

zugeben muss. Es scheint eben gerade eine Eigenthümlichkeit des Kohlenstoffs zu sein, niemals unausgeglichene Valenzen zuzulassen, und die Beseitigung der einzigen bisher als unumstösslich erachteten Ausnahme ist nur geeignet das wohlgefügte System der organischen Chemie noch mehr zu festigen.

Dass dagegen ungesättigter Sauerstoff wahrscheinlich eine ganz allgemein verbreitete Erscheinung ist, wird sich aus der nachstehenden Abhandlung ergeben.

Heidelberg, im November 1895.

559. J. W. Brühl: Ueber die Constitution des Wassers und die Ursache seiner Dissociationskraft.

[Auszug aus Zeitschr. physik. Chem. 1895, Novemberheft.]

(Eingegangen am 7. November.)

Obwohl es scheinen möchte, als ob über die Natur eines so wohl bekannten Stoffes wie das Wasser sich kaum noch etwas Neues sagen liesse, so bin ich doch der Ansicht, dass die Constitution dieses Körpers noch eine bisher unbeachtete Seite darbietet, geeignet gewisse, fundamental wichtige Eigenschaften desselben, für welche zur Zeit noch eine hinreichende Erklärung fehlt, verständlich zu machen.

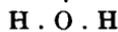
Bei wässrigen Lösungen von Salzen, von starken Säuren und Basen ist bekanntlich die beobachtete Aenderung des Gefrier- und Siedepunktes annähernd doppelt so gross, als sie normaler Weise und nach der ursprünglichen van 't Hoff'schen Gleichung sein sollte. Ebenso weiss man, dass diese scheinbare Abnormität von Arrhenius beseitigt worden ist, der darauf hinwies, dass sämtliche Körper, welche sich in wässrigen Lösungen in angegebener Weise verhalten, Elektrolyte sind, deren Dissociation in die Ionen das angegebene Verhalten zur Folge haben müsste.

Ferner ist bekannt, dass manche Arten von organischen Körpern in gewissen Lösungsmitteln Doppelmolekel oder grössere Molekular-complexe bilden. So verhalten sich namentlich die Fettsäuren, die Oxime, die Alkohole etc., wenn sie in Kohlenwasserstoffen, oder in Chloroform, oder in Schwefelkohlenstoff gelöst sind. Die Molekular-complexe zerfallen dagegen, wenn jene Körper in Wasser gelöst werden; auch Alkohole, Aether, Ester, Ketone, Phenole wirken, wenn auch weniger vollständig, als dissociirende Medien. Diese letzteren organischen Lösungsmittel erwiesen sich auch bis zu einem gewissen Grade als ionisirend, was z. B. daraus hervorgeht, dass sie, mit Chlorwasserstoffgas beladen, mehr oder minder Leitvermögen

besitzen, während Lösungen von Chlorwasserstoff in Benzol u. a. Kohlenwasserstoffen nicht oder kaum leiten.

Wie die dissociirende Wirkung der genannten Lösungsmittel zu Stande kommt, insbesondere aber weshalb das Wasser in dieser Hinsicht alle bekannten Stoffe bei weitem übertrifft, ist noch nicht aufgeklärt.

Durch die vorstehenden Untersuchungen über das Wasserstoffhyperoxyd wurde nun die schon vor 20 Jahren von Ch. Friedel wahrscheinlich gemachte Vierwerthigkeit des Sauerstoffs auf das Entschiedenste bestätigt. Wenn das Wasserstoffhyperoxyd die Constitution $H \cdot O : O \cdot H$ besitzt, so käme demnach dem Wasser die Formel:



zu, das heisst, dasselbe wäre als eine ungesättigte Verbindung zu betrachten. In der That zeigt von allen bekannten Stoffen kein einziger die Kriterien des Ungesättigtseins in so ausgesprochenem Maasse, als gerade das Wasser. Fast alle Körper haben das Bestreben sich mit demselben zu verbinden, sind hygroscopisch; es existiren zahllose Hydrate und Krystallwasserbindungen und endlich ist das Wasser das allgemeinste Lösungsmittel. Dies Alles spricht also übereinstimmend für die Gegenwart noch unerschöpfter Affinitäten, was durch die Formel $H \cdot \overset{\cdot}{O} \cdot H$ eine befriedigende Erklärung findet. Die supplementären Valenzen des vierwerthigen Sauerstoffs sind nun auch offenbar die Ursache der Ionen abspaltenden und der gegenüber Molekularaggregaten zur Wirksamkeit kommenden Dissociationskraft des Wassers — und der Herd der schaffenden Kraft, vermöge welcher dem Wasser im Haushalte der Natur eine so wichtige Rolle zufällt.

