

289. A. Hantzsch: Die Konstitution der Carboniumsalze.

(Eingegangen am 15. August 1921.)

Die Frage nach der chemischen Natur der Carboniumsalze ist fast so alt, als deren Entdeckung durch A. v. Baeyer. Denn die beiden merkwürdigsten Eigenschaften dieser Derivate des Triphenylcarbinols — erstens ihr Verhalten als Salze und zweitens ihre zugleich mit der Salzbildung auftretende Körperfarbe, die »Halochromie«¹⁾ — sind bisher durch keine Formel dargestellt worden, die ihr von allen übrigen Kohlenstoffverbindungen abweichendes Verhalten befriedigend auszudrücken vermöchte.

Da die bisher aufgestellten Theorien zur Erklärung dieser Halochromie auch jetzt noch — mehr oder minder modifiziert — vertreten werden, ist es zunächst erforderlich, kurz zu zeigen, inwieweit sie dem Verhalten der Carboniumsalze nicht entsprechen, und dabei bereits anzudeuten, in welcher Richtung sie gemäß der alsdann zu begründenden neuen Auffassung abzuändern sind.

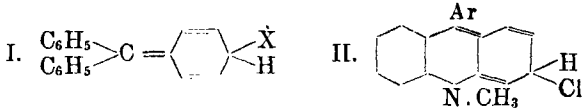
A. v. Baeyer hat bekanntlich zur Erklärung der Natur dieser Verbindungen als Salze einen neuen Begriff, den der »ionisierbaren Valenz«, durch die folgende Formel der Triphenylcarboniumsalze $(C_6H_5)_3 : C \sim X$ eingeführt und dieser neuen Valenz, um zugleich die mit der Salzbildung auftretende Körperfarbe zu erklären, die ebenso eigenartige Funktion eines Chromophors beigelegt. Dem gegenüber ist mit Recht betont worden, daß damit gerade dem valenzchemisch normalsten Atom spezifische Eigentümlichkeiten zugeschrieben werden, die sich bei keinem Atom der übrigen Elemente, welche gleichfalls »Oniumsalze« bilden, wiederfinden. Außerdem ist es danach nicht erklärlich, daß diese Valenz, die doch auch in dem farblosen Chlorid $(C_6H_5)_3 : C.Cl$ vorhanden ist, erst durch Bindung an Säurereste wie SO_4H und ClO_4 ionisierbar wird und — ohne sonstige konstitutive Änderung — die Halochromie erzeugt. Diese Formel vermag also die Natur dieser Verbindungen nur scheinbar, d. i. durch eine ad hoc gemachte Spezialannahme einer anomalen Kohlenstoffvalenz zu erklären. Ähnliches gilt auch von der neueren Ansicht von Ismailski²⁾, wonach das Chlor im Triphenylmethylchlorid durch eine besondere

¹⁾ Wenn neuerdings auch solche Vorgänge, durch die farblose Stoffe nicht durch Salzbildung, sondern durch andere Ursachen in farbige Stoffe übergehen, Halochromien genannt werden, so braucht hoffentlich nur an die Unrichtigkeit der Verwendung dieses Wortes in solchen Fällen erinnert zu werden, um zu veranlassen, daß hiervon künftig Abstand genommen werden möchte.

²⁾ B. 46, 70 [1916].

»Chromonium«-Valenz besonders locker gebunden sei, die sich beim Übergang dieser »Carboniumform« in die »Chromoniumform« der farbigen Salze betätigen soll.

Anscheinend besser wird die Halochromie, d. i. die starke Lichtabsorption der Carboniumsalze, durch die bekannte chinoide oder besser chinolide Formel I. Kehrmanns erklärt, die allerdings von diesem Autor neuerdings aufgegeben, aber von Gomberg und Cone unverändert benutzt und sogar auf andere Salze, z. B. der Acridinreihe, nach Formel II übertragen worden ist¹⁾.



Allein dieser Vorzug wird dadurch annulliert, daß diese Formel der Natur dieser farbigen Verbindungen als Salze nicht einmal formell Ausdruck verleiht, da nach ihr das Anion X in der Gruppe .CHX. ganz normal an ein vierwertiges Kohlenstoffatom ebenso wie in den Estern, also direkt und nicht ionogen gebunden sein soll. Ferner verhalten sich die Carboniumsalze, wie schon von A. v. Baeyer sowie von W. Schlenk²⁾ betont worden ist, in keiner Weise chinon- oder chinol-ähnlich, da sie sich von den sehr reaktionsfähigen Chinonen und Chinolen durch große Indifferenz unterscheiden.

Allerdings ist die Unfähigkeit dieser wie überhaupt aller Strukturformeln, die Natur dieser abnormen »Kohlenstoffsalze« zu erklären, letzten Endes darauf zurückzuführen, daß die Strukturchemie, weil sie aus dem Studium der normalen, nicht ionisierbaren Kohlenstoffverbindungen hervorgegangen ist, gewissermaßen mit einem Geburtsfehler

¹⁾ Am. Soc. 36, I 2101; C. 1915, I 791. Daß derartige Formeln für diese völlig normalen Ammoniumsalze überhaupt aufgestellt werden konnten, also z. B. für das Methyl-phenyl-acridoniumchlorid die Formel II., ist nur dadurch erklärlich, daß meine gerade von diesem Salze ausgehenden Untersuchungen über echte und ψ -Ammoniumbasen von den Autoren völlig unbeachtet geblieben sind. Denn danach wäre die echte Ammoniumbase analog der obigen Formel des Salzes konstituiert, also einerseits nichts anderes als ein chinol-ähnlicher, sekundärer Alkohol mit der Gruppe

und dennoch andererseits zugleich ein zusammengesetztes Alkali vom Verhalten des Tetramethyl-ammoniumhydrats. Ein größerer Widerspruch zwischen dieser Formel und dieser Tatsache ist kaum möglich.

²⁾ Daß aber aus der Existenz der von Schlenk entdeckten Trithinylcarboniumsalze ein Gegenbeweis gegen die chinoide Formel und damit ein Beweis für A. v. Baeyers Formel nicht abgeleitet werden kann, ist schon von P. Pfeiffer (B. 51, 1828 [1918]) gezeigt worden.

behaftet ist: es fehlt ihr überhaupt die Fähigkeit, die Natur aller Elektrolyte zu erklären bzw. formell darzustellen — worauf später nochmals eingegangen werden wird.

Aber auch durch Erweiterungen der Strukturchemie mit Hilfe besonderer Vorstellungen über die Valenz ist merkwürdigerweise bisher niemals die Natur dieser Kohlenstoffverbindungen als Salze, sondern nur die »Halochromie« zu erklären versucht worden. Nach H. Kauffmann¹⁾ dadurch, daß das Zentralatom der Carboniumsalze einer starken Zersplitterung seiner Valenz unterliegt und die Funktionen eines Farbzentrams übernimmt; nach P. Pfeiffer²⁾ dadurch, daß z. B. beim Übergang des farblosen Chlorids $(C_6H_5)_3C.Cl$ in das farbige Zinn-doppelsalz der Zentralkohlenstoff ungesättigt und so, etwa im Sinne der Formel $(C_6H_5)_3C.Cl \dots SnCl_4$, zum Chromophor wird; eine Auffassung, die von J. Lifschitz³⁾ in etwas veränderter Art noch weiter entwickelt wird, während von Wenzel⁴⁾ diesem Zentralatom sogar metallische Natur zugesprochen wird.

Die im Folgenden experimentell begründete neue Auffassung der Carboniumsalze geht umgekehrt von der chemisch wichtigsten und merkwürdigsten Eigentümlichkeit der Triphenylcarboniumsalze, also von ihrer Natur als Elektrolyte aus und basiert auch experimentell darauf, daß die »C-Oniumsalze« nicht Verbindungen von ganz besonderer Art, sondern statisch echte Salze sind, und daß sie sich namentlich zu den farblosen Triphenylcarbinolderivaten ganz ähnlich verhalten, wie dies nach meiner letzten Arbeit »Über Isomerie zwischen echten und Pseudohaloidsalzen«⁵⁾ für alle übrigen, längst bekannten Oniumsalze gilt. Diese letzteren bestehen, wie ich gezeigt habe, in den zwei »chromoisomeren« Reihen der farblosen echten Haloidsalze von den Komplexformeln $[NR_4]X$, $[OR_3]X$ usw. mit in-

¹⁾ Valenzlehre, Stuttgart bei F. Encke, 1911, S. 480 u. a. O.

²⁾ A. 383, 121 u. a. O.

³⁾ Z. f. wissenschaftl. Photogr. 16, 269. ⁴⁾ J. pr. [2] 98, 200.

⁵⁾ B. 52, 1544 [1919]. Zu dieser Arbeit habe ich, worauf mich Hr. v. Halban freundlichst aufmerksam gemacht hat, zu berichten, daß ich die Zersetzung optisch aktiver, asymmetrischer Ammoniumsalze in indifferenten Medien (die nach meinen Darlegungen nur den Pseudohaloidsalzen $X.NR_1R_2R_3R_4$, nicht aber den echten Haloidsalzen $[NR_1R_2R_3R_4]X$ zukommt) versehentlich (l. c., S. 1566—1567) nach den Arbeiten von Wedekind als eine von einer Spaltung in Halogenalkyl und Amin begleitete Autoracemisation bezeichnet habe, während es sich hierbei nach den späteren Arbeiten v. Halbans (Z. El. Ch. 13, 57 und B. 41, 2417 [1908]) nur um einen den Drehungsrückgang verursachenden Zerfall in Halogenalkyl und Amin handelt. Hiernach wird also nur das Pseudosalz, nicht aber das echte Salz in diesem Sinne gespalten.

direkter, ionogener Bindung der Halogene und den bisher nur bei Jodiden und Bromiden nachgewiesenen Pseudohaloidsalzen von den Strukturformeln $X.N \dot{R}_1$, $X.O \dot{R}_2$ usw., also mit direkter, nicht ionogener Bindung der Halogene.

Ebenso bestehen nun auch, wie gezeigt werden wird, zwischen den beiden Reihen der farblosen Triphenylcarbinol-Derivate und der gelben Triphenylcarboniumsalze ganz ähnliche Beziehungen und Umlagerungen, die gleichfalls auf keine andere Weise als durch Isomerisation zwischen Pseudosalzen und echten Salzen erklärt werden können: auch hier verwandeln sich die farblosen Formen $(C_6H_5)_3CX$ bei höherer Temperatur und durch gewisse »indifferente« Lösungsmittel total oder wenigstens partiell in die gelben Formen, während andere Repräsentanten der gelben Reihe $C(C_6H_5)_3Y$ durch andere »indifferente« Lösungsmittel sich zu den farblosen Formen isomerisieren — ganz wie dies für die Beziehungen zwischen den echten und den Pseudoammonium- und Oxoniumhaloiden nachgewiesen worden ist. Nur darin unterscheiden sich die C-Oniumhaloide von den N-, P-, As-, O- und S-Oniumsalzen, daß von ersteren die echten Salze farbig und instabiler, die Pseudohaloidsalze dagegen farblos und stabiler sind, während von allen übrigen Oniumsalzen die echten Salze farblos und stabiler, die Pseudohaloidsalze also farbig und instabiler sind.

Danach wirken auch umlagernde Medien, wie Chloroform oder Acetylen-tetrachlorid auf alle Oniumhaloide insofern gleichartig, als sie die Lösungsgleichgewichte zugunsten der farbigen, instabilen Isomeren verschieben, aber insofern entgegengesetzt, als sie die Gleichgewichte in der C-Oniumreihe zugunsten der echten Salze, bei allen übrigen Oniumsalzen dagegen zugunsten der Pseudohaloidsalze verschieben.

Hiernach handelt es sich also auch bei den gegenseitigen Übergängen zwischen den farblosen und den gelben Triphenylmethan-Derivaten um echte Isomerisationen zwischen zwei an sich konstitutiv scharf gesonderten Reihen, also um diskontinuierliche und nicht, wie nach der Auffassung der oben zuletzt angeführten Autoren zu erwarten wäre, um kontinuierliche Übergänge in dem Sinne, daß z.B. die farblosen Verbindungen $C(C_6H_5)_3X$ um so stärker farbig werden, je stärker ungesättigt der Substituent X wird. Eine solche Kontinuität wird, wie die optische Analyse ergeben hat, nur bisweilen dadurch vorgetäuscht, daß sich im allgemeinen mit steigender Negativität des Substituenten die Gleichgewichte zwischen den beiden Isomeren zugunsten der farbigen echten Salze verschieben.

Die Isomerie zwischen farblosen und gelben Triphenylmethan-Derivaten ist auch hier zuerst bei den Haloid-Derivaten $(C_6H_5)_3CX$ und in derselben Weise wie bei den übrigen Onium-

haloiden nachgewiesen worden: Die farblosen echten Triphenylmethylhaloide gehen bisweilen schon in homogenem Zustande bei höherer Temperatur und in gewissen »indifferenten« Lösungsmitteln schon bei gewöhnlicher Temperatur partiell in die gelben Haloide über. Nur diese gelben Lösungen, nicht aber die durch andere »indifferenten« Medien wie Äther wieder entfärbten Lösungen leiten den Strom, enthalten also Elektrolyte. Es gibt also auch hier zwei isomere Salzreihen:

1. farblose Triphenylmethylhaloide oder Pseudohaloidsalze,
2. gelbe Triphenylcarboniumhaloide oder echte Haloidsalze.

Aus dieser weitgehenden Analogie der zwei Reihen der Haloidsalze $(C_6H_5)_3CX$ mit den isomeren Reihen der Ammonium- und Oxoniumhaloide ist auch auf eine weitgehende Analogie der Konstitution zu schließen. Wie also z. B. die Oxonium-Pseudohaloide als Derivate des strukturell normal vierwertigen Sauerstoffs das Halogen direkt am Sauerstoff gebunden enthalten (Formel III.), während in den echten Oxoniumhaloiden als Komplexsalzen der Sauerstoff als Zentralatom fungiert und das Halogen indirekt (in zweiter Sphäre) ionogen als Anion gebunden wird (IV.), genau so sind nur die echten Triphenylmethylhaloide Derivate des strukturell normal vierwertigen Kohlenstoffs und wegen der direkten Bindung der Halogene Nicht-Elektrolyte, also Pseudocarboniumsalze (V.); die echten Triphenylcarboniumsalze müssen also als Elektrolyte die den übrigen echten Oxoniumsalzen analog konstituierten Komplexsalze sein: der Methan-kohlenstoff fungiert als Zentralatom, ist nur mit den drei Phenylgruppen direkt gebunden und erzeugt so das komplexe Kation; die Halogen- bzw. Säurereste befinden sich in zweiter Sphäre, also in indirekter oder ionogener Bindung (VI.):

	Oxoniumhaloide	Carboniumhaloide
	R	C_6H_5
Pseudohaloidsalze	III. $R.O.X$	V. $C_6H_5.C.X$
	R	C_6H_5
echte Haloidsalze	IV. $(R.O \leftarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix})X$	VI. $(C_6H_5.C \leftarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix})X$.

