

- Koritzky, R., Frankenberg i/S. (durch J. F. Holtz und R. Daum);
 Brauer, Dr. Eberhard, Forstweg 1, Zeuthen bei Berlin (durch W. Böttger und M. Bodenstein);
 Gyr, Karl, Dufaurstr. 91, Zürich (durch F. Foerster und R. Stelzner);
 Locke, Dr. James, Sheffield Chemical Laboratory, New Haven, Connect., U. S. A. (durch L. Wells und L. Wheeler).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp; herausgegeben von G. Bodländer. Für 1894, Heft 3. Braunschweig 1902.
 1627. Bernthsen, A., Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie, 8. Auflage, Braunschweig 1902.
 1628. Verhandlungsberichte des Kölner Congresses für den gewerblichen Rechtsschutz (13.—15. Mai 1901).

Der Vorsitzende:

A. Pinner.

Der Schriftführer:

W. Will.

Mittheilungen.

191. O. Sackur: Ueber die basischen Eigenschaften des vierwerthigen Sauerstoffs.

(Eingegangen am 20. März 1902.)

Seitdem Baeyer und Villiger¹⁾ die Vierwerthigkeit des Sauerstoffes für Verbindungen der organischen Chemie behauptet haben, ist die Existenz derselben durch die Darstellung und Analyse einer grossen Anzahl von Sauerstoffsalzen über jeden Zweifel erhoben worden²⁾. Die Frage, ob diese Sauerstoffverbindungen Molekularverbindungen oder richtige Salze, d. h. Elektrolyte, sind, konnte

¹⁾ Diese Berichte 34, 2679 [1901].

²⁾ Werner, diese Berichte, 34, 3300 [1901]. Baeyer und Villiger, ebenda, 34, 3612 [1901]. Hewitt, ebenda, 34, 3819, [1901]. Kehrman und Saager, ebenda, 35, 34 [1902].

von den genannten Autoren jedoch nur mit Wahrscheinlichkeit und nicht exact beantwortet werden, da ihre Untersuchungen sich ausschliesslich auf die festen Verbindungen bezogen und nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse nur das Studium ihrer Lösungen einen Aufschluss über die basische Natur der Sauerstoffverbindungen und die elektrolytische ihrer Säureadditionsproducte geben kann. Diese Lücke auszufüllen, versuchten auf verschiedenen Wegen Walker¹⁾ und Walden²⁾, und zwar beide durch Untersuchung des Dimethylpyrons. Ihre Versuche beweisen zunächst, dass das Dimethylpyronsalz in wässriger Lösung nicht vollständig in Dimethylpyron und Säure zerfallen ist; ob dasselbe ein Elektrolyt ist, bleibt dahingestellt, denn ihre Methoden beruhen entweder auf dem Nachweis des Verschwindens von Wasserstoffionen der Säure durch Zusatz von Dimethylpyron (Methylacetatkatalyse, Abnahme der Leitfähigkeit von Pikrinsäure), oder auf der Abnahme der Molekelzahl beim Vermischen von Säure und Base (Gefrierpunktserniedrigung, Vertheilung von Pikrinsäure zwischen Wasser und Benzol). Dass die entstehende Verbindung in ihre Ionen zerfallen ist, wird durch die relativ hohe Leitfähigkeit eines Gemisches von Dimethylpyron und Tribromessigsäure in Acetonitril, dass freies Dimethylpyron eine Base ist, wird durch seine eigene, wenn auch geringe Leitfähigkeit in Wasser und Schwefeldioxyd bewiesen.

Zur Untersuchung der Frage nach der Elektrolytnatur der Sauerstoffsalze benutzte ich Cineol, das nach den Angaben von Wallach³⁾ und Baeyer (l. c.) besonders stark basische Eigenschaften zeigt. Die Messung der Leitfähigkeit von Lösungen von Salzsäure und Cineol ergab jedoch, dass das Cineolchlorhydrat in wässriger Lösung praktisch vollkommen in freie Säure und Base hydrolytisch dissociert ist, sodass die in Aussicht genommenen Methoden zur Bestimmung der Chlorionen (Messung von Konzentrationsketten und Löslichkeitsbeeinflussungen) keinen Erfolg versprochen. Wegen der geringen Löslichkeit des Cineols konnten nämlich nur sehr verdünnte Lösungen untersucht werden.

