

## 443. Alfred Coehn: Ein Beitrag zur Oxoniumtheorie.

(Eingegangen am 15. Juli 1902.)

In der zweiten Arbeit »Ueber die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs« weist Hr. von Baeyer nachdrücklich auf die Frage, deren sichere Entscheidung von wesentlicher Bedeutung für die weitreichende Oxoniumtheorie ist<sup>1)</sup>: »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.«

Die zur Entscheidung solcher Fragen üblichen Methoden der physikalischen Chemie können hier keine sicheren Ergebnisse liefern, da das Gebiet ihrer Anwendbarkeit auf verdünnte Lösungen beschränkt ist. In Lösungen aber von in Betracht kommender Verdünnung ist der hydrolytische Zerfall der Salze nahezu vollständig geworden. v. Baeyer und Villiger greifen denn auch zur Stütze ihrer Ansicht von der Natur jener Verbindungen zu rein theoretischen Ueberlegungen, »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 . . .«

Es erschien daher werthvoll, eine experimentelle Methode zu verwenden, welche die Untersuchung der Salze in concentrirterer Säurelösung gestattet und zu einer einwandfreien Entscheidung der Frage führt, ob die Oxoniumsalze »Molekularverbindungen sind oder den Ammoniumsalzen entsprechen«. Trifft Letzteres z. B. beim salzsauren Dimethylpyron in stark salzsaurer Lösung zu, so muss bei der Elektrolyse solcher Lösung das Dimethylpyron zusammen mit dem Wasserstoff als complexes positives Ion zur Kathode wandern.

Zur Entscheidung, ob das der Fall ist, diente zunächst die folgende Anordnung: 60 g salzsaures Dimethylpyron (von Kahlbaum bezogen) wurden in 250 g Salzsäure von 20 pCt. gelöst. Die Lösung befand sich in einem flachen Becherglase. Drei Glasröhren von 1.5 cm lichter Weite und 13 cm Länge aus etwa 1 mm starkem Glase wurden einseitig durch eine Membrane aus starkem Pergamentpapier verschlossen. Da durch Umbinden starkes Pergament sich nur schwer flüssigkeitsdicht anlegt, wurden passend geschnittene Scheiben aus

<sup>1)</sup> Adolf Baeyer und Victor Villiger, diese Berichte 34, 3615 [1901.]

dem Pergamentpapier mittels Siegelack oder besser noch sogen. Marineleims auf dem starkwandigen Glase befestigt. Der sicherste Halt ergab sich, wenn der Rand der kleinen Scheibe, soweit er auf dem Glasrand zu ruhen kam, vorher mit einer Nadel vielfach durchlöchert war, sodass der Marineleim durch die Löcher dringt und in sich zusammenhängt. Vor jedem Versuch wurde die Dichtigkeit der Verschlüsse in der Weise geprüft, dass die Röhren bis zum oberen Rande mit Wasser gefüllt mindestens eine halbe Stunde stehen blieben. Von den Versuchen wurden nur diejenigen berücksichtigt, bei welchen die Röhren auch nach der Beendigung sich derselben Prüfung gegenüber noch als dicht erwiesen.

Für die Versuche selbst wurden nun diese Röhren mit Salzsäure von 20 pCt. (ohne Dimethylpyron) etwa 9 cm hoch gefüllt und bis zu dieser Höhe in das Becherglas mit der Lösung eingesenkt, sodass ausserhalb und innerhalb der Röhren die Flüssigkeit in gleicher Höhe stand. In zwei der Röhren wurden dann Platinstreifen von ca. 1 cm Breite etwa 1 cm tief eingetaucht. Sie standen in Verbindung mit einer Accumulatorenatterie von fünf Elementen.

Es ist nun zu erwarten, dass bei Stromdurchgang die Stromleitung hauptsächlich von den Wasserstoff-Ionen der Salzsäure übernommen wird. Sind aber die dem  $\text{NH}_4$  analogen complexen Ionen Wasserstoff + Dimethylpyron vorhanden, so werden auch diese zur Kathode hingeführt werden. Es ist also zu erwarten, dass nach einer gewissen Zeit eine merkliche Menge Dimethylpyron in das die Kathode enthaltende Röhren durch den Strom hineingeführt ist, nicht aber in das die Anode enthaltende Röhren, zu welchem in jedem Falle nur die Chlor-Ionen wandern.

Dauert aber der Versuch einige Zeit, so ist vorauszusehen, dass nicht nur durch den Strom, sondern auch durch gewöhnliche Diffusion in die Röhren eine merkliche Menge Dimethylpyron eindringt. Um diese Menge kennen zu lernen, ist das dritte stromlose Rohr vorhanden. Es ist anzunehmen, dass durch blosse Diffusion in alle drei Röhren dieselbe Menge gelangen wird. Im kathodischen Rohr muss diese Menge vermehrt erscheinen, da Strom und Diffusion im gleichen Sinne wirken, im anodischen Rohr aber muss sie vermindert sein, da hier der Strom der Diffusion entgegen wirkt.