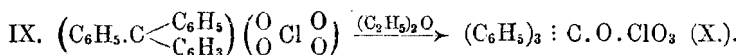
Diese Formeln können natürlich noch vereinfacht geschrieben werden, in derselben Weise, wie dies für die valenzisomeren Ammonium- und Oxoniumhaloide schon geschehen ist und für die Triphenylcarboniumsalze der Raumersparnis wegen von nun ab auch geschehen soll:

	Oxoniumhaloide	Carboniumhaloide
Pseudohaloidsalze	$X.O : R_3$	$X.C : Ar_3$
echte Haloidsalze	$[O : R_3]X$	$[C : Ar_3]X.$

Neu, weil bei allen übrigen Oniumsalzen noch nicht beobachtet und deshalb noch beachtenswerter, ist aber das Umgekehrte: Auch die in homogenem Zustande stabilen gelben Carboniumsalze starker Sauerstoffsäuren verwandeln sich in ihren gelben Lösungen durch andere, anscheinend auch »indifferente« Lösungsmittel und vor allem durch dasselbe Medium, das auch die echten Carbonsäuren (VII.) in Pseudocarbonsäuren (VIII.) umlagert, nämlich durch Äther in die farblosen Lösungen der allerdings im festen Zustande nicht isolierbaren »Pseudocarboniumsalze«. So wird das braungelbe Perchlorat (IX.)



schon in allen seinen gelben Lösungen weitgehend und in den durch Äther entfärbten Lösungen zufolge der optischen Analyse total zu dem isomeren Pseudosalz (X.) isomerisiert:

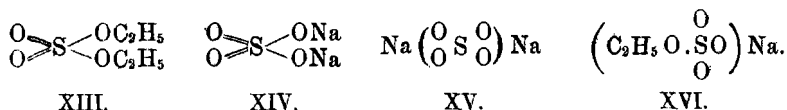


Letzteres Pseudosalz ist natürlich nichts anderes als der Perchlorsäureester des Triphenylcarbinols. Hiernach sind also überhaupt die Pseudocarboniumsalze der Sauerstoffsäuren nichts anderes als die von den zugehörigen Carbinolen als Pseudobasen ableitbaren Ester; ferner ist hiermit zum ersten Male eine Isomerie zwischen einem Salz und einem Ester nachgewiesen; allerdings nur in Lösung. Denn die farblose Lösung des Perchlorsäureesters wird beim Übergang in den festen Zustand, d. i. durch Verlust des Äthers, ebenso wieder zu dem braun-gelben Perchlorat zurückisomerisiert, wie die echte Trichlor-essigsäure (XI.), die in ätherischer Lösung zur ψ -Trichlor-essigsäure (XII.) isomerisiert worden ist, bei Verlust des Äthers sich wieder zurückbildet.



Aus der in Lösung nachgewiesenen Isomerie zwischen einem Salz und einem Ester wird die schon aus meinen Untersuchungen über echte und ψ -Carbonsäure sich ergebende Folgerung besonders eindringlich bestätigt: Salze und Ester sind konstitutiv verschieden und dürfen daher nicht mehr strukturell gleichartig formuliert werden; vielmehr sind die allen Sauerstoffsalzen noch immer erteilten Strukturformeln unrichtig und durch Komplexformeln zu ersetzen. So z. B. entspricht allerdings das Diäthylsulfat der üblichen Strukturformel XIII., nicht

aber das Natriumsulfat, da an Stelle von dessen Strukturformel XIV. die Komplexformel XV. zu treten hat; so ist auch dem äthylschwefelsauren Natrium die »gemischte« Formel XVI. zuzuerteilen:



Das Wesentlichste der neuen Theorie der Carboniumsalze läßt sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

Gleich dem strukturell vierwertigen Sauerstoff (und Schwefel) kann auch der vierwertige Kohlenstoff durch direkte Verbindung mit drei Kohlenwasserstoffresten Kationen von Oniumsalzen erzeugen, indem der in den Pseudosalzen (Ethern) direkt gebundene negative Komplex in die zweite Sphäre der indirekten oder ionogenen Bindung tritt und dadurch zum Anion wird.

Die so erhaltene neue Komplexformel der Triphenylcarboniumsalze $\left(\text{Ar} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{<} \text{Ar} \\ \text{>} \text{Ar} \end{array} \right) \text{X}$ ist zugleich die nächstliegende und einfachste; denn ohne Einführung neuer Begriffe (wie der von ionisierbaren Kohlenstoffvalenzen oder von mehr oder minder willkürlicheren Valenzersplitterungen) setzt sie nur die durch A. Werners geniale Untersuchungen fest begründeten Begriffe der ionogenen Bindung und der komplexen Salze voraus und überträgt die für viele Atome nachgewiesene Eigentümlichkeit, als Zentralatome Komplexsalze mit ionogen gebundenen Atomen oder Atomgruppen bilden zu können, auch auf das Kohlenstoffatom. Im übrigen bedarf aber die neue Formel der Carboniumsalze ebenso wenig wie die ihr analogen Komplexformeln der übrigen Oniumsalze weiterer bestimmter Annahmen über die Bindungsweise zwischen den komplexen Kationen und den indirekt gebundenen Anionen¹⁾.

¹⁾ Daß alle dahin gerichteten Erweiterungen dieser und aller anderen verwandten Komplexformeln organischer, aber auch anorganischer Salze zur Zeit noch verfrüht wären, sei kurz angedeutet: Man könnte die in den Carboniumsalzen zweifellos noch vorhandenen Affinitätsbeziehungen zwischen Zentralkohlenstoffatom und Anion ähnlich A. v. Baeyers Formel durch einen besonderen »Zickzack«-Valenzstrich auch in der Komplexformel der Triphenylcarboniumsalze noch auszudrücken versucht sein (XVII.); allein in den als Komplexsalze analog zu formulierenden *aci*-Trinitro-methan-Salzen (XVIII.) kann eine solche Bindung zwischen dem Zentralkohlenstoffatom und dem Metall-Kation schwerlich vorhanden sein, da letzteres wohl seine Gesamt-



Affinität mit den Sauerstoffatomen der Nitrogruppen absättigen wird. Noch

Aber auch die Bindungsverhältnisse der drei Benzolreste an die Anionen der Triphenylcarboniumsalze lassen sich zurzeit noch nicht präzise formulieren, sondern nur unbestimmt etwa folgendermaßen ausdrücken: Die Benzolreste sind — ähnlich wie die Nitrogruppen der *aci*-Nitroformsalze (s. obige Formel XVIII.) an das Metall-Kation — so an das in zweiter Sphäre befindliche Anion ionogen gebunden; daher wird letzteres nicht von einem einzigen Benzolrest direkt, d. i. nicht einfach chinoid, sondern gleichzeitig mindestens von zwei Benzolresten, d. i. konjugiert chinoid, gebunden, so daß letztere dadurch in einen chinhydron-artigen oder meri-chinoiden Zustand geraten, die ursprünglich zentralen Valenzen ihrer Ringe mehr oder minder mit der Affinität des Anions absättigen und in diesem abnorm gelockerten Zustande zu Chromophoren von ähnlich starker Lichtabsorption werden, wie sie nach meinen letzten Arbeiten über die Triphenylmethanfarbstoffe auch in diesen konjugiert- oder meri-chinoiden Salzen vorhanden sind.

Die Komplexformel der Triphenylcarboniumsalze wird in Folgendem bewiesen werden, erstens durch die optische Methode der Lichtabsorption, zweitens durch die elektrochemische Methode der Leitfähigkeit, und drittens rein chemisch durch gewisse, nur mit Hilfe dieser Formel erklärliche Reaktionen.

I. Optische Beweise der Komplexformel.

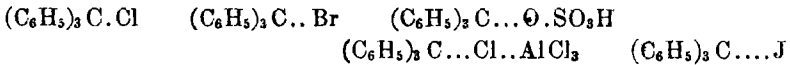
Dieselben beruhen auf der experimentellen Entscheidung der prinzipiell wichtigsten Frage, ob es sich bei der Bildung der gelben Triphenylmethan-Derivate aus den normalen farblosen Formen (also bei der sogen. Halochromie) optisch und somit auch chemisch um allmähliche oder um scharf gesonderte Übergänge handelt; oder mit anderen Worten, ob beide Reihen durch Zwischen-Zustände kontinuierlich, oder ob sie, wie echte Isomere, als prinzipiell verschieden konstituierte Formen diskontinuierlich in einander übergehen. Die erstere Auffassung wird mehr oder minder entschieden von den Vertretern der weitverbreiteten Ansicht entwickelt, daß die Bildung der gelben Carboniumsalze auf Ausbildung eines besonderen, ungesättigten Zustandes, und zwar speziell des Methan-Kohlenstoffatoms, oder auf

sicherer wird dasselbe für anorganische Komplexsalze gelten. Denn wenn man auch Metallammoniumsalze, wie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ und auch das einfachste Oniumsalz $[\text{NH}_4]\text{Cl}$ analog formulieren könnte, z. B.

$\text{Ag} \left\langle \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{array} \right\rangle \text{Cl}$ und $\left\{ \begin{array}{c} \text{H} \text{ N} \text{ H} \\ \text{H} \text{ N} \text{ H} \end{array} \right\} \text{Cl}$, so ist es doch für die formell nächst verwandten Komplexsalze, wie $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_2$ oder $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$, ausgeschlossen,

daß in ihnen entsprechend den analogen Formeln $\text{Co} \left[\left\langle \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right\rangle \text{K} \right]_2$ oder $\text{Fe} \left[\left\langle \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{CN} \end{array} \right\rangle \text{K} \right]_3$ die zentralen Schwermetallatome mit Restaffinitäten an das Alkalimetall gebunden sein könnten.

besonders starke Valenzersplitterung zurückzuführen sei, und wird z. B. von J. Schmidlin in seiner Monographie über das Triphenylmethyl¹⁾ im Sinne der »Theorie der Affinitätsverteilung« (l. c., S. 222) in abgekürzter Wiedergabe folgendermaßen veranschaulicht:



wobei, der steigenden Zahl der Punkte entsprechend, der Rest $(C_6H_5)_3C$ die verschiedenen Atome oder Atomgruppen mit einem immer geringer werdenden Affinitätsbetrage, also immer lockerer binden und damit eine immer steigende Farbintensität erzeugen soll.

Derartige Auffassungen sind jedoch nicht haltbar und nur dadurch vorgetäuscht worden, daß man sich mit einer Schätzung der Farbintensität durch das Auge begnügte. Im Gegenteil bestehen zufolge der exakten optischen Analyse nur zwei scharf gesonderte Typen von Triphenylmethyl-Derivaten, also keine Übergangsformen, sondern statt deren nur unter gewissen Bedingungen bewegliche Gleichgewichte zwischen beiden Typen. Denn man hat optisch nur zu unterscheiden:

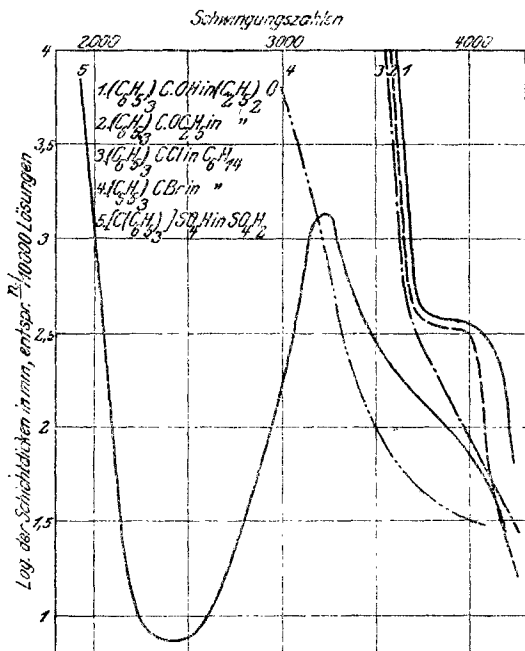
1. Triphenylmethyl-Derivate $(C_6H_5)_3C.R$: Farblose oder fast farblose Nicht-Elektrolyte von eindeutiger Konstitution, entsprechend der Strukturformel $(C_6H_5)_3C.R$, deren Lichtabsorption zwar je nach der Natur des vierten Substituenten (R) mehr oder minder wechselt, aber stets vollständig oder fast vollständig im Ultraviolett liegt und vor allem höchstens sehr schwach selektiv ist.

2. Triphenyl-Carboniumsalze $[C(C_6H_5)_3]X$: Intensiv braun-gelbe Elektrolyte mit indirekter Bindung des zum Anion gewordenen vierten Substituenten, entsprechend der Koordinationsformel $(C_6H_5)_3C \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix} X$; von den Triphenylmethyl-Derivaten optisch völlig verschieden durch äußerst starke und namentlich intensiv selektive Lichtabsorption im sichtbaren Spektralgebiet, die bei zu vernachlässigender Eigenabsorption der Anionen praktisch nur die des Triphenylcarbonium-Kations darstellt und durch ein tiefes und breites Farbband charakterisiert ist, dessen Boden etwa bei $1/\lambda = 2350 \cdot \mu\mu$ liegt.

Diese Tatsachen werden auf Tafel I veranschaulicht. Hinzuzufügen ist noch Folgendes:

Die Farbe und Absorption der echten Triphenylmethylhaloide $(C_6H_5)_3C.(Cl, Br, J)$ nimmt zwar vom farblosen Chlorid, das dem Carbinol und dessen Äther optisch noch sehr ähnlich ist, über das gelbliche Bromid bis zum gelben (wohl nicht rein erhaltenen) Jodid zu; allein die Absorption verändert sich hierbei nur graduell

¹⁾ Stuttgart bei F. Encke, 1914.

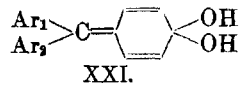
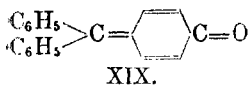


Tafel I.

durch Verschiebung nach längerem Wellen, also nicht prinzipiell durch Veränderung der Form ihrer Kurven; sie bleibt auch bei dem gelblichen Bromid trotz geringer Verschiebung bis ins sichtbare Spektralgebiet noch allgemein, und bestätigt somit nur, daß alle Bromide, wie KBr , HgBr_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ stets stärker absorbieren als die zugehörigen Chloride wie KCl , HgCl_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ usw. In verstärktem Maße gilt dies bekanntlich für die entsprechenden Jodide wie KJ , HgJ_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, und würde somit wohl auch für das rein gelbe echte Triphenylmethyljodid $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{J}$ gelten, wenn es sich nicht der exakten optischen Untersuchung durch seine weitgehende und äußerst rasch erfolgende Spaltung in Triphenyl und Jod entzöge, wovon letzteres mit noch unzersetztem Jodid das stabilere Trijodid $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\cdot\text{J}_3$ bildet¹⁾.

¹⁾ Daß das Triphenylmethyljodid selbst in indifferenten Lösungen rasch in diesem Sinne zerfällt, zeigt sich beim Vermischen der Lösungen des Triphenylmethylbromids oder -chlorids in Chloroform mit der Chloroform-Lösung von Tetrapropylammoniumjodid: Die Mischung bleibt nur einen Augenblick farblos, wird dann aber nicht violett, sondern braungelb und schließlich tiefbraun, wie eine Lösung von KJ_3 . Alsdann absorbiert sie auch sehr ähnlich, wie diese das Trijod-Anion enthaltende Lösung.

