

abgesogen, die zurückbleibende Borsäure zum constanten Gewicht getrocknet und als  $H_3BO_3$  gewogen.

Aus einer wässrigen Borsäurelösung, die 0.31015 g der Säure enthielt, wurden 0.3105 g und 0.31025 g Borsäure erhalten.

Eine Boraxlösung lieferte 0.12425 g statt 0.12408 g Borsäure.

Wir haben die Methode zur Analyse der verschiedensten Borsäure enthaltenden Mineralien, wie Boracit, Eisenboracit, Sulfoborit, Borocalcit, Boronatrocalcit, Colemanit, Pandermit, Pinnoit, Lüneburgit, Larderellit, Ludwigit, Homilith, Aninit, Datolith und Turmalin angewendet. Sie ist auch zur Bestimmung der Borsäure in Nahrungsmitteln u. s. w. verwendbar.

Die Borsäurelösung darf weder Schwefelsäure, noch Phosphorsäure, Salpetersäure oder grössere Mengen von Eisen enthalten. Bei anderer Gelegenheit beobachteten wir, dass auch Zinkchlorid in den Aether übergeht. Dass arsenige Säure einer wässrigen Lösung mit Aether entzogen werden kann, hat Selmi<sup>1)</sup> schon früher berichtet. Alle diese Stoffe lassen sich aber leicht vermeiden oder beseitigen.

Die Reinheit der zur Wägung gebrachten Borsäure lässt sich überaus leicht controlliren. Man braucht sie nur durch mehrmals wiederholtes Abdampfen mit reinem Methylalkohol zu verjagen und kann dann einen etwaigen nichtflüchtigen Rückstand trocknen, wägen und von dem Resultat in Abzug bringen. Wir werden demnächst anderen Ortes ausführlich über diese einfache und elegante Methode berichten, welche gestattet, die Borsäure mit kaum mehr Mühe gewichtsanalytisch zu bestimmen als sie eine Fettbestimmung verursacht.

Bonn, im October 1901.

### 539. Adolf Baeyer und Victor Villiger:

#### Ueber die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs.

[Zweite Mittheilung, aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München<sup>2)</sup>.]

(Eingegangen am 30. October 1901.)

In der theoretischen Einleitung unserer ersten Mittheilung über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs befinden sich zwei irrthümliche Angaben, die wir berichtigen müssen.

Wir haben in dem Abschnitt »Salze der doppelten Kohlenstoffbindung« gesagt, »es schiene der Fall zu sein, dass die doppelte

<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. X, 431.

<sup>2)</sup> Erste Mittheilung: Diese Berichte 34, 2679 [1901].

Bindung Säuren binden könne, wir wollten indessen keine weitergehenden Folgerungen aus unseren Beobachtungen ziehen, weil diese Verbindungen noch nicht analysirt seien«. Es hat sich nun herausgestellt, dass diese Beobachtungen auf einem Irrthum beruhen. Ganz reines Amylen oder Menthen wirkt im ersten Moment auf das Ferricyanreagens nicht ein; die in kurzer Zeit auftretende Bildung von Häuten, welche den Irrthum hervorgerufen hat, ist stets von der Bildung von Ferrocyanwasserstoffsäure begleitet. Diese Verbindungen verdanken ihren Ursprung daher offenbar der Bildung von Oxydationsproducten, welche dann im Stande sind, Oxoniumsalze zu liefern. Die »Salze der doppelten Kohlenstoffbindung« sind daher vor der Hand aus der Literatur zu streichen.

Wir machen übrigens die Fachgenossen, welche sich des Ferricyanreagens bedienen wollen, darauf aufmerksam, dass dasselbe ein sehr starkes Oxydationsmittel ist und daher nur mit Vorsicht angewendet werden darf. Eine mit viel starker Salzsäure versetzte Lösung von Ferricyankalium entwickelt schon nach kurzem Stehen Chlor und giebt nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Ferrichlorid Berlinerblau. Die Oxoniumsalze der Ferricyanwasserstoffsäure sind überhaupt kaum frei von Ferrocyanwasserstoff zu erhalten, wie wir es auch bei der Beschreibung der Ferricyanwasserstoffverbindung des Cineols bemerkt haben.

