfolgte dann nach den bekannten Gleichungen:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha_D}{l \cdot c}$$

$$[M]_D = \frac{[\alpha]_D \cdot \text{Molekulargewicht}}{100}$$

mit fünfstelligen Logarithmen, weil es üblich ist, bei diesen Grössen nur 1—2 Stellen nach dem Komma anzugeben.

In den folgenden Tabellen bedeutet

t die Beobachtungstemperatur,

p den Procentgehalt der wässrigen Lösung an Weinsäure,

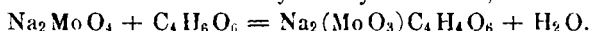
$d_4^t$  die Dichte der Lösung bei der Temperatur t, bezogen auf Wasser von 4°,

$\alpha_D$  den bei Natriumlicht abgelesenen Winkel.

$[\alpha]_D$  die specifische Drehung, bezogen auf Weinsäure,

$[M]_D$  die Molekular-drehung.

Natrium-molybdänyl-tartrat,



Fügt man neutrales Natriummolybdat in steigenden Mengen zu Weinsäure, so ist das Maximum der Drehung erreicht, wenn auf 1 Mol.  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  1 Mol.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  kommt. Die gleiche Verbindung entsteht auch durch Auflösung der in Wasser kaum löslichen Molybdänsäure  $\text{MoO}_3$  in neutraler Natriumtartratlösung resp. durch Zusammenbringung von Natriumbimolybdat  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  (1 Mol.) mit Natriumbitartrat  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (2 Mol.), wobei beide schwer lösliche Salze zusammen sich glatt lösen und die obige Complexverbindung bilden. Die bequemste Darstellungsart ist jedoch die erste, welche auch hier gewählt wurde.

Schon aus den Beobachtungen von Rosenheim und Itzig<sup>1)</sup>, die nur bei gewöhnlicher Temperatur angestellt wurden, ging hervor, dass das Natriummolybdänyltartrat in verdünnteren Lösungen eine bedeutend geringere specifische Drehung zeigt als in concentrirten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 712 [1900].

Gernez<sup>1)</sup> fand bei einer Concentration von 2.5 für  $[\alpha]_D^{16}$  den Werth 517<sup>0</sup> während Rosenheim und Itzig

$$\text{für } c = 3.640 \quad [\alpha]_D^{17} = 543.6^0$$

$$\text{» } c = 0.119 \quad [\alpha]_D^{17} = 325.5^0$$

aus ihren Beobachtungen berechneten. Aehnliches lässt die systematisch durchgeführte Tabelle I ersehen.

Tabelle I.  
Natrium-molybdänyl-tartrat<sup>2)</sup>

1 n. (p = 12.308)						1/2 n. (p = 6.781)			
t	l	d <sub>4</sub> <sup>1</sup>	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	[M] <sub>D</sub>	d <sub>4</sub> <sup>1</sup>	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	[M] <sub>D</sub>
20	1.0035	1.21973	83.55	554.6	832.4	1.10692	40.84	542.2	813.8
45	1.0039	1.20318	81.10	543.3	815.4	1.09625	39.66	531.6	797.6
70	1.0044	1.19137	77.70	527.6	791.8	1.08089	38.19	518.7	778.6
90	1.0048	1.17368	74.24	511.5	767.7	1.06437	36.57	505.4	758.6
1/4 n. (p = 3.569)						1/8 n. (p = 1.831)			
20	1.0035	1.05166	19.75	524.4	787.6	1.02464	9.40	499.2	749.7
45	1.0039	1.04165	19.14	512.1	769.1	1.01501	9.05	485.2	728.6
70	1.0044	1.02709	18.31	497.4	717.0	1.00097	8.63	468.7	703.9
90	1.0048	1.01153	17.45	481.1	722.5	0.98616	8.17	450.2	676.2
1/16 n. (p = 0.928)		1/32 n. (p = 0.467)			1/64 n. (p = 0.234)		1/128 n. (p = 0.117)		
t	[M] <sub>D</sub>	[M] <sub>D</sub>			[M] <sub>D</sub>		[M] <sub>D</sub>		
20	628.6	695.5			538.4		421.5		
45	602.1	671.4			508.7		386.5		
70	560.7	635.9			443.2		299.8		
90	502.4	600.3			363.3		224.6		

Die Abnahme der molekularen Drehung ist bei 20<sup>0</sup> von 1/1- zur 1/2- und 1/4-n. Lösung zwar stetig, aber gering; bei fortschreitender Verdünnung wird sie stärker: in der 1/64-n. Lösung ist die auf C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> berechnete Drehung schon um 40 pCt. der Anfangsdrehung gesunken, und bei der folgenden Verdünnung erreicht die Abnahme schon nahezu 50 pCt. der Anfangsrotation. Dennoch aber ist in dieser stark verdünnten Lösung der Werth [M]<sub>D</sub> noch fast 8 Mal so gross als bei den gewöhnlichen Tartraten.

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

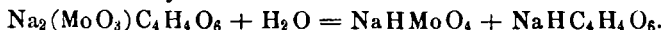
<sup>2)</sup> Die ausführliche Wiedergabe der Werthe für alle Verdünnungen findet sich in der Dissertation von H. Pötter, Münster 1905 (Anhang).