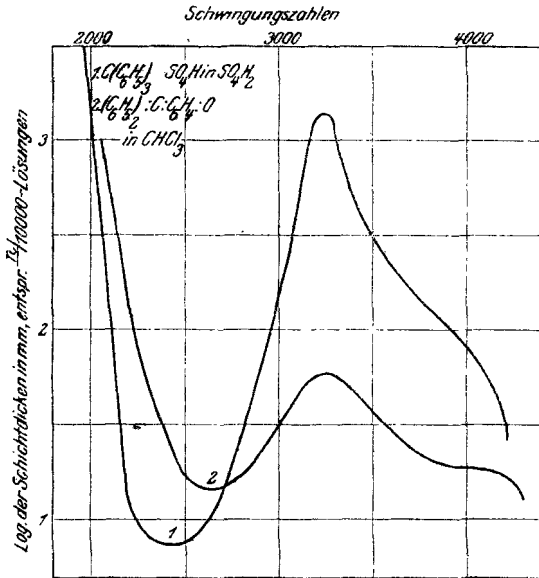
Daß das Bromid $(C_6H_5)_3C.Br$ stärker absorbiert als das Chlorid $(C_6H_5)_3C.Cl$, rührt also lediglich davon her, daß das Brom in allen Verbindungen eine deutlich stärkere Eigenabsorption besitzt, als das Chlor. Andererseits sollen zwar die festen, krystallisierten Triphenylcarboniumsalze nach den Literaturangaben bisweilen etwas verschiedene Farbe besitzen; doch wird dies, nach genauer Prüfung, nur durch die verschiedene Größe und den bläulichen Oberflächenschimmer der Krystalle vorgetäuscht: alle diese Salze sind, namentlich feinpulverisiert, orangegelb mit bräunlichen Nuancen. Ebenso sind alle Lösungen, die die Salze unverändert enthalten, also die in konz. Schwefelsäure, Essigsäure-anhydrid und Zinntetrachlorid in konzentriertem Zustand braungelb, und werden beim Verdünnen allmählich rein gelb. Diese Lösungen sind und bleiben auch bei Ausschluß jeder Zersetzung, also namentlich bei genügend stark saurer Beschaffenheit der Lösungsmittel, optisch konstant, vorausgesetzt, daß die Lichtabsorption der letzteren gegenüber der des Carbonium-Ions vernachlässigt werden darf. Dies gilt also für die stärkst sauren Lösungen, nämlich die des Carbinols, Chlorids und Perchlorats in konz. SO_4H_2 bis zu den größten Verdünnungen, die in Tafel I der Absorptionskurve 5 entsprechen, und annähernd auch noch für die Lösung derselben Stoffe in einem Gemisch von 70-proz. Perchlorsäure, Acetanhydrid und Essigsäure, wobei sich nur die Eigenabsorption des Anhydrids im Ultraviolett bereits etwas störend bemerklich macht. — Diese hiermit festgelegte Absorptionskurve des Triphenylcarbonium-Ions ist übrigens bereits längst von Baker¹⁾ übereinstimmend mit der meinigen ermittelt, allein vom Autor zu dem Schluß verwendet worden, daß diese Carboniumsalze wegen ihrer — übrigens nur entfernten — optischen Ähnlichkeit mit dem Fuchson (XIX.) nach Tafel II auch chemisch ähnlich, also im Sinne der chinoiden Formel XX. kon-



stituiert seien. Allein aus dem genauen optischen und chemischen Vergleich beider Stoffe folgt das Umgekehrte: die gelben Lösungen der Carboniumsalze absorbieren stärker als die gleichfalls gelben Lösungen des Fuchsons, sollten aber im Falle ihrer chinon-ähnlichen Konstitution unbedingt schwächer absorbieren, da sie dann an Stelle des ungesättigten, als Chromophor wirkenden Chinon-Sauerstoffatoms, bezw. der Gruppe $>C:O$ bekanntlich optisch fast indifferente, chemisch gesättigte Gruppe $>C \begin{array}{l} \diagup X \\ \diagdown H \end{array}$ enthalten würden. So absorbieren

¹⁾ Soc. 91, 12, 1494 [1907].

auch die Fuchson-Hydrate, die nach der Formel XXI. diesem Typus entsprechen, nicht stärker, sondern etwas schwächer als die Fuchson, wie in einer besonderen Arbeit gezeigt werden wird.

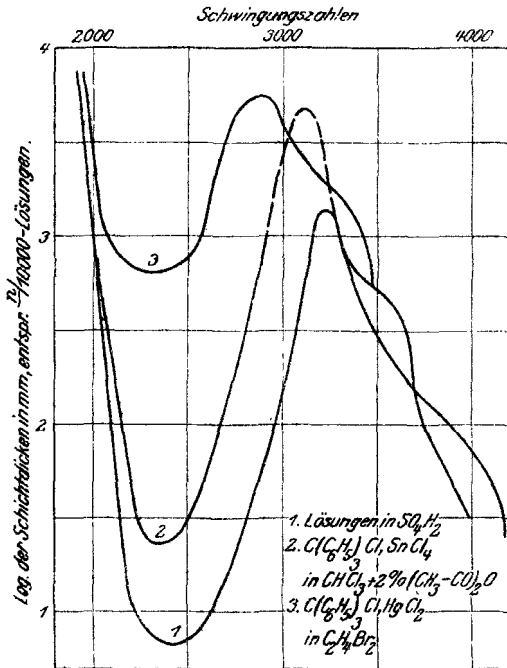


Tafel II.

Daß aber alle Triphenyl-carboniumsalze in indifferenten Lösung partiell unter Rückbildung von echten Triphenylmethyl-Verbindungen zersetzt werden, also Lösungsgleichgewichte beider Reihen bilden, dies und deren Anwesenheit zeigt sich dadurch an, daß die Intensität oder Tiefe des Carboniumbandes abnimmt, d. i. bei der graphischen Darstellung nach oben rückt, und zwar um so mehr, je weitgehender diese Spaltung sich vollzieht.

Während also z. B. die Chloroform-Lösung des Zinnchlorid-Salzes, d. i. praktisch die von $\text{Cl}.\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in SnCl_4 , die nur zur Vermeidung einer durch Spuren von Wasser hervorgebrachten Trübung mit 1–2 % Essigsäure-anhydrid versetzt und alsdann stets völlig klar erhalten worden war, bei Anwesenheit von viel überschüssigem Zinnchlorid fast ebenso stark als die Lösungen in konz. Schwefelsäure absorbiert, absorbiert die $\frac{1}{100}$ -Chloroform-Lösung bei Abwesenheit von überschüssigem Zinnchlorid, wie Tafel III zeigt, erheblich schwächer; bei fast gleicher Form der Absorptionskurve, die nur im Ultraviolett durch die Absorption von SnCl_4 und Essigsäure-anhydrid etwas verändert ist, ist das Absorptionsmaximum nach oben verschoben, weil das Komplexsalz in der verdünnten Lösung bereits merklich in seine

Komponenten zerfallen ist: $[C(C_6H_5)_3][Cl, SnCl_4] \rightleftharpoons Cl.C(C_6H_5)_3 + SnCl_4$ und dadurch das farblose ψ -Haloidsalz erzeugt worden ist. Ähnliches zeigt sich an der Lösung des Mercurichlorid-Salzes $[C(C_6H_5)_3][Cl, HgCl_2]$, d. i. praktisch an der Lösung des Triphenylmethylchlorids in einer gesättigten Lösung von $HgCl_2$ in $CH_2Br.CH_2Br$: in derselben liegt das Carboniumband noch höher, ist also das Gleichgewicht $[C(C_6H_5)_3](Cl, Hg) \rightleftharpoons Cl.C(C_6H_5)_3, HgCl_2$ noch stärker auf die Seite der Zerfallsprodukte verschoben.



Tafel III.

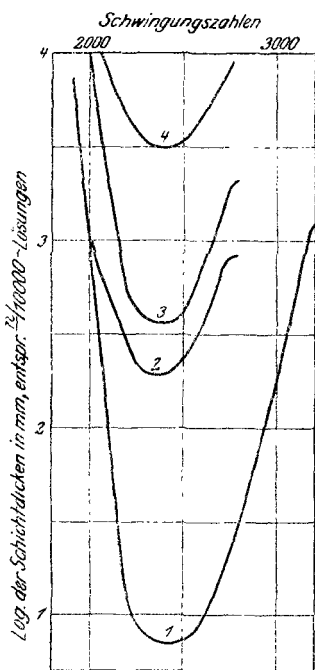
Aber auch in solchen Lösungen, aus denen die homogenen Carboniumsalze überhaupt nicht zu isolieren sind, läßt sich deren Existenz durch das Auftreten dieses typischen Bandes bestimmt nachweisen. Dies gilt vor allem für die gelben, nach Walden¹⁾ sehr gut leitenden Lösungen der Triphenylmethylhaloide in Schwefeldioxyd. Dieselben ergaben allerdings bei der photographischen Aufnahme in homogenem, flüssigem SO_2 wegen dessen zu starker Eigenabsorption kein verwertbares Resultat; wohl aber die mit Schwefeldioxyd gesättigten Chloroform-Lösungen, die also ärmer an SO_2 sind. Auch

¹⁾ Ph. Ch. 43, 385 [1903].

diese zeigen nach Tafel IV durch das konstant bleibende Absorptionsmaximum bei $1/\lambda = 2350$ an, daß sie das Triphenylcarbonium-Ion als konstanten Chromophor enthalten, und daß durch die verschiedene Höhe bzw. Tiefe dieses »Carbonium«-Bandes nur die Intensität dieses »Carboniumgelbs«, d. i. die Konzentration der Carboniumsalze in den verschiedenen Lösungen sehr verschieden ist. Oder in bestimmter und spezieller Ausdrucksweise: durch Addition von Schwefeldioxyd an die ψ -Haloidsalze bilden sich Carboniumsalze mit einem Anion von erst später zu erörternder Konstitution $[C(C_6H_5)_3](X, SO_2)$, die in verdünnter Lösung ebenfalls mit ihren Komponenten Gleichgewichte bilden:

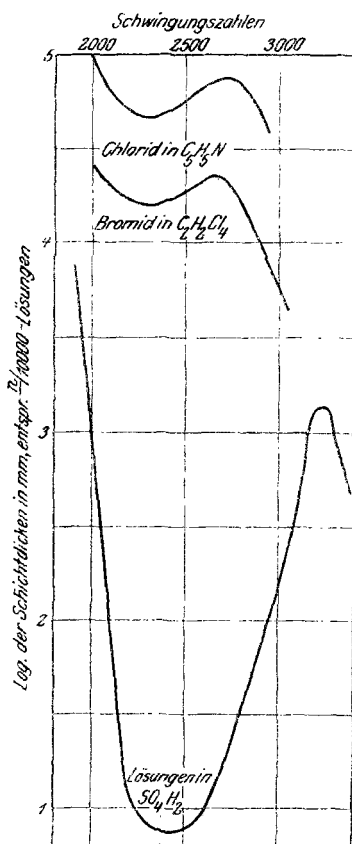


deren Lage sich nach dem Massenwirkungsgesetz mit der Konzentration dieser Komponenten verschiebt.



1. Lösungen in SO_2, H_2
2. Bromid in $C_2H_2Cl_4, SO_2, 0,001$ -Z.
3. Bromid in $C_2H_2Cl_4, SO_2, 0,01$ -Z.
4. Chlorid in $C_2H_2Cl_4, SO_2, 0,01$ -Z.

Tafel IV.

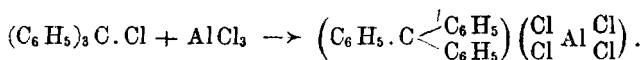
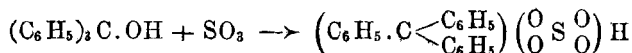


Tafel V.

Auch dies wird auf Tafel IV veranschaulicht, woselbst nur wegen der Raumersparnis und Deutlichkeit die im Bereich kürzerer Wellenlängen liegenden, durch die Absorption des Schwefeldioxyds verstärkten Kurvenäste nicht eingetragen sind. Das Carboniumband verstärkt sich aber, wie man sieht, nicht nur mit der Konzentration des Schwefeldioxyds, sondern auch beim Übergange der Lösungen des Chlorids in die des Bromids und zeigt damit an, daß das Bromid sich leichter, d. i. weitgehender isomerisiert, als das Chlorid.

Verallgemeinert hat also die optische Analyse ergeben: Alle in konzentriertem Zustand braunen, in verdünntem Zustand gelben Lösungen sind durch ein und dasselbe Absorptionsband charakterisiert, das dem Triphenylcarbonium zukommt; dieses Band ändert sich, falls die Anionen und die Lösungsmittel nicht die Absorption beeinflussen, nicht hinsichtlich seiner Qualität und auch nicht hinsichtlich seiner Lage innerhalb des Spektralgebietes, sondern nur hinsichtlich seiner Intensität, also hinsichtlich seiner Tiefe oder »Persistenz«, so daß mit Abnahme seiner Tiefe auch die Konzentration der in den betreffenden Lösungen vorhandenen Carboniumsalze abnimmt. Dieses Carboniumband ist völlig verschieden von der Absorption der farblosen Triphenylmethylverbindungen und wird niemals durch allmähliche Veränderungen oder Übergänge aus den Absorptionskurven der Triphenylmethyl-Verbindungen erzeugt. Dadurch ist also bewiesen: Die Triphenylcarbinol-Derivate gehen nicht allmählich durch graduelle intramolekulare Veränderung der Affinitätsverteilung oder Valenzersplitterungen schließlich in die extremsten Formeln der Triphenylcarboniumsalze über, sondern durch eine diskontinuierliche, prinzipielle Veränderung der Konstitution bei der Salzbildung:

Die Triphenylcarbinole, $\text{HO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und die echten Triphenylmethylhaloide, $\text{X} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, werden durch Addition sauerstoffreicher Oxyde, wie SO_3 oder SO_2 , oder chlorreicher Metallchloride, wie HgCl_2 , AlCl_3 , SnCl_4 , zu Salzen, indem das Hydroxyl mit den Oxyden oder das Halogen mit den Metallchloriden ein komplexes Anion bildet und dadurch das Triphenylmethyl zum Kation macht; beide treten dann mit der für alle Elektrolyte charakteristischen indirekten oder ionogenen Bindung zusammen; z. B.



Wenn nun, was in der Regel der Fall ist, die Lichtabsorption der komplexen Anionen vernachlässigt werden kann, erscheint das

Triphenylmethyl-Kation als der all' diesen Salzen bezw. Lösungen gemeinsame Chromophor.

