Anhang:

In einer Notiz »Zur katalytischen Wirkung der Wasserstoff-Ionen bei Hydrolysen« (B. 52, 235 [1919]) macht Rud. Wegscheider darauf aufmerksam, daß schon vor den diesbezüglichen Untersuchungen der β -Lactone Fälle bekannt sind, wo Esterhydrolyse-Reaktionen von Wasserstoff-Ionen nicht katalytisch beschleunigt werden. Gemäß Beobachtungen und Untersuchungen von ihm und Mitarbeitern wie auch von anderen Forschern ist dies nämlich der Fall, teils bei einer Anzahl organischer Sulfonsäureester, teils bei gewissen Mineralsäureestern.

Lund, Chemisches Institut der Universität, Februar 1919.

89. Erwin Ott: Bemerkung zur Abhandlung des Hrn. Hugo Krause über ein neues Verfahren zur Bestimmung der Oxalsäure.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 12. Februar 1919.)

In seinem im vorletzten Heft der Berichte ¹⁾ eingehend beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der Oxalsäure hebt der Verfasser ausdrücklich hervor, daß über die von ihm angewandte Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure in der Literatur bisher anscheinend nirgends etwas angegeben sei. Demgegenüber muß darauf hingewiesen werden, daß diese Reaktion in der qualitativ und quantitativ genau gleichen Form der Ausführung von mir im Jahre 1913 veröffentlicht wurde ²⁾. Im Anschluß an die äußerst glatt verlaufende Überführung substituierter Malonsäuren in ihre Anhydride durch Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Spuren von Schwefelsäure wurde auch für die Oxalsäure ein analoges Verhalten ³⁾ festgestellt, und die auch hier bei Zimmertemperatur quantitativ verlaufende Reaktion, der Zerfall in Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bei der Wasserabspaltung durch Annahme der Bildung von Oxalsäure-anhydrid, als unbeständigem Zwischenprodukt, erklärt. Die dort beschriebene quantitative Verfolgung des Reaktionsverlaufs läßt sogar mit aller Schärfe, durch die etwas zu hoch gefundene Kohlenoxydmenge, die nun von Hrn. Krause festgestellten Fehlerquellen (vom Essigsäure-anhydrid und dem Oxalsäurepulver eingeschlossene Luft) erkennen.

¹⁾ B. 52, 426 [1919].

²⁾ A. 401, 177 [1913].

³⁾ Später auch für die Acetylen-dicarbonensäure, vergl. E. Ott, B. 47, 2388 [1914].

Es lag mir damals fern, die Beobachtung zur qualitativen und quantitativen Oxalsäurebestimmung auszunutzen, und das Verdienst des Verfassers, durch die Ausarbeitung der Methode die analytische Chemie um eine schnelle und sehr genaue Bestimmungsform der Oxalsäure und ihrer Salze bereichert zu haben, soll durch diese Richtigstellung in keiner Weise herabgesetzt werden. Nur muß ich die Priorität der exakten wissenschaftlichen Beobachtung des Vorgangs in jeder Hinsicht für mich beanspruchen.

90. Stefan Goldschmidt: Unterchlorige Säure und Chlormonoxyd.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut Greifswald.]

(Eingegangen am 15. Februar 1919.)

Die Salze der unterchlorigen Säure sind in vielen, eingehenden Arbeiten nach chemischer und physikalischer Seite hin untersucht. Besonders über den Mechanismus der Chloratbildung aus Hypochlorit, sowie über die Beständigkeit und Zersetzung wäßriger Hypochlorit-Lösungen wissen wir genauen Bescheid¹⁾. Mit der Beständigkeit und dem Oxydationspotential von Calciumhypochlorit²⁾ haben sich neuerdings K. A. Hofmann und K. Ritter³⁾ beschäftigt. Dagegen ist die freie unterchlorige Säure selbst seit den alten, bekannten Arbeiten⁴⁾ kaum⁵⁾ mehr in den Kreis der Untersuchungen gezogen worden. Wir wissen, daß es leicht ist, nach bekannten Methoden Lösungen von unterchloriger Säure in Wasser herzustellen, daß man aus diesen Lösungen durch wiederholte Destillation die Konzentration bis auf ca. 25 % erhöhen kann⁶⁾. Diese wäßrigen Lösungen geben beim Stehen ihre Säure leicht ab. Dagegen ist es schwer, durch Destillation die Säure zu entfernen. Nach Pelouze allerdings entweicht die Säure beim Erwärmen gasförmig, und nach Balard⁷⁾ erhielt man durch Zusatz von Calciumnitrat oder glasiger Phosphorsäure zu wäßrigen Lösungen unter Vermeidung starker Erwärmung ein

¹⁾ Lit. Gmelin-Kraut I, II S. 130 f.

²⁾ D. R. P. 188254; C. 1907, II 1950.

³⁾ B. 47, 2233 [1914].

⁴⁾ Gmelin-Kraut, I, II S. 117.

⁵⁾ Wohl, B. 40, 94 [1907]. Unterchlorige Säure und noch mehr ihr Anhydrid zählen mit zu den reaktionsfähigsten Substanzen, die wir kennen. Eine eingehende Untersuchung ihrer Einwirkung besonders auf organische Körper möchte ich mir vorbehalten. Über Einwirkung ätherischer unterchloriger Säure auf aromatische Amine: B. 47, 2728 [1913].

⁶⁾ Gay-Lussac, A. 43, 153.

⁷⁾ A. 14, 169.