

200° oder mit der bewegten freien Flamme erhitzt wurde, eine entschiedene Bildung von Ammoniak nachgewiesen werden.

Die gleichen Versuche wurden mit Chromnitrid angestellt. Chromnitrid hat, ebenso wie Molybdän- und Wolframamidnitrid<sup>1)</sup>, die auffallende Eigenschaft, Ammoniakgas, welches bei dunkler Rothgluth über sie hinstreicht, in die Elemente zu zerlegen. Wenn diese Wirksamkeit eine wahrhaft katalytische war, so musste durch sie bei geeigneten Temperaturen auch die umgekehrte Reaction beschleunigt werden. Doch liessen sich keine Anzeichen davon entdecken.

Ueber Einzelheiten siehe des Verfassers Habilitationsschrift.

München, Technische Hochschule.

**366. Herrmann Itzig: Ueber den Einfluss von Molybdänsäure und Molybdaten auf die specifische Drehung von Malaten.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Academie Münster i. W.]  
(Eingeg. am 9. Juli 1900; mitgeth. i. d. Sitzung von Hro. A. Rosenheim.)

Gernez<sup>2)</sup> hat zuerst in einer Reihe von Abhandlungen auf das eigenthümliche Verhalten von Lösungen der Aepfelsäure in Wasser hingewiesen: durch Zusatz von Molybdaten und Wolframataten wird das specifische Drehungsvermögen der Säure in einer Weise verändert, wie man es in jener Mannigfaltigkeit bisher bei keinem anderen optisch-activen Körper beobachtet hat. Er fand, dass bei Zusatz von Ammoniumparamolybdat  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  zuerst Verstärkung der Linksdrehung der Aepfelsäure eintrat, die ihr Maximum bei dem Molekularverhältniss 1 Mol.  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$  :  $1/_{18}$  Mol.  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  erreichte,  $[\alpha]_D^{17} = -54.1^\circ$ , dass aber bei weiterem Zusatz des Salzes die Linksdrehung sich stark verminderte und sich sehr starke Rechtsdrehung einstellte, die bei dem Molekularverhältniss 1 Mol.  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$  :  $1/_{2}$  Mol.  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  den Maximalwerth  $[\alpha]_D^{17} = +740^\circ$  erreichte. Noch grössere Mengen von Molybdat verursachten dann nur sehr unbedeutende Abnahme der specifischen Drehung. Noch complicirter lag der Fall bei der Einwirkung des neutralen Natriummolybdate  $\text{Na}_3\text{MoO}_4$  auf Aepfelsäure. Hier zeigte sich ein dreimaliges Auftreten von in-activen Concentrationen und drei Maximalpunkte, von denen zwei auf der Seite der Linksdrehung, einer auf der Seite der Rechtsdrehung lag<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Wöhler, Ann. d. Chem. 78, 190, Tuttle, Ann. d. Chem. 101, 286; Ufer, Ann. d. Chem. 112, 281.

<sup>2)</sup> Gernez, Compt. rend. 109 151, 169, 110 529, 111 792, 112 226.

<sup>3)</sup> Landolt, das optische Drehungsvermögen S. 223.

Zwar ergaben sich bei den Maximalpunkten zum Theil einfache molekulare Verhältnisse, jedoch dürfte die Erklärung, die Gernez hierfür giebt, nicht ausreichend sein. Er nimmt einfach Bildung von Complexen wie 1 Mol.  $C_4H_6O_5$  mit 1, 2, 3, 5 Mol. Molybdat an. Die vorliegende Arbeit versucht einiges Licht auf diese merkwürdigen Verhältnisse zu werfen. Volle Aufklärung dürften vielleicht eingehende Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit von Mischungen von Aepfelsäure und Molybdatein bringen, wie sie ähnlich Magnanini<sup>1)</sup> bei der Weinsäure und der Borsäure ausgeführt hat.

