

Zu den beiden Tricarbonsäuren konnte man vom 4(7)- resp. 5-(6)-Methylinden¹⁾ gelangt sein; wahrscheinlich werden alle vier möglichen isomeren Methylindene vorhanden sein, da ihre Trennung nicht möglich ist, wegen der geringen Differenz der Siedepunkte und Pikratschmelzpunkte.

Düsseldorf, Städtisches Laboratorium. März 1902.

288. P. Walden: Ueber den mehrwerthigen Sauerstoff.

(Eingegangen am 1. April 1902.)

Die nachstehende kurze Mittheilung bildet eine Ergänzung zu meiner in diesen Berichten²⁾ erschienenen Untersuchung über den basischen Sauerstoff. In erster Reihe bezweckt sie, die Vorgeschichte der Lehre vom vierwerthigen Sauerstoff möglichst genau wiederzugeben; zweitens will sie auf Daten hinweisen, die dem Sauerstoff ausser der Zwei- und Vier-Werthigkeit noch andere Valenzen zuerkennen, und drittens soll sie einen Beitrag zu der von mir ausgesprochenen Ansicht³⁾ über den amphoteren Charakter des vierwerthigen Sauerstoffs (im Dimethylpyron) liefern.

I. Ueber die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs.

Die erste, bestimmt formulierte Ansicht über die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs wurde 1864 von Naquet³⁾ ausgesprochen, und zwar, weil der Sauerstoff ein Analogon des Schwefels, Selens und Tellurs ist, und von diesen Elementen vierwerthige Verbindungen (SCl_4 , SeCl_4 , TeJ_4 u. a.) bekannt sind. Die erste Anwendung dieser Ansicht zu Constitutionszwecken verdanken wir H. Buff⁴⁾ (1866), der im Wasserstoff- und Baryum-Superoxyd ein Atom des vierwerthigen Sauerstoffs annimmt; die Formeln für die beiden Verbindungen sind alsdann: $\text{H}_2\ddot{\text{O}}\ddot{\text{O}}$ und $\text{Ba}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{O}}$; in gleicher Weise wird in dem Ozon ein mittelständiges, vierwerthiges Atom angenommen: $\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}$.

1869 spricht Williamson⁵⁾ die Möglichkeit eines vierwerthigen Sauerstoffs in Kohlenoxyd CO aus; im selben Jahre (1869) nimmt Jörgensen⁶⁾ einen quadrivalenten Sauerstoff im Wasser an, wobei

¹⁾ Bezeichnung nach Moschner.

²⁾ Walden, diese Berichte 34, 4185 [1901].

³⁾ Naquet, Compt. rend. 58, 381, 675 [1864].

⁴⁾ Buff, Theoretische Chemie 63, 77 [1866].

⁵⁾ Williamson, Journ. Chem. Soc. 22, 360 [1869].

⁶⁾ Jörgensen, Doctor-dissertation, 1869; vergl. Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 327.

1893 nimmt Kurnakow¹⁾ einen vierwerthigen [Sauerstoff für alle Hydratverbindungen an.

Als dann sind für die letzten Jahre 1900—1901 folgende Daten nachzutragen. Auf Grund der spectrometrischen Messungen und der daraus abgeleiteten »wahren Dichte« der Verbindungen ($D = \frac{n^2 + 2^m}{n^2 - 1} \cdot d$, wo d die beobachtete Dichte, n den Brechungscoëfficienten bedeutet) hatte Kanonnikoff (bereits 1900)²⁾ für zahlreiche sauerstoffhaltige Substanzen einen vierwerthigen Sauerstoff angenommen; es seien nur

einige hier genannt: Zimmtalkohol, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2$, Zimmtaldehyd

$$\begin{array}{c} \diagup \\ O \\ \diagdown \\ H \end{array}$$

und die isomeren Zimmtsäuren, α - und β -Naphtoëssäuren, Phenylpropionsäuren; Aceton in verdünnten Lösungen, $CH_3 \cdot C \cdot CH_2$, Oxalsäure-

$$\begin{array}{c} \diagdown \\ O \cdot H \\ \text{IV} \end{array}$$

amylester, $\begin{array}{c} CO(OH) : C_5H_{10} \\ \text{IV} \\ CO(OH) : C_5H_{10} \\ \text{IV} \end{array}$; Ameisensäure, Aethylenoxyd, Cumaron,

Campher, Borneol, — welche sämmtlich zugleich polymerisirt sind; Furfurol, Anethol, Eugenol; Diacetyl, Acetylpropionyl, Methoxy- und Aethoxy-Methylenampher, Benzaldehyd, Salicylaldehyd; Acrylsäure, Angelica- und Tiglin-Säure, Benzoëssäure u. s. w.

