

Formel von Norris und Sanders für die richtige, und auch die neueste Veröffentlichung Gomberg's¹⁾ hat uns in dieser Meinung lediglich bestärkt. Auf Grund dieser Formel gelangt man ohne Weiteres zum Verständniss der Constitution des gelben Triphenylchlormethans. Dieses entsteht aus dem gelben chinoiden Kohlenwasserstoff durch Anlagerung von Salzsäure an das zweiwerthige Kohlenstoffatom, welches dadurch vierwerthig wird, genau wie ternäre Stickstoffatome durch Säureaufnahme fünfwerthig werden. Das gelbe Triphenylchlormethan entspricht also der Formel III und das zweiwerthige Kohlenstoffatom hat basischen Charakter.

Es erhebt sich nun von Neuem die Frage, ob vielleicht die gelbe chinoiden Form des Triphenylchlormethans die Stammsubstanz der Triphenylmethan-Farbstoffe ist. Diese Frage rechtfertigt sich ferner durch den Umstand, dass die bisher allgemein angenommene E. Fischer'sche Constitutionsformel nicht mehr völlig befriedigt und einer weiteren Entwicklung bedarf.

Leider sind wir äusserer Umstände halber nicht in der Lage, diese Untersuchung experimentell weiter zu führen. Da zur Zeit eine Anzahl Forscher, wie Gomberg, Norris, Sanders, Herzig u. A. auf diesem Gebiete thätig sind, so dürfen wir von der nächsten Zukunft wichtige Aufschlüsse erwarten und haben uns daher beschränkt, das von uns gesammelte Material zur Discussion zu stellen.

Genf, 7. November 1901. Universitätslaboratorium.

572. J. T. Hewitt: Zur Kenntniss der Oxoniumsalze.

(Eingegangen am 12. November 1901.)

Im letzten Hefte dieser Berichte beschreibt A. Werner²⁾ die Darstellung und Eigenschaften verschiedener Carboxoniumsalze. Vom theoretischen Standpunkte ausgehend, habe ich schon die Existenz solcher Verbindungen vorausgesehen³⁾ und mich seitdem mit der Darstellung derselben beschäftigt. Inzwischen bin ich von Hrn. Werner überholt worden, die von ihm gewonnenen Resultate bilden eine willkommene Stütze meiner Theorie. Die von mir aufgestellte Theorie möchte ich hier nur kurz erwähnen, um mir die Ausarbeitung schon begonnener Arbeiten zu wahren.

Ich habe in der genannten Mittheilung angedeutet, dass die Fluorescenz organischer Verbindungen gewöhnlich an eine gewisse Constitutionsart gebunden ist. Eine fluorescirende Substanz nimmt

¹⁾ Diese Berichte 34, 2726 [1907]. ²⁾ Diese Berichte 34, 3300 [1901].

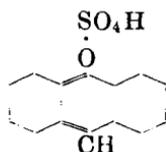
³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 34, 1 [1901].

strahlende Energie einer Wellenlänge auf und giebt sie mit einer anderen Schwingungszahl ab. Eine solche Eigenschaft sollte einem tautomeren Körper zukommen, wenn er zwischen den beiden möglichen Constitutionen hin und her schwingt. Meistentheils besitzt ein Körper unter bestimmten Bedingungen eine bestimmte Constitution, anders ausgedrückt, wird unter bestimmten Conditions eine der möglichen Configurationen bevorzugt. Für eine fluorescirende Substanz sollen die Moleküle schnell zwischen den beiden Configurationen hin und her schwingen. Meine Ansichten darüber habe ich wie folgt entwickelt.

»Es kann aber geschehen, dass eine Substanz eine gewisse Symmetrie zeigt, sodass sie von einem stabilen in einen labilen Zustand durch zwei entgegengesetzte, aber gleiche Verschiebungen geführt werden kann. Hier hat man bei den einzelnen Molekülen das Analogon des Pendels. Jedes labile Molekül strebt, die stabile Configuration aufzunehmen, die innere freie Energie des Moleküls (jedes Molekül wird hier als individuelles System betrachtet, während seine Atome die Componenten des Systems bilden) wird in kinetische Energie verwandelt und das Molekül dabei durch den stabilen Zustand fortgeführt, bis es wieder die entsprechende entgegengesetzte labile Stellung einnimmt. Das Molekül kehrt nun wieder zurück, es sollten auf diese Weise schnelle regelmässige Schwingungen entstehen. Die gesammten Moleküle bieten die beste Gelegenheit zur Ueberführung von Energie einer Schwingungszahl in Energie einer langsameren Periode. Gerade die Substanzen, welche diese symmetrische Tautomerie besitzen, zeigen Fluorescenz in ausgeprägter Weise¹⁾.«

Um diese Theorie zur Erklärung der Fluorescenz der sauren Lösungen des Xanthydrols verwerthen zu können, habe ich die Entstehung von Oxoniumsalzen angenommen.

