

97. B. Glasmann: Ueber die Reduction der Molybdänverbindungen in schwefelsaurer Lösung durch Magnesium.

(Eingegangen am 21. Januar 1905.)

Die in der Literatur bekannten Versuche, die Molybdänverbindungen oxydimetrisch zu bestimmen durch Reduction derselben in schwefelsaurer Lösung und nachfolgende Titration mit Permanganat, weisen widersprechende Angaben auf.

Pisani (Compt. rend. 59, 301 [1864]) deutete dieselben zuerst in einer kurzen Bemerkung ohne alle Zahlenbelege an; Werneke's¹⁾ ausführliche Versuche bewiesen die Unbrauchbarkeit derselben. Im gleichen Jahre empfahl sie nochmals Macagno²⁾, jedoch Schiff³⁾ wies die Ungenauigkeit seiner Angaben nach, und im Jahre 1882 hat Pfordten⁴⁾ wieder experimentell bewiesen, dass MoO_3 wohl in schwefelsaurer Lösung durch Zink zu Mo_2O_3 reducirt wird, aber nur, wenn nicht mehr als 0.05 g des Ersteren der Reduction unterworfen werden.

Gelegentlich einer Untersuchung, die bezweckte, diesem Uebelstand der Methode abzuhelfen, wandte ich mich zu anderen Reductionsmitteln und fand, dass das Magnesium sowohl in schwefelsaurer wie in salzsaurer Lösung die Molybdänsäure quantitativ zu Molybdänoxyd reducirt.

Ausführung der Versuche.

Abgemessene Mengen einer Ammoniummolybdatlösung wurden in einem mit einem Bunsen-Verschluss versehenen Kölbchen mit einer genügenden Menge Schwefelsäure (1:5) und eisenfreiem Magnesium versetzt, die Reduction $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden, unter gelindem Erwärmen auf dem Sandbade, fortgesetzt, das kupferrothe Reductionsproduct in eine geräumige Schale ausgeleert, mit 300 ccm Wasser (30—40° warm), dem etwas Schwefelsäure hinzugegeben wurde, verdünnt und mit $\frac{1}{20}$ -n Permanganat titrirt. Die dabei erzielten Resultate sind in der folgenden Tabelle niedergelegt.

Analytische Belege.

1 ccm Ammoniummolybdatlösung . . . 0.01818 MoO_3 .

Permanganatlösung $\frac{1}{20}$ -n.

6 Mol. $\text{KMnO}_4 = 10$ Mol. MoO_3 .

¹⁾ Zeitschr. für anal. Chem. 14, 1 [1875]

²⁾ Gazz. chim. ital. 4, 467.

³⁾ Diese Berichte 8, 258 [1875].

⁴⁾ Diese Berichte 15, 1925 [1882].

Angewandt		Verbraucht	Berechnet	Differenz
in cem MoO ₃ = in mg MoO ₃		in cem ¹ / ₂₀ -n.	mg MoO ₃	mg MoO ₃
10	0.1818	15.71	0.1813	— 0.5
10	0.1818	15.73	0.1815	— 0.3
20	0.3636	31.52	0.3639	+ 0.3
20	0.3636	31.46	0.3632	— 0.4
15	0.2727	23.56	0.2720	— 0.7

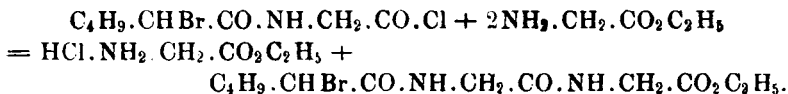
Odessa, den 4/17. Januar 1905. Laboratorium der »Société anonyme de Produits chimiques et Huilerie«.

98. Emil Fischer: Synthese von Polypeptiden. IX. Chloride der Aminosäuren und ihrer Acylderivate.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Januar 1905.)

Am Schlusse der vierten Mittheilung¹⁾ ist kurz eine neue Methode für den Aufbau von Polypeptiden erwähnt, welche es gestattet, die Kette der Aminosäuren auf der Seite des Carboxyls zu verlängern. Ist nämlich die Aminogruppe durch Einführung eines halogenhaltigen Säureradicals geschützt, so lässt sich durch Chlorphosphor das Carboxyl in die Säurechloridgruppe verwandeln, und das Chlorid kann dann mit Aminosäureestern combinirt werden. Die Reaction wurde aufgefunden bei dem α -Bromisocapronylglycin, dessen Chlorid mit Glykocollester nach folgender Gleichung zusammentritt:



Dieser Ester kann dann durch Verseifung und nachfolgende Behandlung mit Ammoniak in Leucylglycylglycin verwandelt werden.

Ich habe das Verfahren jetzt an neuen Beispielen geprüft. Dabei hat sich herausgestellt, dass die experimentelle Ausführung der Reaction allerdings eine subtile Arbeit ist, dass diese aber trotzdem gewiss in manchen Fällen mit Vortheil für die Synthese von Polypeptiden benutzt werden kann.

Die Bildung des Säurechlorids ist auch bei complicirteren Systemen noch möglich, wie das Verhalten des α -Bromisocapronylglycylglycins zeigt, und die Combination seines Chlorids mit Glycin-

¹⁾ Diese Berichte 37, 3070 [1904].