

14. Richard Ehrenfeld: Ueber
die Abspaltung von Wasserstoffionen aus Methylengruppen.

(Eingegangen am 4. Januar 1904.)

Die HH. Julius Wagner und Felix Hildebrandt wenden sich im vorletzten Heft dieser Berichte¹⁾ auf Grund maassanalytischer Versuche gegen meine Publication²⁾, in welcher ich eine Abspaltung von Wasserstoffionen aus den Methylengruppen der Malonsäure, der Bernsteinsäure und der Glutarsäure experimentell zu beweisen unternommen habe. Nach dem klaren Wortlaute auf Seite 337 dieser Publication gedachte ich »den Beweis für die Dissociationstendenz des Wasserstoffs innerhalb der Methylengruppen« durch Versuche über das spezifische Leitvermögen von malonsauren, bernsteinsauren und glutarsauren Alkalisalzen in wässriger Lösung zur Genüge zu erbringen, während ich mir auf Seite 342 vorbehielt, die gleiche Methode der Leitfähigkeitsmessung zum »Aufschlusse über die von Degener³⁾ beobachtete anomale Acidität anderer organischer Säuren, so namentlich der zweibasischen Oxysäuren« heranzuziehen. Die Absicht, meinen Beweis auf einer maassanalytischen Grundlage aufzubauen, wie sie die HH. Wagner und Hildebrandt in ihrer Einwendung im Auge haben, war keinesfalls vorhanden. Die wenigen Titrationsversuche legten mir lediglich den Gedanken nahe, einer möglichen Abspaltung von Wasserstoffionen aus Methylengruppen durch elektrische Messungen auf den Grund zu kommen. Obzwar die HH. Wagner und Hildebrandt von einer Kritik dieser Messungen, an deren Beweiskraft sie nicht glauben, gütigst absehen, sei es mir dennoch gestattet, auf die Ergebnisse meiner zweiten Publication über das gleiche Thema hinzuweisen, welche am 10. December 1903 bei der Zeitschrift für Elektrochemie eingelaufen ist. Weitere Leitfähigkeitsmessungen in verschiedenen Salzlösungen haben mich bewogen, die Idee einer Abspaltung von Wasserstoffionen aus Methylengruppen oder Hydroxylgruppen von Oxysäuren gänzlich fallen zu lassen und die Erniedrigung der spezifischen Leitfähigkeit durch Hinzutropfen von Lauge als Wirkung ganz anderer Ursachen aufzufassen. Der subtile Charakter der zahlreichen Messungen, welche ich in der Art und Weise ausgeführt habe, wie sie in den beiden erwähnten Publicationen des näheren erläutert ist, lässt die Behauptung der HHrn. Wagner und Hildebrandt, dass »die Genauigkeit der maassanalytischen Messung in diesem Falle wohl mindestens ebenso gross ist wie die Messung

1) Diese Berichte 36, 4129 [1903].

2) Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 335 [1903].

3) Festschrift d. Herzogl. Techn. Hochsch. Braunschweig 1897, 453.

der Leitfähigkeit« als durchaus nicht stichhaltig erscheinen. Es ist die Erwägung nicht unberechtigt, dass bei der erwähnten Art der elektrischen Messung die zahlreichen möglichen Fehlerquellen des titrimetrischen Verfahrens völlig ausgeschlossen sind, so beispielsweise: nicht zweifellose Vollwerthigkeit der Ursubstanz, Einwägung der Letzteren, Ablesung, Aichung der Messgefässe. Zu befürchten sind nur äusserst geringe Temperaturschwankungen im Thermostaten, insoweit sie am Thermometer nicht ablesbar sind, sowie eventuelle Fehler beim Einstellen an der Brücke. Bei einiger Uebung lässt sich die Einstellung an einer Drehbrücke mit Leichtigkeit bis auf 0.2—0.3 mm genau ausführen, dazu kommen die zahlreichen Einzelbestimmungen, denen erst der Mittelwerth entnommen wird.

Zum Schlusse erlaube ich mir, darauf hinzuweisen, dass die von mir als Vergleichssubstanz gewählte Oxalsäure nicht nur puriss. Merck, sondern — wie auf Seite 336 der ersten Publication deutlich zu lesen ist — aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt war. Auch ein »zu scharfes Trocknen« der Bernsteinsäure dürfte ausgeschlossen sein, denn meine Angabe bezieht sich auf »etwa 70° C.«, während die HH. Wagner und Hildebrandt die Bernsteinsäure bei 60° trocknen.

Brünn, den 2. Januar 1903. Labor. des Prof. Habermann,
k. k. techn. Hochschule in Brünn.

15. Hermann Grossmann und Heinz Pötter: Ueber den Einfluss der Temperatur auf das specifische Drehungsvermögen stark optisch-activer Verbindungen.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. December 1903; mitgetheilt in der Sitzung
am 14. December 1903 von Hrn. A. Rosenheim.)

Gernez hat zuerst auf die starke Beeinflussung, welche das specifische Drehungsvermögen der Wein- und Aepfel-Säure durch Salze der Molybdän- und Wolfram-Säure erfährt, in einer Reihe von überaus sorgfältigen Arbeiten hingewiesen¹⁾. Aus dem Auftreten von Maximalpunkten bei gewissen einfachen molekularen Verhältnissen zwischen der organischen Säure und dem anorganischen Salz schloss er auf die Existenz complexer, stark optisch-activer Verbindungen in

¹⁾ Gernez, Compt. rend. 104, 105, 106, 108, 110, 111, 112.