Der Einfluss der Temperatur ist analog dem der Verdünnung:

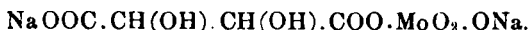
Lösung:	$[M]_D^{20^{\circ}}$ :	$[M]_D^{90^{\circ}}$ :
$\frac{1}{4}$ -n.	832.4	777.7
$\frac{1}{2}$ »	813.8	758.6
$\frac{1}{4}$ »	787.6	722.5
$\frac{1}{8}$ »	749.7	676.2
$\frac{1}{16}$ »	695.5	600.3
$\frac{1}{32}$ »	628.6	502.4
$\frac{1}{64}$ »	538.4	363.3
$\frac{1}{128}$ »	421.5	224.6

Bei der Normallösung sinkt die spezifische Drehung in dem Intervall von 20—90° etwa um  $6\frac{1}{2}$  pCt., bei  $\frac{1}{2}$ -n. um 8 pCt., bei  $\frac{1}{4}$ -n. um 10 pCt., bei weiteren Verdünnungen entsprechend stärker: bei  $\frac{1}{64}$ -n. Lösung nimmt die Rotation in dem genannten Temperaturunterschied schon um 30 pCt. ab, und in der folgenden Lösung erreicht dieser Unterschied schon die Höhe von nahezu 50 pCt.

Es tritt also mit steigender Verdünnung und steigender Temperatur ein sehr erheblicher hydrolytischer Zerfall der complexen Anionen des Salzes in Bimolybdat und Bitartrat ein:



Diese Erscheinung, die vollständig den von Hädrich an den Arsenyl- und Boryl-Tartraten gemachten Beobachtungen entspricht, ist, wie Rosenheim und Itzig<sup>1)</sup> hervorheben, eine natürliche Folge der Constitution dieser Körper, bei denen der Molybdatrest an die eine Carboxylgruppe der Weinsäure gebunden sein wird, sodass dem Complex folgende Formel zuzuschreiben wäre:



Auch die Leitfähigkeitsbestimmungen von Grossmann und H. Krämer<sup>2)</sup> bei 25° lassen auf eine erhebliche Hydrolyse schliessen.

Natrium-wolframyl-tartrat,



Analog dem eben behandelten Salz ist das Natriumwolframyltartrat, das in Lösung erhalten wurde durch Zusammenbringen von 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  mit 1 Mol.  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ .

Gernez<sup>3)</sup> beobachtete hier bei gewöhnlicher Temperatur und einer Concentration an Weinsäure von  $c = 2.5$  eine spezifische Drehung  $[\alpha]_D = 277^{\circ}$ , während Rosenheim und Itzig bei der Untersuchung des im festen Zustande durch Einwirkung von Wolframsäure auf neu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 710 [1900].

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 41, 43 [1904].

<sup>3)</sup> Landolt, Opt. Drehvermögen, S. 221.

trales Natriumtartrat erhaltenen Natriumwolframylnatriumtartrats in wässriger Lösung

bei  $c = 1.648$   $[\alpha]_D = 273.7^\circ$   
 und  $c = 0.103$   $[\alpha]_D = 186.5^\circ$

fanden.

Tabelle II.  
 Natrium-wolframylnatriumtartrat.

		1-n. (p = 11.390)				1/2-n. (p = 6.486)			
t	l	d <sub>4</sub> <sup>t</sup>	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	d <sub>4</sub> <sup>t</sup>	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
20	1.0035	1.31804	48.46	321.7	482.8	1.15729	23.26	308.8	463.5
45	1.0039	1.30638	47.38	317.2	476.1	1.14633	22.66	303.6	455.7
70	1.0044	1.28942	45.87	311.0	466.7	1.13038	21.94	298.1	447.2
90	1.0548	1.27138	44.52	306.0	459.3	1.11345	21.15	291.5	437.5
		1/4-n. (p = 3.484)				1/8-n. (p = 1.409)			
20	1.0035	1.07727	11.10	294.7	442.4	1.03711	5.27	279.9	420.1
45	1.0039	1.06693	10.76	288.4	432.8	1.02721	5.03	269.6	404.7
70	1.0044	1.05187	10.33	280.7	421.3	1.01282	4.78	259.7	389.8
90	1.0048	1.03590	9.95	274.4	411.9	0.99764	4.60	253.6	380.7
		1/16-n. (p = 0.922)		1/32-n. (p = 0.465)					
t		$[M]_D$		$[M]_D$					
		20	395.4	360.4					
		45	378.1	344.2					
		70	353.8	316.2					
		90	335.8	290.9					

Der Einfluss fortschreitender Verdünnung und steigender Temperatur stellt sich dementsprechend folgendermaassen dar:

		Temperatur:		Verdünnung:		
Lösung:	$[M]_D^{20^\circ}$ :	$[M]_D^{90^\circ}$ :	t:	n:	n/32:	
1 - n.	483	459				
1/2 »	464	438	20 <sup>0</sup>	483	360	
1/4 »	442	412	45 <sup>0</sup>	476	344	
1/8 »	420	381	70 <sup>0</sup>	467	316	
1/16 »	395	336	90 <sup>0</sup>	459	291	
1/32 »	360	291				