Die *l*-Aepfelsäure wie einige ihrer Salze, zeigen eine nach der Concentration wechselnde specifische Drehung. Während sie in concentrirter Lösung rechtsdrehend sind, tritt in verdünnter fast durchgängig Linksdrehung auf. Durch Zusatz grösserer Mengen von Säure<sup>2)</sup>, wie von Alkali<sup>3)</sup>, wird das Vorzeichen leicht umgekehrt. Jedoch handelt es sich in allen diesen Fällen nur um Werthe für  $[\alpha]_D$ , die, absolut genommen, sehr niedrig sind. Anders liegt der Fall, wenn Molybdate zur Aepfelsäurelösung hinzugefügt werden. Hier ergeben sich zum Theil abnorm grosse Drehungen, hier wird man unter allen Umständen gezwungen, die Annahme complexer Verbindungen zu machen, über deren Constitution aber bisher nichts bekannt ist.

A. Rosenheim<sup>4)</sup> hat in seiner Arbeit über Molybdän- und Wolfram-Oxalate 3 Reihen von Verbindungen der Molybdänsäure mit Alkalioxalaten dargestellt, während es ihm nur gelang, eine Reihe von Wolframoxalaten zu isoliren. Er stellte diese Körper theils durch Absättigen neutraler Alkalioxalatlösungen mit Molybdän und Wolframsäure dar, dahin gehören die Verbindungen vom Typus I.  $R_2O \cdot WO_3 \cdot C_2O_3$ , II.  $R_2O \cdot MoO_3 \cdot C_2O_3$ , III.  $R_2O \cdot 2MoO_3 \cdot C_2O_3$ , theils durch Absättigen von sauren Oxalaten mit Molybdänsäure. Er fand so Körper vom Typus  $R_2O \cdot 2MoO_3 \cdot 2C_2O_3$ .

Später haben A. Rosenheim und H. Itzig<sup>5)</sup> durch Absättigen von neutralen Tartraten mit Molybdän und Wolframsäure komplexe Tartrate von der allgemeinen Formel  $R_2O \cdot WO_3 (MoO_3) C_4H_4O_5$  dargestellt. Diese Verbindungen, deren Existenz durch Arbeiten von Gernez höchst wahrscheinlich gemacht worden war, zeichneten sich durch außerordentlich starkes Drehungsvermögen aus. Niemals jedoch wurden Tartrate, die der zweiten Reihe der Molybdänoxalate Rosenheim's entsprechen, erhalten. Dagegen wurde in Lösung eine Ver-

<sup>1)</sup> Magnanini, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 67. Gaz. chimica 20, 453, 21, 134. Hr. stud. Krämer hat die Bearbeitung dieser Frage übernommen.

<sup>2)</sup> Schneider, Ann. d. Chem. 207, 279.

<sup>3)</sup> Thomsen, Journ. für prakt. Chem. [2], 35, 155, B. 15, 443.

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

<sup>5)</sup> A. Rosenheim u. H. Itzig, diese Berichte 33, 707—718 [1900].

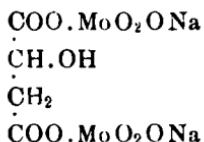
bindung  $K_2O \cdot MoO_3 \cdot 2C_4H_4O_5$  dargestellt, die durch Absättigen von Kaliumbitartrat mit Molybdänsäure erhalten wurde. Auch diese Verbindung zeigte ein hohes Drehvermögen.

Ich habe nun die Reaction der Molybdänsäure auch auf die Apfelsäure ausgedehnt<sup>1)</sup>. Natriummalat wurde in der Siedehitze mit Molybdänsäure abgesättigt: es löste sich eine grosse Menge der Säure. Die von der überschüssigen Säure durch Filtration befreite Lösung wurde jedoch beim Concentriren leicht blau, indem die Molybdänsäure eine partielle Reduction erlitt, schliesslich resultirte ein nicht krystallisirbarer syrupöser Rückstand, wie ihn auch die Molybdäntartrate zeigen.

