

101. Hermann Itzig: Ueber die Einwirkung von Ammoniumparamolybdat auf die spezifische Drehung von Natriumbitartrat.

(Eingegangen am 22. Januar 1902.)

Vor Kurzem haben Klason und Köhler¹⁾ die Einwirkung von Ammoniumparamolybdat auf die spezifische Drehung des Natriumbitartrats studirt. Sie beabsichtigten, durch diese Untersuchung einen Beweis für die von Klason²⁾ aufgestellte Formel des Ammoniumparamolybdats zu erbringen, welches er abweichend von der bisher allgemein benutzten Formel von Delafontaine, $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} + 4 \text{H}_2 \text{O}$ $[= (\text{NH}_4)_6 \text{H}_8 (\text{MoO}_4)_7]$, wenn man das Salz als ein saures Salz der einfachen Molybdänsäure schreibt], als ein »Doppelsalz zwischen Triammonium- und Diammonium-Trimolybdat« auffasst und $(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3 \text{Mo}_3 \text{O}_{12} + (\text{NH}_4)_2 \text{H}_4 \text{Mo}_3 \text{O}_{12}$ $[= (\text{NH}_4)_5 \text{H}_7 (\text{MoO}_4)_6]$ formulirt.

Nach einer von Rosenheim und mir³⁾ aufgestellten Regel tritt bei Zusatz von Wolframaten und Molybdaten zu Weinsäure und Bitartraten immer dann ein Maximum der Drehung ein, wenn auf ein 2-werthiges Weinsäureion zwei einwerthige Alkaliionen in Lösung vorhanden sind. Diese Regel fand ich auch bestätigt, als ich Ammoniumparamolybdat auf Natriumbitartratlösung einwirken liess⁴⁾. Bei Wiederholung meiner Versuche fanden Klason und Köhler eine grössere Maximaldrehung als ich sie beobachtet hatte. Sie zogen aus ihren Versuchen den Schluss, dass die Formel von Klason den Vorzug vor derjenigen von Delafontaine verdiene.

Gegen die von Rosenheim und mir aufgestellte, oben erwähnte Regel wenden sie ein, dass dieselbe nicht streng gültig sei.

Mit Rücksicht auf diese Angaben habe ich meine früheren Versuche über diesen Gegenstand wiederholt. Zu diesem Zwecke stellte ich mir nach der Vorschrift von Klason⁵⁾ Ammoniumparamolybdat dar und überzeugte mich von der Reinheit desselben durch die Analyse. Natriumbitartrat wurde aus Weinsäure und Aetznatron dargestellt und mehrmals aus Wasser umkrystallisirt. Die Analyse, sowie die Bestimmung der specifischen Drehung ergab die Reinheit des Körpers. Zu den Bestimmungen wurde ein Lippich-Landolt'scher Apparat mit dreitheiligem Gesichtsfelde benutzt. Die Länge der Beobachtungsröhre betrug 200 mm. Die Temperatur, bei der die Messungen an-

¹⁾ Klason und Köhler, diese Berichte 34, 3946 [1901].

²⁾ Klason, diese Berichte 34, 153 [1901].

³⁾ Rosenheim und Itzig, diese Berichte 33, 717 [1900].

⁴⁾ H. Itzig, diese Berichte 34, 1372 [1901].

⁵⁾ Klason, l. c.

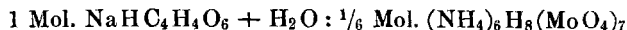
gestellt wurden, war 15° . Es wurde in der Weise gearbeitet, dass zu einer constanten Menge Natriumbitartratlösung von bekanntem Gehalt steigende Mengen von Ammoniummolybdat zugesetzt wurden. Darauf wurde mit Wasser auf 25 ccm aufgefüllt. In der Tabelle bedeutet I das angewendete Volumen der Bitartratlösung, II das Volumen der Ammoniummolybdatlösung, α_D giebt den abgelesenen Winkel, $[\alpha]_D^{15}$ die specifische Drehung, auf Weinsäure, $C_4H_6O_6$, berechnet, an. C bezeichnet den Gehalt an Weinsäure in 100 ccm der verdünnten Lösung.

100 ccm = 5.760 g $NaHC_4H_4O_6 + H_2O$. — 100 ccm = 10.9864 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$. C = 1.8114 g $C_4H_6O_6$.

