

Mitteilung aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Technischen Hochschule Bukarest (Prof. E. Chirnoagă)

Einfluß des NH_4 -Molybdates auf die Acidität der Zuckerlösungen

Von Matei Niculescu

(Eingegangen am 2. März 1937)

Bekanntlich bilden die Molybdate ähnlich der Borsäure, den Boraten, Cyansalzen usw. komplexe Verbindungen mit verschiedenen Substanzen. Unter denjenigen, welche derartige Molybdänkomplexe bilden können, sind auch manche Zuckerarten.

So zeigte Tanret¹⁾, daß die Zugabe eines genügenden Quantum Ammonium-Molybdat zu einer Lösung von Traubenzucker, dessen Mutarotation beendet ist, eine Zunahme des Drehungsvermögens von etwa 3% bewirkt, was auf die Existenz von mindestens einer Zucker-Molybdän-Verbindung schließen läßt.

Tanret zeigt noch, daß der Einfluß des NH_4 -Molybdates auf das Drehungsvermögen der Xylose ein größerer ist als beim Traubenzucker.

I. N. Brönsteds²⁾ Veröffentlichungen, durch die gezeigt wird, daß negative Ionen, z. B. $\text{CH}_3\text{—COO}$, als Basen betrachtet werden können, die imstande sind, manche Reaktionen zu katalysieren, insbesondere die Mutarotation des Traubenzuckers, gaben E. Darmois und J. Martin³⁾ Anlaß zu der Feststellung, daß dieselbe Katalyse auch durch alkalische Molybdate bewirkt wird, z. B. beim Äthyltartrat in kalter, wäßriger Lösung.

¹⁾ G. Tanret, Compt. rend. Acad. Sciences Paris 172, 1363 (1921).

²⁾ J. N. Brönsted, Trans. Farad. Soc. 24, 630 (1928); Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2554 (1927).

³⁾ E. Darmois u. J. Martin, Journ. Chim. Phys. 28, 149 (1931).

Die Verseifung des Tartrates geschieht viel rascher in Gegenwart von NH_4 -Molybdat.

Diese Autoren untersuchten auch den Einfluß des MoO_3 und der Molybdate auf die Mutarotation des Traubenzuckers; sie kamen zur Schlußfolgerung, daß der Traubenzucker mit den Molybdaten der Formel MoO_4HNa Komplexe vom Typus $(2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{MoO}_3)\text{Na}$ gibt, deren spezifisches Drehungsvermögen etwas höher ist als das des reinen Traubenzuckers.

Die Molybdänsäure katalysiert die Mutarotation des Traubenzuckers sowohl mit den H-Ionen wie mit ihren Anionen.

Präzise Ergebnisse über die Stabilität der gebildeten Kombinationen erhielten sie jedoch nicht.

Darmois hat mit Frl. M. Murgier als Mitarbeiterin¹⁾ ebenfalls den Einfluß der Molybdate auf das optische Drehungsvermögen der Xylose studiert. Sie fanden, daß bei Gemengen von Xylose + $n\text{MoO}_3$ + $x\text{NaOH}$ die Variation von n und x einen wesentlichen Einfluß auf das Drehungsvermögen ausübt und schließen daraus, daß die Xylose nur mit MoO_4HNa Verbindungen gibt, nicht aber mit MoO_4Na_2 , was beim Traubenzucker auch der Fall ist. Der Xylose-Molybdat-Komplex besitzt eine höhere optische Aktivität als die reine Xylose. Die Formel des gebildeten Komplexes würde also $(\text{MoO}_4\text{HNa}, 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)$ entsprechen, analog der für Traubenzucker gefundenen.

Tanret²⁾ hat den Einfluß des NH_4 -Molybdates auf das optische Drehungsvermögen der verschiedenen Zuckerarten eingehend untersucht; er fand, daß die Zugabe einer NH_4 -Molybdatlösung zu einer Zuckerlösung stets die optische Drehung beeinflusst, und zwar bei manchen wie Xylose, Rhamnose, Glykose, Sorbose sie vergrößert, bei andern dagegen, wie Arabinose, Galaktose, Lävulose, Maltose, Milchzucker, Trehalose, Melitriose, Rafinose, Stachiose, Inulin, Quercit und l-Inosit vermindert. Diese Variationen des optischen Drehungsvermögens sind der Bildung von verschiedenen Komplexen zwischen den betreffenden Zuckerarten und NH_4 -Molybdat zuzuschreiben.

¹⁾ Darmois E. et M^{lle} M. Murgier, Influence des molybdates sur le pouvoir rotatoire du xylose, *Compt. rend. Acad. Sciences Paris* 195, 707 (1932).

²⁾ Tanret, G., Über den Einfluß von Ammoniummolybdat auf das Drehungsvermögen einiger Zucker, *Chem. Zentralbl.* III, 821 (1921).

Die vorliegende Arbeit betrifft die Bildung der Molybdän-Zuckerkomplexe, die darauf geprüft wurden, ob etwa, wie beim Bor-Zuckerkomplex, die Zugabe einer Zuckerart zur Molybdänsalzlösung eine Veränderung der Acidität hervorruft, wodurch die Existenz der Molybdän-Zucker-Komplexe auch auf diese Weise bewiesen werden soll.

