

mit gewissen Hydraten gleichwohl 1 Mol. Wasser aufnimmt und so eine starke Säure bildet, in welcher allerdings die betreffenden Moleküle noch lose gebunden sind; allein beim längern Erhitzen der Säure mit Basen findet eine Umlagerung der Atome statt, indem sich, wie Cannizzaro und Sestino¹⁾ unlängst gezeigt haben, die beständige Santonsäure bildet, welche mit der Santoninsäure isomer ist, jedoch nicht in Santonin zurückverwandelt werden kann. Ich glaube nicht, dass dieser Sachverhalt dafür spricht, dass das Santonin, wie Berthelot behauptet, ein Phenol sei.

352. H. Landolt: Entgegnung auf die Bemerkungen des Hrn. Oudemans jun. über das Molekular-Drehungsvermögen der Weinsäure und ihrer Salze.

(Eingegangen am 10. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In Heft 15, S. 1166 dieser Berichte hat Hr. Oudemans jun. über meine ebendasselbst, Heft 14, S. 1073, befindliche Mittheilung eine Kritik abgegeben, aus welcher ich ersehe, dass mich derselbe völlig missverstanden hat.

Hr. Oudemans jun. legt mir zunächst die Behauptung unter, dass wenn das M. D. V. der Weinsäure = 1 gesetzt wird, dasjenige sämmtlicher saurer Tartrate ohne Unterschied des Metalls genau = 2 und das aller neutralen genau = 3 sei, somit die Abweichungen, welche sich bei den einzelnen Salzen von diesen Zahlen ergeben könnten, einfach als Beobachtungsfehler bei Seite geworfen werden könnten. Er ereifert sich sodann energisch gegen das willkürliche Abrunden und Abkürzen von Zahlen und rechnet mir heraus, dass ich „ $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, ja sogar einmal $\frac{1}{2}$ des ganzen Quantum, worum es sich handelt“, ohne Anstand vernachlässigt habe.

Dieser ganze Vorwurf beruht auf einem argen Missverständniss, und ich muss denselben gänzlich zurückweisen. Es ist mir weder eingefallen, irgend eine meiner Beobachtungszahlen abzurunden, noch die oben angeführte Behauptung, welcher sicher kein Mensch Glauben schenken würde, aufzustellen. Wie in der Abhandlung S. 1075 zuerst ausdrücklich angegeben ist, stellen meine Bestimmungen des M. D. V. Zahlen dar, „bei welchen die Beobachtungsfehler in der Weise zu Tage treten, dass die Ganzen stets als sicher zu betrachten sind, und die Schwankungen in der ersten Decimale, häufig auch bloss erst in der zweiten auftreten.“ Die Beobachtungs-Tabelle S. 1076 zeigt nur Zahlen, welche durchschnittlich für die sauren Tartrate 42, für die neutralen 63, d. h. durchschnittlich das 2-, resp. 3fache der

¹⁾ Diese Ber. VI, S. 1201.

freien Weinsäure betragen, dabei sich aber oft um mehrere Einheiten von einander unterscheiden. Dass diese Abweichungen als Versuchsfehler betrachtet und beseitigt werden können, ist in der Abhandlung nirgends ausgesprochen und auch nach der obigen Festsetzung der Genauigkeitsgrenzen ganz unzulässig. Ich glaubte, dass in dieser Beziehung keine besondere Erläuterung mehr nöthig sei. Da aber Hr. Oudemans jun. die Sache dennoch irrig aufgefasst hat, so wiederhole ich den Schluss, den ich aus den Zahlen der betreffenden Tabelle zog, in Folgendem nochmals ausführlicher: „Wenn in der Weinsäure 1 At. H durch 1 At. Metall ersetzt wird, so erhöht sich das Drehungsvermögen des ursprünglichen activen Moleküls von 1 auf 2, mit geringen, aber bestimmten Abweichungen, welche durch die Natur des Metalls bedingt sind. In den Tartraten mit 2 At. Metall hat sich das D. V. des ursprünglichen Weinsäuremoleküls verdreifacht, unter Erleidung einer verhältnissmässig geringen Modification, welche für jedes Metall eine andere ist. — Behufs Abwehr des Vorwurfs führe ich endlich noch zum Ueberfluss an, dass die in der Abhandlung, S. 1077, angegebenen Berechnungen, welche zeigen, dass die spec. und mol. Drehung der Tartrate mit zwei verschiedenen Metallen genau das Mittel derjenigen der einfachen ist, selbstverständlich ganz unsinnig gewesen wären, wenn ich, wie Hr. Oudemans jun. meint, das M. D. V. aller dieser Salze vollkommen übereinstimmend angenommen hätte.