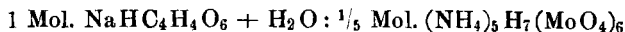
I	II	$\alpha_D^{15^{\circ}}$	$[\alpha]_D^{15^{\circ}}$
10	0	+ 1°	+ 27.6
10	2.5	9.81 ⁰	259.1
10	5	19.06 ⁰	526.1
10	5.67	20.88 ⁰	576.3
10	5.87	20.94 ⁰	578.1
10	6	20.98 ⁰	579.2
10	7	20.98 ⁰	579.2

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass in der That das Maximum in meiner früheren Mittheilung über diesen Gegenstand zu niedrig gefunden worden ist. Das jetzt bestimmte Maximum stimmt mit den Werthen von Klason und Köhler ziemlich gut überein.

Wenn Klason jedoch meint, dass diese Versuche geeignet wären, seine Formel zu stützen, so befindet er sich meiner Ansicht nach nicht im Recht. Allerdings ist bei einer Menge von 0.6219 g Molybdat, die sich in 5.67 ccm befinden, das Maximum noch nicht ganz erreicht. Diese Menge Molybdat wäre erforderlich, wenn das Maximum scharf bei dem Molekülverhältniss



(Delafontaine's Formel) einträte. Nach der Formel von Klason müsste das Maximum unter Annahme der strengen Gültigkeit der Regel bei 0.6421 g Molybdat (5.87 ccm) bei dem Molekularverhältniss



liegen. Beide Werthe jedoch liegen dem thatsächlichen Maximum so nahe, dass man auf Grund dieser geringen Differenzen keine Entscheidung zwischen beiden Formeln fällen kann. Ueberdies zeigen die Versuche von Klason und Köhler, dass in concentrirterer Lösung die Drehung bei den dem Molekularverhältniss, wie es die Formel von Delafontaine verlangt, entsprechenden Mengen praktisch nur äusserst wenig von dem eigentlichen Maximum entfernt ist. Die Regel, welche A. Rosenheim und ich aufgestellt haben, ist demnach nur für concentrirte Lösungen streng gültig. Dass die Wolfram- und

Molybdän-Tartrate in verdünnten Lösungen starke Hydrolyse erleiden, ist von uns früher bereits ausgesprochen worden. Durch gleichzeitige Bestimmung der specifischen Drehung, sowie der elektrolytischen Leitfähigkeit und Messung beider Grössen bei steigender Verdünnung hoffe ich, die Frage nach der Constitution der Molybdän- und Wolfram-Tartrate zur endgültigen Entscheidung zu bringen.

Münster i. W.

102. K. A. Hofmann und V. Wölfl: Ueber das radioactive Blei.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 22. Januar 1902.)

Die kürzlich in diesen Berichten von F. Giesel ¹⁾ [gebrachte »Klarlegung« veranlasst uns zu folgender Erwiderung.

Nach den Untersuchungen von K. A. Hofmann ²⁾ und E. Strauss enthalten die Bleipräparate aus uranhaltigen Mineralien Beimengungen, die durch die gebräuchlichen analytischen Methoden, also durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung, Extrahiren des Sulfides mit Schwefelammonium und durch Waschen des Sulfates mit verdünnter Schwefelsäure nicht entfernt werden können. Diese Beimengungen wurden in den leichtest löslichen Chloridfraktionen durch Aequivalentgewichtsbestimmungen und durch verschiedene qualitative Reactionen ³⁾ nachgewiesen. Ob die Radioactivität der erwähnten Bleipräparate von den analytisch charakterisirbaren fremden Stoffen verursacht werde, blieb zunächst ausdrücklich dahingestellt ⁴⁾; aber die von Giesel gemachte Annahme einer Beimengung von Radium oder anderen, bekannten, activen Stoffen hat sich nicht bestätigt, sondern es ergab sich vielmehr, dass die active Substanz analytisch nur mit dem Blei ⁵⁾ übereinstimmt. Auch hat Giesel selbst ⁶⁾ aus Pechblende einen »radioactiven Stoff abgeschieden, der sich wie Blei verhält«; aber er sagt, dass das Radioblei von Hofmann und Strauss nur sehr geringe Mengen eines stark radioactiven Stoffes enthalten könne. Dies veranlasst uns zu folgender Mittheilung.

¹⁾ Diese Berichte 35, 102 [1902].

²⁾ Diese Berichte 33, 3126; diese Berichte 34, 8, 407, 907, 3033, 3970 [1901].

³⁾ Diese Berichte 34, 908 [1901].

⁴⁾ loc. cit. 910.

⁵⁾ Diese Berichte 34, 3970 [1901].

⁶⁾ Diese Berichte 34, 3775 [1901].