Die Abnahme der spezifischen Drehung ist also bei steigender Verdünnung und Temperatur erheblich schwächer als bei dem Molybdat; dennoch aber nimmt sie auch hier stetig zu, und selbst bei den sehr verdünnten Lösungen ist, wie die bedeutend grösseren Werthe für  $[M]_D$  im Vergleich mit denen der einfachen Tartrate zeigen, das



Salz noch weit davon entfernt, vollkommen in optisch unwirksames Biwolframat und schwach actives Bitartrat gespalten zu sein. Im Gegensatz hierzu tritt bei den von Hädrich beobachteten Arsenyl- und Boryl-Tartraten völlige Spaltung schon in mässiger Verdünnung ein; schon in  $1/32$ -n. Lösung ist nach Hädrich<sup>1)</sup> die Drehung des Weinsäure-Ions erreicht. — Das Verhalten auch dieses Wolframsalzes steht mit der Constitutionsformel, nach welcher die Anlagerung des Wolframates an der Carboxylgruppe angenommen wird, in guter Uebereinstimmung. Die Leitfähigkeitsbestimmungen von Grossmann und Krämer<sup>2)</sup> bestätigen dies; sie lassen auf schwache Hydrolyse mit steigender Verdünnung schliessen, die bei höherer Temperatur wahrscheinlich viel stärker ist.

Kalium-molybdänyl-bitartrat,  $\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K})_2$ .

Salze dieser Zusammensetzung haben zuerst G. Henderson und J. Barr<sup>3)</sup> durch Behandlung gelöster Bitartrate mit berechneten Mengen Molybdän- und Wolfram-Säure und nachherige Fällung mit Alkohol dargestellt. Von den Molybdänylverbindungen dieser Art ist polarimetrisch nur das Natriumsalz durch Rosenheim und Itzig untersucht. Sie fanden, dass die spezifische Drehung hier mit steigender Verdünnung fast constant blieb:

$$\begin{aligned} c &= 6.058 & [\alpha]_D^{12} &= 252.5^0 \\ c &= 0.757 & [\alpha]_D^{13} &= 246.5^0 \end{aligned}$$

Wir haben eine Lösung des analog constituirten Kaliumsalzes durch Kochen von 1 Mol Molybdänsäure mit 2 Mol Kaliumbitartrat in Lösung dargestellt und polarimetrisch untersucht.

Tabelle III.  
Kalium-molybdänyl-bitartrat.

t	$1/2$ -n. ( $p = 6.975$ )				$1/4$ -n. ( $p = 3.619$ )			
	$d_4^t$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$d_4^t$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
20	1.07618	19.23	255.0	382.2	1.03691	9.52	252.5	379.3
45	1.07021	19.08	254.4	381.4	1.03094	9.44	251.8	378.3
70	1.05633	18.77	253.7	380.1	1.01696	9.22	249.3	374.6
95	1.03838	18.07	248.6	372.6	0.99910	8.69	239.2	359.4
$1/8$ -n. ( $p = 1.843$ )					$1/16$ -n. ( $p = 0.929$ )			
20	1.01843	4.71	249.9	377.0	1.00940	2.33	247.3	371.7
45	1.01245	4.64	247.6	373.8	1.00343	2.28	243.4	367.8
70	0.99855	4.48	242.3	364.9	0.98950	2.16	233.8	351.4
95	0.98062	4.13	227.5	342.5	0.97160	1.91	210.5	316.4

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 496.    <sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. 69, 1451 [1896].

$1/32-n.$ ( $p = 0.467$ )		$1/64-n.$ ( $p = 0.235$ )
$t$	$[M]_D$	$[M]_D$
20	361.8	365.2
45	360.6	352.6
70	338.5	320.3
95	282.6	246.3

Auch aus dieser Tabelle geht hervor, dass sowohl steigende Verdünnung als auch Erhöhung der Temperatur weniger Einfluss auf die Stabilität dieses Complexes ausüben. Wie die Tabelle III zeigt, stellt sich die Einwirkung nach beiden Richtungen folgendermaassen dar:

Lösung	Temperatur:		Verdünnung:		
	$[M]_D^{20^{\circ}}$	$[M]_D^{90^{\circ}}$	$t$ :	$n/2$ :	$n/64$ :
$1/2 - n.$	382	373	$26^{\circ}$	382	365
$1/4 \text{ »}$	379	359	$45^{\circ}$	381	353
$1/8 \text{ »}$	377	342	$70^{\circ}$	380	320
$1/16 \text{ »}$	372	316	$90^{\circ}$	378	246
$1/32 \text{ »}$	368	282			
$1/64 \text{ »}$	365	246			