Es wurde deshalb nur das Verhältniss von Molybdän und Natrium in einer verdünnten Lösung bestimmt. Die Trennung geschah in der Weise, dass Molybdän aus sulfammoniakalischer Lösung durch Schwefelsäure als Trisulfid gefällt und als Oxyd bestimmt wurde, während Natrium in Sulfat übergeführt wurde. Es ergaben sich als Mittel mehrerer Bestimmungen in 5 ccm der Lösung  $MoO_3 = 0.4575$  g  $Na_2SO_4 = 0.2222$  g.

Aus diesen Werthen ergibt sich das einfache Molekularverhältniss  $Na_2O : MoO_3 = 1 : 2$ .

Es hatte sich demnach wie bei der Oxalsäure 2 Mol.  $MoO_3$  mit einem Mol. Natriummalat vereinigt. Aus der Analogie mit dem Molybdänoxalat Rosenheim's vom Typus  $R_2O \cdot 2MoO_3 \cdot C_2O_4$  erscheint mir für das vorliegende Dimolybdänmalat von der Formel  $Na_2O \cdot 2MoO_3 \cdot C_4H_4O_5$  die folgende Constitutionsformel am geeignetsten:



Durch Absättigen von Kaliummalat mit  $MoO_3$  wurde ein analoges Kaliumdimolybdänmalat in Lösung erhalten.

$K_2SO_4 = 0.3284$  g,  $MoO_3 = 0.5410$  g. Molekularquotient  $MoO_3 : K_2O = 2 : 1$ . Dieses Kaliumsalz aber zersetzte sich bald, wie das Kaliummolybdänoxalat Rosenheims, in dem sich Kaliumtrimolybdat ausschied. Eine Bestimmung der specifischen Drehung einer frisch bereiteten Lösung des Kaliumsalzes gab bei einer Concentration von 5.06 g Apfelsäure in 100 ccm Wasser im 2 dcm-Rohr einen Winkel von  $74^\circ$ ; dem entspricht eine specifische Drehung von  $[\alpha]_D^{18} = 731^\circ$ . Nach 8 Tagen hatte sich reichlich Trimolybdat ausgeschieden, der abgelesene Winkel betrug noch  $62^\circ 32'$   $[\alpha]_D^{18} = 624^\circ$ .

<sup>1)</sup> Wolframmalate durch Absättigen von Natriummalat mit Wolframsäure darzustellen, gelang nicht.

Dagegen wurde eine Lösung des haltbaren Natriumdimolybdänmalates eingehender in Bezug auf ihr specifisches Drehungsvermögen untersucht.

Die beobachteten, in den folgenden Tabellen verzeichneten, optischen Drehungen der Salzlösungen, wurden als specifische Drehung auf die in ihnen enthaltene Aepfelsäure berechnet. Unter c sind die in 100 ccm enthaltenen Gramme Aepfelsäure, unter  $\alpha_D$  der direct abgegebene Winkel, unter  $[\alpha]_D$ , die auf c berechnete specifische Drehung, unter t die Temperatur, bei der die Messungen ausgeführt wurden, verzeichnet. Sämtliche Messungen wurden im Laurent'schen Halbschattenapparat für Natriumlicht im 200 mm-Rohr ausgeführt.

Tabelle I.  
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ .

c	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	t
4.1610	+ 61° 51'	+ 743.00	17
2.085	+ 30° 36'	+ 735.4	—
1.0425	+ 15° 3'	+ 723.4	—
0.5212	+ 7° 23'	+ 709.8	—
0.2606	+ 3° 31'	+ 676.1	—

Die Drehung der Aepfelsäure ist in diesem Salze, wie der Versuch zeigt, enorm gesteigert, zugleich hat Zeichenwechsel stattgefunden. Lässt man nun 1 Mol.-Gew. Molybdänsäure auf 1 Mol.-Gew. Natriummalat einwirken, so entsteht ein den Molybdänalkalitaraten entsprechendes Salz der Apfelsäure. Es war zu erwarten, dass die specifische Drehung, auf Aepfelsäure bezogen, mit dem Maximalpunkte übereinstimmen würde, den Gernez bei Zusatz von 1 Mol.-Gew. Natriummalat  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  zu 1 Mol.-Gew. Aepfelsäure gefunden hatte. Er fand bei einer Concentration von 1.1166 g Säure in 12 ccm Wasser  $[\alpha]_D^{18} = + 142.5^{\circ}$ .