Wie man auch über die Beweismethode von Kanonnikoff denken möge, auffallend ist es jedenfalls, dass sowohl seine spectrometrischen Befunde, als auch die von A. v. Baeyer und Villiger³⁾ angewandten chemischen Methoden nahezu dieselben Körperklassen ergeben haben: die Lehre vom vierwerthigen Sauerstoff ist daher von zwei ganz unabhängigen Seiten und für die gleichen Objecte bestätigt worden. Ferner sei hervorgehoben, dass auch in Stickstoff-Kohlenstoff-Verbindungen der Sauerstoff vierwerthig sein kann; so fand Kanonnikoff (loc. cit.) vierwerthigen Sauerstoff im Lactonitril, $N : C \cdot CH \cdot CH_2$

$\begin{array}{c} \diagup \\ O \\ \diagdown \\ H \quad H \end{array}$, in einigen Oximen (Mesityloxim, *syn*-Anisaldoxim,

Benzilmonoximen) und in den Phenylnitraminen, Salpetersäureestern (z. B. $O_2N \cdot O : CH_2$, d. h. Salpetersäuremethylester). Das Gleiche gilt

$$\begin{array}{c} H \\ \text{IV} \end{array}$$

¹⁾ Kurnakow, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 25, 726 f. [1893].

²⁾ Kanonnikoff, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 32, 639 [1900]; 33, 61, 95, 197, 743 [1901].

³⁾ A. v. Baeyer und Villiger, diese Berichte 34, 2679 [1901].

für das Stickstoffoxydul, $\frac{N}{N} \gg O$, bei gewöhnlichen Bedingungen. für Kohlenoxyd, $C \cdot O$, bei der kritischen Temperatur, für flüssiges Wasser, $H_2O : OH_2$, sowie für den freien Sauerstoff bei der kritischen Temperatur, wobei ein Gemisch des $O : O$ und $O \cdot O$ vorliegt. —

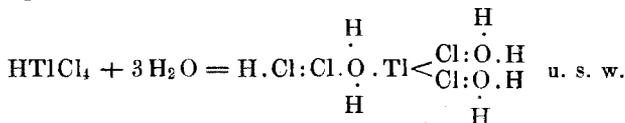
1900 hat Hewitt¹⁾ bei seinen Studien über die Fluorescenz in der Gruppe des Fluoresceins, Diphenylenmethanoxyds (Xanthen, Xanthon, Pyronine, Rhodamine) u. a. den vierwerthigen Sauerstoff, bezw. die Entstehung von Oxoniumsalzen angenommen.

1901 kommt Gomborg²⁾ bei seinen Untersuchungen über den trivalenten Kohlenstoff zur Annahme eines vierwertigen Sauerstoffs, um die Entstehung der Anlagerungsproducte des Triphenylmethyls mit Aethyläther und Essigsäureester zu formuliren. — Im weiteren Verlauf ihrer Studien über die Condensationsproducte von Phenolen mit Dibenzoylmethan haben Bülow und v. Sicherer³⁾ constatiren können, dass die 2.4-Diphenyl-dioxy-[1.4-benzopyranole] einen ausgesprochen basischen Charakter zeigen, was auf die Anwesenheit von vierwerthigem Sauerstoff zurückzuführen wäre.

Unter denjenigen Forschern, die eine Vierwerthigkeit des Sauerstoffs annehmen, befindet sich auch Vorländer⁴⁾.

Hinsichtlich des Dimethylpyrons, welches wir bekanntlich den schönen Forschungen von Feist⁵⁾ verdanken und das in der jüngsten Phase der Lehre vom vierwerthigen Sauerstoff eine so hervorragende Rolle spielt, ist nachzutragen, dass Messungen über die Stärke seiner basischen Eigenschaften von J. Walker⁶⁾ ausgeführt worden sind und eine genügende Uebereinstimmung mit meinen Daten ergeben haben.