Es wurden 5%ige Zuckerlösungen (Traubenzucker, Maltose, Galaktose, Lävulose, Rohrzucker, Milchzucker und Arabinose) mit m/10- NH_4 -Molybdatlösung ($p_{\text{H}} = 5,3$) in verschiedenen Verhältnissen vermischt und die Variation der Acidität durch colorimetrische p_{H} -Messungen festgestellt.

I. Versuche mit Traubenzucker; p_{H} der 5%-igen Lösung = 5,9. Indicator: Methylrot.

Tabelle I

| | | |
|---|-------|--------------------|
| 2 ccm Traubenzucker + 8 ccm NH_4 -Molybdatlösung | . . . | 5,2 p_{H} |
| 4 ccm „ + 6 ccm „ | . . . | 5,0 „ |
| 5 ccm „ + 5 ccm „ | . . . | 4,8 „ |
| 6 ccm „ + 4 ccm „ | . . . | 4,6 „ |
| 8 ccm „ + 2 ccm „ | . . . | 4,4 „ |

Man erkennt, daß die Zugabe von Molybdat eine Steigerung der Acidität bewirkt, da das ursprüngliche p_{H} des Molybdates 5,3 und dasjenige der Traubenzuckerlösung 5,9 waren; bei einem Gemische von gleichen Teilen Molybdat- und Traubenzuckerlösung sinkt das p_{H} auf 4,8, folglich steigt die Acidität, was auf die Bildung eines Traubenzucker-Molybdänkomplexes zurückzuführen ist; sonst müßte in Anbetracht dessen, daß das p_{H} der Traubenzuckerlösung mit 5,9 höher ist als das des NH_4 -Molybdates = 5,3, das p_{H} gegen alkalisch wachsen, je mehr Traubenzucker im Verhältnis zu Molybdat sich in der Lösung befindet; das tritt jedoch nicht ein.

II. Versuche mit Maltose; p_{H} der 5%-igen Lösung = 4,4. Indicatoren Brom-Kresolgrün und Methylrot.

Tabelle II

| | | |
|--|-------|--------------------|
| 2 ccm Maltoselösung + 8 ccm Molybdatlösung | . . . | 5,2 p_{H} |
| 4 ccm „ + 6 ccm „ | . . . | 5,1 „ |
| 5 ccm „ + 5 ccm „ | . . . | 5,0 „ |
| 6 ccm „ + 4 ccm „ | . . . | 4,9 „ |
| 8 ccm „ + 2 ccm „ | . . . | 4,6 „ |

Die Maltose scheint kein Maltose-Molybdat-Komplex zu bilden, weil die p_H -Variationen, die beim Mischen der Maltose und Molybdatlösung sich zeigen, nur vom Verhältnis Maltose zu Molybdat abhängen. Da die Maltoselösung ein p_H von 4,4, die Molybdatlösung aber eine solche von 5,3 aufweist, ist aus der Tab. II ersichtlich, daß je größer die Maltosemenge gegenüber dem Molybdate ist, das p_H der Mischung desto mehr sich demjenigen der Maltoselösung nähert; umgekehrt wächst bei mehr Molybdat als Maltose das p_H dem alkalischen Gebiet, also dem p_H der Molybdatlösung zu.

III. Versuche mit Galactose; p_H der 5%igen Lösung = 5,7. Indicatoren: Methylrot und Brom-Kresolgrün.

Tabelle III

| | | | |
|-----------------------|------------------------|---------|-----------|
| 2 ccm Galactoselösung | + 8 ccm Molybdatlösung | . . . | 4,9 p_H |
| 4 ccm | „ + 6 ccm | „ . . . | 4,7 „ |
| 5 ccm | „ + 5 ccm | „ . . . | 4,5 „ |
| 6 ccm | „ + 4 ccm | „ . . . | 4,3 „ |
| 8 ccm | „ + 2 ccm | „ . . . | 4,0 „ |

Die Zugabe der Molybdatlösung zur Galactoselösung setzt das p_H der Mischung herab und je mehr Galactose gegen Molybdat sich in der Lösung befindet, desto geringer wird das p_H . Aus der Tab. II erhellt, daß eine Mischung von gleichen Teilen Galactose und Molybdatlösung ein $p_H = 4,5$ aufweist, während die p_H der Galactose und Molybdatlösung 5,7 bzw. 5,3 sind; das läßt also auch auf die Existenz einer Galactose-Molybdän-Verbindung schließen.