Die von mir erhaltenen Werthe stimmen mit den Beobachtungen von Gernez ziemlich gut überein, wie die folgende Tabelle zeigt:

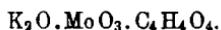
Tabelle II.  
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4$ .

c	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	t
4.5166	+ 12° 19'	+ 136.0	17
2.2583	+ 6° 6'	+ 135	—
1.12965	+ 3° 1'	+ 133.5	—
0.5648	+ 1° 28'	+ 130	—

Auch die Alkalimonomolybdänmalate sind starke rechtsdrehende Salze. Bei ihnen nimmt die Drehung mit der Verdünnung zwar auch ab, aber bei weitem nicht so stark, wie bei den Dimolybdänmalaten.

Dies zeigte auch eine Versuchsreihe mit dem gleichfalls in Lösung durch Absättigen von 1 Mol.-Gew. Kaliummalat mit 1 Mol.-Gew. Molybdänsäure erhaltenen Kaliumsalze  $K_2O \cdot MoO_3 \cdot C_4H_4O_4$ .

Tabelle III.



c	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	t
6.6376	+ 20° 24'	+ 153.9°	+ 18°
3.3998	+ 10° 8'	+ 152.6	—
1.6599	+ 5° 2'	+ 151.4	—
0.8244	+ 2° 28'	+ 148.6	—

Das Kaliumsalz zeigt in Lösung dieselben Eigenschaften wie das Natriumsalz. Auch hier nimmt die Drehung nicht sehr stark mit steigender Verdünnung ab. Nach Analogie mit den Alkalimolybdän-oxalaten<sup>1)</sup> von der Formel  $R_2O \cdot MoO_3 \cdot C_2O_4$  und den Alkalimolybdän-tartraten<sup>2)</sup> dürfte sich als Constitutionsformel für diese Verbindungen die folgende ergeben:



#### Einwirkung der Molybdänsäure auf saure Malate.

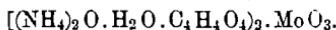
Hendersson<sup>3)</sup> hat bereits die Einwirkung von Molybdänsäure auf primäre Malate studirt. Er stellte durch Absättigen von Kalium-(Natrium- und Ammonium-)bimalat mit Molybdänsäure krystallisierte Verbindungen von der Formel  $(R_2O \cdot H_2O \cdot C_4H_4O_4)_2MoO_3$  her. Da nach seiner Angabe die festen Salze im Lichte leicht blau wurden, so verzichtete ich auf Isolirung derselben. Dagegen fand ich die Angaben Hendersson's im Uebrigen bestätigt. Molybdänsäure löste sich in einer Lösung von Ammoniumbimalat leicht (1 Mol. Säure auf 2 Mol. Bimalat). Die farblose Lösung wurde auf 100 ccm aufgefüllt und polarimetrisch untersucht. Der Gehalt an Äpfelsäure wurde aus dem angewendeten reinen Salz berechnet. Hier zeigte sich nur, dass Verbindungen vom Typus der Hendersson'schen Salze nicht mehr rechtsdrehend waren, wie die vorher studirten Molybdänmalate, sondern linksdrehend.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Hendersson, Chem. Soc. 75, 542—558.

Tabelle IV.



c	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$	t
3.4030	- 50° 56'	- 87.20	+ 17°
1.7015	- 29° 35'	- 75.9	-
0.8507	- 1° 9'	- 67.6	-

Hiermit stimmen die Beobachtungen von Gernez gut überein. Er fand bei dem Molekularverhältniss 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  : 2 Mol.  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$   $[\alpha]_D^7 = - 92^\circ$  ( $c = 1.166$  in 12 ccm). Auch bei den Tartraten zeigte sich, dass Verbindungen, die nur 1 Mol. Molybdänsäure auf 2 Mol. Weinsäure enthielten, ganz bedeutend geringere Drehungen zeigten, als diejenigen, die 1 Mol. Molybdänsäure auf 1 Mol. Weinsäure enthielten<sup>1)</sup>.