Der hiermit erbrachte Nachweis, daß alle aus farblosen Triphenylmethan-Derivaten hervorgehenden gelben Lösungen Triphenylcarbonium-Ionen (meist in Form von Gleichgewichten mit den ursprünglichen Triphenylmethan-Derivaten) enthalten, gewinnt bei dem nunmehr zu behandelnden einfachsten Fall eine grundlegende Bedeutung; nämlich bei den gelben Lösungen der Triphenylmethylhaloide in indifferenten Lösungsmitteln wie Acetylen-tetrachlorid, die keine durch Addition umlagernd wirkenden Stoffe wie Säuren, Säureanhydride oder Metallchloride enthalten. Denn dieses zwar längst bekannte¹⁾, aber in seiner Tragweite bisher noch nicht erkannte Phänomen konnte erst nach meinen Untersuchungen über echte und ψ -Haloidsalze²⁾ und nach der optischen Analyse dieser Lösungen ebenso eindeutig wie einfach erklärt werden als eine

Isomerisation von Triphenylmethylhaloiden zu Triphenylcarboniumhaloiden:



Die gelben, an sich instabilen Isomeren der C-Oniumhaloide werden hierbei ebenso wie die gelben Isomeren der übrigen Oniumhaloide durch Bildung von Solvaten³⁾ mit den umlagernd wirkenden Lösungsmitteln entstehen: die an sich instabilen gelben Salze werden hier wie dort in Form solcher Solvate etwas stabiler, und entstehen dadurch in gewisser, allerdings hier sehr kleiner Konzentration in derartigen Lösungen.

Dieser wichtige optische Nachweis ist an der Lösung des Bromids in reinem, namentlich ganz säurefreiem Acetylen-tetrachlorid erbracht worden. Diese zwar nur schwach, aber deutlich gelbe Lösung zeigt, wie auf Tafel V veranschaulicht wird, neben der Endabsorption des reinen Triphenylmethylbromids, und weit von ihr entfernt, dasselbe Triphenylcarboniumband wie alle oben optisch analysierten gelben Lösungen von unzweifelhaften Carboniumsalzen mit dem Absorptionsmaximum von ca. $1/\lambda = 2350 \mu\mu$; nur ist dasselbe sehr schwach entwickelt, tritt also erst bei sehr großen Konzentrationen in die Er-

¹⁾ Gomberg u. Cone, B. 35, 2404 [1904]; K. A. Hofmann, B. 42, 4860 [1909] u. 43, 186 [1910].

²⁾ B. 52, 1544 [1919].

³⁾ Dementsprechend sind auch bisweilen feste Additionsprodukte, z. B. die Verbindung $\text{Cl}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, CCl_4 isoliert worden (Norris, Am. Soc. 38, 702 [1916]).

scheinung bezw. bei der graphischen Darstellung erst in großer Höhe und geringer Tiefe auf — und bedeutet natürlich, daß das Lösungsgleichgewicht $(C_6H_5)_3CBr \xrightleftharpoons{C_2H_2Cl_4} [C(C_6H_5)_2]Br$ nur sehr wenig auf die Seite des Salzes verschoben ist.

Hiermit ist also die Existenz der einfachen echten Carbonium-Haloidsalze in Lösung und damit natürlich auch die Richtigkeit der neuen Auffassung bezw. der Komplexformel erwiesen. Auch diese Haloidverbindungen bestehen gleich den übrigen (Ammonium-Oxonium)-Haloidsalzen in zwei Isomeren: den echten und den ψ -Salzen. Damit werden aber auch die früheren Formeln der farbigen Additionsprodukte mit ionisierbaren bezw. zersplitterten Valenzen oder einem bezw. einigen bestimmten ungesättigten Kohlenstoffatomen insofern hinfällig, als sie die Existenz zweier chromoisomerer Verbindungen und vor allem auch den später zu erbringenden Nachweis nicht auszudrücken vermögen, daß die farbigen Formen bezw. Lösungen Elektrolyte sind. Immerhin dürften durch die Formeln P. Pfeiffers, wie $(C_6H_5)_3C \cdot Cl \cdot MeCl_n$ vielleicht die »Vorverbindungen« der komplexen Salze $[C(C_6H_5)_2][Cl_nMe]$, und analog auch die umlagernde Wirkung der Lösungsmittel wie Acetylen-tetrachlorid durch Solvatbildungen von der Form $(C_6H_5)_3C \cdot Cl \cdot C_2H_2Cl_4$ dargestellt werden.

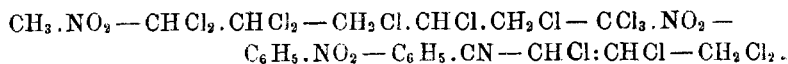
Völlig unrichtig ist hiernach aber natürlich Kehrmanns Ansicht, die gelben Carboniumhaloide auf sechswertigen Kohlenstoff zurückzuführen, da sie voraussetzt, die farbigen Salze könnten aus den farblosen Haloidverbindungen nur durch Addition von Halogenwasserstoff hervorgehen.

Die Analogie der Triphenylcarboniumhaloide mit den Pyridonium- und Pyroxoniumhaloiden zeigt sich auch darin, daß in allen diesen Reihen die Chloride unter gleichen Bedingungen sich nicht oder nur spurenweise, die Bromide merklich und die Jodide am stärksten in die gelben Isomeren umlagern. Dies gilt sowohl für den gelösten wie für den homogenen bezw. festen Zustand. Nur scheidet bei den Triphenylmethylhaloiden das Chlorid wegen zu großer Beständigkeit aus, da es selbst im geschmolzenen Zustand vollkommen farblos, also ein homogenes Pseudosalz bleibt, — und andererseits das Jodid wegen zu großer Unbeständigkeit, da es nach oben mitgeteilten optischen Versuchen partiell spontan in Triphenylmethyl und das dunkelbraune Trijodid $[C(C_6H_5)_2]J_3$ zerfällt. So läßt sich nur beim Bromid im homogenen Zustand die durch Steigerung der Temperatur eintretende Umlagerung in das gelbe Carboniumbromid: $Br \cdot C(C_6H_5)_3 \rightarrow [C(C_6H_5)_2]Br$ beobachten. Dieses Pseudosalz, das besser als nach den bisherigen Vorschriften aus der Eisessiglösung des Carbinols bei

Anwesenheit von etwas Essigsäure-anhydrid nach Sättigung mit Bromwasserstoffgas durch absoluten Äther sofort rein vom Schmp. 152° gefällt wird, ist gleich den Alkylpyridoniumjodiden nur so schwach gelbstichig, daß es fein pulverisiert farblos erscheint. Beim Erhitzen wird es mit steigender Temperatur, ganz entsprechend dem Methylpyridoniumjodid, immer stärker gelb und beim Erkalten wieder fast farblos, besteht also auch im homogenen Zustande aus einem festen Gleichgewicht der beiden Isomeren $\text{Br} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \rightleftharpoons [\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Br}$, das sich mit steigender Temperatur zugunsten des echten Salzes verschiebt. Beim Schmelzen wird es noch intensiver gelb, aber im flüssigen Zustande bereits etwas zersetzt, da die wiedererstarre Schmelze stets einen braunen Stich zeigt. Jedenfalls existiert also das Carboniumbromid bei höherer Temperatur auch frei von Lösungsmitteln.

Zur systematischen Untersuchung der partiellen Isomerisation der Triphenylmethylhaloide zu Triphenylcarboniumhaloiden durch Lösungsmittel wurden letztere namentlich von dem zersetzend wirkenden Wasser und Alkohol und der umlagernd wirkenden Salzsäure befreit und durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

Das Bromid löst sich farblos, also völlig unverändert in Perchlormethan, Tri- und Tetrachloräthylen, sowie auch, im Unterschiede zu den Alkylpyridoniumjodiden, in reinem Chloroform, wird aber mit gelber Farbe, also partiell als Carboniumbromid gelöst von folgenden Medien, die nach Abnahme der Intensität der gelben Farbe, aber nur dem Augenschein nach, also nur annähernd genau in der Reihenfolge ihrer isomerisierenden Kraft angeordnet sind:



Triphenylmethylchlorid wird dagegen nur von $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ und heißem $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ¹⁾ noch deutlich gelb, aber von den übrigen indifferenten Medien farblos gelöst, also entweder gar nicht oder nur spurenweise zum Carboniumchlorid isomerisiert.

Zu den gelb lösenden Medien gehören allerdings auch die Säurechloride wie $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ und SO_2Cl_2 ; doch ist bei deren Zersetzlichkeit durch Wasser nicht sicher, ob die Umlagerung nicht durch die hierbei entstandene Salzsäure bewirkt wird; auch sind diese Medien nicht wie die obigen gesättigt, könnten also auch, ähnlich wie Metallchloride, nicht direkt, sondern in Form von Anlagerungsprodukten isomerisierend wirken. Sicher ist aber in der schwach gelben Lösung des Chlorids und heißem Pyridin ein Car-

¹⁾ K. A. Hofmann, B. 43, 186 [1910].

boniumsalz $[C(C_6H_5)_3](Cl, Py)$ enthalten; denn sie ist nach Tafel V ebenfalls durch dasselbe Band charakterisiert; aber dieses Salz ist, entsprechend der hohen Lage des Bandes, nur in sehr geringer Konzentration vorhanden, was damit zusammenhängt, daß die schwach gelbe Lösung sich sehr rasch entfärbt, indem das obige Carboniumsalz in ein farbloses Ammoniumsalz, das *N*-Triphenylmethyl-pyridoniumchlorid, $[(C_6H_5)_3C.NC_5H_5]Cl$, übergeht.

Auch der Einfluß der Temperatur äußert sich bei diesen Lösungsgleichgewichten insofern meist ebenso wie bei denen der übrigen Oniumhaloide, als mit steigender Temperatur in der Regel die Intensität der gelben Farbe zunimmt, was auch bereits von K. A. Hofmann (l. c.) bemerkt worden ist. Dies gilt für die Lösungen des Bromids in $CH_3.NO_2$, $C_6H_5.NO_2$, $C_6H_5.CN$, $C_3H_5Cl_3$, $C_2H_3Cl_2$ und CH_2Cl_2 , die natürlich beim Abkühlen heller und in Kältegemischen oft völlig farblos werden. Auch die bei gewöhnlicher Temperatur farblosen Lösungen des Bromids in C_6H_6 , C_7H_8 , $CH_3.CN$, $C_2H_4Br_2$ und C_2H_2J , sowie die des Chlorids in $C_2H_4Br_2$ und $C_3H_5Cl_3$ werden beim Erwärmen bezw. Aufsieden mehr oder minder stark gelbstichig und beim Wiederabkühlen wieder farblos.

Nur die Lösungen des Bromids in $CHCl_2.CHCl_2$ und $CHBr_2$. $CHBr_2$, sowie die in $CCl_2.NO_2$ und $C(NO_2)_4$ werden merkwürdigerweise beim Erwärmen heller und beim Abkühlen dunkler, verschoben also durch Temperaturveränderungen ihre Lösungsgleichgewichte in entgegengesetztem Sinne.

Quantitative optische Untersuchungen der Lösungsgleichgewichte $X.C(C_6H_5)_3 \rightleftharpoons [C(C_6H_5)_3]X$

konnten wegen der sehr geringen Konzentration der in ihnen enthaltenen Carboniumhaloide bisweilen einfacher als nach der Absorptionsmethode mit Hilfe von Dubosque's Colorimeter ausgeführt werden. Allerdings sind die so erhaltenen, unten angegebenen Resultate nicht ganz richtig; denn die Voraussetzung, daß die Absorption der Carboniumsalze in den betr. verschiedenen Lösungsmitteln im sichtbaren Spektralgebiet völlig identisch ist, gilt nur annähernd. Zwar wird die Lage des Farbbandes durch die verschiedenen Medien nicht merklich verändert, wohl aber, wie oben bereits erwähnt, dessen Breite, die mit Zunahme des ungesättigten Zustandes der Lösungsmittel — wohl infolge von Solvatbildung — zunimmt, und zwar gerade auch in dem für das Auge empfindlichen Spektralgebiet, wie die unten folgenden Tafeln VI und VII zeigen. Deshalb sind die Extinktionskoeffizienten in den verschiedenen Lösungen nur annähernd miteinander vergleichbar.

Bei der colorimetrischen Untersuchung wurde wegen der geringen Empfindlichkeit des Auges für Gelb von verschiedener Intensität durch Einschaltung blauer Farbenfilter eine grüne Farbnuance hergestellt, mit der sich genügend scharf auf Farbgleichheit einstellen ließ. Als Standardlösung diente eine Lösung von Triphenylcarbinol in Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.845; daß das Carbinol in dieser Flüssigkeit vollständig in das Carboniumsulfat übergegangen ist, wurde dadurch nachgewiesen, daß die Intensität der gelben Farbe auch nach Zusatz von Wasser bis zum spez. Gew. 1.835 nicht geschwächt, das Sulfat also selbst in dieser verdünnteren Säure noch nicht merkbar hydrolysiert worden war. Notwendig ist aber, frisch umkrystallisiertes Carbinol zu verwenden, da längere Zeit gestandene Präparate wohl wegen des adsorbierten Staubes durch dessen Verkohlung zu stark absorbierende Lösungen erzeugten.

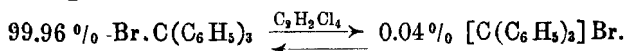
Im Vergleich zu diesen nur Carboniumsulfat enthaltenden Lösungen sind die Lösungen von Triphenylmethylbromid in Acetylen-tetrachlorid und Nitromethan so schwach gelb, daß sie höchstens mit $\frac{1}{1000}$ -Sulfatlösung, meist sogar in noch stärkerer Verdünnung, verglichen werden konnten. Hierbei ergab sich noch ein unerwartetes Resultat.

In den wegen Schwerlöslichkeit der ψ -Haloidsalze nur in verdünntem Zustande herstellbaren Lösungen in $C_2H_2Cl_4$ nimmt die Konzentration der durch Umlagerung erzeugten gelben echten Haloidsalze mit zunehmender Masse des umlagernd wirkenden Lösungsmittels, also mit steigender Verdünnung nicht merklich zu, wie bei den entsprechenden Lösungen der Pyridonium- und Pyroxoniumjodide, vielmehr hat sich in diesen sehr verdünnten Lösungen, weil sie alsdann nicht mehr dem Massenwirkungsgesetz, sondern dem Gesetz von Beer folgen, ein nicht mehr von der Masse, sondern nur noch von der Natur der betr. Lösungsmittel abhängiges, nicht mehr veränderliches Gleichgewicht hergestellt.