Ferner müssen wir die Angabe, dass zur Bildung des salzsauren Dimethylpyrons Zeit erforderlich ist, zurücknehmen, da wir diesen Umstand, den wir den Mittheilungen von Collie und Tickle<sup>1)</sup> entnommen haben, bei der Anstellung eigener Versuche nicht haben bestätigen können.

Diese Autoren sagen nämlich: »dimethylpyrone yields this additive product when allowed to evaporate with excess of hydrochloric acid«. Wir haben uns aber überzeugt, dass zur Bildung des Salzes ein Ueberschuss von Salzsäure nicht nothwendig ist, da beim Eintrocknen einer wässrigen Lösung, welche beide Substanzen im molekularen Verhältniss enthält, das Chlorhydrat ohne Beimengung von unverbundenem Dimethylpyron erhalten wird. Es verhielt sich diese Lösung genau ebenso wie eine Lösung von salzsaurem Dimethylpyron.

1. Versuch. Salzsaures Dimethylpyron wurde in 10 Theilen Wasser gelöst und im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk eingetrocknet. Ferner wurde Dimethylpyron mit einem Molekül Salzsäure versetzt, mit Wasser auf dieselbe Verdünnung gebracht und

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Tr. 75, 711 [1899].

neben der anderen Probe eingetrocknet. Nach 20 $\frac{1}{2}$  Stunden waren beide Proben vollständig trocken und ergaben bei der Titration denselben Salzsäuregehalt: das salzsaure Dimethylpyron 21.73 pCt., das Dimethylpyron 22.32 pCt. Das salzsaure Dimethylpyron enthält ein Molekül Krystallwasser, welches im Vacuum entweicht; die gefundenen Zahlen liegen in der Mitte, da die Formel  $C_7H_8O_2 + HCl$  22.74 pCt., die Formel  $C_7H_8O_2 + HCl + H_2O$  20.45 pCt. Salzsäure erfordert<sup>1)</sup>. Es ergibt sich hieraus zu gleicher Zeit, dass das salzsaure Dimethylpyron wenigstens in concentrirter Lösung als solches enthalten ist, weil sonst beim Eintrocknen der wässrigen Lösung ein Theil der Salzsäure hätte entweichen müssen. Dies geht übrigens auch aus dem Verhalten einer Lösung des salzsauren Dimethylpyrons beim Ausschütteln mit Aether hervor. Das Lösungsmittel nimmt aus einer wässrigen Lösung des salzsauren Salzes Dimethylpyron auf, fügt man aber Salzsäure hinzu, so wird ein Punkt erreicht, wo die Base nicht mehr ausgeäthert werden kann.

2. Versuch. 0.5 g Dimethylpyron wurden mit  $\frac{1}{10}$  Mol.-Gew. 20-procentiger Salzsäure versetzt und so lange mit Wasser verdünnt, bis gerade eine Spur Dimethylpyron von Aether aufgenommen wurde. Dies war der Fall, als das Flüssigkeitsvolumen 13 ccm betrug, entsprechend einem Salzsäuregehalt von 10 pCt. Andererseits wurden 0.5 g Dimethylpyron in 13 ccm Wasser gelöst und beide Flüssigkeiten fünfmal mit je 10 ccm Aether ausgeschüttelt. Der Aether wurde mit Natriumsulfat getrocknet und in zwei gleich grossen, §tarirten Erlenneyer-Kolben verdunstet. Die Kolben wurden schliesslich kurze Zeit gleichmässig auf 95° erwärmt. Die wässrige Lösung lieferte 0.11 g, die salzsaure Lösung dagegen 0.01 g, also nur den zehnten Theil Dimethylpyron.

Die kryoskopische Untersuchung des salzsauren Dimethylpyrons hat endlich ergeben, dass das Salz in verdünnter Lösung vollständig hydrolytisch zersetzt ist.