Es mussten daher zum Nachweis der basischen Natur des Cineols andere Methoden in Anwendung gebracht werden und zwar zunächst seine grössere Löslichkeit in Säuren. Dass auch sehr schwache Basen in Säuren löslicher sind als in Wasser und umgekehrt, ist eine

¹⁾ Diese Berichte 34, 4115 [1901].

²⁾ Diese Berichte 34, 4181 [1901]. In dieser Arbeit findet sich auch eine vollständige Angabe der älteren Literatur über die Vierwerthigkeit des Sauerstoffes.

³⁾ Ann. d. Chem. 225, 297 [1884]; 246, 280 [1888].

bekannte Thatsache, die von Löwenherz¹⁾ zur Bestimmung von Affinitätsconstanten schwacher Basen benutzt worden ist.

Die Löslichkeit des Cineols wurde nach einer bekannten, u. a. von Herz²⁾ beschriebenen Methode bestimmt. Aus einer genauen Bürette wurde soviel Flüssigkeit dem Lösungsmittel zugesetzt, bis der letzte Tropfen auch nach mehrstündigem Schütteln nicht mehr verschwand. Es ergab sich die Löslichkeit des Cineols in einem Liter reinen Wassers bei 15° zu 2.15 ccm.

n (Normalität der Säure)	in HCl	in HNO ₃	in CH ₃ .COOH
0.38	2.5	2.5	2.25 ccm
0.76	2.8	3.4	2.4 »
1.52	3.0	13.9	—

In den verdünnten Lösungen von Salzsäure und Salpetersäure ist die Löslichkeit gleich gross. Dagegen ist sie in den concentrirten Salpetersäurelösungen bedeutend stärker als in den entsprechenden salzsauren, eine Thatsache, die wahrscheinlich durch eine theilweise Oxydation erklärt werden kann. In essigsauren Lösungen nimmt die Löslichkeit weniger zu als in den entsprechenden der stärkeren Mineralsäuren. Hiernach lässt sich vermuthen, dass die Bildung des Salzes eine Reaction der Ionen und nicht der ungespaltenen Molekeln ist.

Auch von anderen organischen Sauerstoffverbindungen ist es bekannt, dass sie in Säuren löslicher sind als in reinem Wasser, z. B. vom Aethyläther. Ueber diesen liegen exacte Löslichkeitsversuche von Schuncke³⁾ vor, die kürzlich von Jüttner⁴⁾ einer eingehenden systematischen Discussion unterworfen wurden. Jüttner beweist aus Schuncke's Versuchen, dass in einer Lösung von concentrirter Salzsäure und Aether der Letztere theilweise als Aetherhydrochlorid vorhanden ist. Die eventuelle elektrolytische Dissociation dieses Salzes, deren Möglichkeit Jüttner wohl auch vermuthet, ist natürlich durch den grossen Ueberschuss der Chlorionen aus der Salzsäure sehr zurückgedrängt.

Zweitens beweist Jüttner, dass in einer Lösung von Chlorwasserstoff in Aether derselbe ebenfalls zum grossen Theil als Aetherhydrochlorid vorhanden ist, und drittens, dass der Vertheilungscoefficient dieser Verbindung zwischen Aether und Wasser sehr zu Gunsten des Letzteren liegt. Diese Thatsache lässt vermuthen, dass die Verbindung ein Elektrolyt ist, da ja gerade für diese die grössere Löslichkeit in Wasser charakteristisch ist.

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 285 [1898].

²⁾ Diese Berichte 31, 2669 [1898].

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 14, 331 [1894].

⁴⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 38, 56 [1901].

Die grössere Löslichkeit in Säuren kann man ganz allgemein als ein Kriterium für die basische Natur einer schwer löslichen Verbindung betrachten. Qualitativ kann man diese Thatsache bei Flüssigkeiten sehr einfach nachweisen, indem man gleiche Volumina derselben in zwei gleich grossen Flaschen mit Salzsäure und Wasser bis zur Sättigung schüttelt. Aus dem verschiedenen Volumen des nicht gelösten Theiles kann man auf die Zunahme oder Abnahme der Löslichkeit durch Salzsäure schliessen. Das Erstere ergab sich beim Amylalkohol, das Letztere bei den sauerstofffreien Kohlenwasserstoffen Benzol und Toluol, deren Löslichkeit durch den Zusatz von Chlorwasserstoff, wie durch den jedes indifferenten Stoffes, etwas erniedrigt wird.