Es ergeben sich also 3 Reihen von Salzen. I. Molybdänbimalate, durch Absättigen von sauren Malaten mit Molybdänsäure erhalten, von der allgemeinen Formel  $\text{MoO}_2(\text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{COOR})_2$ , linksdrehend. II. Molybdänmalate, erhalten durch Kochen von neutralen Malaten mit Molybdänsäure (1 Mol. Salz : 1 Mol. Säure), rechtsdrehend, allgemeine Formel  $\text{COOR} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{COOMoO}_2\text{OR}$ . III. Dimolybdänmalate, durch vollkommenes Absättigen von neutralen Malaten mit Molybdänsäure erhalten; allgemeine Formel  $\text{COOMoO}_2\text{OR} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{COOMoO}_2\text{OR}$ , sehr stark rechtsdrehend.

Auch bei den Tartraten war diese Unterscheidung zu machen. Nur gelingt es nicht, durch Absättigen von neutralen Tartraten mit Molybdänsäure zu Dimolybdänstartraten zu kommen. Hier bleibt die Reaction bei der Lösung von 1 Mol. Säure stehen, dagegen sind Dimolybdänstartrate in den Lösungen anzunehmen, die auf Zusatz von Bimolybdaten zu Weinsäure entstehen.



Ein derartiges Dimolybdänstartrat zeigte eine um 200 Einheiten grössere spezifische Drehung als die Molybdänstartrate, die aus Weinsäure und neutralen Molybdaten entstehen.

Die folgende Tabelle zeigt die Parallelität der Erscheinungen bei den complexen Verbindungen der Monoxy- und Dioxy-Bernsteinsäure mit Molybdänsäure. Es beziehen sich auch hier die spezifischen Drehungen auf die in den Salzen enthaltene Menge der einzelnen Säure.

<sup>1)</sup> Rosenheim und Itzig, loc. cit.

I.	II.	III.
2 Mol. Bimalat (tartrat) : 1 Mol. Mo O <sub>3</sub>	1 Mol. neutr. Malat (tartrat) : 1 Mol. Mo O <sub>3</sub>	1 Mol. neutr. Malat (tartrat) : 2 Mol. Mo O <sub>3</sub>
Na-Salz [α] <sub>D</sub> <sup>17</sup> = - 87.2°	Na-Salz [α] <sub>D</sub> <sup>17</sup> = + 136°	Na-Salz [α] <sub>D</sub> <sup>17</sup> = + 743°
K-Salz [α] <sub>D</sub> <sup>2</sup> = + 252.3°	Na-Salz [α] <sub>D</sub> <sup>16</sup> = + 517°	Na-Salz [α] <sub>D</sub> <sup>14</sup> = + 719.5°

Es zeigt sich übereinstimmend bei beiden Säuren, dass die Bildung der höchstmolekularen Verbindung zugleich die stärkste optische Aktivität hervorruft. Nur bleibt bei der Weinsäure die Drehungsrichtung die gleiche, bei der Aepfelsäure findet Umkehrung statt. Die Salze der zweiten Reihe differieren in der Stärke der optischen Aktivität sehr beträchtlich. Auch in dieser Reihe hat das Vorzeichen bei den complexen Malaten gewechselt. Die Verbindungen der Reihe I zeigen übereinstimmend die niedrigste Drehung, hier zeigt sich bei den Malaten dasselbe Vorzeichen, wie es der Säure und den einfachen Salzen in den verdünnteren Lösungen eigenthümlich ist.