Dass das Wasser einen vierwerthigen Sauerstoff enthält und in Hydratverbindungen chemisch sich bindet, nimmt Cushman⁷⁾ [1901] an; die complexen Verbindungen des Thallichlorids formulirt er demnach folgendermaassen:



¹⁾ Hewitt, Zeitschr. f. physikal. Chem. **34**, 6 ff. [1900]; diese Berichte **34**, 3819 [1901].

²⁾ Gomborg, Journ. Americ. Chem. Soc. **23**, 501 [1901]; diese Berichte **34**, 2730 [1901].

³⁾ Bülow und W. v. Sicherer, diese Berichte **34**, 3916 [1901].

⁴⁾ Vorlaender, Ann. d. Chem. **320**, 117 [1901].

⁵⁾ Feist, Ann. d. Chem. **257**, 273 [1890].

⁶⁾ J. Walker, diese Berichte **34**, 4115 [1901]; vergl. Bredig, *ibid.* **35**, 271 [1902].

⁷⁾ Cushman, Amer. chem. Journ. **26**, 509, 514 [1901].

Ferner sei noch bemerkt, dass Browning¹⁾ bereits 1900 für den Aether die Fähigkeit der Bildung eines Salzes mit Ferrocyanwasserstoffsäure nachgewiesen hatte, dass Kehrman²⁾ und seine Schüler das einfachste Azoxon, das Phenazoxon, isolirt und dessen basische Eigenschaften geprüft, sowie ein Nitrat des Phenanthrenchinons dargestellt haben, sowie dass Fosse³⁾ die Tetravalenz des Sauerstoffs in der Xanthenreihe nachgewiesen hat (s. o. Hewitt), indem er das Tribrom- und Trijod-Dinaphthoxanthonium darstellte.

II. Ueber die Ein-, bezw. Sechs-Werthigkeit des Sauerstoffs.

Dass dem Sauerstoff unter Umständen auch die Monovalenz zukommen kann, ist von mehreren Forschern ausgesprochen worden. So finden wir bei Blomstrand⁴⁾ [1869] die Möglichkeit zugegeben, dass dieses Element auch einwerthig fungiren könnte. Geuther⁵⁾ [1870] misst dem Sauerstoff neben der Zwei- auch die Ein-Werthigkeit bei. Piccini⁶⁾ [1896] endlich discutirt die Superoxyde vom Standpunkte des Mendelejeff'schen Systems der Elemente und kommt zu dem Ergebniss, dass sie nicht höhere Verbindungsformen darstellen: »Es genügt anzunehmen, dass in den Peroxyden das Element X nicht in einer höheren Oxydationsstufe sei, sondern dass der Sauerstoff sich in einer niederen Verbindungsform befindet; also nicht in der gewöhnlichen Form OX_2 , wie im Wasser und in den entsprechenden Oxyden, sondern in der Form OX «.

Hat schon die Lehre von der Vierwerthigkeit des Sauerstoffs nahezu vierzig Jahre bedurft, um endlich — nach dem bahnbrechenden Vorgang von A. v. Baeyer und Villiger — in den Kreis der berechtigten und fruchtbaren Hypothesen aufgenommen zu werden, so wird die Annahme, dass der Sauerstoff auch sechswerthig sein könne, vielleicht noch vermessenener erscheinen. Und doch liegt nichts näher, als diese Sechswerthigkeit, die für die Homologen des Sauerstoffs (Schwefel, Selen, Tellur) allgemein anerkannt wird, auch für

¹⁾ Browning, diese Berichte 35, 93 [1902]; Journ. Chem. Soc. 77, 1233 [1900].

²⁾ Kehrman und Saager, diese Berichte 35, 341 [1902]; Kehrman und Mattisson, ib. 35, 343 [1902].

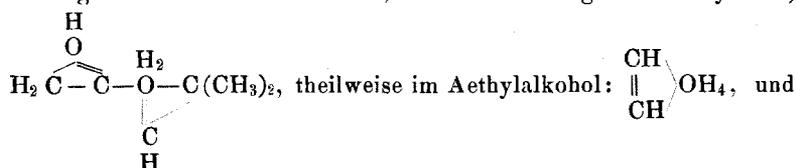
³⁾ Fosse, Chemiker-Zeitung 26, 31, 117 [1902]; Compt. rend. 134, 177 [1902]; 133, 1218 [1901].