Eine weitere und sehr wesentliche Stütze erhält dieser Satz in der Thatsache, dass auch alle diejenigen organischen Lösungsmittel, welche als gute dissociirende Medien bekannt sind, nämlich die Alkohole, Aether, Ester, Ketone, Phenole, Urethan u. s. w., Sauerstoff enthalten, während die nicht oder sehr schwach dissociirenden Mittel, wie die Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Chlorkohlenstoff, sämmtlich sauerstofffrei sind. Ferner sind auch die vorzugsweise associationsfähigen Körper, nämlich die Carbonsäuren, die Alkohole und die Oxime, Sauerstoffverbindungen, und dass ganz besonders das Wasser complexe Molekularaggregate bildet, ist ebenfalls festgestellt.

Man darf es nach alledem als ausgemacht hinstellen, dass, wenn auch nicht ausschliesslich, so doch vorzugsweise der Sauerstoffgehalt es ist, welcher die Neigung der erwähnten Körper zur Bildung complexer Molekel bedingt und auch die dissociirende Kraft verursacht.

Nun hat das Wasser den grössten Sauerstoffgehalt und die grösste Dissociationskraft, dann folgt in diesen Beziehungen unter den Alkoholen zunächst der Methylalkohol, während die höheren Homologen desselben in Associationsvermögen und dissociirender Kraft immer mehr abnehmen. Die Concurrrenz um das Sauerstoffatom wird eben um so stärker, je mehr anderweitige Atome in einer Molekel vorhanden sind, und um so vollkommener wird sein Verbindungsbestreben befriedigt.

Noch sehr viel sauerstoffreicher als das Wasser ist das Wasserstoffhyperoxyd. In diesem Körper ist das Verbindungsbestreben der Wasserstoffatome, wie in der vorhergehenden Abhandlung ausgeführt wurde, nur zum geringsten Theil befriedigt. Ausserdem könnten die sogenannten dreifachen Bindungen der Molekel $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ gelöst werden und es ist nach alledem dass Wasserstoffhyperoxyd als ein im hohen Grade ungesättigter Körper zu betrachten — noch in höherem als das Wasser. Es drängt sich damit die Vermuthung auf, dass das Wasserstoffhyperoxyd eine grosse Dissociationskraft besitzen wird, vielleicht noch grösser als diejenige des Wassers. Dies wird sich allerdings auf directem Wege, durch Elektrolyse gelöster Körper, oder durch kryoskopische und ebullioskopische Messungen, wegen der Zersetzlichkeit des Wasserstoffhyperoxyds, nicht leicht feststellen lassen. Dagegen wird dies auf indirectem Wege, durch Bestimmung der Dielektricitätsconstante, möglich sein, da ein Parallelismus zwischen dieser Constante und der Dissociationskraft von Nernst nachgewiesen worden ist.

Heidelberg, im November 1895.

560. J. W. Brühl: Nochmals über Esterificirung und Verseifung.

(Eingegangen am 8. November.)

Hr. Wegscheider hält (S. 2536 l. J. dieser Berichte) seinen Anspruch aufrecht: den Parallelismus zwischen der Schwierigkeit der Esterificirung mit Chlorwasserstoff und Alkohol und der Verseifung mit Alkalien zuerst hervorgehoben zu haben. Nun ist es aber notorisch, dass bei der Esterificirung der Camphersäure mit Alkohol und Salzsäure dasjenige Carboxyl zuerst esterificirt wird, welches bei der Verseifung neutraler Ester der Camphersäure zuerst verseift wird — und das habe ich schon vor drei Jahren nachgewiesen. Dass die ein Jahr später von mir ausgeführte Esterificirung mit Alkohol oder Alkoholat und dem Säureanhydrid bei der Camphersäure denselben