Nunnebr erklärt sich auch das eigentbümmliche Verhalten, welches die Drehung der Apfelsäure bei Zusatz von Molybdaten zeigt. Es bilden sich zuerst Verbindungen der Reihe I, die ungefähr 2 Mol. Aepfelsäure und 1 Mol. Molybdänsäure enthalten (s. den ersten Maximalpunkt bei Ammoniumparamolybdat), da diese Verbindungen links drehend sind, wird die anfängliche Linksdrehung zuerst verstärkt. Fügt man nun mehr Molybdat hinzu, so steigt die Linksdrehung nicht mehr, sondern geht bald in Rechtsdrehung über. Denn nun ist ja Gelegenheit zur Bildung von Salzen der Reihen II und III gegeben. Beim Ammoniumparamolybdat ist das Maximum erreicht bei 1 Mol. C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> und  $\frac{1}{2}$  Mol. (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>, d. h. bei 1 Mol. Apfelsäure und  $3\frac{1}{3}$  Mol. Molybdänsäure. Die specifische Drehung beträgt [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = 740°, stimmt also fast vollkommen mit derjenigen des auf anderem Wege erhaltenen Natriumdimolybdänmalats überein. Bei Zusatz von neutralem Natriummolybdat wird der erste auf der rechten Seite liegende Maximalpunkt bei dem Molekularverhältnis 1[Mol. C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>] : 1 Mol. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> erreicht. [α]<sub>D</sub> = 143°; hier liegt demnach ein Salz der Reihe II vor. Bei weiterem Zusatz aber sinkt die Drehung, und dieses Sinken und den weiteren unregelmässigen Verlauf der Curve der specifischen Drebung<sup>1)</sup> kann man bis jetzt noch nicht erklären.

Um doch vielleicht eine Erklärung für das ebenerwähnte eigenthümliche Verhalten der Aepfelsäure, das sich übrigens nur bei Zusatz

<sup>1)</sup> Gernez, l. c.

neutraler Molybdate und Wolframate zeigt, zu erbringen, habe ich noch die Einwirkung löslicher Molybdänsäure auf die freie Säure, das saure Ammonsalz und das neutrale Natriumsalz studirt und zugleich einige Beobachtungsreihen über, den Einfluss neutraler und saurer Molybdate auf die Drehung neutraler und saurer Malate ausgeführt. Zwar haben diese Beobachtungen nicht die gewünschte Aufklärung über die bis jetzt noch unbekannten Reactionen zwischen Aepfelsäure und neutralen Molybdaten gebracht. Immerhin ergaben sich doch genügend interessante Thatsachen, die eine Veröffentlichung der Ergebnisse rechtfertigen.

Es wurde bei allen Versuchen in folgender Weise gearbeitet. Bestimmte Mengen der zu untersuchenden Malatlösungen von bekanntem Gehalt wurden mit steigenden Mengen der Molybdatlösung, deren Wirkungswert gleichfalls bekannt war, versetzt und mit Wasser auf 25 ccm aufgefüllt. Die abgelesenen Winkel beziehen sich auf die bei den einzelnen Versuchen angegebenen Temperaturen und eine Röhrenlänge von 200 mm. In den folgenden Tabellen ist unter I das angewendete Volumen der Malatlösung, unter II das Volumen der Molybdatlösung bezeichnet,  $\alpha_D$  gibt den direct abgelesenen Winkel,  $[\alpha]_D$  die hieraus berechnete specifische Drehung an. c bezeichnet den Gehalt an Aepfelsäure  $C_4H_6O_5$  in 100 ccm der verdünnten Lösung.

Tabelle V.

## Einfluss von löslicher Molybdänsäure auf Aepfelsäure.

I. 100 ccm = 7.5494 g  $C_4H_6O_5$ .II. 100  $\rightarrow$  = 1.752 g  $MoO_3$ . $c = 0.7859$  g  $C_4H_6O_5$ ,  $t = 22^{\circ}$ .

I ccm	II ccm	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$
3	2.5	- 0° 29'	- 30.7°
3	5	- 0° 21'	- 22.2
3	7.5	+ 0° 4'	+ 4.6
3	10	+ 0° 22'	+ 23.3
3	15	+ 2° 26'	+ 154.8
3	20	+ 3° 39'	+ 221.7
2	20	+ 3° 10'	+ 321.6

Freie Molybdänsäure wirkt demnach auf freie Aepfelsäure zuerst durch Steigerung der Linksdrehung, bei Zusatz grösserer Mengen durch die sehr starke Steigerung der Rechtsdrehung. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen bei der Weinsäure überein. Weinsäure und Aepfelsäure lösen, wie A. Rosenheim<sup>1)</sup> gezeigt hat, grosse Mengen Molybdänsäure.