So erwiesen sich mit je 1.0 ccm einer $\frac{1}{1000}$ -Sulfatlösung in SO_4H_2 optisch identisch die folgenden Lösungen des Bromids in Acetylen-tetrachlorid:

2.4 ccm der $\frac{1}{10}$ -Lösung; 11.8 ccm der $\frac{1}{50}$ -Lösung; 22 ccm der $\frac{1}{100}$ -Lösung, wonach also mit 1 ccm der Sulfatlösung optisch identisch waren durchschnittlich 2450 ccm der Bromidlösung in $C_2H_2Cl_4$, entsprechend dem sehr geringen Gehalt von 0.044 % an Carboniumbromid. Fast genau dasselbe Resultat ergab aber auch die Berechnung der Konzentration desselben gelben Salzes aus der verschiedenen Höhenlage des Absorptionsmaximums der Kurven beider Lösungen nach Tafel V, nämlich 0.045 %. Die Übereinstimmung ist über Erwarten groß. Hier-

nach besteht also in der verdünnten Lösung folgendes praktisch konstante Gleichgewicht:



Erheblich stärker wird dasselbe durch Nitro-methan auf die Seite des gelben echten Salzes verschoben. Nach der colorimetrischen Methode würde darin ca. 0.18 % Carboniumbromid enthalten sein, und in der Lösung des Chlorids die erwartungsgemäß geringere Menge von ca. 0.002—0.003 % Carboniumchlorid. Doch sind diese Zahlen, die hier wegen der starken Eigenabsorption des Nitro-methans nicht durch die photographische Methode kontrolliert werden konnten, deshalb bestimmt zu groß, weil das Nitro-methan mit den Carboniumsalzen Solvate von stärkerer Absorption bildet, die natürlich auch die Intensität der colorimetrisch bestimmten gelben Farbe verstärken. Dies zeigt sich daran, daß das Triphénylcarboniumperchlorat in Nitro-methan 1.42-mal so intensiv erscheint, als in Schwefelsäure. Fast dasselbe gilt übrigens auch für die Lösung des Perchlorats in Essigsäure-anhydrid, die 1.47-mal so intensiv absorbiert und diesen Wert auch nach Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, die eine etwaige Zersetzung des Salzes verhindert haben würden, beibehält. Daß Carboniumsalze in ungesättigten Lösungsmitteln Solvate bilden, die trotz konstant bleibender Lage des Absorptionsmaximums bei $\frac{1}{\lambda} = 2350 \mu\mu$ im sichtbaren Spektralgebiet um so stärker absorbieren, bzw. bei gleicher Konzentration um so dunkler erscheinen, je ungesättigter das betr. Lösungsmittel ist, gibt sich bereits an der Lösung des Perchlorats in dem ziemlich stark absorbierenden Essigsäure-anhydrid dadurch zu erkennen, daß diese Kurve zwar der der Lösung in der völlig durchlässigen Schwefelsäure so ähnlich ist, daß sie nicht wiedergegeben zu werden braucht, aber doch mit ihrem linken im sichtbaren Spektralgebiet liegenden Aste deutlich stärker in derselben Richtung ausbiegt.

Hiernach kann man also diese Lösungsgleichgewichte in ungesättigten Medien nicht nach der colorimetrischen, sondern nur nach der photographischen Methode, und zwar nur aus der verschiedenen hohen Vertikallage des Absorptionsmaximums bestimmen, da nur diese in allen farbigen Lösungen unverändert erhalten bleibt. Danach sind die folgenden Gleichgewichte, die allerdings wegen der nicht sehr großen Genauigkeit dieser Methode, d. i. der nicht genau bestimmbar Vertikallage dieses Maximums mit einem Fehler von $\pm 5\%$ behaftet sind, bestimmt worden; natürlich wieder durch Vergleich mit der 100-proz. Lösung in Schwefelsäure:

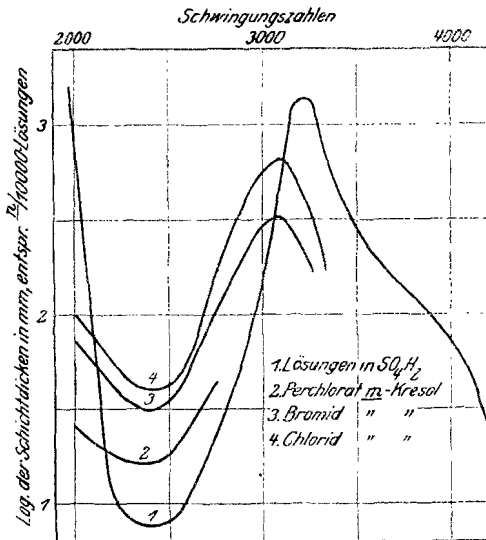
1. $\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + 1 \text{ Sn Cl}_4$ in $\text{CHCl}_3 + 2\%$ $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$
 $^{1/1000}$ -Lösung $\rightarrow 29\%$ $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{Sn Cl}_5)$.

2. $\text{Br} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, bei ca. 20% mit SO_2 gesättigt:
 a) $^{1/100}$ Lösung $\rightarrow 1.9\%$; b) $^{1/1000}$ -Lösung $\rightarrow 3.8\%$ $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{Br}, \text{SO}_2)$

Eindeutig bestimmen läßt sich endlich auch nach Klärung dieser Verhältnisse

die Natur der schwarzbraunen Lösungen der Triphenylmethylhaloide in Phenolen,

die wegen ihrer auffallend starken Farbvertiefung bisher eine unerklärliche Sonderstellung einzunehmen schienen. Tatsächlich handelt es sich bei ihnen nur um den extremsten Fall der oben besprochenen Erscheinungen: die ψ -Haloidsalze werden durch Phenol, *m*-Kresol usw. sehr weitgehend in die echten Haloidsalze isomerisiert und zwar in Form ihrer außerdem noch extrem stark im sichtbaren Spektralgebiet absorbierenden Phenol-Solvate. Denn nach den Kurven der Tafel VI



Tafel VI.

ist die Existenz der Carboniumhaloide durch das Absorptionsmaximum bei $\frac{1}{\lambda} = 2350 \mu\mu$ und die starke Konzentration dieser Salze durch die sehr tiefe Lage dieses Maximums angezeigt, während der sehr stark nach dem Rot zu ausbiegende Ast der Kurven bedeutet, daß diese Lösungen wegen der besonders ungesättigten Natur der Phenole besonders viel sichtbares Licht absorbieren. Die betr. Messungen

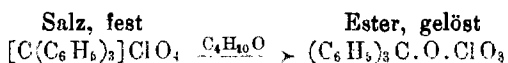
sind in dem bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen *m*-Kresol ausgeführt worden, und zwar nur in frisch bereiteten Lösungen, da sie sich bekanntlich langsam unter Bildung von Halogenwasserstoff und Triphenyl-oxytolyl-methan, $(C_6H_5)_3C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ zersetzen und schließlich entfärben.

Auch in diesen Lösungen ist, wie man sieht, das Bromid stärker farbig, also stärker isomerisiert, als das Chlorid; doch läßt sich die Lage dieser Gleichgewichte nicht einmal annähernd genau schätzen, weil die Tiefe des Absorptionsmaximums in diesen sehr dunklen Lösungen besonders wenig scharf zu erkennen ist.

Auch die Lösung des Perchlorats in *m*-Kresol, die viel dunkler ist als die in Schwefelsäure, zeigt nach Tafel VI eine sehr stark nach dem sichtbaren Spektralgebiet hin verbreiterte Absorptionskurve. Doch liegt deren Maximum merklich höher, als das der schwefelsauren Lösung, was davon herrührt, daß die Konzentration des Carboniumsalzes abgenommen hat. Diese sehr auffallende Erscheinung kann nur auf eine einzige Weise erklärt werden; sie ist ein Spezialfall einer wichtigen, für alle Carboniumsalze geltenden Eigentümlichkeit: wie sich die ψ -Haloidsalze durch gewisse Medien partiell in die echten Haloidsalze umlagern, so kann auch der entgegengesetzte Vorgang durch dieselben oder andere Lösungsmittel in weitem Umfang stattfinden, also die

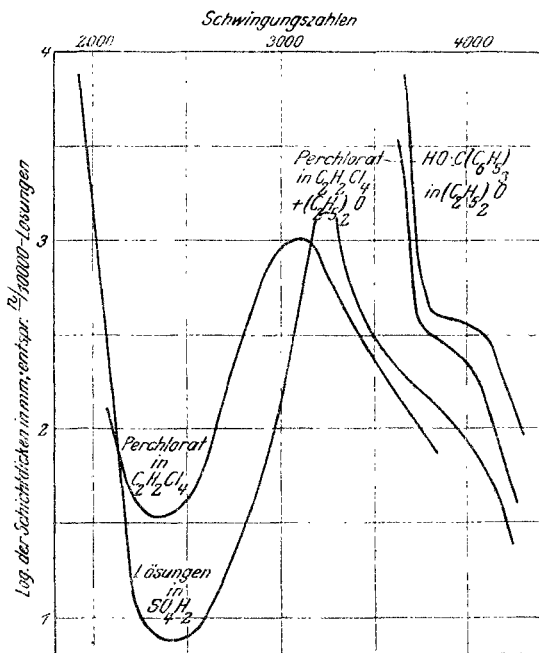
Rückisomerisation von Triphenylcarboniumsalzen in die isomeren Triphenylmethyl-Verbindungen.

Am stärksten wirkt in diesem Sinn dasselbe Medium, das auch echte Säuren wie Trichloressigsäure total in die isomeren ψ -Carbonensäuren verwandelt: der Äther. So werden alle oben erwähnten gelben bis braunen Lösungen der Haloidsalze schon durch wenig absoluten Äther entfärbt, also die in ihnen enthaltenen Lösungsgleichgewichte einseitig und vollständig wieder auf die Seite der ψ -Salze verschoben; und so wird auch die nur das Carboniumsulfat enthaltende Lösung in konz. Schwefelsäure durch genügend viel Äther farblos. Aber sogar das stabilste aller Carboniumsalze, das Perchlorat, wird von absolutem Äther zwar schwer, aber auch bei peinlichem Ausschluß von Wasser völlig farblos gelöst, und ist alsdann, wie die Tafel VII zeigt, in eine ähnlich schwach wie Triphenylmethylchlorid absorbierende Verbindung verwandelt worden, die danach nur der dem Carboniumsalz isomere Perchlorsäure-triphenylmethyl-ester sein kann. Somit ist durch den Äther das echte Salz total in das Pseudosalz, d. i. den isomeren Ester verwandelt worden:



Und da auch die durch absoluten Äther entfärbten Lösungen in konz. Schwefelsäure mit der eben besprochenen Lösung optisch identisch sind, enthalten sie natürlich den dem sauren Carboniumsulfat $[C(C_6H_5)_3]SO_4H$ isomeren sauren Schwefelsäure-Ester $(C_6H_5)_3C.O.SO_3H$.

Damit ist also zum ersten Male die nach der Strukturchemie unerklärliche, wohl aber durch die Auffassung der Carboniumsalze als komplexer Verbindungen erklärliche Isomerie zwischen Salzen und Estern wenigstens indirekt nachgewiesen.

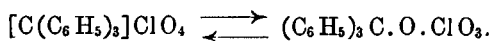


Tafel VII.

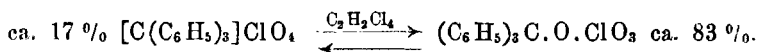
Alle übrigen »indifferenten«, nicht ionisierend oder zersetzend wirkenden Lösungsmittel lösen das farbige Perchlorat allerdings nie farblos, aber doch stets, wie die optische Analyse der Lösung in $C_2H_2Cl_4$ auf Tafel VII zeigt, mit weniger intensiver Farbe, als saure Medien, wie Schwefelsäure¹⁾. Daraus folgt, daß in ihnen das Car-

¹⁾ Merkwürdig anders als Äthyläther und alle übrigen Flüssigkeiten löst Amyläther, auch nach Reinigung durch Waschen mit Säuren und Alkalien sowie durch Vakuumdestillation, das Perchlorat mit tief violetter Farbe. Ebenso werden alle gelben und sogar die durch Äther entfärbten Lösungen des Chlorid-, Bromids und Perchlorats durch Zusatz von Amyläther rotviolett bis blauviolett, während Amylacetat höchstens eine schwach rötliche Farbe erzeugt.

boniumsalz partiell zum Ester isomerisiert worden ist, oder mit anderen Worten, Lösungsgleichgewichte zwischen Salz und Ester vorhanden sind:



Aber auch alle derartigen, allerdings nur ziemlich verdünnt herstellbaren und optisch untersuchbaren Lösungen folgen nicht dem Gesetz der Massenwirkung, sondern dem Gesetz von Beer, stellen also optisch konstante, nicht mit der Konzentration der Lösungsmittel veränderliche Lösungsgleichgewichte dar. Ob und wie weit dies auch für konzentrierte Lösungen gilt, konnte nicht ermittelt werden, da sich derartige Lösungen, z. B. in Phenolen, wegen ihrer dunkelbraunen Farbe nicht mit genügender Genauigkeit quantitativ optisch untersuchen lassen. Annähernd genaue Resultate ergab die optische Untersuchung der Lösung des Perchlorats in Acetylen-tetrachlorid, und zwar sowohl nach der colorimetrischen als auch nach der photographischen Methode. Colorimetrisch waren 0.65 ccm einer $\%_{500}$ -Perchloratlösung in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ gleichwertig 1 ccm einer $\%_{5000}$ -Lösung in SO_4H_2 (mit 100 % Carboniumsalz). Dieses Verhältnis blieb in der 10-mal so verdünnten Lösung gleich und bestätigte damit erstens, daß die starke Abnahme der Farbintensität nicht etwa durch Spuren von Wasser, die das Salz in Perchlorsäure und farbloses Carbinol spalten könnten, bewirkt worden ist, und ferner, daß sich das Gleichgewicht zwischen Salz und Ester in derartig verdünnten Lösungen bei noch größerer Verdünnung nicht mehr ändert. So berechnet sich aus diesen colorimetrischen Zahlen das Gleichgewicht zu ca. 15 % Salz und ca. 85 % Ester. Andererseits ergibt die Bestimmung desselben aus der Lage des Absorptionsmaximums nach Tafel VII zu ca. 19 % Salz und ca. 81 % Ester — also als Mittelwert aus diesen beiden Methoden:



Also dasselbe Medium ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$), das die farblosen ψ -Haloidsalze teilweise (allerdings in sehr geringem Betrage) zu echten Salzen löst, verwandelt umgekehrt das stabilste aller echten Salze beim Lösen zu mehr als $\frac{1}{3}$ in das ψ -Salz.

Sogar in Phenol- bzw. *m*-Kresol-Lösungen, durch die aus den ψ -Haloidsalzen weitgehend die echten Haloidsalze erzeugt werden, ist das Perchlorat nicht unverändert gelöst, sondern, weil das Absorptionsmaximum dieser Lösungen nach Tafel VII höher liegt, als das der 100 proz. Lösung in Schwefelsäure, bereits zu einem merklichen (hier allerdings nicht genauer bestimmbar) Betrage in den Ester verwandelt worden.

Die meisten anderen Lösungsmittel isomerisieren das Perchlorat noch weit stärker, nähern sich also mehr dem Äther. So bereits das Chloroform, wie schon K. A. Hofmann beobachtete, aber wohl als ein damals noch nicht erklärliches Phänomen nicht weiter verfolgt hat¹⁾. Diese Lösung ist, wie die in Methylenchlorid, in der Kälte nur schwach gelb, zeigt aber gleichfalls noch das Carboniumband, das aber, wie zu erwarten, noch weiter nach oben verschoben ist, als nach Tafel VII das der Lösung in Acetylen-tetrachlorid. Nur ist zu bemerken, daß die Lösungen in nicht völlig reinem Chloroform sich mehr oder minder rasch unter Dunkelfärbung zersetzen²⁾.

Daß derartige Lösungen beim Erwärmen dunkler gelb werden und z. B. die farblose Benzollösung beim Erhitzen deutlich gelb wird, ist auch bereits von K. A. Hofmann (l. c.) beobachtet worden. Danach verschieben sich also auch die Lösungsgleichgewichte Perchlorsaures Salz \rightleftharpoons Perchlorsäure-ester bei steigender Temperatur zugunsten des Salzes und bei sinkender Temperatur zugunsten des Esters. Man sollte danach erwarten, aus den farblosen, nach der optischen Analyse nur den Perchlorsäure-ester enthaltenden Lösungen in Äther wenigstens bei genügend starker Abkühlung durch Verdunsten den farblosen Ester isolieren zu können; allein aus allen derartigen Lösungen krystallisiert stets sofort das braugelbe Salz. Der Perchlorsäure-ester isomerisiert sich also beim Übergang in den festen Zustand spontan zum Salz.