Ebenso allgemein wie die Zunahme der Löslichkeit in Säuren ist für alle Basen die Abnahme derselben in Alkalien. Diese Löslichkeitsverminderung ist viel grösser, als sich durch den Rückgang der Dissociation in Folge des Zusatzes von Hydroxylionen erklären liesse. Obwohl diese Thatsache ganz allgemein bekannt ist — benutzt man doch in der organischen Praxis zur Reindarstellung von Basen fast immer ihre Abscheidung aus alkalischer Lösung —, so fehlt ihr doch jede exacte experimentelle Untersuchung oder theoretische Erklärung. Denn auch die von Rothmund¹⁾ u. a. nachgewiesene Löslichkeitsbeeinflussung durch Salzzusatz ist in keinem der untersuchten Fälle auch nur annähernd so gross, wie die Löslichkeitsabnahme von schwachen Basen durch Zusatz auch verdünnter Alkalien.

Für Cineol ergab sich die Löslichkeit bei 15° in einem Liter:

n	in KOH	$\frac{1}{n} \frac{l_0 - 1}{l_0}$	relative Löslichkeits- erniedrigung	in NaOH	$\frac{1}{n} \frac{l_0 - 1}{l_0}$
		$\frac{n}{l_0}$			$\frac{n}{l_0}$
0.32	1.10 ccm	1.5		1.05 ccm	1.50
0.66	0.80 »	1.0		0.75 »	1.00
1.32	—	—		0.50 »	0.65
	in NH ₃	n	n	in NaCl	$\frac{1}{n} \frac{l_0 - 1}{l_0}$
					$\frac{n}{l_0}$
0.30	1.60 ccm	0.9	0.33	1.80 ccm	0.45
0.60	1.30 »	0.7	0.66	1.70 »	0.29
—	—	—	1.72	1.40 »	0.24

Durch den Zusatz von Neutralsalzen sinkt die Löslichkeit bedeutend weniger als durch den von Basen.

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 33, 401 [1900].

Auch die Kohlenwasserstoffe Benzol und Toluol sind in Alkalien schwerer löslich als in reinem Wasser. Eine ungefähre Bestimmung ergab für Benzol bei 18°:

in Wasser	in $\frac{1}{4}$ n. NaOH	$\frac{1}{n} \frac{l_0 - 1}{l_0}$
1.8 ccm im Liter	1.4 ccm	0.9

Die relative Löslichkeitserniedrigung ist bedeutend geringer als beim Cineol.

Auch die Löslichkeit der anorganischen Basen wird durch den Zusatz anderer Basen stärker beeinflusst, als dem Rückgange der Dissociation entspricht, wie z. B. aus der von Gaus¹⁾, sowie Abegg und Riesenfeld²⁾ nachgewiesenen ausserordentlich grossen Dampfdruckerniedrigung des Ammoniaks beim Zusatz von Basen hervorgeht. Die relative Löslichkeitserniedrigung scheint von der absoluten Löslichkeit und der Stärke beider Basen abhängig zu sein. Es sind umfassende Untersuchungen über diese Frage begonnen worden, die demnächst an anderer Stelle mitgeteilt werden sollen.

Zur Entscheidung der Frage nach der Elektrolytnatur der Sauerstoffsalze wäre es von grossem Interesse, unmittelbar den Transport der Ionen durch den elektrischen Strom nachzuweisen. Da die Untersuchung ihrer eigenen Leitfähigkeit oder der Nachweis einer directen Ueberführung in wässrigen Lösungen wegen ihres hydrolytischen Zerfalles nicht zugänglich ist, erscheint es wichtig, ihre Lösungen in nicht wässrigen Lösungsmitteln zu untersuchen.

Um die Dissociation in freie Säure und Base zurückzudrängen, empfiehlt es sich daher, die Sauerstoffbase, wenn möglich, selbst als Lösungsmittel zu benutzen und so ihre active Masse möglichst gross zu machen. Messungen der Leitfähigkeit solcher Lösungen liegen bereits von Kablukoff³⁾ vor.