<sup>1)</sup> A. Rosenheim l. c.

Ueber die Constitution dieser complexen Säuren lässt sich bis jetzt noch nichts Sichereres angeben.

Tabelle VI.

## Einfluss von löslicher Molybdänsäure auf Ammoniumbimalatlösung.

I. 100 ccm = 6.5890 g  $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5$ .II. 100 » = 1.752 g  $\text{MoO}_3$ . $c = 0.7164 \text{ g C}_4\text{H}_5\text{O}_5, t = 22^\circ$ .

I ccm	II ccm	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$
3	2.5	- 0° 41'	- 47.70
3	5	- 1° 4'	- 74.9
3	7.5	+ 0° 14'	+ 16.2
3	10	+ 1° 56'	+ 134.5
3	20	+ 6° 44'	+ 470

Es ergiebt sich zuerst Verstärkung der Linkssdrehung bis zu einem Maximum, das bei 2 Mol. Malat auf 1 Mol. Molybdänsäure erreicht ist, also Bildung eines Salzes der Reihe I der Tabelle, bei Zusatz von mehr Molybdänsäure nimmt die Linksdrehung ab, es tritt starke Rechtsdrehung auf, infolge Bildung von Salzen der zweiten und dritten Reihe der Uebersichtstabelle.

Tabelle VII.

## Einfluss von löslicher Molybdänsäure auf neutrales Natriummalat.

I. 100 ccm = 4.200 g  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5$ .II. 100 » = 1.752 g  $\text{MoO}_3$ . $c = 0.672 \text{ g C}_4\text{H}_5\text{O}_5, t = 22^\circ$ .

I ccm	II ccm	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$
4	2.5	- 26'	- 32.20
4	5	- 15'	- 18.6
4	7.5	+ 20'	+ 21.8
4	10	+ 1° 44'	+ 129
4	15	+ 5° 9'	+ 383.2
4	20	+ 9° 8'	+ 679.5

Diese Tabelle zeigt zuerst Linksdrehung, die bald in Rechtsdrehung übergeht. Bei 4 ccm Malat und 10 ccm Säure ergiebt sich eine spezifische Drehung, die derjenigen des Natriumsalzes der Reihe II,  $[\alpha]_D = 136^\circ$ , sehr nahe kommt. In der That entspricht diese Combination sehr nahe dem Molekularverhältnis 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$ : 1 Mol.  $\text{MoO}_3$ . Während bei den analogen Versuch bei der Weinsäure auf Zusatz von mehr als 1 Mol. Säure die Drehung sank, steigt sie hier weiter. Die letzte Beobachtung bei der das Molekularverhältniss beinahe 2 Mol  $\text{MoO}_3$ : 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$  ist, erreicht auch fast den Werth, welchen das Natriumbimolybdämalat bei entsprechender Con-

centration aufweist, ( $[\alpha]_D = 709^0$  bei einer Concentration von 0.5212 g Aepfelsäure in 100 ccm).

Aus den drei letzten Tabellen ergiebt sich, dass immer, wenn ungefähr 2 Mol. Aepfelsäure auf 1 Mol. Molybdänsäure kommen, Linksdrehung auftritt, dass dagegen bei Zusatz von mehr Molybdänsäure Rechtsdrehung sich einstellt, die bei Gegenwart von Alkali, infolge von Bildung von Salzen der Reihe III, am grössten ist.

Tabelle VIII.

Einfluss von neutralem Natriummolybdat auf Ammoniumbimalatlösung.

I. 100 ccm = 6.5890 g  $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5$ .

II. 100 » = 9.18 g  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

c = 0.7163 g  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5$ , t = 20°.