Eine grössere Constanz der Werthe als bei dem Complex anderer Molybdänyltartrate, namentlich grössere Stabilität als das 1:1-Salz (Tabelle I), war von vornherein aus der Constitutionsformel zu erwarten. Denn<sup>1)</sup> während bei den Salzen  $\text{COOR} \cdot [\text{CH} \cdot \text{OH}]_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{OR}$  eine Hydrolyse in  $\text{COOH} \cdot [\text{CH} \cdot \text{OH}]_2 \cdot \text{COOR}$  und  $\text{HO} \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{OR}$  ausserordentlich leicht eintreten muss, ist die hydrolytische Spaltung von  $\text{O}_2 \text{Mo}(\text{COO} \cdot [\text{CH} \cdot \text{OH}]_2 \cdot \text{COOR})_2$  in  $\text{O}_2 \text{Mo}(\text{OH})_2$  und  $2 \text{COOR} \cdot [\text{CH}(\text{OH})]_2 \cdot (\text{HO})\text{OC}$  bei der schwierigen Entstehung von Molybdänsäurehydrat sehr unwahrscheinlich. Salze dieser Art entstehen auch durch Zusammenbringen von  $1/2$  Mol Alkalimolybdat mit 1 Mol Weinsäure in Lösung. Der Werth für  $\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na})_2$ , der aus den Beobachtungen von Gernez<sup>2)</sup> abzuleiten ist, beträgt, auf Weinsäure berechnet,

$$[\alpha]_D^{17} = 243^{\circ},$$

ist also von derselben Grössenordnung wie der in Tabelle III vorliegende.

#### Natrium-wolframyl-bitartrat, $\text{WO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na})_2$ .

Analoge Verbindungen wie die eben besprochenen Molybdänsalze sind bei dem Wolfram zu erwarten; sie sind zwar bisher nicht synthetisch dargestellt worden, da  $\text{WO}_3$  sich in Bitartraten schwierig löst, existiren aber sicher, wie aus den folgenden Beobachtungen hervorgeht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 718 [1900].

<sup>2)</sup> Compt. rend. 104, 783 [1887].

Zur Anwendung kam bei der Herstellung dieses Salzes in Lösung 1 Mol  $C_4H_8O_6$  +  $1/2$  Mol  $Na_2WO_4$ . Der aus den Beobachtungen von Gernez<sup>1)</sup> berechnete Werth für  $[\alpha]_D$  beträgt bei der gleichen Zusammensetzung und einer Concentration von  $c = 2.5$

$$[\alpha]_D^{16} = 164^0.$$

Tabelle IV.  
Natrium-wolframyl-bitartrat.

t	1-n. (p = 12.582)				$1/2$ -n. (p = 6.845)			
	$d_4^t$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$d_4^t$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
10	1.19320	24.37	161.5	242.4	1.09656	12.20	161.7	242.7
20	1.19018	24.66	163.8	245.9	1.09370	12.39	164.7	247.2
30	1.18656	24.84	165.5	248.5	1.09027	12.49	166.5	249.9
40	1.18233	24.99	167.1	250.9	1.08626	12.57	168.2	252.4
50	1.17742	25.10	168.6	253.0	1.08149	12.61	169.5	254.4
60	1.17180	25.17	169.9	255.0	1.07602	12.63	170.6	256.1
70	1.16531	<b>25.17</b>	170.8	256.4	1.06986	<b>12.63</b>	<b>171.6</b>	<b>257.6</b>
80	1.15791	25.12	171.5	257.5	1.06284	12.54	171.5	257.4
90	1.14960	24.98	17.8	257.9	1.05497	12.41	171.0	256.6
95	1.14507	24.90	171.9	258.1	1.05068	12.33	170.6	256.0

t	$1/4$ -n. (p = 3.580)				$1/8$ n. (p = 1.832)			
	$d_4^t$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$d_4^t$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
10	1.04826	6.12	162.6	243.5	1.02411	3.11	164.9	247.5
20	1.04554	6.22	165.3	248.2	1.02151	3.16	168.0	252.1
30	1.04228	6.29	167.7	251.7	1.01839	3.19	170.1	255.3
40	1.03847	6.33	169.4	254.3	1.01475	3.20	171.2	257.0
50	1.03405	6.33	170.5	255.9	1.01052	<b>3.20</b>	<b>172.0</b>	<b>258.1</b>
<b>60</b>	<b>1.02895</b>	<b>6.33</b>	<b>171.3</b>	<b>257.2</b>	1.00565	3.18	171.7	257.7
70	1.02310	6.31	171.2	257.0	1.00005	3.14	170.9	256.5
80	1.01644	6.26	170.8	256.3	0.99379	3.10	169.4	254.2
90	1.00898	6.16	169.7	254.7	0.98664	3.04	167.3	251.1
95	1.00490	6.09	168.4	252.8	0.98274	3.01	166.3	249.6

$1/16$ -n. (p = 0.927)

t	$d_4^t$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
10	1.01206	1.61	170.7	256.3
20	1.00954	1.64	174.3	261.7
30	1.00652	1.65	175.9	264.1
40	1.00299	<b>1.65</b>	<b>176.5</b>	<b>265.0</b>
50	0.99889	1.64	176.2	264.5
60	0.99415	1.63	175.6	263.5
70	0.98873	1.60	173.7	260.7
80	0.98256	1.56	170.4	255.7
90	0.97564	1.50	165.4	248.2
95	0.97186	1.47	162.3	243.6

<sup>1)</sup> Compt. rend. 106, 1527 [1888].