II. Beweise der Komplexformel durch Leitfähigkeitsversuche.

Dieselben beruhen darauf, daß alle gelben Lösungen, die also nach der optischen Analyse Carboniumsalze enthalten, im Gegensatz zu den farblosen, den Strom leiten, und zwar um so besser, je intensiver ihre gelbe Farbe ist, und sogar unter gewissen Bedingungen ebenso gute Elektrolyte sind, wie die peralkylierten Oniumsalze, — was natürlich wegen der Hydrolyse der Carboniumsalze nur für nicht wäßrige bzw. nicht alkoholische Lösungen gelten kann.

Auch hierüber liegen schon verschiedene Versuche anderer Autoren vor, die aber von diesen natürlich noch nicht von den hier ent-

¹⁾ B. 42, 4860 [1909].

²⁾ Gleich K. A. Hofmann konnte auch ich diese Lösungen in CHCl_3 und $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ direkt nie ganz klar erhalten und stimme demselben darin bei, daß diese Trübung von einer Spur freier Perchlorsäure herrührt, die wohl aus dem nicht ganz wasserfreien Salz erzeugt und wegen deren Unlöslichkeit in CHCl_3 und $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ direkt wahrgenommen wird. Denn diese Trübung setzt sich beim Umschwenken an den Glaswandungen fest und zeigt nach dem Abgießen und Abspülen deutlich saure Reaktion.

wickelten Gesichtspunkten aus weiter verfolgt und verwertet werden konnten. Daß die gelbe Lösung des Triphenylmethylbromids in dem allerdings schon als solchem leitenden Benzonnitril, sowie die des Perchlorats in dem nicht leitenden Acetylen-tetrachlorid leitet, wurde schon von Gomberg¹⁾ bzw. K. A. Hofmann (l. c.) festgestellt.

Gefunden wurde für die Lösung von $\text{Br}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ bei 25°
für 0.1-Lösungen die mol Leitfähigkeit $\lambda = 0.011$ und
» 0.01- » » » » » $\lambda = 0.013$.

Dieser Befund beweist also, daß das bereits optisch in dieser gelben Lösung zu etwa 0.04 % nachgewiesene Carboniumbromid, $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Br}$, wirklich ein Elektrolyt ist. Nur ist die Leitfähigkeit entsprechend der sehr geringen Konzentration der leitenden Komponente so gering, daß sich daraus keine weiteren Schlüsse ziehen lassen. Doch verhält sich dafür das Triphenylcarboniumperchlorat in zwei anderen nicht hydrolysierenden, aber stark ionisierenden Medien als ein so ausgezeichneter Elektrolyt und speziell so ähnlich den Tetralkylammonium- und den übrigen Onium-Salzen, daß man hieraus einen Beweis für die Konstitution der Carboniumsalze als analog gebauter Komplexsalze ableiten kann. Dies gilt zunächst für die Lösungen in Nitro-methan, in denen nach P. Walden²⁾ das Teträthylammoniumjodid fast genau so weitgehend ionisiert ist, als in Wasser, in dem aber auch Triphenylcarboniumperchlorat sich ganz ähnlich verhält; man vergleiche die molekularen Leitfähigkeiten λ beider Salze in möglichst konzentrierten Lösungen bei schwach steigender Verdünnung (v) in dem nach Waldens Vorschrift gereinigten Nitro-methan in der folgenden Tabelle, woselbst neben den direkt ermittelten Leitfähigkeiten die interpolierten Werte durch Einklammerung gekennzeichnet sind.

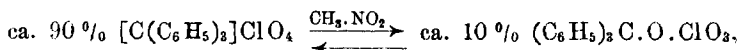
	v	4	5	6	10	16	20
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ in $\text{CH}_3\cdot\text{NO}_2$	λ	—	55.3	(61.8)	66.1	(71.7)	75.4
$[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$ in $\text{CH}_3\cdot\text{NO}_2$	λ	47.7	(49.8)	55.8	(58.0)	64.4	

Da nun bekanntlich die Halogen-Ionen und das Perchlorsäure-Ion fast gleich schnell wandern, ist die Leitfähigkeit und der Dissoziationsgrad des Carboniumsalzes fast von derselben Größenordnung als die des organischen Ammoniumsalzes. Hierzu kommt aber noch, daß die geringeren Werte der Carboniumsalz-Lösung nur scheinbar auf eine geringere Ionisation, tatsächlich aber auf eine geringere Konzentration dieses Salzes zurückzuführen sind. Denn da sich das Perchlorat in allen nicht sauren Medien und sogar in den die Salzform am meisten begünstigenden Phenolen partiell in den isomeren

¹⁾ B. 35, 2404 [1902].

²⁾ Ph. Ch. 46, 159 [1903].

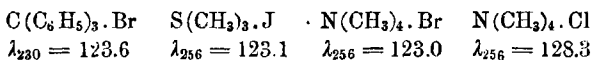
Perchlorsäure-ester verwandelt, wird auch in der Nitro-methan-Lösung ein Gleichgewicht Salz \rightleftharpoons Ester vorhanden sein und danach die geringere Leitfähigkeit durch den Gehalt an nicht leitendem Ester bedingt sein. Man darf sogar wegen der sogleich zu besprechenden Leitfähigkeiten in Schwefeldioxyd annehmen, daß die beiden obigen Salze bei gleicher Konzentration auch in Nitro-methan-Lösungen fast gleich gut leiten würden. Danach kann das in letzteren vorhandene Lösungsgleichgewicht, allerdings nur annähernd wie folgt geschätzt werden:



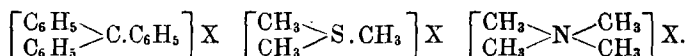
wobei freilich die rund 90% des Salzes mit steigender Verdünnung noch merklich stärker ionisiert werden und dadurch auch die Lage des Gleichgewichts Salz \rightleftharpoons Ester noch etwas verändern müssen.

Der strikteste Beweis für die Zugehörigkeit der Carboniumsalze zu den übrigen längst bekannten Oniumsalzen aus Leitfähigkeits-Resultaten läßt sich aber aus den ausgezeichneten Arbeiten P. Waldens¹⁾ über flüssiges Schwefeldioxyd als ionisierendes Medium mit Hilfe meiner obigen optischen Versuche ableiten.

Triphenylmethylbromid, das optisch wegen der großen Eigenleitfähigkeit von Schwefeldioxyd nur in einer mit SO₂ gesättigten Lösung von C₂H₂Cl₄ untersucht werden konnte, darin aber nach Tafel IV weitgehend als das Carboniumsalz [C(C₆H₅)₃](Br, SO₂) vorhanden ist, wird von flüssigem Schwefeldioxyd bei etwa gleicher Verdünnung vollständig zu diesem Salze isomerisiert; denn es zeigt alsdann nach Walden fast genau dieselbe sehr große molekulare Leitfähigkeit λ , wie die peralkylierten Ammonium- und Sulfoniumhaloide:



Hiernach kann also das Triphenylcarbonium-Kation nur den Kationen der übrigen Oniumsalze analog konstituiert sein, also an das zentrale Kohlenstoffatom drei normale Benzolreste in direkter Bindung, aber das Anion in indirekter Bindung enthalten, wie dies z. B. bei den Trialkylsulfoniumsalzen für das zentrale Schwefelatom mit den direkt gebundenen drei Alkylen und dem indirekt gebundenen Halogenatom gilt:



Daß das Triphenylmethylchlorid in Schwefeldioxyd die viel geringere molekulare Leitfähigkeit $\lambda_{252} = 20$ besitzt, stimmt ebenfalls

¹⁾ Ph. Ch. 43, 385 [1905].

damit vortrefflich überein, daß es nach obiger Tafel IV unter gleichen Bedingungen in mit Schwefeldioxyd gesättigter Chloroform-Lösung auch viel schwächer absorbiert. Denn da nach den oben zitierten Messungen Waldens Oniumchloride auch in Schwefeldioxyd ebenso gut leiten, wie die zugehörigen Oniumbromide, kann die viel geringere Leitfähigkeit des Chlorids ebenso wie seine viel geringere Absorption nur davon herrühren, daß es sich nicht total, wie das Bromid durch Schwefeldioxyd zu dem Salz isomerisiert, sondern stets nur Gleichgewichte $\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \xrightleftharpoons{\text{SO}_2} [\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \text{Cl} \cdot \text{SO}_2$ bildet.

Dadurch, daß zwei so verschiedene Methoden wie die der Leitfähigkeit und der Lichtabsorption zu demselben Ergebnis führen, daß in allen gelben Lösungen ein und derselbe farbige Komplex $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$ als Kation vorhanden ist, wird wohl jeder Zweifel an der Richtigkeit dieser neuen Auffassung der Carboniumsalze beseitigt: Das Triphenylcarbonium ist statisch ein ebenso normales Kation wie die Kationen aller übrigen Oniumsalze, und von ihnen optisch nur durch seine starke Eigenfarbe und chemisch durch seine äußerst schwach positive Natur und damit durch die Instabilität seiner Salze verschieden. Auffallend ist elektrochemisch nur, daß das Triphenylcarbonium-Ion trotz seines viel größeren Molekulargewichts doch nicht langsamer wandert, als das Trimethylsulfonium-Ion, daß also die Benzolreste hier nicht anders wirken, als die Alkylreste.

Noch auffallender ist aber die schon bei gewissen gelben Lösungen in »indifferenten« Medien zuerst optisch, dann aber auch elektrochemisch beobachtete Tatsache, daß die darin vorhandenen Lösungsgleichgewichte nicht, wie die konzentrierten Lösungen in Nitro-methan oder die in $(\text{CHCl}_3 + \text{SO}_2)$, sich mit zunehmender Verdünnung, also mit zunehmender Konzentration der umlagernd wirkenden Medien im Sinne dieser Wirkung merklich stärker auf die Seite der Carboniumsalze verschieben, sondern anscheinend von der Masse des Lösungsmittels nicht mehr merklich veränderliche Gleichgewichte bilden, da die Leitfähigkeit bei wachsender Verdünnung nicht wächst. Dies gilt allerdings wohl nur für solche Lösungen, die relativ sehr wenig Carboniumsalze enthalten und wurde vor allem festgestellt an den Lösungen des Perchlorats in Acetylen-tetrachlorid. Gefunden wurde, in befriedigender Übereinstimmung mit einer Messung K. A. Hofmanns¹⁾,

$[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \text{ClO}_4$ in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ bei 25°	ν	30	60	120	480
1. Versuch	λ	6.1	5.5	5.2	5.2
2.	λ	—	5.8	5.6	5.5

Ähnliches gilt auch für die Phenol-Lösungen.

¹⁾ B. 43, 186 [1910].

Die Leitfähigkeit in *m*-Kresol ist, wie schon A. v. Baeyer ohne Angabe von Zahlen fand, stets sehr gering, obgleich alle, auch die ψ -Haloidsalze, in Phenolen zufolge ihrer sehr starken Absorption, viel weitgehender als in allen andern nicht sauren Medien, als echte Salze gelöst sind. Doch stimmt dies damit überein, daß die Phenol-Lösungen aller Salze sehr schlecht leiten¹⁾. Aber auch in diesen Lösungen wächst die Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung nur sehr wenig oder gar nicht, wie folgende Messungen zeigen:

	ν	16	32	64
Chlorid bei 25° . . .	λ	0.17	0.20	—
Bromid bei 25° . . .	λ	0.58	0.62	—
Perchlorat bei 25° . . .	λ	1.09	1.08	1.14

Daß die molekulare Leitfähigkeit ebenso wie nach meinen früheren Versuchen die molekulare Lichtabsorption derartiger Lösungen in gewissen indifferenten Medien schon bei mäßiger Verdünnung konstant bleibt, daß also die in ihnen enthaltenen Gleichgewichte (farbiges Salz-Solvat \rightleftharpoons farbloses ψ -Salz-Solvat) mit steigender Masse der die Gleichgewichte erzeugenden Flüssigkeiten sich nicht mehr einseitig verschieben, kann noch nicht befriedigend erklärt werden, zumal da diese Eigentümlichkeit nur bei den Carboniumsalzen beobachtet worden ist, während z. B. die Lösungen der Pyridoniumjodide in Chloroform sich bis zu starken Verdünnungen mit der Konzentration des Lösungsmittels deutlich optisch verändern.

III. Die chemischen Beweise der Komplexformel

können natürlich nur darin beruhen, daß die bekannten Reaktionen und chemischen Eigentümlichkeiten der Carboniumsalze ausschließlich mit Hilfe dieser neuen, also mit keiner der älteren Formeln erklärt werden können, und zwar gerade dann, wenn die der Komplexformel hierin nächststehende chinolide Formel XXII. versagt. Denn die



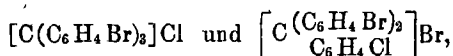
berechtigten Einwände gegen letztere richten sich vor allem dagegen, daß danach in den Carboniumsalzen ein ungesättigter chinon-ähnlicher Sechsring und eine strukturell fixierte Bindung des Anions an diesen Ring vorhanden sein sollte — und fallen somit bei der Komplexformel $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{X}$ ohne chinoiden Benzolring und ohne strukturelle Bindung des Anions von selbst hinweg.

1. Schon die bisher nicht genügend betonte außerordentliche Indifferenz aller drei Benzolreste der Triphenylcarboniumsalze ist nur mit Hilfe der Komplexformel verständlich. Denn wie in den anorga-

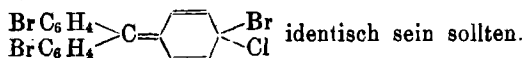
¹⁾ Vergl. z. B. C. Riesenfeld, Ph. Ch. 14, 350 [1912].

nischen Komplexsalzen die analytischen Reaktionen der im Komplex befindlichen Gruppen, also z. B. in dem Salze XXIII. die Reaktionen der direkt gebundenen Ammoniakmoleküle und Chloratome verschwunden sind, so sind auch in den organischen Komplexsalzen $[C(C_6H_5)_3]X$ die innerhalb des Komplexes direkt gebundenen Benzolreste insofern »analytisch maskiert«, d. i. unter denselben Bedingungen, unter denen Benzol und namentlich auch die drei Benzolreste des strukturell nächst verwandten Triphenylmethans reagieren, indifferent geworden. So werden die Triphenylcarboniumsalze nicht oder höchstens ebenso schwierig bromiert, nitriert und sulfuriert, wie nach Vorländer¹⁾ die gleichfalls in einem komplexen Kation vorhandenen Benzolreste der quaternären Anilinsalze $[R_3N.C_6H_5]X$. So bleibt das Sulfat $[C(C_6H_5)_3]SO_4H$ sogar in stark anhydridhaliger Schwefelsäure unverändert, während doch alle anderen monosubstituierten Benzolderivate hierbei zu Sulfonsäuren gelöst werden. So wird endlich Triphenylcarbinol unter denselben Bedingungen, unter denen Triphenylmethan nitriert wird, was schon E. Fischer²⁾ als sehr auffallend hervorhob, nicht angegriffen und nach meinen auch abgeänderten Versuchen überhaupt nicht glatt nitriert; es wird eben zu Triphenylcarboniumnitrat gelöst und bleibt als solches intakt. Und da chinoiden Verbindungen gegen Halogene und Salpetersäure bekanntlich sehr empfindlich sind, ergibt sich aus dieser Indifferenz die Abwesenheit eines solchen Ringes in den Triphenylcarboniumsalzen, und die Anwesenheit des Komplexes $[C(C_6H_5)_3]^+$ als Kation.