Angewandt: 19.61 g Wasser. — 0.2520 g Subst.: Gefrierpunkterniedrigung 0.448°. — 0.5511 g Subst.: Gefrierpunkterniedrigung 0.952°.

$C_7H_8O_2 + HCl$ . Ber. M 160.5.

Gef. » 53.1, 54.6.

Das salzsaure Dimethylpyron wird daher in verdünnter wässriger Lösung vollständig hydrolytisch, existirt dagegen unzersetzt bei Gegenwart einer genügenden Menge von 10-procentiger Salzsäure. Es ist deshalb anzunehmen, dass eine concentrirte wässrige Lösung des Salzes neben diesem auch freies Dimethylpyron und freie Salzsäure enthält.

<sup>1)</sup> Dimethylpyron ist im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig.

## Die Oxoniumtheorie.

Werner<sup>1)</sup> hat für das salzsaure Dimethylpyron die Formel



aufgestellt. Dieselbe scheint uns mit dem Verhalten dieser Verbindung nicht im Einklang zu stehen, da salzsaures Dimethylpyron, wie wir beobachtet haben, von Fünffach-Chlorphosphor und von Chloracetyl nicht angegriffen wird, was bei dem Vorhandensein einer phenolartigen Gruppe schwer zu erklären sein dürfte. Auch fällt diese Art der Erklärung für das Zustandekommen der Oxoniumsalze bei den meisten anderen Sauerstoffverbindungen fort.

Was die Natur der Oxoniumsalze im Allgemeinen betrifft, so kann man entsprechend unseren Ausführungen in der ersten Mittheilung darüber in Zweifel bleiben, ob dieselben den Ammoniumsalzen entsprechen oder Molekularverbindungen sind. Es ist also die Frage zu beantworten, ob beispielshalber im salzsauren Dimethylpyron die Ionen der Chlorwasserstoffsäure getrennt oder mit einander verbunden existiren. Da die kryoskopische Untersuchung dieser Substanz wegen des vollständigen Zerfalls in verdünnter Lösung keine Antwort gegeben hat, und uns vor der Hand auch kein anderes Mittel für die Beantwortung zu Gebote zu stehen scheint, haben wir folgende Ueberlegung angestellt.

Die heutige Theorie nimmt an, dass im Salmiak das Wasserstoff- und das Chloratom der Salzsäure getrennt von einander an zwei verschiedenen Valenzen des Stickstoffs befindlich sind, und stützt sich dabei einerseits auf die Existenz der quaternären Ammoniumverbindungen und andererseits auf das physikalische Verhalten der Lösung des Salmiaks, welches ganz dem des Chlorkaliums gleicht.

Wenn man nun durch geeignete Substitution der Wasserstoffatome im Ammoniak die Basicität desselben soweit herabdrückt, dass die beiden als Stützen der Ammoniumtheorie angeführten Eigenschaften nicht mehr vorhanden sind, kann man dann der Analogie nach auch noch annehmen, dass die Salzsäure in den Salzen einer solchen schwachen Base in Ionen gespalten ist oder nicht? Von der Entscheidung dieser Frage wird es abhängen, ob man die Oxoniumsalze als Analoga der Ammoniumsalze oder als Molekularverbindungen aufzufassen hat, wie sich folgendermaassen zeigen lässt.

Man denke sich alle möglichen Amine nach abnehmender Basicität geordnet, und nehme z. B. das Ammoniak als Anfangs-, die Nitrile

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3309 [1901].

als Endpunkt der Reihe, so wird der Harnstoff, welcher leicht hydrolytisch dissociirbare Salze bildet, deren Lösungen Tropäolinpapier roth färben, zwischen diesen beiden Polen stehen. Im Folgenden wird gezeigt werden, dass die Nitrile in Bezug auf die Fähigkeit Salze zu bilden die grösste Aehnlichkeit mit denjenigen Sauerstoffverbindungen besitzen, welche die geringsten basischen Eigenschaften aufweisen, wie z. B. primäre Alkohole und höhere Aetherarten, während der Harnstoff im salzsauren Salz sich nur ganz wenig basischer verhält als das Dimethylpyron. Ordnet man daher die Sauerstoffverbindungen ihrer Basicität nach ebenso an wie die Stickstoffverbindungen, so wird man eine Reihe erhalten, die von dem Endpunkt ab der Stickstoffreihe parallel läuft, aber vorher, etwa in der Höhe des Harnstoffs abbricht.