Die Bestimmung des nach Beendigung des Versuches in den Röhren vorhandenen Dimethylpyrons geschah Anfangs durch Wägung. Aus der neutralisirten Lösung wurde das Dimethylpyron im Extractionsapparate mit Aether entfernt und die drei gleich lange und mit gleichen Aetl.ermengen behandelten Substanzmengen eines jeden Versuches wurden schliesslich nach Verdunsten des Aethers im Vacuum-Exsiccator in Glasschälchen gewogen. Ein Versuch ergab z. B.

0.1 Amp. während  $1\frac{1}{2}$  Stunden bei 10 Volt

im Kathoden-Rohr	0.0426 g,
im stromlosen Rohr:	0.0145 g,
im Anoden-Rohr:	0.0070 g.

Das Dimethylpyron war also deutlich mit dem Wasserstoff gewandert.

Die etwas umständliche Bestimmungsmethode wurde für die späteren Versuche durch eine weit einfachere ersetzt. Phosphorwolframsäure ist ein vortreffliches Reagens auf Dimethylpyron<sup>1)</sup> und giebt damit einen voluminösen weissen Niederschlag, der sich langsam absetzt. Ferrocyankalium wurde nicht als Fällungsmittel verwendet, da hier leicht eine Täuschung durch ausgeschiedene Ferrocyanwasserstoffsäure unterläuft. Die Unterschiede der Fällungen mit Phosphorwolframsäure in den drei Röhrchen waren so deutlich, dass es für den vorliegenden Zweck nicht weiter erforderlich war, Wägungen auszuführen. Acht hinter einander angestellte Versuche ergaben ausnahmslos das Resultat, dass die Flüssigkeit des Kathoden-Rohres mit Phosphorwolframsäure einen starken Niederschlag gab, die des neutralen Rohres einen viel geringeren und die des Anoden-Rohres je nach der Versuchsdauer gar keinen Niederschlag, eine Trübung oder einen Niederschlag, dessen Menge weit unter derjenigen aus den beiden anderen Röhren blieb. Die Versuchsdauer betrug dabei 3—8 Stunden, die Spannung an den Elektroden 6—10 Volt, die Stromstärke wurde von 0.05—0.5 Amp. variirt.

Gegen die augenscheinliche Beweiskraft dieser Versuche ist aber noch ein Einwand zu erheben. Die Anwesenheit der Membranen giebt Anlass zu elektrischer Endosmose. Die Flüssigkeit wird als Ganzes in geringem, aber bei längerer Versuchsdauer sichtbar werdendem Masse als Ganzes durch die Poren der Membran hindurchgeführt. Und zwar wandern wässrige Lösungen dabei durch fast alle Membranen zur Kathode<sup>2)</sup>. Ist das aber bei den obigen Versuchen der Fall, so wäre Dimethylpyron nicht nur durch Wanderung der complexen Wasserstoff-Dimethylpyron-Ionen in das Kathoden-Rohr geführt worden, sondern zugleich noch durch die elektrische Endosmose, die Fortbewegung der Flüssigkeit als Ganzes. Das erhaltene Resultat würde also durch diesen unserer Fragestellung fremden Umstand zum Mindesten begünstigt erscheinen.

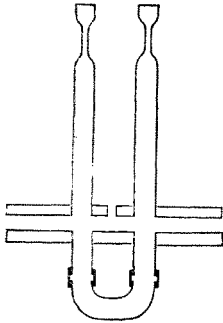
Zur Beseitigung dieser Fehlerquelle wurden die Pergamentmembranen beseitigt. Auch Hittorf hat schon Apparate angegeben, in welchen sich Ueberführungsbestimmungen ohne Membranen ausführen liessen. Diese Apparate aber sind hier nicht geeignet, da es

<sup>1)</sup> Baeyer und Villiger, Diese Berichte 34, 2697 [1902].

<sup>2)</sup> Vergl. Coehn, Wiedemann's Ann. 64, 217 [1898].

wünschenswerth ist, die Anwesenheit des Dimethylpyrons an den Elektroden zu vermeiden. Anderenfalls hätten durch besondere Versuche die Veränderungen festgestellt werden müssen, welche die Substanz insbesondere durch Oxydation oder Chlorirung erfahren kann. Der folgende einfache Apparat<sup>1)</sup> führte zu einwandfreien Resultaten.