Wie bei der vorigen Verbindung, zeigt sich auch hier mit fortschreitender Verdünnung eine nur geringe Veränderung der Werthe für die spezifische Drehung; nur bewirkt hier die Verdünnung nicht eine Abnahme, sondern ein schwaches Steigen von  $[\alpha]_D$ . Bei gewöhnlicher Temperatur beträgt diese Zunahme von der ersten Lösung bis zur vierten Verdünnung ungefähr 6 pCt. des Anfangswerthes:

$$\begin{array}{ll} c = 15.013 & [\alpha]_D^{10} = 161.5^0 \\ c = 0.938 & [\alpha]_D^{10} = 170.7^0. \end{array}$$

Mit Erhöhung der Temperatur beginnt die Drehung ebenfalls zuerst in allen Concentrationen zu steigen. Aber schon in der ersten Lösung erreicht der abgelesene Winkel bei  $70^0$  ein Maximum, um danach bei weiterer Erhöhung wieder zu fallen. Die spezifische Drehung ist bei den höheren Temperaturen in Folge der Concentrationsänderungen allerdings grösser als bei  $70^0$ ; bei weiterer Verdünnung aber tritt das Maximum auch in der spezifischen Drehung auf, und zwar liegt dasselbe bei um so tieferer Temperatur, je verdünnter die Lösung ist, wie die folgende Uebersicht ersehen lässt:

in $\frac{1}{2}$ -n. Lösung	Maximum	bei	$70^0$
» $\frac{1}{4}$ »	»	»	» $60^0$
» $\frac{1}{8}$ »	»	»	» $50^0$
» $\frac{1}{16}$ »	»	»	» $40^0$ .

Die Zunahme der Drehung bis zum Maximum wird mit fortschreitender Verdünnung schwächer, die nach Erreichung des Maximalpunktes eintretende Abnahme bedeutend stärker; die Curven der Werthe für die spezifische Drehung zeigen eine stets wachsende Krümmung.

Den ersten Fall eines Drehungsmaximums bei bestimmter Temperatur fanden wir früher beim Ammoniummolybdänylbimalat und haben seiner Zeit darüber berichtet<sup>1)</sup>.

Wollte man das eigenartige Phänomen des Maximums für unseren Fall zu erklären versuchen, so könnte es vielleicht in folgender Weise geschehen. Da Temperaturerhöhung wohl wegen der stärkeren elektrolitischen Dissociation<sup>2)</sup> des Wolframylweinsäurecomplexes eine Erhöhung für  $[\alpha]_D$  bewirkt, so ist bei constanter, niedriger Temperatur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 84 [1904], I. Mittheilung.

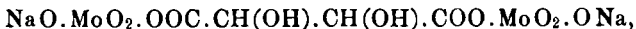
<sup>2)</sup> Durch Zunahme der elektrolitischen Dissociation kann sowohl Zunahme als Abnahme von  $[\alpha]_D$  eintreten. — Vergl. auch  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  und  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , die sich verschieden verhalten. Landolt, S. 494 u. 495.

auch das Steigen der specifischen Drehung in Folge zunehmender Verdünnung — da auch hierdurch die Dissociation gefördert wird — erklärlich. Bei höherer Temperatur muss der Complex jedoch theilweise hydrolytische Spaltung erleiden in Wolframsäure,  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ , und Bitartrat, welch' Letzteres geringere specifische Drehung als das complexe Salz besitzt. Während nun bei tieferen Temperaturen die Verstärkung der Rotation durch die grössere Dissociation erheblicher ist als der Rückgang in Folge der Hydrolyse, gewinnt Letztere, die mit der Temperatur stärker zunimmt als die Dissociation, in dem Kampfe der beiden entgegenwirkenden Kräfte bald die Oberhand; in Folge dessen tritt Abnahme der Drehung ein. Zwischen beiden Phasen muss ein Punkt liegen, wo die conträr wirkenden Kräfte einander ausgleichen; daher muss bei bestimmter Temperatur ein Drehungsmaximum auftreten. Diese Erklärung wird durch die Thatsache gestützt, dass mit steigender Verdünnung das Maximum tiefer liegt.

Da auch das Natriumbitartrat mit steigender Temperatur ein ausgeprägtes Drehungsmaximum besitzt<sup>1)</sup>, so scheint eine derartige Erscheinung wohl verbreiteter zu sein, als man bisher annehmen konnte.

Natrium-dimolybdänyltartrat,  
 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{MoO}_2.\text{ONa})_2$ .

A. Rosenheim<sup>2)</sup> und H. Itzig<sup>3)</sup> haben Dimolybdänyloxalate resp. Dimolybdänylmalate erhalten, indem sie in einem Mol neutralen Natrium-Oxalates bezw. -Malates zwei Mol Molybdänsäure lösten. Das gleiche Verfahren kann bei den Tartraten nicht in Anwendung kommen; es gelingt nicht, durch Absättigen von  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  mit  $\text{MoO}_3$  zu Dimolybdänyltartraten zu gelangen: hier bleibt die Reaction nach der Lösung von 1 Mol  $\text{MoO}_3$  stehen. Dagegen gelang es auf einem Umwege, Dimolybdänyltartrate in Lösung darzustellen. Kocht man Natriummolybdat (1 Mol) mit 1 Mol  $\text{MoO}_3$  und fügt 1 Mol Weinsäure hinzu, so kann man in der Lösung das Bestehen eines Dimolybdäntartrates von der Formel



die nach der Analogie mit dem Dimolybdänoxalat Rosenheim's gebildet ist, annehmen.