Ammoniak

Harnstoff

Dimethylpyron

Nitrile

Amyläther.

Wenn man daher für den unteren Theil der Stickstoffreihe ohne experimentelle Beweise nur auf Grund der Analogie zwei getrennte Ammoniumvalenzen annimmt, so kann man dies mit demselben Recht auch für die Sauerstoffreihe thun.

Die basischen Eigenschaften der Nitrile.

Von den Nitrilen sind Verbindungen mit Zinntetrachlorid und ähnlichen Chloriden bekannt, aber keine salzartigen Verbindungen mit Säuren. Die Producte, welche man durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren erhalten hat, sind wohl mit Recht als Amid- oder Imid-Chloride aufgefasst worden.

Henke <sup>1)</sup> hat zwar eine Reihe von Verbindungen des Gold- und Platin-Chlorids mit Nitrilen beschrieben, aber nur Metallbestimmungen gemacht, sodass man bei der Oberflächlichkeit seiner Angaben nicht wissen kann, ob die von ihm erhaltenen braungelben Pulver wirklich Nitrilverbindungen oder nur die anorganischen Chloride gewesen sind. Namentlich gilt dies von den von ihm dargestellten Verbindungen der Platinchloridchlorwasserstoffsäure, die er, wie es damals üblich war, als Platinchlorid formulirte. In der folgenden Tabelle sind die analytischen Befunde Henke's mit der Zusammensetzung zweier Hydrate der Platinchloridchlorwasserstoffsäure zusammengestellt.

	Pt Gef.		
Propionitrilverbindung nach Henke	43.92	43.60	Platingehalt von $\text{PtCl}_6\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Benzonitrilverbindung	37.04	37.52	Platingehalt von $\text{PtCl}_6\text{H}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 106, 280 [1858].

Es ist demnach wohl anzunehmen, dass Henke nur diese Säure unter den Händen gehabt hat. Vom Goldchlorid giebt der Verfasser die Art der Darstellung nicht an, und man kann daher nicht wissen, ob er Goldchlorid oder die Goldchloridchlorwasserstoffsäure angewendet hat. Die Henke'schen Gold- und Platin-Verbindungen der Nitrile sind demnach aus der Literatur zu streichen.

Die Nitrile zeigen ihren basischen Charakter schon durch ihr Verhalten gegen Salzsäure. Benzotrinitril löst sich in starker Salzsäure und wird durch Wasser unverändert daraus gefällt, genau entsprechend dem Verhalten sauerstoffhaltiger Verbindungen, z. B. des Aethers. Dagegen geben sie schön krystallisirende Salze mit Ferrocyan-, Ferricyan- und Kobaltcyan-Wasserstoff, welche den entsprechenden Salzen der Alkohole, Aether, Aldehyde und Ketone zum Verwecheln ähnlich sehen und sich auch gegen Wasser ganz gleich verhalten.

Die in der folgenden Uebersicht beschriebenen Verbindungen der Nitrile werden auf folgende Weise erhalten:

Concentrirte, wässrige, mit wenig verdünnter Salzsäure versetzte Lösung von Ferrocyanwasserstoff wurde mit dem Nitril geschüttelt.

Eine concentrirte Lösung von Ferricyankalium oder Kobalticyankalium wurde mit viel starker Salzsäure versetzt, von dem ausgeschiedenen Chlorkalium durch Glaswolle abfiltrirt und zu dem Filtrat solange tropfenweise Nitril zugegeben, bis sich die ausgeschiedenen Krystalle beim Umschütteln nicht mehr lösten.