Kablukoff hat die Leitfähigkeit von trockenem Chlorwasserstoff in Aether und den niederen Alkoholen gemessen und gefunden, dass die molekulare Leitfähigkeit desselben in Aether und Amylalkohol mit der Verdünnung abnimmt, während sie bei den anderen Alkoholen wie in wässrigen Lösungen zunimmt. Aether und Amylalkohol sind nun aber nach Baeyer und Villiger die beiden einzigen von diesen Verbindungen, welche mit Säuren feste Additionsproducte geben. Ausserdem sind beide in Salzsäure leichter löslich als in Wasser. Es

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. **25**, 236 [1900].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. **40**, 184 [1902].

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 429 [1889].

liegt daher nahe, zwischen diesen Erscheinungen einen Zusammenhang zu sehen. Zur Untersuchung, ob die basische Natur des Lösungsmittels die Ursache für die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit des Chlorwasserstoffs ist, wurde letztere in schwachen Stickstoffbasen, Anilin und *o*-Toluidin, gemessen. Und wirklich zeigte sich dieselbe Erscheinung, die molekulare Leitfähigkeit nahm mit der Verdünnung ab.

Um weiteres Material zur Aufklärung dieser Thatsachen beizutragen, untersuchte ich die Leitfähigkeiten von Chlorwasserstoff in Cineol, Zimmtaldehyd, Benzaldehyd, Nitrobenzol und Aceton. Die Lösungsmittel wurden immer frisch destillirt (Zimmtaldehyd unter vermindertem Druck) und über metallischem Natrium oder, wo dies nicht angängig war, über Chlorcalcium getrocknet. Der Chlorwasserstoff wurde aus Schwefelsäure und Chlor-natrium dargestellt und durch zwei Waschflaschen mit concentrirter Schwefelsäure und einen Wattepfropf gereinigt und getrocknet. Da beim Einleiten desselben in Anilin, Toluidin und Cineol sich feste Krystalle bildeten, wurde zu einer Vermeidung der Verstopfung des Zuleitungsrohres dasselbe in Quecksilber getaucht, das mit dem Lösungsmittel überschichtet wurde; die sich abscheidenden Krystalle wurden abfiltrirt. Die Messung der Leitfähigkeit geschah in einem Arrhenius'schen Gefäß¹⁾ von sehr kleiner Capacität; die Verdünnungen wurden in demselben durch Hinzupipettiren des Lösungsmittels hergestellt, die Concentration durch Titration nach Schütteln mit viel Wasser bestimmt. Die Messungen wurden nach der bekannten Kohlrausch'schen Methode mit Wechselstrom und Telephon ausgeführt. Nur beim Cineol musste wegen des sehr grossen Widerstandes ein starker Gleichstrom und als Nullinstrument ein — leider nicht sehr empfindliches — Galvanometer benutzt werden. Den betreffenden Zahlen kommt daher eine geringere Genauigkeit zu. Das Leitfähigkeitsgefäß stand, damit der Einfluss von Feuchtigkeit vermieden wird, nicht im Thermostaten, sondern in einem Zimmer von ca. 22°. Da es weniger auf absolute Genauigkeit, als auf den Nachweis der Verminderung mit der Verdünnung ankam, war der Einfluss kleiner Temperaturschwankungen zu vernachlässigen.

Die Resultate meiner Messungen in reciproken Ohm, denen ich die von Kablukoff erhaltenen Zahlen zum Vergleich voranstelle, sind folgende:

Aether		Isoamylalkohol	
bei 25° in Quecksilbereinheiten.			
<i>v</i>	μ	<i>v</i>	μ
0.88	60.7.10 ⁻⁶	3.42	1.79
1.22	41.9.10 ⁻⁶	5.44	1.66
3.52	39.0.10 ⁻⁶	8.93	1.47
		14.29	1.42
		25.42	1.25

¹⁾ Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. S. 15.
Fig. 6.

Anilin

ν	μ	ν	μ
5.7	$8.65 \cdot 10^{-2}$	2.54	$22.3 \cdot 10^{-2}$
11.4	7.05 »	5.08	13.5 »
17.1	6.72 »	10.16	9.0 »
22.8	6.67 »	15.24	8.1 »
45.6	7.18 »	20.32	7.8 »
		40.64	8.0 »

Die absolute Uebereinstimmung beider Reihen ist nicht gut, wahrscheinlich in Folge von Temperaturdifferenzen und der verschiedenen Reinheit der beiden Destillate, doch ist der Gang der Abnahme in beiden Reihen derselbe; in den concentrirteren Lösungen nimmt die Leitfähigkeit stark ab, um sich in den verdünnten einem constanten Werthe zu nähern. Aehnlich scheint es beim Aether zu sein.