I ccm	II ccm	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$
3	1	- 0° 35'	- 40.7°
3	2	+ 0° 6'	+ 7
3	4	+ 0° 43'	+ 50.1
3	8	+ 1° 4'	+ 74.9
3	12	+ 1° 0'	+ 69.8
3	10	+ 0° 58'	+ 67.5

Im Vergleich zu den bei der Einwirkung von löslicher Molybdänsäure beobachteten Werten für  $[\alpha]_D$ , sind die hier gefundenen sehr niedrig. Auch bei den Tartraten zeigte sich, dass neutrale Molybdate auf saure Tartrate schwächer wirkten wie auf die freie Säure<sup>1)</sup>. Dagegen zeigt die folgende Tabelle, dass saure Molybdate ebenso wie bei den Tartraten, die specifische Drehung von sauren Malaten stark beeinflussen.

Tabelle IX.

Einfluss von Natriumparamolybdat auf Ammoniumbimalatlösung.

I. 100 ccm = 6.5890 g  $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5$ .

II. 100 » = 7.58 g  $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .

c = 0.9552 g  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$ , t = 20°.

I ccm	II ccm	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$
4	1	- 1° 2'	- 54.3°
4	2	- 0° 57'	- 49.7
4	3	+ 1° 6'	+ 58.1
4	4	+ 3° 28'	+ 181.5
4	6	+ 6° 49'	+ 356.8
4	8	+ 8° 16'	+ 432.7
4	12	+ 9° 6'	+ 476.3
4	20	+ 9° 20'	+ 488.5

<sup>1)</sup> Itzig, diese Berichte 34, [1901] 1373.

Die Drehung steigt hier sehr rasch, da Gelegenheit zur Bildung von Salzen der Reihe III gegeben ist<sup>1)</sup>.

Tabelle X.

## Einfluss von Natriummolybdat auf Natriummalatlösung.

I. 100 ccm = 5.5791 g Na<sub>2</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>.II. 100 » = 9.18 g Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.c = 0.662 g C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>, t = 20°.

I ccm	II ccm	$\alpha_D$	[ $\alpha$ ]D
4		- 0° 10'	- 12.4°
4	1	- 0° 5'	- 6.2
4	2	- 0° 5'	- 6.2
4	4	- 0° 7'	- 8.7
4	6	- 0° 2'	- 2.5
4	8	+ 0° 6'	+ 7.4
4	12	+ 0° 37'	+ 45.9
4	20	+ 0° 45'	+ 55.8

Natriummolybdat bringt in Mengen bis zu 2 Mol. Minderung der Linksdrehung in grösseren Mengen (3—7 Mol.) zugesetzt, ziemlich starke Rechtsdrehung hervor. Für diese Thatsache lässt sich eine ausreichende Erklärung noch nicht bringen, denn die Bildung complexer Salze erscheint hier nicht möglich. (Vergl. den Fall bei der Einwirkung von Natriummolybdat auf neutrales Tartrat. Itzig, l. c.)

Tabelle XI.

## Einfluss von Natriumparamolybdat auf Natriummalatlösung.

I. 100 ccm = 5.5791 g Na<sub>2</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>.II. 100 » = 7.58 g Na<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.c = 0.672 g C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>, t = 20°.

I ccm	II ccm	$\alpha_D$	[ $\alpha$ ]D
4	1	- 0° 14'	- 17.4°
4	2	- 0° 18'	- 22.3
4	4	+ 0° 40'	+ 43.6
4	8	+ 3° 36'	+ 267.8
4	12	+ 4° 5'	+ 303.8
4	20	+ 4° 20'	+ 322.4

Auch in dieser Combination wirkt das saure Molybdat stärker drehungssteigernd ein, als das neutrale. Im Uebrigen lassen sich Gesetzmässigkeiten nicht erkennen. Ich gedenke demnächst die Uran-Tartrate und -Malate zu studiren.

<sup>1)</sup> Ueber die entstehenden Verbindungen lässt sich absolut Sicheres zur Zeit nicht aussagen, da man die Dissociationsvorgänge der sauren Molybdate nicht kennt.