<sup>1)</sup> Grossmann u. Wieneke, Zeitschr. für phys. Chem. 1905 (im Druck).

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 4, 352.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 2393 [1901].

Tabelle V.  
Natrium-dimolybdänyl-tartrat.

$1/2$ -n. (p = 6.403)					$1/4$ -n. (p = 3.461)			
t	$d_4^t$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$d_4^t$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
15	1.17224	66.59	882.7	1324.9	1.08423	30.74	815.0	1223.2
30	1.16465	59.46	791.9	1188.7	1.07913	27.47	731.7	1093.3
45	1.15933	51.58	691.3	1037.7	1.07246	23.01	616.7	925.7
60	1.15016	44.13	596.2	894.9	1.06411	19.16	517.6	776.9
75	1.13898	37.65	513.6	771.0	1.05391	15.91	433.9	651.3
90	1.12556	32.15	443.8	666.2	1.04167	13.63	376.1	561.6

$1/8$ -n. (p = 1.803)					$1/16$ -n. (p = 0.920)			
t	$d_4^t$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$d_4^t$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
15	1.04085	12.93	685.6	1039.2	1.01952	5.04	534.5	802.3
30	1.03618	11.48	611.5	917.9	1.01517	4.44	472.9	709.8
45	1.03010	9.75	522.9	785.0	1.00953	3.80	407.0	610.9
60	1.02249	8.24	444.8	667.6	1.00249	3.19	344.0	516.5
75	1.01316	6.92	377.0	565.9	0.99385	2.66	289.4	434.4
90	1.00196	5.86	322.8	484.5	0.98348	2.27	249.6	374.6

$1/32$ -n. (p = 0.465)		$1/64$ -n. (p = 0.233)	
t	$[M]_D$	$[M]_D$	
15	662.3	592.4	
30	591.6	524.4	
45	514.4	450.1	
60	443.5	382.0	
75	378.8	320.0	
90	323.0	270.3	

Die enorm grosse Molekulardrehung, die in Normallösung fast den 22-fachen Werth der Drehung des Weinsäure-Ions (63) erreicht, erleidet durch den Einfluss sowohl der Temperatur als auch zunehmender Verdünnung eine ausserordentlich starke Abnahme. In  $1/32$ -n. Lösung beträgt  $[M]_D$  nur die Hälfte des Werthes der Molekulardrehung in  $1/2$ -Normallösung. Ebenso stark ist der Einfluss der Temperatur: Die Drehung sinkt bei derselben Lösung in dem Intervall von 15—90° um die Hälfte des Anfangswerthes.

Verdünnung:	Temperatur:
15° { $1/2$ -n. 1324.9°	$1/2$ -n. { 15° 1324.9°
{ $1/32$ » 662.3°	{ 90° 666.2°

Die hydrolytische Spaltung in  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  und  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  geht bei diesem Salz also bedeutend weiter als beim einfachen Molybdänyl-tartrat.

Wie bei dem einfachen Molybdänyltartrat, so erklärt auch hier die oben angeführte Constitutionsformel alle Reactionen des Salzes<sup>1)</sup>, und es erscheint der Ersatz der Hydroxylwasserstoffe durch den zweiwerthigen Molybdänrest nicht genügend gerechtfertigt.

1 Weinsäure + 2 Natriumwolframat.

Nach den Beobachtungen von Gernez<sup>2)</sup> sinkt die spezifische Drehung der Weinsäure nach dem bei  $C_4H_6O_6 + 1 Na_2WO_4$  errichteten Maximalpunkte auf weiteren Zusatz von  $Na_2WO_4$  ziemlich stark, während bei dem analogen Molybdänsalz grössere Mengen  $Na_2MoO_4$  nur geringe Beeinflussung ausüben:

$Na_2WO_4$	$Na_2MoO_4$
1 : 1 $[\alpha]_D^{16} = 277^0$	1 : 1 $[\alpha]_D^{17} = 517^0$
1 : 2 $[\alpha]_D^{16} = 199^0$	1 : 2 $[\alpha]_D^{17} = 498^0$

Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit nur das Wolframat in dieser Zusammensetzung untersucht.

Tabelle VI.  
1  $C_4H_6O_6 + 2 Na_2WO_4$ .

t	$^{1/2}n$ . (p = 5.833)			$^{1/4}n$ . (p = 3.283)			$^{1/8}n$ . (p = 1.751)		
	$d_4^t$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$d_4^t$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$d_4^t$	$[\alpha]_D$	$\alpha_D$
10	1.28677	16.53	220.2	1.14326	7.81	208.1	1.07153	3.69	196.6
20	1.28373	16.00	213.6	1.14036	7.60	203.0	1.06882	3.58	191.3
30	1.28003	15.54	208.1	1.13705	7.40	198.3	1.06574	3.48	186.5
40	1.27530	15.12	203.2	1.13317	7.22	194.1	1.06213	3.39	182.3
50	1.27086	14.73	198.7	1.12868	7.05	190.3	1.05795	3.31	178.7
60	1.26516	14.38	194.8	1.12354	6.89	186.8	1.05317	3.23	175.1
70	1.25862	14.05	191.4	1.11760	6.74	183.7	1.04764	3.15	171.7
80	1.25119	13.76	188.7	1.11086	6.59	180.7	1.04113	3.08	168.9
90	1.24281	13.53	186.6	1.10325	6.44	177.8	1.03429	3.03	167.3
95	1.23826	13.42	185.8	1.09907	6.37	176.6	1.03040	3.01	166.8