o-Toluidin

ν	μ
3.6	$11.4 \cdot 10^{-3}$
7.2	9.2 »
10.8	7.5 »
14.4	6.8 »

Cineol

ν	μ
0.81	$4.3 \cdot 10^{-3}$
1.63	2.5 »
3.26	1.2 »
4.84	0.70 »
6.52	0.52 »

Zimmtaldehyd

(Die Flüssigkeit färbte sich
dunkel beim Einleiten von
HCl)

ν	μ
1.16	$9.9 \cdot 10^{-2}$
2.32	8.9 »
3.48	8.4 »
4.64	7.9 »
6.96	7.55 »
9.28	7.24 »

Nitrobenzol

ν	μ
26	$27 \cdot 10^{-2}$
52	30 »
78	33 »
104	37 »

Benzaldehyd

ν	μ
0.385	$3.4 \cdot 10^{-2}$
0.77	3.82 »
1.15	4.45 »
1.54	4.92 »
2.30	5.67 »

Aceton 15°

ν	μ
3.26	2.89
8.15	3.51
16.3	3.75
40.75	4.24
81.5	4.66
204.2	6.25
408.5	7.97

Die Eigenleitfähigkeiten der Lösungsmittel waren so gering, dass sie mit der angewandten Methode nicht gemessen werden konnten. Die Leitfähigkeiten der Lösungen waren im Allgemeinen ziemlich constant, nur beim Zimmtaldehyd und besonders beim Nitrobenzol nahmen sie mit der Zeit merklich ab; die Verdünnung musste daher sehr rasch vorgenommen werden.

Zur Erklärung der Thatsache, dass die molekulare Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in den untersuchten Lösungsmitteln — mit Ausnahme der drei letzten — mit der Verdünnung abnimmt, muss man sich die basische Natur des betreffenden Lösungsmittels vergegen-

wärtigen. In der Lösung sind folgende Molekeln und Ionen mit einander im Gleichgewicht: die Base B (in grossem Ueberschuss), die ungespaltene Säure HCl , ihre Ionen H^+ und Cl^- , das Salz BHCl und sein Kation BH^+ . Mit wachsender Verdünnung vergrössert sich nach dem Massenwirkungsgesetz die Dissociation des Salzes BHCl in die freie Base B und die freie Säure HCl . B leitet den Strom nicht. Da nun die molekulare Leitfähigkeit abnimmt, so muss dieselbe vornehmlich durch das Vorhandensein des Salzes BHCl beziehungsweise seiner Ionen BH^+ und Cl^- bedingt sein, d. h. diese Verbindung ist ein Elektrolyt.

Aus der geringen Leitfähigkeit des freien Chlorwasserstoffs folgt noch nicht notwendig, dass seine Concentration sehr gering ist. Es ist eine bekannte Thatsache, dass Säuren und besonders Chlorwasserstoff in nichtwässrigen Lösungsmitteln häufig Nichtleiter der Elektrizität und demzufolge nicht ionisirt sind¹⁾. Ueber seine Concentration, d. h. über die Grösse der Gleichgewichtsconstanten der Reaction zwischen B und HCl , lässt sich aus den vorliegenden Messungen nichts aussagen.

Auch in den anderen Fällen, in denen die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung abnimmt, haben wir eine chemische Einwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel und die Bildung eines Additionsproductes anzunehmen, z. B. zwischen Eisenchlorid und Benzaldehyd²⁾, sowie Baryumsulfat und Schwefelsäure³⁾.

Wir können nun umgekehrt aus der Abnahme der molekularen Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in einem organischen Lösungsmittel mit der Verdünnung auf die basische Natur derselben schliessen und haben in ihr ein Kriterium für dieselbe. Demnach wären die drei letzten von den untersuchten Flüssigkeiten nicht als Basen anzusehen. Beim Nitrobenzol war dies bei dem ausgeprägt negativen Charakter der Nitrogruppe zu erwarten, ähnlich beim Benzaldehyd, mit dem Baeyer und Villiger (l. c.) allerdings Säureadditionsproducte erhalten, aber nicht analysirt haben. Beim Aceton dagegen, das ein verhältnissmässig grosses Ionisierungsvermögen besitzt⁴⁾, ist die Leitfähigkeit des freien Chlorwasserstoffs wahrscheinlich beträchtlich, so dass man aus den vorliegenden Messungen höchstens auf eine sehr schwach basische Natur schliessen kann. Im Allgemeinen ist der Schluss aus dem normalen Gang der Leitfähigkeit mit der Verdünnung

¹⁾ Andrews und Ende, Zeitschr. f. physical. Chem. 19, 251 [1896].
Bruni und Berti, Rend. della R. Acad. del. Lincei 9, 23. Walden, diese Berichte 34, 4194 [1901].