Eine Spiegelglasplatte (11 × 14 cm) ist in der Weise, wie der untere Theil der Figur zeigt, durchbohrt; in die Durchbohrungen sind kurze Glasröhren eingeschliffen, und diese werden mittelst Gummischlauchs durch ein U-Rohr, dessen Ränder gut auf die kurzen Röhren passen, verbunden. In zwei kleinere (11 × 6.5 cm) Stücke Spiegelglas sind Röhren eingeschliffen, wie sie der obere Theil der Figur zeigt. Der untere Theil des Apparates wird zunächst mit der Lösung von Dimethylpyron in Salzsäure von 12–15 pCt. vollständig gefüllt. Darauf wird das untere U-Rohr verschlossen, indem nach einander die beiden oberen Theile soweit darüber geschoben werden, dass die Löcher der unteren Platte von dem nicht durchbohrten Theil der oberen



Platten bedeckt sind. Sodann werden die oberen Röhren mit Salzsäure von ca. 10 pCt. gefüllt. Gut aufeinander passende Spiegelglasplatten schliessen vollkommen dicht. Zur grösseren Sicherheit kann man sie noch mit einer dünnen Fettschicht versehen. Durch Ueberlegen eines mit der gleichen Salzsäure gefüllten Hebers wird dann bewirkt, dass das Niveau in beiden Röhren gleich hoch steht.

Hülfe einer Libelle muss dafür gesorgt sein, dass die Spiegelglasplatten selbst horizontal stehen, sodass auch keine Niveauverschiebung eintreten kann, wenn jetzt die oberen Theile so über die unteren geschoben werden, dass die Oeffnungen übereinander stehen. In die oberen Röhren werden dünne Platindrähte etwa 0.5 cm tief eingetaucht, welche zur Stromquelle führen. Es erwies sich als vortheilhaft, den Versuch bei schwachem Strom längere Zeit andauern zu lassen. Denn die bei stärkerem Strom eintretenden Strömungen durch Erwärmung sind eher geeignet das Resultat zu trüben, als die bei längerer Versuchsdauer mögliche Diffusion. Die Spannung der Stromquelle betrug bei den meisten Versuchen 4 Volt, die Stromstärke ca. 0.05–0.1 Amp., die Versuchsdauer 8–15 Stunden.

Nach Beendigung des Versuches werden die oberen Theile wieder über die unteren Platten geschoben und zwar über zwei andere engere

<sup>1)</sup> Der Apparat wird vom Glasbläser Robert Mittelbach in Göttingen zum Preise von 6.50  $\mathcal{M}$  geliefert.

in nach unten ragende Glasröhrchen auslaufende Durchbohrungen, durch welche der Inhalt der oberen Röhren in darunter gestellte Probirgläser auslaufen und mit Wasser vollständig herausgespült werden kann. In die beiden Probirgläser wird sodann die gleiche Anzahl Cubikcentimeter Phosphorwolframsäure gebracht, umgeschüttelt und der entstehende Niederschlag beobachtet. Man erkennt sofort und in allen Fällen, bei welchen die Elektrolyse genügend lange gedauert hatte, um reichliche Ueberführung zu bewirken, und der Strom schwach genug war um keine Strömungen durch Erwärmung zu veranlassen, dass das Dimethylpyron mit dem Wasserstoff zur Kathode wandert.

Die beschriebene Methode dürfte sich zur Untersuchung auch der anderen Oxoniumsalze eignen. Sie bietet den Vortheil, dass man zur Prüfung der basischen Eigenschaften nicht auf solche Säuren angewiesen ist, welche unlösliche Salze bilden und den weiteren, dass man die Substanzen unter den für die Existenz dieser complexen Ionen günstigsten Bedingungen, nämlich in Säurelösungen von hoher Concentration untersuchen kann.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, Juli 1902.

#### 444. N. Zelinsky: Ueber optisch active, gesättigte, cyclische Kohlenwasserstoffe (active Naphtene)<sup>1)</sup>.

[Aus dem Laborat. für organ. und analyt. Chemie der Universität Moskau.]  
(Eingegangen am 4. Juli 1902.)

Die optische Activität der Kohlenwasserstoffe verdient ganz besondere Aufmerksamkeit wegen der einfachen Zusammensetzung dieser Verbindungen.

Unter den wenigen Repräsentanten activer Kohlenwasserstoffe von der gemeinsamen Formel  $C_nH_{2n+2}$  sind nur diejenigen bekannt, die aus activem Amyljodid von Welt, Just, Guye und Amaral erhalten worden sind.

In einer vor Kurzem veröffentlichten Abhandlung<sup>2)</sup> habe ich Gelegenheit gehabt, auf eine Reihe optisch activer, ungesättigter, cyclischer Kohlenwasserstoffe — die einfachsten Abkömmlinge des Cyclopentens und Cyclohexens — hinzuweisen, in denen der Zusammenhang zwischen der Grösse des Drehungsvermögens einerseits und dem Vorhandensein einer Doppelbindung andererseits klar hervortrat.

<sup>1)</sup> In dem Sitzungsberichte der russ. phys.-chem. Ges. am 7. März 1902 mitgetheilt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2488 [1902].