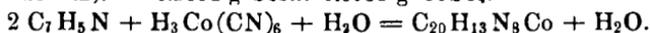
#### Uebersicht über die salzartigen Verbindungen der Nitrile.

	Ferrocyanwasserstoff	Ferricyanwasserstoff	Kobalticyanwasserstoff
Propionnitril	—	verfilzte, flache Nadeln	verfilzte Nadeln
norm. Butyronitril	Krystallblätter und Nadeln	lange Nadeln	Nadeln
Valeronitril	Grosse Krystallblätter	lange Blätter	Nadeln
Capronitril	Nädelchen	Nadeln und Stäbchen	Nadeln und rechteckige Stäbchen
Benzylcyanid	—	Nadeln und Stäbchen	Nadeln
Benzotrinitril	Häute	langgestreckte Täfelchen	Nadeln.

Das Acetonitril giebt vermuthlich wegen zu grosser Löslichkeit der Salze ebenso wie Aethylalkohol auf dem gewöhnlichen Wege keine Krystalle.

Zur Analyse wurde die Kobaltcyanwasserstoffverbindung des Benzonitrils dargestellt: 3 g Kaliumkobaltcyanid wurden in 20 g Wasser gelöst, mit 35 ccm concentrirter Salzsäure und 5 g Benzonitril versetzt und eine Viertelstunde lang geschüttelt. Die durch Absaugen und mehrmaliges Waschen mit Ligroin und starker Salzsäure (2 Volumen concentrirter Salzsäure : 1 Volumen Wasser) gereinigte Verbindung stellte nach dem Trocknen im Vacuum bei Gegenwart von Schwefelsäure, Natronkalk und Paraffin ein weisses, chlorfreies Krystallpulver dar.

0.2336 g Sbst.: 0.4658 g CO<sub>2</sub>, 0.0807 g H<sub>2</sub>O. — 0.2470 g Sbst.: 54.9 ccm N (16°, 716 mm). — 0.2804 g Sbst.: 0.0951 g CoSO<sub>4</sub>.



Ber. C 54.30, H 3.39, N 25.34, Co 13.35.

Gef. » 54.38, » 3.84, » 24.42, » 12.91.

#### Zusammenfassung der Resultate.

In dem letzten Kapitel haben wir den Beweis geliefert, dass die schwächsten Aminbasen sich in Bezug auf Salzbildung in nichts von den Sauerstoffverbindungen unterscheiden, und dass man daher berechtigt ist, Letztere als schwache Basen zu bezeichnen. Der Einwand, dass die verschiedenartigsten Substanzen zu Molekularverbindungen zusammentreten können, wie es z. B. beim Krystallwasser, Krystallalkohol, Krystallchloroform der Fall ist, scheint uns gegenüber der Gesammtheit der Erscheinungen und der Uebereinstimmung der salzartigen Verbindungen der Sauerstoff- und der Stickstoff-Reihe nicht stichhaltig zu sein. Wenn z. B. nur Verbindungen von Ferrocyanowasserstoffsäure mit einzelnen Sauerstoffverbindungen bekannt wären, so würden auch wir geneigt sein, dieselben als Molekular- oder Krystall-Verbindungen anzusprechen. Da die Art der Salzbildung und die Zahl der zusammentretenden Moleküle bei den Sauerstoffverbindungen und den schwachen Stickstoffbasen aber eine ganz übereinstimmende ist, scheint uns die Annahme, dass die Salzbildung in beiden Gruppen dieselbe Ursache hat, vollständig berechtigt zu sein.

Schliesslich bemerken wir auf verschiedene Anfragen, dass wir mit der weiteren Untersuchung des Gegenstandes beschäftigt, im Uebrigen aber durchaus nicht gewillt sind, dieses Arbeitsgebiet für uns zu reserviren. Bei der unendlichen Ausdehnung desselben kann es uns nur willkommen sein, wenn auch Andere auf demselben thätig sind, und namentlich würde es uns freuen, wenn wir sehen würden, dass die Theorie der Lösungen und der Leitfähigkeit einigen Nutzen aus unseren Arbeiten ziehen könnte.