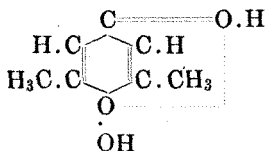
²⁾ Kahlenberg und Lincoln, Journ. of Phys. Chem. 3, 28 [1899].

³⁾ Walden, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 39, 385 [1902].

⁴⁾ Kahlenberg und Lincoln, Journ. of Phys. Chem. 3, 28 [1899].

auf ein Fehlen der basischen Natur des Lösungsmittels bedenklicher als der umgekehrte.

Es ist eine auffällige Erscheinung, dass fast sämtliche von Baeyer und Villiger analysirte Sauerstoffsalze sich aus zwei Molekeln Base und einer Molekel Säure zusammensetzen. Das Gleiche gilt für die schon länger bekannten Salze des Aethyläthers, deren Formel theils durch Analyse festgestellt¹⁾, theils aus dem Massenwirkungsgesetz berechnet worden ist²⁾. Zur Erklärung dieser Erscheinung könnte man vielleicht annehmen, dass die beiden Ionen der Säure sich in diesen Körpern nicht, wie es die Oxoniumtheorie in Analogie mit dem Stickstoff fordert, an dasselbe Sauerstoffatom anlagern, sondern dass die beiden Sauerstoffatome zweier Molekeln sich mit ihren dritten freien Valenzen gegenseitig binden, und die vierten durch die Ionen der Säure abgesättigt werden. Für diese Vermuthung spricht die Thatsache, dass auch in den Sauerstoffsalzen, zu denen sich eine Molekel Base mit einer Molekel Säure verbindet, die Säure nicht an den Sauerstoff allein gebunden angesehen wird, z. B. in den Azoxoniumsalzen von Kehrman³⁾ und den Xanthoniumsalzen von Werner⁴⁾. Bei der Salzbildung tritt das negative Säureion an den Sauerstoff, und dessen vierte Valenz wird durch doppelte Bindung mit einem benachbarten Kohlenstoffatom gesättigt. Andere Sauerstoffverbindungen, die sich in einfachen molekularen Verhältnissen mit Säuren verbinden, besitzen 2 Atome Sauerstoff im Molekül, wie z. B. die Pyronderivate. Dem hypothetischen Dimethylpyronhydroxyd, der freien Base, könnte man demnach die Formel:



zuschreiben.

Dieselbe stimmt überein mit der Beobachtung von Walden⁵⁾, dass das Dimethylpyron sowohl als Säure wie als Base wirken, d. h. Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen abspalten kann. Werner (l. c.) stellt, um die Addition der Säure an ein Sauerstoffatom zu vermeiden, eine centrische Formel auf, die jedoch von Baeyer und Villiger bekämpft wird:-

¹⁾ Messinger und Engels, diese Berichte 21, 327 [1888].

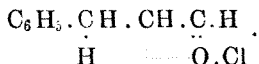
²⁾ Jüttner, Zeitschr. für physical. Chem. 38, 56 [1901].

³⁾ Diese Berichte 32, 2601 [1899]. ⁴⁾ Diese Berichte 34, 3300 [1901].

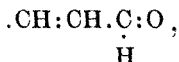
⁵⁾ Diese Berichte 34, 4199 [1901].

Nur zwei von den bisher bekannten Sauerstoffsalzen scheinen dieser Auffassung zu widersprechen, nämlich die sogenannte Friedelsche Verbindung, das Methylätherhydrochlorid, und die Salze des Zimmtaldehyds. Des Ersteren Formel ist jedoch nicht genau bestimmt, da die Analyse wechselnde Mengenverhältnisse angiebt¹⁾, während bei den Salzen des Zimmtaldehyds, welche schon seit längerer Zeit bekannt und analysirt sind²⁾, ein anderer Erklärungsversuch möglich ist.