Hr. Oudemans findet es ferner befremdend, dass ich zur Vergleichung des M. D. V. der Weinsäure mit ihren Salzen für die erstere den Werth genommen habe, welcher einer Lösung von 7.69 Gr. in 100 C. C. entspricht. Eine Willkür hat hierbei durchaus nicht obgewaltet, denn, wie in der Abhandlung angegeben ist, war diese Quantität äquivalent den angewandten Salzmenngen; es enthielten die Flüssigkeiten auf 1 Mol. activer Substanz stets 100 Mol. Wasser. Ich beabsichtigte von vornherein die Vergleichung weiter mit zwei andern äquivalenten, aber ebenfalls schwachen Concentrationen und schliesslich mit den daraus berechneten Werthen für unendlich grosse Wassermengen durchzuführen. Da die Versuche gleich anfangs ergaben, dass das Resultat im Wesentlichen sich nicht änderte, so blieb ich zunächst bei der einen Zahlenreihe. Die übrigen werden in der ausführlichen Abhandlung nachfolgen, deren Publikation ich in der kleinen Mittheilung ankündigte. Erst aus dieser, welche auch die sämmtlichen Bestimmungen über die Camphersäure und Aepfelsäure enthalten soll, wird ein vollständiges Urtheil über die Sache möglich sein.

Die von Oudemans berechneten Zahlen sind nicht exact. Er vergleicht die Drehung, welche die Weinsäure bei unendlich grosser Wassermenge besitzt, mit den Drehungen der Salze bei beschränkter Wassermenge, von denen er gar nicht weiss, wie weit sie noch vom Maximum entfernt sind. Die von ihm erhaltenen Quotienten sind

sämmtlich zu klein und, wie z. B. beim Aethyltartrat, nicht richtig berechnet. Beim Anblick seiner Tabelle, in welcher er die M. D. V. der Substanzen einfach nach wachsenden Zahlen ohne Rücksicht auf die chemische Formel ordnet, wird allerdings „jeder Vorurtheilsfreie gestehen müssen, dass hier von einem einfachen Verhältnisse nicht die Rede sein kann.“ Auf diese naive Weise lässt sich, um Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Drehung zu erkennen, in der That nicht verfahren; Hr. Oudemans jun. würde aber sofort auch mit Hülfe seiner bloss angenäherten Zahlen einfache Verhältnisse gefunden haben, wenn er die Salze richtig, und zwar in nachstehender Weise gruppirt hätte.

	[M] _D	Diff.		[M] _D	Diff.
				Oudemans	
H . H . C ₄ H ₄ O ₆	22.59	20.25	oder	1	0.90
NH ₄ . H	42.84	20.20		1.90	0.90
NH ₄ . NH ₄	63.04			2.80	
H . H . C ₄ H ₄ O ₆	22.59	18.60	oder	1	0.83
Na . H	41.19	18.66		1.83	0.82
Na . Na	59.85			2.65	

u. s. w.

Es zeigt sich also für das wiederholte Eintreten desselben Metallatoms die nämliche Erhöhung; dieselbe ist dabei eine ungleiche für die verschiedenen Metalle. Ich bemerke dazu aber ausdrücklich, dass die obigen Differenzen sich noch etwas erhöhen, wenn für die Salze diejenigen Werthe genommen werden, welche sie bei unendlich grosser Wassermenge besitzen.

Schliesslich möchte ich mir erlauben, Hrn. Oudemans jun. bei weiteren Entgegnungen einen passenderen Ton zu empfehlen. Man muss grössere Verdienste, als er hat, besitzen, um zu der Sprache berechtigt zu sein, welche er nicht nur gegen mich, sondern besonders auch gegen zwei seiner holländischen Collegen angewandt hat, denen er „grösste Willkür — vollkommenes Missverständniss dessen, was zur Feststellung eines Naturgesetzes gefordert wird“ u. s. w. vorwirft, ihre Namen übrigens dabei sorgfältig verschweigt.

Aachen, 8. November 1873.