t	$^{1/16}n$ . (p = 0.906)			$^{1/32}n$ . (p = 0.461)			$^{1/64}n$ . (p = 0.232)		
	$d_4^t$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$d_4^t$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	$d_4^t$	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$
10	1.03569	1.79	190.8	1.01779	0.86	183.4	1.00884	0.42	179.1
20	1.03310	1.74	185.9	1.01528	0.83	177.9	1.00637	0.40	171.0
30	1.03017	1.70	182.2	1.01245	0.81	173.6	1.00359	0.38	162.9
40	1.02674	1.66	178.5	1.00914	0.79	169.9	1.00034	0.36	154.8
50	1.02276	1.62	174.9	1.00530	0.77	166.2	0.99657	0.35	150.1
60	1.01821	1.59	172.4	1.00091	0.75	162.6	0.99226	0.34	145.4
70	1.01295	1.56	170.0	0.99583	0.73	159.4	0.98727	0.33	141.5
80	1.00698	1.53	167.7	0.99007	0.72	157.8	0.98162	0.32	139.2
90	1.00025	1.50	165.6	0.98357	0.71	156.6	0.97525	0.31	136.7
95	1.99656	1.48	163.9	0.98010	0.70	155.9	0.97184	0.30	133.8

<sup>1)</sup> Besonders auch die hohe Drehung.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 106, 1527.

Gernez fand bei einer Concentration von 2.5 g Weinsäure und 16°:

$$[\alpha]_D^{16} = 199^{\circ};$$

nach Tabelle VI ist bei:

	10°	20°
c = 3.75 C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	$[\alpha]_D = 208^{\circ}$	203°
c = 1.88 »	$[\alpha]_D = 197^{\circ}$	191°.

Unsere Beobachtungen stimmen also gut überein.

Wie kommt es nun aber, dass diese Zusammensetzung einen so sehr verschiedenen Werth für  $[\alpha]_D$  im Vergleich mit dem für das Salz 1:1 zeigt? Es ist nur zweierlei möglich: Entweder tritt Bildung eines neuen Complexes zwischen dem 1:1 Salz und 1 Mol Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> ein, und dieser Complex hat eine schwächere optische Activität, oder das zweite Mol Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> beeinflusst die Drehung des Salzes 1:1 dadurch, dass es die Dissociation zurückdrängt, wodurch hier die Drehung sinkt. Wahrscheinlich ist Letzteres der Fall; denn wenn man die specifischen Drehungen des Salzes 1:1 (Tabelle II) mit denen des vorliegenden vergleicht, so sieht man, dass die Werthe einander um so näher kommen, je verdünnter die Lösungen sind, je mehr also die Zurückdrängung der Dissociation durch das gleiche Natrium-Ion in Folge der stärkeren Verdünnung aufgehoben wird.

Salz 1:1	a) c = 7.5	Salz 1:2
20° $[\alpha]_D = 309^{\circ}$		$[\alpha]_D = 214^{\circ}$
90° $[\alpha]_D = 292^{\circ}$		$[\alpha]_D = 187^{\circ}$
	b) c = 0.23	
20° $[\alpha]_D = 211^{\circ}$		$[\alpha]_D = 171^{\circ}$
90° $[\alpha]_D = 138^{\circ}$		$[\alpha]_D = 138^{\circ}$ .

Auch aus den Leitfähigkeitsbestimmungen von Grossmann und Krämer<sup>1)</sup> bei einer Salzlösung von gleicher Zusammensetzung geht hervor, dass dieselbe sich bei fortschreitender Verdünnung mehr und mehr dem Complex 1:1 nähert.

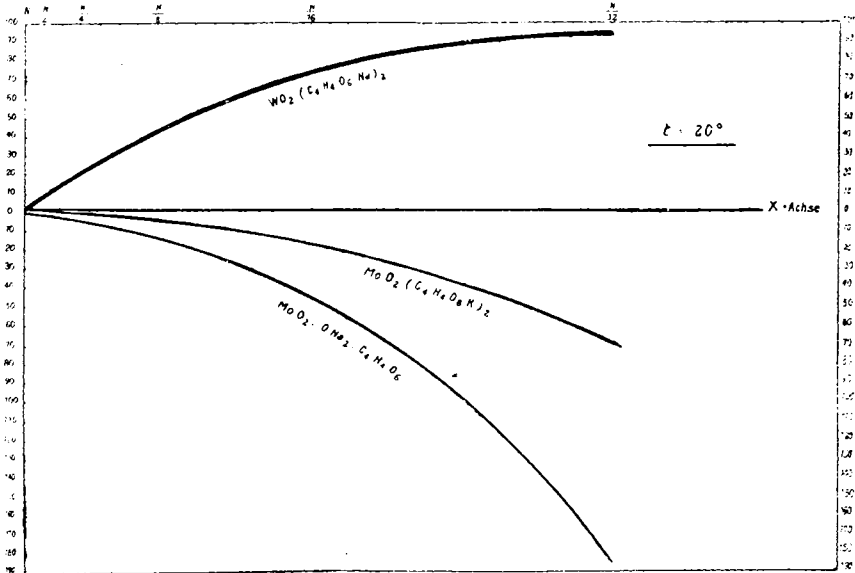
Salz 1:1	Salz 1:2
v = 32      λ = 79.2	λ = 85.5
v = 1024    λ = 109.2	λ = 109.0.