Die Ursache der grossen Basicität des Zimmtaldehyds zum Unterschied von anderen Aldehyden, die auch aus den obigen Leitfähigkeitsversuchen hervorgeht, sehen Baeyer und Villiger in der Doppelbindung und sprechen demzufolge derselben ebenfalls die Fähigkeit zu, Säuren zu addiren. Diese Behauptung widerrufen sie allerdings später³⁾, da sie sich überzeugt haben, dass reine, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die keinen Sauerstoff enthalten, auch keine Salze bilden. Die stark basische Natur scheint also durch die Nachbarschaft eines Sauerstoffatoms und einer Doppelbindung bedingt zu sein. In Zusammenhang mit den obigen Ausführungen würde sich dann die Formel des Zimmtaldehydhydrochlorids folgendermaassen gestalten:



Wie Thiele⁴⁾ nachgewiesen hat, treten die zu addirenden Atome bei conjugirten Doppelbindungen, in diesem Falle der Gruppe



immer in 1.4-Stellung. In Uebereinstimmung mit den vor Kurzem von Vorländer ausgesprochenen Ansichten ist hier die Wirkung der Doppelbindung nicht als eine negative, sondern nur als eine »reactive« aufzufassen⁵⁾.

Nach dem bis jetzt vorliegenden Thatsachenmaterial scheint also das einzelne Sauerstoffatom im Gegensatz zum Stickstoff im Allgemeinen nicht die Fähigkeit zu haben, durch Absättigung seines zweiten Valenzpaares eine Säure zu binden, sondern es bedarf dazu der Unterstützung anderer ungesättigter Bindungen, z. B. eines zweiten Sauerstoffatoms oder einer Kohlenstoffdoppelbindung. Die basische Natur des Sauerstoffs ist in hohem Maasse abhängig von der Natur

1) Bull. soc. chim. 24, 160, 241. Nernst, Lehrbuch d. theor. Chem. 2. Aufl. 413.

2) Vergl. Beilstein, Handbuch d. organ. Chem.

3) Diese Berichte 34, 3612 [1901]. 4) Ann. d. Chem. 306, 87 [1899].

5) Ann. d. Chem. 320, 112 [1902].

der übrigen im Molekül befindlichen Gruppen; sie scheint am schwächsten zu sein, wenn die beiden ersten Valenzen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, z. B. beim Aceton und Benzaldehyd, am stärksten bei dem sogenannten Brückensauerstoff, z. B. Dimethylpyron und Cineol. Zur weiteren Discussion der Frage nach den Beziehungen zwischen Basicität und Vierwerthigkeit, Begriffe, die, wie aus der Existenz von Dibromadditionsproducten hervorgeht¹⁾, keineswegs mit einander identisch sind, sind noch weitere Experimentaluntersuchungen nothwendig, die hoffentlich auch ein Licht auf die Berechtigung der oben ausgeführten Hypothese über die Constitution der Sauerstoffsalze werfen wird²⁾.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Abegg für die werthvollen Rathschläge, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit ertheilt hat, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Breslau, Physicalisch-chemische Abtheilung des chemischen Universitätslaboratoriums.

192. S. Zeisel und M. J. Stritar: Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung der Cellulose.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule für Bodencultur in Wien.]

(Eingegangen am 17. März 1902; mitgetheilt in der Sitzung
von Hrn. C. Neuberg.)

Gelegentlich einer vor etwa zwei Jahren begonnenen Untersuchung über die incrustirende Substanz des Holzes, über deren Ergebnisse später berichtet werden soll, hat sich uns, wie vorher schon Anderen, der Mangel einer bequemen und zugleich hinreichend genauen Methode der Cellulosebestimmung fühlbar gemacht.

Von den bisher in Vorschlag gebrachten zahlreichen Methoden konnte für unseren Zweck nur die von Franz Schulze³⁾ angegebene in der von Henneberg⁴⁾ herrührenden Modification in Betracht kommen.

¹⁾ Baeyer und Villiger, l. c. S. 2694.

²⁾ Die während der Correctur erschienene dritte Abhandlung von Baeyer und Villiger (diese Berichte 35, 1201) scheint den Gültigkeitsbereich derselben nicht wesentlich einzuschränken.

³⁾ Beitrag zur Kenntniss des Lignins und seines Vorkommens im Pflanzenkörper. Rostock 1856. Chem. Centralblatt 1857, I, 321.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 146, 130.