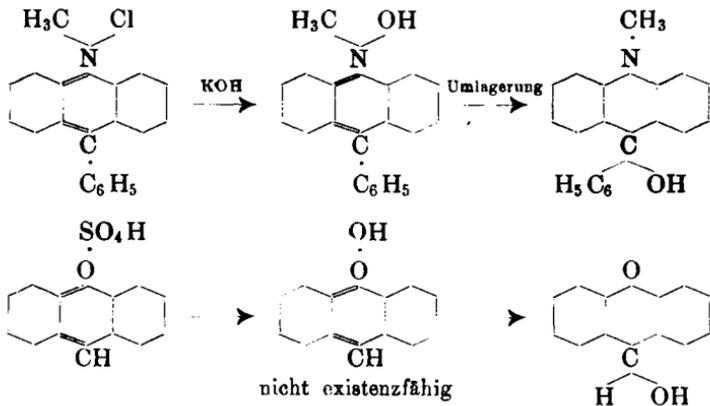
»Wenn das Xanthydrol selbst eine Fluorescenz in starker Schwefelsäure zeigt, so kann eine Erklärung in Salzbildung wie vierwerthigem Sauerstoff gefunden werden. Lässt man zu, dass Sauerstoff unter Umständen vierwerthig und basisch sein kann, so würde man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Xanthydrol die Entstehung eines Salzes der Formel:



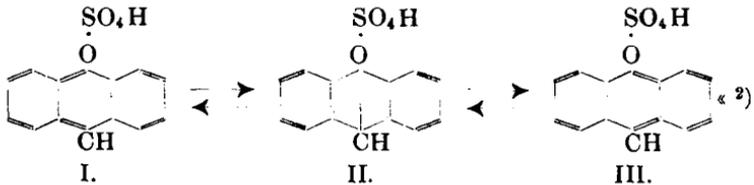
erwarten.

¹⁾ loc. cit. S. 5.

Eine solche Beziehung zwischen dem Xanthydroly selbst und einem Oxoniumsalz wäre als exactes Analogon der Beziehung zwischen dem Phenylmethylacridiniumchlorid und seiner entsprechenden Pseudobase zu betrachten¹⁾.



Nimmt man die Existenz eines solchen schwefelsauren Salzes an, so sollte dasselbe in den Phasen I, II und III existieren; der Uebergang von der Phase I in III wird durch die intermediäre Entstehung von II bedingt:



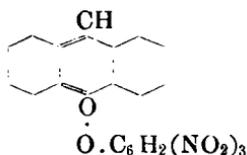
Kurz nach dem Erscheinen der oben erwähnten Mittheilung hat A. J. Turner die Darstellung von Salzen des Xanthydroly in Angriff genommen und die Oxydation des Benzal- β -dinaphtyloxyds studirt²⁾. Die Werner'schen Resultate, insoweit sie die unsrigen decken, können wir bestätigen, ausserdem darf ich erwähnen, dass die Salze des Xanthydroly und des Phenyl- β -dinaphtoxanthydroly in verdünnter Lösung ausgeprägte Fluorescenz aufweisen. Durch Eindunsten einer alkoholischen Lösung molekularer Mengen Xanthydroly und Pikrinsäure

¹⁾ Hantzsch, diese Berichte 32, 595 [1899]. — Hantzsch und Ostwald, diese Berichte 33, 278 [1900].

²⁾ loc. cit. S. 9, 10.

³⁾ Diese Berichte 34, 202 [1901].

erhielt Hr. Turner glänzende, dunkelgrüne Krystalle, welche bei der Analyse der Formel



entsprechende Zahlen gaben.

0.1226 g Sbst.: 0.2508 g CO_2 , 0.0326 g H_2O . — 0.1902 g Sbst.: 17.5 ccm N (26° , 755 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_3$. Ber. C 55.71, H 2.72, N 10.29.

Gef. » 55.79, » 2.95, » 9.90.

East London Technical College, den 10. November 1901.

573. Herrmann Itzig: Ueber einige complexe Verbindungen der Uransäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Akademie Münster i. W.]

(Eingegangen am 12. November 1901.)

Die Frage nach der Constitution der sogenannten Uranylsalze ist noch heute eine strittige. Während Kohlschütter ¹⁾ diese Verbindungen zu den condensirten Säuren rechnet und diese Anschauungen durch rein chemische Gründe zu stützen sucht, fassen Ley ²⁾ und Dittrichs diese Körper als wirkliche Salze mit dem selbstständigen zweiwerthigen Ion UrO_2 auf. Allerdings nimmt Dittrichs ³⁾ die Verbindungen der Uransäure mit organischen Säuren aus und bezeichnet dieselben als complex. Ferner zeigte er durch Molekulargewichtsbestimmungen, qualitative Ueberführungen und Leitfähigkeitsbestimmungen, dass Mischungen organischer Uranylsalze mit dem Natriumsalz der betreffenden Säure complexe Ionen enthalten. Walden ⁴⁾ fand, dass Uranyl nitrat, zu alkalischer Weinsäure- und Aepfelsäure-Lösung hinzugefügt, eine beträchtliche Steigerung der optischen Activität hervorbrachte, die bei der Aepfelsäure fast den 500-fachen Werth der Anfangsdrehung betrug. Er zeigte ferner, dass durch alkalisches Uranyl nitrat nur in solchen Säuren eine beträchtliche Drehungssteigerung bewirkt wurde, die ausser Carboxylgruppen noch eine oder mehrere Hydroxylgruppen besaßen. Die Vermuthung lag nahe, in den Lösungen die Anwesenheit von Verbindungen anzunehmen, deren Hydroxylwasserstoffe eben-

¹⁾ Kohlschütter, Ann. d. Chem. 311, 1—25, 314, 311.

²⁾ Ley, diese Berichte 33, 2658 [1900].

³⁾ Dittrichs, Zeitschr. für physikal. Chem. 29, 449—490.

⁴⁾ Walden, diese Berichte 30, 2839 [1897].