IV. Versuche mit Lävulose; p_H der 5%igen Lösung = 6,5. Indicatoren: Brom-Thymolblau und Brom-Kresolgrün.

Tabelle IV

| | | | |
|----------------------|------------------------|---------|-----------|
| 2 ccm Lävuloselösung | + 8 ccm Molybdatlösung | . . . | 4,7 p_H |
| 4 ccm | „ + 6 ccm | „ . . . | 4,3 „ |
| 5 ccm | „ + 5 ccm | „ . . . | 4,0 „ |
| 6 ccm | „ + 4 ccm | „ . . . | 4,0 „ |
| 8 ccm | „ + 2 ccm | „ . . . | 4,0 „ |

Die Acidität der Lävuloselösung wird durch Zugabe von Molybdat erhöht. Das p_H der Lävuloselösung ist gleich 6,5, das der Molybdatlösung 5,3, ein Gemisch von gleichen Teilen beider Lösungen besitzt nur ein $p_H = 4,0$, was einem Lävulose-Molybdän-Komplex zuzuschreiben ist.

V. Versuche mit Saccharose; p_{H} der 5%igen Lösung = 5,8. Indicator: Methylrot.

Tabelle V

| | | | | |
|------------------------|---|----------------------|-------|--------------------|
| 2 ccm Saccharoselösung | + | 8 ccm Molybdatlösung | . . . | 5,2 p_{H} |
| 4 ccm | „ | + 6 ccm | „ | . . . 5,1 „ |
| 5 ccm | „ | + 5 ccm | „ | . . . 5,0 „ |
| 6 ccm | „ | + 4 ccm | „ | . . . 4,9 „ |
| 8 ccm | „ | + 2 ccm | „ | . . . 4,8 „ |

Auch bei der Saccharoselösung verschiebt die Zugabe von Molybdat den p_{H} -Wert gegen die saure Seite hin. Weil aber die in Arbeit genommene Saccharose ein wenig invertiert war, konnten diese p_{H} -Variationen nicht der Saccharose, sondern dem Invertzucker, obwohl in sehr kleinen Mengen vorhanden, zugeschrieben werden.

Zur Kontrolle wurde das Experiment mit chemisch reiner Saccharose — frei von Invertzucker — wiederholt.

VI. Versuche mit Saccharose (frei von Invertzucker); p_{H} der 5%igen Lösung = 6,0. Indicator: Methylrot.

Tabelle VI

| | | | | |
|------------------------|---|----------------------|-------|--------------------|
| 2 ccm Saccharoselösung | + | 8 ccm Molybdatlösung | . . . | 5,4 p_{H} |
| 4 ccm | „ | + 6 ccm | „ | . . . 5,3 „ |
| 5 ccm | „ | + 5 ccm | „ | . . . 5,1 „ |
| 6 ccm | „ | + 4 ccm | „ | . . . 5,0 „ |
| 8 ccm | „ | + 2 ccm | „ | . . . 4,8 „ |

Hierdurch wird der aus Tab. V gezogene Schluß bestätigt. Die Zugabe von Molybdat zur Saccharoselösung verschiebt den p_{H} -Wert gegen die saure Seite. Es bildet sich auch in diesem Falle eine Zucker-Molybdän-Verbindung.

VII. Versuche mit Milchzucker; p_{H} der 5%igen Lösung = 4,9. Indicator: Methylrot.

Tabelle VII

| | | | | |
|-------------------------|---|----------------------|-------|--------------------|
| 2 ccm Milchzuckerlösung | + | 8 ccm Molybdatlösung | . . . | 5,2 p_{H} |
| 4 ccm | „ | + 6 ccm | „ | . . . 5,1 „ |
| 5 ccm | „ | + 5 ccm | „ | . . . 5,1 „ |
| 6 ccm | „ | + 4 ccm | „ | . . . 5,0 „ |
| 8 ccm | „ | + 2 ccm | „ | . . . 4,9 „ |

Eine Steigerung der Acidität, welche auf die Bildung eines Lactose-Molybdat-Komplexes schließen ließe, ist beim Milch-

zucker nicht zu beobachten. Die p_H -Variationen werden durch das Verhältnis von Lactose zu Molybdat bewirkt, da bei gleichen Mengen beider Lösungen das p_H der Mischung höher als dasjenige der Milchzuckerlösung ist.

VIII. Experiment mit Arabinose; p_H der 5%-igen Lösung = 5,3. Indicator: Methylrot.

Tabelle VIII

| | | | |
|-----------------------|------------------------|-------|-----------|
| 2 ccm Arabinoselösung | + 8 ccm Molybdatlösung | . . . | 5,1 p_H |
| 4 ccm | „ + 6 ccm | „ | 4,9 „ |
| 5 ccm | „ + 5 ccm | „ | 4,8 „ |
| 6 ccm | „ + 4 ccm | „ | 4,6 „ |
| 8 ccm | „ + 2 ccm | „ | 4,4 „ |

Das p_H einer Arabinoselösung wird durch Zugabe von Molybdatlösung gegen die saure Seite verschoben; je größer die Zugabe von Arabinoselösung ist, desto deutlicher ist diese Verschiebung. Wir können also auch in diesem Falle die Existenz eines Arabinose-Molybdat-Komplexes vermuten.

Allgemeine Schlußfolgerungen

1. Ähnlich der Borsäure können die Molybdate mit manchen Zuckerarten (Traubenzucker, Galactose, Lävulose, Saccharose, Milchzucker, Arabinose) Komplexe bilden.

2. Die Bildung dieser Komplexe hat als Folge eine Steigerung der Acidität der Lösungen.