Als Ergänzung zu diesen Ausführungen seien zwei Curventafeln gegeben, die den Einfluss der Concentration und der Temperatur an verschiedenen Verbindungen behandeln.

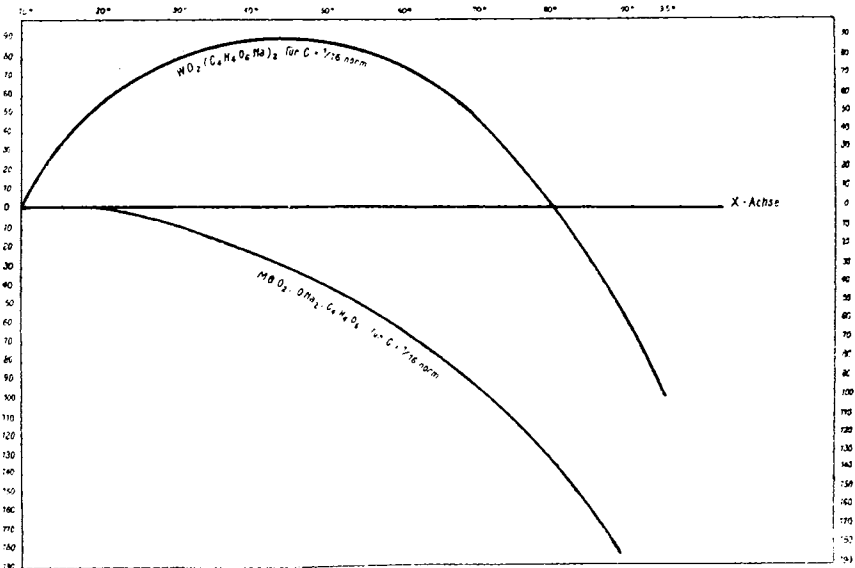
<sup>1)</sup> Compt. rend. 106, 1527; Landolt, S. 221.



Tafel I. Concentrations-Curven.



Tafel II. Temperatur-Curven.



Tafel I zeigt den verschiedenartigen Einfluss, den die Concentrationsänderung auf das optische Drehungsvermögen ausübt: bei  $\text{MoO}_2 \cdot \text{ONa}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  nimmt die Rotation mit steigender Verdünnung sehr stark ab, weniger stark bei  $\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K})_2$ ; umgekehrt wirkt die Verdünnung bei  $\text{WO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na})_2$ : die Drehung steigt, erreicht aber jedenfalls bei weiterer Verdünnung ein Maximum, wie der Lauf der Curve andeutet.

Tafel II veranschaulicht den Einfluss der Temperatur auf Natriummolybdänyltartrat — seine Drehung nimmt mit steigender Temperatur stark ab — und Natriumwolframybitartrat, dessen Drehung ein deutliches Maximum bei ungefähr  $40^\circ$  zeigt.

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

## 672. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Zimmtsäure aus Storax.

(Eingegangen am 25. November 1905.)

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass die kürzlich mitgetheilten Versuche: Ueber die Trennung der Zimmtsäure in räumlich isomere Componenten<sup>1)</sup>, mit synthetischer Zimmtsäure ausgeführt wurden.

Da nun Liebermann<sup>2)</sup> seiner Zeit seine Isozimmtsäure, d. i. Rechts-Allozimmtsäure, auch aus dem Storax abscheiden konnte, dachte ich mir, dass die aus Storax gewonnene Zimmtsäure entweder ganz oder zum grössten Theil aus einer der Componenten der synthetischen Zimmtsäure bestehen könnte, und habe deshalb Zimmtsäure aus Storax von d-r Firma Kahlbaum zusammen mit den HHrn. Allen und Barkow nach dieser Richtung untersucht.

Es stellte sich dabei heraus, dass diese aus Storax dargestellte Zimmtsäure mit Brucin quantitativ das bei  $135^\circ$  schmelzende Brucinsalz und nicht die Spur der niedriger schmelzenden Salze giebt.

Eine 1-proc. Lösung ergab keine Drehung, in 5-proc. Lösung jedoch drehte das Salz um den früher angegebenen Winkel nach rechts. Von den linksdrehenden Salzen war nichts aufzufinden.

Auch bei der Krystallisation der Storax-Zimmtsäure und der synthetischen Zimmtsäure aus Aether machten sich deutliche Unterschiede bemerkbar. Letztere giebt nur sehr schwer messbare Krystalle, während Erstere in schönen, fast centimetergrossen Krystallen zu erhalten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 3499 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 141 [1890].