2. Die Komplexformel erklärt aufs einfachste die mit der chinoiden Formel gleichfalls unvereinbare Isomerie gewisser bromierter Triphenylcarboniumchloride mit chlorierten Triphenylcarboniumbromiden, z. B. von *p*-Tribrom-triphenylcarboniumchlorid mit *p*-Chlordibrom-triphenylcarboniumbromid im Sinne der Formeln



während diese zwei Isomeren nach Kehrman-Gombergs Formel

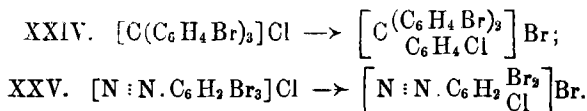


3. Dasselbe gilt auch von der eigentümlichen Umlagerung des eben erwähnten Chlorids in das isomere Bromid, die durch die chinoiden Formel überhaupt nicht und durch alle übrigen Formeln wenigstens nicht befriedigend erklärt werden kann. Diese Atomwanderung (XXIV.) ist vollkommen analog der von mir vor Jahren³⁾ entdeckten Umlagerung bromierter Diazoniumchloride in chlorierte Diazoniumbromide (XXV.):

¹⁾ B. 52, 283 [1919].

²⁾ A. 194, 256.

³⁾ B. 30, 2334 [1897].

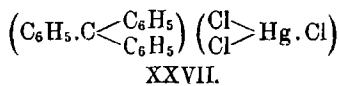
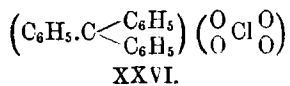


Und da die letztere Reaktion für »N₂-Oniumhaloide« charakteristisch ist, wird auch die erstere zu einem Beweis, daß auch die C-Oniumsalze analog konstituiert sind. So tritt sie auch nicht bei den zugehörigen farblosen Pseudosalzen, z. B. beim *p*-Tribrom-triphenylmethylchlorid, Cl.C(C₆H₄Br)₃, ein, wohl aber in deren gelben Schwefeldioxyd-Lösungen, in denen, wie oben nachgewiesen, Carboniumsalze enthalten sind. Und bei diesen *para*-bromierten C-Oniumchloriden kommen ebenso wie bei den *para*-bromierten N₂-Oniumchloriden, die in zweiter Sphäre kreisenden Chloratome den in *para*-Stellung, also am weitesten nach außen stehenden Bromatomen räumlich so nahe, daß sie ihre Plätze wechseln können. Die von A. v. Baeyer mit Recht gegen die chinoide Formel erhobenen Einwände werden also zu gewichtigen Stützen der Komplexformel.

4. Endlich zeigen sich auch noch andere chemische Analogien zwischen Triphenylcarboniumsalzen und Diazoniumsalzen, die zwar hier wie dort noch nicht befriedigend erklärt werden können, aber dennoch dartun, daß auch die Carboniumsalze den Diazoniumsalzen analog konstituierte komplexe Kationen enthalten. So werden beide Salzreihen durch Alkohol einerseits unter Bildung von Aldehyd in die Stammkohlenwasserstoffe verwandelt: die Benzoldiazoniumsalze in Benzol und die Triphenylcarboniumsalze in Triphenylmethan¹⁾ und andererseits unter Freiwerden von Säure in Äther übergeführt: die Diazoniumsalze über die Diazoäther in Phenoläther und die Triphenylcarboniumsalze in Triphenylcarbinoläther C₂H₅.O.C(C₆H₅)₃.

Chemische Natur und Formulierung der Triphenylcarboniumsalze mit komplexen Anionen.

Die meisten Carboniumsalze mit den gewöhnlichen starken Sauerstoffsäuren sind ohne weiteres im Sinne der Komplexformeln auch für die Anionen zu formulieren, also z. B. das Perchlorat im Sinne der Formel XXVI.; ebenso die Additionsprodukte der Triphenylmethylhaloide mit Metallchloriden als analoge Verbindungen mit komplexen halogenhaltigen Anionen, also z. B. das HgCl₂-Salz im Sinne der Formel XXVII.:



¹⁾ J. Schmidlin und Garcia Banús, B. 45, 3188 [1912].

Die Beweglichkeit der ionogenen Bindung kommt hierbei besonders deutlich zum Ausdruck: Anionen und Kationen sind überhaupt nicht durch zwei bestimmte Atome strukturell miteinander verkettet, sondern werden umeinander rotieren und deshalb (bei der Ionisation) sich leicht voneinander trennen können.

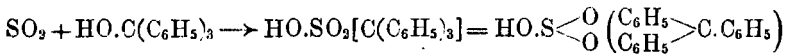
Die Metallchlorid-Verbindungen vom Typus XXVII. werden sich aus den Komponenten folgendermaßen bilden: Zuerst entsteht ein Anlagerungsprodukt im Sinne von P. Pfeiffer mit gelockerter Bindung des Chlors am Methan-Kohlenstoff: $(C_6H_5)_3C.Cl..HgCl_2$; in diesem Zwischenprodukt wird aber dieses Chloratom durch die Verbindung mit $HgCl_2$ in die Sphäre der indirekten ionogenen Bindung herausgezogen, wird dadurch mit den beiden anderen Chloratomen gleichwertig, erzeugt also das komplexe Anion $HgCl_3'$ und damit gleichzeitig das komplexe Kation $[C(C_6H_5)_3]'$. Auch das wichtige Zinnchlorid-Salz entspricht zweifellos der Formel $[C(C_6H_5)_3][Cl_5Sn]$; denn obgleich das Zinn hier mit der abnormen Koordinationszahl 5 auftritt und eine Säure $SnCl_5H$ bzw. Salze $SnCl_5Me$ sonst nicht bekannt sind, fungiert es doch mit derselben Zahl in zahlreichen von P. Pfeiffer¹⁾ nachgewiesenen Additionsprodukten mit Sauerstoffverbindungen wie $(C_2H_5)_2O, SnCl_4$. Damit wird auch das Zinnchlorid-Komplexsalz ein normales Glied der aus den Metallchloriden $HgCl_2, AlCl_3, SnCl_4$ und $SbCl_5$ gebildeten Carboniumsalze $CAr_3.Cl_2Hg, CAr_2.Cl_4Al, CAr_2.Cl_5Sn$ und $CAr_3.Cl_6Sb$. Vielleicht wird nur durch den sehr schwach positiven Charakter des Triphenylcarboniums die Addition eines zweiten Mols $(C_6H_5)_3C.Cl$, d. i. die Bildung der normalen Alkali-Salzen $[SnCl_6]Me_2$ entsprechenden Carboniumsalze $[SnCl_6][(C_6H_5)_3C]_2$ mit der maximalen Koordinationszahl des Zinns = 6 verhindert.

Die in den gelben Lösungen von Triphenylcarbinol und Triphenylmethylhaloiden in Schwefeldioxyd enthaltenen Carboniumsalze, deren Isolierung selbst bei tiefer Temperatur mir ebenso wenig gelang als Walden, erhalten natürlich jetzt wesentlich andere Formeln, als sie früher vorgeschlagen²⁾ worden sind. So kann die Lösung von $HO.C(C_6H_5)_3$ in SO_2 weder ein einfaches Additionsprodukt $SO_2..HO.C(C_6H_5)_3$ noch die Triphenylmethan-sulfonsäure, $(C_6H_5)_3C.SO_3H$, wie l. c. angenommen wurde, enthalten, da diese inzwischen isolierte Säure, wie zu erwarten war, farblos ist und da dann in der gleichfalls gelben Lösung des Bromids das analoge Sulfonsäurebromid, $(C_6H_5)_3C.SO_2Br$, angenommen werden mußte, das aber als Nicht-Elektrolyt unmöglich ebenso gut leiten dürfte, als die Lösung von $N(CH_3)_4Br$ in SO_2 . Da in diesen Lösungen inzwischen das Triphenylcarbonium-Kation nachgewiesen ist, ist auch die Konstitution des

¹⁾ A. 398. 137 [1913].

²⁾ Ph. Ch. 43. 450 [1905].

Anions eindeutig: es. ist das normale, in den sauren Sulfiten enthaltene Sulfite-Ion; die Lösungen des Carbinols enthalten die nach der Gleichung:



gebildeten sauren Triphenylcarboniumsulfite, und das Triphenylcarbinol wirkt hierbei nicht, wie Walden damals kaum anders annehmen konnte, als echte, sondern als Pseudo-Carboniumbase, die sich also bei der Salzbildung isomerisiert. Hiermit stimmt vortrefflich überein, daß die von mir bei derartigen indirekten Salzbildungen von Pseudobasen zuerst nachgewiesenen Zeitphänomene nach Walden¹⁾ auch an der Lösung von Triphenylcarbinol in SO_2 beobachtet worden und jetzt natürlich als eine Folge der Umwandlung des Carbinols in das konstitutiv veränderte Carboniumsalz zu deuten sind.

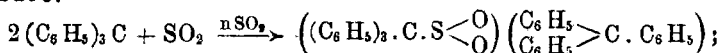
Die Triphenylmethylhaloide werden mit SO_2 ganz analog reagieren; das Chlorid wird also zuerst ein Anlagerungsprodukt $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{Cl} \cdot \text{SO}_2$ mit gelockerter Bindung des Chlors am Kohlenstoff, und sodann ein Umlagerungsprodukt mit dem komplexen Anion $\text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$, also ein Carboniumsalz der der Chlorsulfonsäure, $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H}$, entsprechenden Chlorsulfinsäure, $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H}$, oder $\text{H} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right) \text{S} \cdot \text{Cl}$ bilden, also der Formel $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right) \text{S} \cdot \text{Cl}$ entsprechen²⁾. Die freie Säure wird danach auch in den gut leitenden Lösungen von HCl in überschüssigem Schwefeldioxyd vorhanden sein, aber homogen ebenso spontan in HCl und SO_2 zerfallen, wie die schweflige Säure $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H}$ in H_2O und SO_2 . Natürlich werden auch alle übrigen Oniumhaloide in SO_2 als chlorsulfinsäure Salze, z. B. als $(\text{NR}_4) \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right) \text{S} \cdot \text{Cl}$ gelöst und wegen ihrer fast identischen, sehr großen Leitfähigkeit praktisch vollkommen ionisiert sein, aber gleichfalls bei Entfernung des überschüssigen Schwefeldioxyds spontan in ihre Komponenten zerfallen. Auch hier ist aber, wie in der Reihe der Phosphoniumhaloide, PH_4J , das Jodderivat beständiger; denn die

¹⁾ l. c., S. 447.

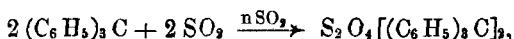
²⁾ Hierdurch erklärt sich auch die ohnedem auffallende Tatsache, daß alle diese Oniumhaloide nur in SO_2 gleich gut leiten, obgleich bekanntlich in den übrigen nicht wäßrigen Medien stets die Chloride am wenigsten und die zugehörigen Jodide am stärksten leiten bzw. dissoziiert sind. Die einfachen Haloidsalze, z. B. $\text{NR}_4(\text{Cl} \cdot \text{Br} \cdot \text{J})$, mit verschieden fester Bindung des Kations an die drei verschiedenen Halogene enthalten das Kation in den halogensulfinsäuren Salzen, z. B. $\text{NR}_4(\text{O}_2 \cdot \text{SX})$, gleichartig an zwei Sauerstoffatome, aber weniger fest gebunden, und werden daher gleichartig weitgehend dissoziiert.

von Walden und Centnerzwer¹⁾ isolierte Verbindung KJ, SO₂ kann wohl nur im Sinne der Formel $K\left(\begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \right) S.J$ ein jodsulfinsaures Salz sein.

Demnach kann aber auch in der Schwefeldioxyd-Lösung des freien Triphenylmethyls wegen ihres erheblichen Leitvermögens nicht, wie l. c., S. 453 vorgeschlagen, ein sulfonartiges Additionsprodukt $(C_6H_5)_3C.SO_2.C(C_6H_5)_3$ vorhanden sein, sondern wohl das Triphenylcarboniumsalz der Triphenylmethyl-sulfinsäure:

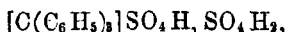


vielleicht aber auch das Triphenylcarbonium-hydrosulfit:



da sich das Triphenylmethyl eventuell auch gleich einem Metall wie Zink in Schwefeldioxyd lösen könnte.

Nur die Konstitution des gelben Salzsäure-Additionsproduktes an Triphenyl-chlor-methan, $[C(C_6H_5)_3]Cl, 6HCl$, bleibt noch ähnlich unbestimmt, als die des sogen. dimol. Sulfats,



und verwandter »saurer Salze«; doch betrifft diese Unsicherheit lediglich das Anion und ist in letzter Instanz zurzeit noch ebenso wenig zu formulieren, wie der dimolare Fluorwasserstoff.

Aufgeklärt wird endlich auch durch die neue Theorie der Carboniumsalze

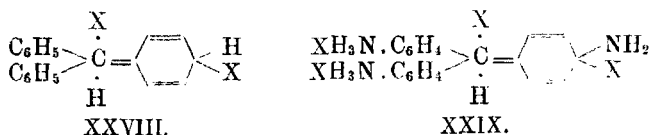
die Konstitution der gelben, höchst-säurigen Salze
aus Anilin-Farbstoffen,

die nach F. Kehrmann in den Lösungen der basischen Triphenylmethan-Farbstoffe in konzentriertester Salz- und Schwefelsäure vorhanden sind und wegen ihrer optischen Ähnlichkeit mit Triphenylcarboniumsulfat analog seiner für letzteres Salz aufgestellten Formel XXVIII. angeblich sechswertigen Kohlenstoff enthalten sollen, also

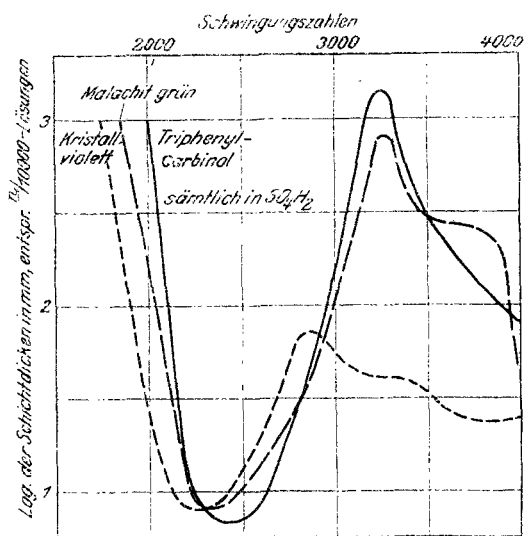
¹⁾ Ph. Ch. 55, 338 [1900].