⁴⁾ Blomstrand, Chemie der Jetztzeit 396 [1869].

⁵⁾ Geuther, Lehrbuch der Chemie 16 [1870].

⁶⁾ Piccini, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 12, 176 [1896].

Sauerstoff. Auch bei der kritischen Temperatur kann der sechswertige Sauerstoff vorkommen, z. B. im Essigsäureisobutylester,



vollständig im Stickstoffoxydul N_2O : $\begin{array}{c} \text{N} \\ || \\ \text{N} \end{array} \text{O}.$ —

III. Ueber den amphoteren Charakter des vierwerthigen Sauerstoffs.

In meiner eingangs erwähnten Untersuchung über den basischen Sauerstoff hatte ich die Frage aufgeworfen, ob dem mehrwerthigen Sauerstoff — speciell im Dimethylpyron — neben den bisher ausschliesslich studirten basischen, nicht auch saure Eigenschaften zukommen? Wenn das Dimethylpyron als Base eine Stärke von der Grössenordnung des Wassers aufweist, wenn das Wasser sowohl eine Base, als auch eine Säure ist, warum sollte nun nicht auch das Dimethylpyron zugleich Base und Säure sein?

Zum Nachweis der sauren Functionen hatte ich s. Z. Dimethylpyron neben Natronhydrat in wässriger Lösung auf die Aenderung des elektrischen Leitvermögens hin untersucht und daraus den Schluss abgeleitet, dass die von mir gehegte Erwartung durch die Thatsachen bestätigt worden ist, d. h. dass das Dimethylpyron sowohl eine schwache Base, als auch eine schwache Säure repräsentirt.

Gegen meine Beweisführung können jedoch mehrere Bedenken geäussert werden. Erstens kann der Einwand erhoben werden, dass das Dimethylpyron durch das Alkali gespalten worden ist, indem sich z. B. Diacetylaceton¹⁾ gebildet haben könnte, welches seinerseits mit Natronhydrat die beobachteten Phänomene der partiellen Salz- bildung hervorgerufen hätte. Zweitens konnte ein physikalisch-chemischer Einwand geltend gemacht werden, nämlich, dass der beobachtete Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit des Natronhydrats in Gegenwart des Dimethylpyrons auf ähnliche Ursachen zurückgeführt werden dürfte, wie die von Hantzsch²⁾ constatirte Abnahme der Leitfähigkeit für Natronhydrat durch Zusatz von Pyridin oder Aethylalkohol, d. h. auf eine Zustandsänderung des Lösungsmittels, wodurch eine Abnahme der dissociirenden Kraft desselben hervorgerufen werden

¹⁾ Feist, Ann. d. Chem. 257, 276 [1890].

²⁾ Hantzsch u. Voegelen, diese Berichte 34, 3156 [1901]; Hantzsch, Zeitschr. für anorg. Chem. 25, 335 [1900].

könnte. Es ist ohne Weiteres zuzugeben, dass beide Einwände principiell eine Berechtigung haben, dass beide Ursachen möglich sind. Da jedoch die Entscheidung darüber, ob sie im vorliegenden Fall thatsächlich wirksam sind, nicht leicht zu führen ist, so habe ich einen anderen bequemerem Weg eingeschlagen, welcher, wie mir scheint, die Frage ebenfalls löst.

Wenn dem Dimethylpyron saure Eigenschaften zukommen, so müsste dieser in einem amphoterem Lösungsmittel (z. B. Wasser) so schlecht leitende Körper in einem basischen Ionisierungsmittel einen relativ guten Elektrolyten liefern, genau so, wie ein basisches Dimethylpyron in einem sauren, ionisirenden Medium (z. B. flüssigem Schwefeldioxyd) ebenfalls eine erhebliche elektrische Leitfähigkeit ergab¹⁾. Welches Lösungsmittel konnte den genannten Bedingungen entsprechen? Es konnte das flüssige Ammoniak in Betracht kommen, da dieses zugleich einen ausgesprochen basischen Charakter hat und ein sehr gutes Ionisierungsmittel ist. Aus äusseren Gründen musste ich indessen von der Anwendung dieses Lösungsmittels absehen; in Folge dessen musste ein neues Solvens ermittelt werden. Den gestellten Anforderungen entsprach das Hydrazinhydrat, welches, selbst eine Base, sich als ein gutes ionisirendes Medium erwies. Ich will hier nur kurz diejenigen Daten geben, welche einen directen Bezug auf das Dimethylpyron haben.

Das als Lösungsmittel dienende Hydrazinhydrat, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wurde durch fractionirte Destillation gereinigt und besass den Sdp. 118.5° bei 761 mm Druck. Seine specifische Leitfähigkeit betrug bei 0° : $x = 3.4 \times 10^{-5}$ (in reciproken Ohm). Die Messungen wurden bei 0° in einem luftdicht schliessenden Gefäss mit blanken Platinelektroden ausgeführt, weil bei höherer Temperatur, Luftzutritt und Anwendung von platinirten Elektroden ein Zerfall des Hydrazinhydrats (Ausscheidung von Stickstoffbläschen) eintrat. \mathcal{A} bedeutet das Aequivalent-Leitvermögen für die beigeschriebene Anzahl von Litern (v), in denen 1 Mol. gelöst war.

Dimethylpyron:

$t = 0^\circ$.	v	\mathcal{A}_1	\mathcal{A}_2
	100	15.2	—
	200	20.4	—
	205	—	20.5
	420	—	23.9 (beim einstündigen Stehenlassen tritt keine Aenderung von \mathcal{A} ein).

Um eine Vorstellung von der Bedeutung der Grössenordnung für die \mathcal{A} -Werthe zu geben, will ich hervorheben, dass wahre binäre Salze,

¹⁾ Walden, diese Berichte 34, 4194 [1901].

z. B. Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, nur ein doppelt so grosses Leitvermögen ergeben:

$$t = 25^{\circ} \frac{N(C_2H_5)_4J}{v \quad A} \\ 100 \quad 33.14.$$

Wir erkennen daher, dass das Dimethylpyron, in Hydrazinhydrat gelöst, einen sehr guten Elektrolyten liefert. Wenn man nun die Constitutionsformel des Dimethylpyrons sich daraufhin ansieht, ob und welche Ionen dasselbe etwa bilden könnte, um die hohe Leitfähigkeit zu erklären, so wird man ohne Weiteres zugeben, dass eine directe Ionenbildung für diesen Körper schwerlich angenommen werden darf. Alsdann bleibt nur die weitere Annahme übrig, dass die Ionenbildung eine Folge der vorangegangenen Reaction zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff ist, d. h. dass aus dem Dimethylpyron durch Wechselwirkung mit dem Hydrazinhydrat ein »Salz«, ein Elektrolyt, sich gebildet hat. Hierbei liegt es nun nahe, die Ursache dieser Salzbildung einestheils in dem basischen Charakter des Lösungsmittels, anderentheils in der sauren Natur des Dimethylpyrons zu erblicken. Formeln über diese salzartigen Verbindungen aufzustellen, hat keinen praktischen Werth, da hierbei nur Vermuthungen in Betracht kommen können.

Die Annahme eines sauren Charakters des vierwerthigen Sauerstoffs wird auch durch den Umstand nahegelegt, dass das Wasserstoff-

superoxyd, $HO:OH$ ¹⁾, bezw. $\begin{matrix} O \\ \cdot \\ H \cdot \dot{O} \cdot H \end{matrix}$ ²⁾ als Säure ³⁾ fungirt, was

durch die umfangreichen Studien von Bredig und Calvert unzweideutig bewiesen ist. Haben wir nun einerseits genügendes Beweismaterial, dass dem vierwerthigen Sauerstoff basische Eigenschaften zukommen, und ertheilt andererseits der vierwerthige Sauerstoff gewissen Körpern (z. B. H_2O_2) einen sauren Charakter, so lässt sich a priori schliessen, dass die letzteren Verbindungen auch basische, die ersteren aber saure Eigenschaften besitzen werden, d. h. dass die den vierwerthigen Sauerstoff enthaltenden Körper einen amphoteren Charakter aufweisen.

Riga, Physico-chem. Laborat. d. Polytechnic., 15./28. März 1902.

¹⁾ Brühl, diese Berichte 28, 2863 [1895].

²⁾ Vorländer, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 158 [1900]; vergl. oben Buff.

³⁾ Bredig u. Calvert, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 622; Zeitschr. für phys. Chem. 38, 513 [1901].