Beiläufig sei auch erwähnt, daß die Leitfähigkeit der Halogene in flüssigem Schwefeldioxyd chemisch durch eine Salzbildung erklärt werden kann. Wie Hr. Fichter (Z. a. Ch. 91, 134) gezeigt hat, existieren Salze des dreiwertigen Jods mit starken Sauerstoffsäuren, die, analog dem Jodtrichlorid, gelb sind; so z. B. $J(ClO_4)_3$, $J_2(SO_4)_3$ und $J(JO_3)_3$. Deshalb dürfte wohl in den gelben Lösungen von Jod in SO₂ auch das analoge Jodisalz der Jodsulfinsäure, $J(SO_2J)_3$, enthalten sein.

z. B. entsprechend der Formel XXIX. für das gelbe, viersäurige Salz aus Fuchsin; eine Formel, die sich freilich schon dadurch selbst widerlegt, weil nach ihr eine freie Aminogruppe in konz. Schwefelsäure vorhanden wäre.



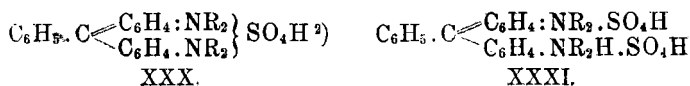
Daß die bisher nur in Lösungen nachgewiesenen Salze dem Triphenylcarboniumsulfat optisch überaus ähnlich sind, tritt durch die von mir stets verwendete exaktere Methode der Bestimmung der Lichtabsorption und ihrer graphischen Darstellung nach Baly und Desch besonders deutlich hervor. Alle diese Lösungen besitzen ein durch die Anwesenheit des »Triphenylcarbonium-Bandes« charakterisiertes Absorptionsspektrum. Wie Tafel VIII. zeigt, ist Malachitgrün in konz. SO_4H_2 bis auf unwesentliche Abweichungen optisch fast identisch mit



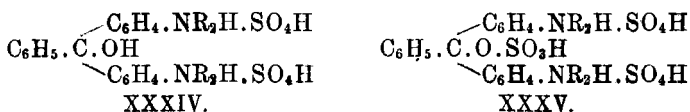
Tafel VIII.

Triphenylcarboniumsulfat, während Kristallviolett in konz. SO_4H_2 von letzterem Salz nur durch eine mäßige Verschiebung des Carboniumbandes nach längeren Wellen und stärkerer Absorption im Ultraviolett verschieden ist. Alle diese Salze gehören also sicher zu den Carboniumsalzen, gehören aber natürlich ebenso sicher nicht dem von mir für letztere als unrichtig erwiesenen Formeltypus Kehrmanus an.

Auf welche Weise die basischen Triphenyl methan-Farbstoffe durch Addition von SO_4H_2 in Verbindungen vom Typus der Carboniumsalze $[\text{C}_6\text{Ar}_3]\text{SO}_4\text{H}$ übergehen, werde am Malachitgrün entwickelt: Dieses Salz erhält, wie ich gezeigt habe¹⁾, seinen Farbstoffcharakter durch die gleichzeitige Bindung des Anions an seine beiden Aminogruppen, entsprechend der »konjugiert-chinoiden« Formel XXX. Durch nochmalige Addition von Säure entsteht, unter Aufhebung der Konjunktion, also durch Bindung je eines Säurerestes an je eine Aminogruppe, das einfach-chinoide, orangefarbene Salz XXXI :



Wie nun außer diesem letzteren chinoiden Salz bekanntlich¹⁾ noch das durch Addition von Wasser aus ihm ableitbare farblose Carbinolsalz XXXIV. besteht, so wird das Salz XXXI. in konz. Schwefelsäure durch Addition von HSO_4H primär in ein analog konstituiertes Salz XXXV. vom Carbinoltypus übergehen:



Aber wie die einfachste Verbindung von diesem Typus, das Pseudosalz oder der Schwefelsäureester des Triphenylcarbinols $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, in konz. Schwefelsäure nicht existiert, sondern sich spontan zu dem echten Salz, dem Triphenylcarboniumsulfat $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{SO}_4\text{H}$, isomerisiert, so wird dasselbe auch spontan mit dem Salz XXXV. geschehen: Der esterartig am Zentralkohlenstoffatom gebundene SO_4H -Rest wird in die äußere Sphäre wandern und dadurch ein dem Triphenylcarboniumsulfat analoges Carboniumsalz XXXVI. erzeugen, in dem nur an Stelle zweier Benzol-Wasserstoffatome zweimal die Gruppe

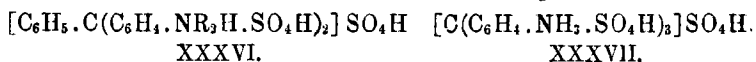
¹⁾ B. 52, 509 [1919].

²⁾ Der obigen meri-chinoiden Komplexformel XXX. analog ließe sich natürlich auch die Komplexformel des einfachen (nicht amidierten) Triphenylcarboniumsulfats durch die Konjunktionsformel XXXII darstellen und aus der einfach-chinoiden Formel XXXIII ableiten, indem das nach der letzteren



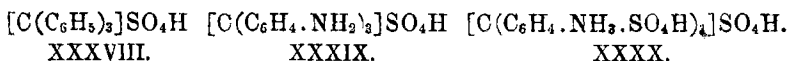
Formel nur an den chinoiden Benzolring gebundene Anion gleichzeitig auch noch von einem benzoiden Benzolring gebunden wird. Doch hat diese Ableitung natürlich nur eine formelle und keine reelle Bedeutung.

(NR₂H.SO₄H) oder an Stelle zweier Benzolreste zwei Reste des *N*-Dimethyl-anilin-Sulfats C₆H₄.NR₂H.SO₄H sich befinden. Damit ist also die Konstitution des gelben, dreisäurigen Salzes aus Malachitgrün und natürlich auch die der gelben, viersäurigen Salze aus Krystallviolett und Fuchsin (XXXVII.) aufgeklärt:

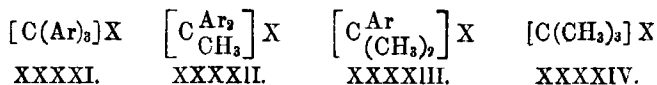


Letzteres Salz könnte daher mit einem kurzen, obgleich nicht ganz richtig gebildeten Namen als »Tri-Anilinsulfato-Carbonium-sulfat« bezeichnet werden.

Mit dieser Auffassung wird es auch vollständig befriedigend erklärt, daß diese gelben Salze viel schwächer als die Farbstoffsalze und äußerst ähnlich dem Triphenylcarboniumsulfat absorbieren. Denn wie bekanntlich die Absorption des Benzols durch Einführung der ungesättigten, auxochromen Aminogruppe, also beim Übergang in Anilin, wesentlich verändert und verstärkt wird, dann aber beim Übergang in die gesättigten Anilinsalze wieder geschwächt und benzolähnlich wird, so zeigen sich ganz dieselben optischen Effekte, wenn die Reste dieser drei Stoffe: C₆H₅, C₆H₄.NH₂ und C₆H₄.NH₂.SO₄H durch direkte Bindung an ein Zentralkohlenstoffatom zu Triphenylcarbonium-Anionen vereinigt sind, nur deshalb noch viel stärker, weil in einem Molekül dieser Triphenylmethan-Derivate drei solcher Gruppen vorhanden sind: So steigert sich die Absorption des gelben Triphenylcarboniumsulfats XXXVIII., z. B. durch drei auxochrome Aminogruppen bis zu der des blautichig-roten Fuchsin-salzes XXXIX., wird aber durch deren Salzbildung in den gelben, höchst-säurigen Salzen XXXX. wieder fast bis zu dem ursprünglichen Zustand des Salzes XXXVIII. geschwächt:



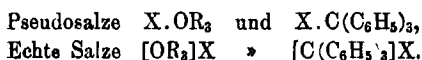
Daß, wie zum Teil schon aus Arbeiten von Gomberg, Schmidlin und Walden hervorgeht, außer den Triarylcarboniumsalzen XXXXI. auch die viel unbeständigeren Diarylcarboniumsalze XXXXII. und die noch zersetzlicheren Monarylcarboniumsalze XXXXIII., ja sogar Trimethylcarboniumsalze XXXXIV. existieren, soll später in einer be-



sonderen Mitteilung gezeigt werden; doch muß auf dieses Ergebnis schon hier mit Bezug auf die direkt anschließende Arbeit hingewiesen werden.

Zusammenfassung.

Wie physikochemisch durch Lichtabsorption und Leitfähigkeit nachgewiesen und durch chemische Reaktionen bestätigt wurde, bestehen im Gegensatz zu der bisher verbreitetsten Auffassung nur zwei scharf gesonderte Gruppen von Triphenyl-methan-Derivaten, die also diskontinuierlich in einander übergehen und sich nur scheinbar, d. i. durch Bildung von festen oder Lösungsgleichgewichten, häufig kontinuierlich in einander verwandeln. Es bestehen also außer den chemisch und strukturell normalen, farblosen und nicht leitenden Triphenyl-methyl-Verbindungen nur noch die chemisch und konstitutiv anomalen, gelben und gut leitenden Triphenyl-carboniumsalze von äußerst starker charakteristischer und deshalb zu ihrem Nachweis dienender Lichtabsorption. An Stelle der bisherigen Versuche, sie als Verbindungen mit »ionisierbaren« Kohlenstoffvalenzen oder mit einzelnen ungesättigten Kohlenstoffatomen oder endlich mit chinoiden bzw. chinoliden Benzolringen zu deuten, hat die Auffassung zu treten, daß sie als C-Oniumsalze analog konstituiert sind wie alle übrigen N-, P-, O- und S-Oniumsalze, also der Komplexformel $[C(C_6H_5)_3]X$ mit indirekter, ionogener Bindung der als Anionen abdissoziierbaren Gruppen (X) an das komplexe Triphenylcarbonium-Kation entsprechen, wie dies auch schon von W. Biltz¹⁾ angenommen worden ist. Beweisend hierfür ist, daß wie bei den übrigen Oniumhaloiden, so auch hier zwei isomere Reihen von Halogen-Derivaten existieren: 1. die Pseudosalze mit direkter, nicht ionogener Bindung der Halogenatome und 2. die echten Salze mit indirekter, ionogener Bindung der Halogenatome; so daß also die C-Oniumsalze sich ganz analog den O-Oniumsalzen verhalten:



Beide Reihen werden auch unter ähnlichen Bedingungen, namentlich durch gewisse anscheinend »indifferente« Lösungsmittel ($CHCl_3$, $CHCl_2$, $CHCl$, $CH_3 \cdot NO_2$ u. a.) partiell isomerisiert, bilden also Lösungsgleichgewichte. So wird aus dem ψ -Salz $Br \cdot C(C_6H_5)_3$ ein Lösungsgleichgewicht



das allerdings stets weitgehend auf der Seite des ψ -Salzes liegt. Allein je leichter und vollständiger die Halogenatome durch Addition von chemisch wirksamen Stoffen komplexe Anionen bilden, um so mehr verschieben sich entsprechend der Zunahme der Farbintensität des »Carboniumgelb« und der Leitfähigkeit solcher Lösungen die Lösungsgleichgewichte auf die Seite der das komplexe Kation $[C(C_6H_5)_3]^+$ enthaltenden Carboniumsalze. Dies geschieht erstens durch strukturell ungesättigte Säure-anhydride, wie SO_2 , die anscheinend nur lösen, tatsächlich aber komplexe Anionen, wie SO_2Cl^- , bilden und das Bromid sogar total in das Salz $[C(C_6H_5)_3](O_2S \cdot Br)$ verwandeln. Zweitens geschieht dies durch koordinativ ungesättigte Schwermetallchloride, wie $HgCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, die mit dem Chlor des Triphenylmethylchlorids in Lösung partiell, in festem Zustande total die Tri-

¹⁾ Z. Ang. 33, Nr. 102, Aufsatzteil S. 313 [1921].

phenylcarboniumsalze der komplexen Anionen HgCl_2 , AlCl_3 , SnCl_4 , SbCl_5 bilden — ähnlich der längst bekannten Bildung von Carboniumsalzen aus der ψ -Base Triphenylcarbinol durch starke Sauerstoffsäuren. Aber selbst diese letzteren stabilsten Carboniumsalze werden nur in starken Säuren unverändert oder in säurebildenden Medien, wie Essigsäure-anhydrid, fast unverändert als normale, farbige Elektrolyte gelöst. Und sogar in denselben anscheinend indifferenten Medien wie CHCl_3 , CHCl_2 , CHCl , und CH_3 , NO_2 , die aus Pseudohaloidsalzen partiell die echten Haloidsalze erzeugen, also Lösungsgleichgewichte $\text{X} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \rightleftharpoons [\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{X}$ bilden, wird selbst das Carboniumperchlorat $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{ClO}_4$ weitgehend in ein Lösungsgleichgewicht dieses echten Salzes und des ψ -Salzes, d. i. des Triphenylcarbinol-Perchlorsäureesters, verwandelt: $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{ClO}_4 \rightleftharpoons \text{ClO}_3 \cdot \text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Alle diese Lösungsgleichgewichte in nicht sauren Medien verschieben sich nur bei starker Konzentration gemäß dem Massenwirkungsgesetz, werden aber schon bei mäßiger Verdünnung praktisch konstant und folgen dann dem Gesetz von Beer.

Äther verwandelt bei genügender Konzentration alle Lösungsgleichgewichte unter Entfärbung in homogene Lösungen der nicht leitenden ψ -Salze. Doch wird das ψ -Perchlorat bei Entfernung des Äthers bzw. beim Übergang in den festen Zustand in das echte Salz zurückisomerisiert. — Auch das chemische Verhalten der Carboniumsalze ist nur durch die Komplexformel $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{X}$ zu erklären. Wie alle direkt an die Zentralatome komplexer Kationen gebundenen Gruppen sind auch deren Benzolreste durch ihre üblichen Reaktionen (Bromierung, Sulfurierung und Nitrierung) nicht zu erkennen, also analytisch maskiert. Ferner erweisen sich die C-Oniumsalze den N₂-Oniumsalzen (Diazoniumsalzen) als konstitutiv verwandt durch die Gemeinsamkeit mehrerer eigentümlicher Reaktionen: so gehen *para*-bromierte Triphenylcarboniumchloride in *para*-chlorierte Triphenylcarboniumbromide ähnlich über wie *para*-bromierte Benzoldiazoniumchloride in *para*-chlorierte Benzoldiazoniumbromide; so werden die Triphenylcarboniumsalze durch Alkohol in Triphenylmethan verwandelt, analog wie die Benzoldiazoniumsalze in Benzol u. a. m. Zu den Carboniumsalzen gehören auch die von F. Kehrmann nachgewiesenen, aber von ihm nicht richtig gedeuteten, bisher nur in sehr stark sauren Lösungen existierenden gelben, höchstsauren Salze aus Fuchsin-Farbstoffen; so ist das vierfach saure Sulfat aus Fuchsin ein dem Triphenylcarboniumsulfat $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{SO}_4\text{H}$ analoges Tri-anilinsulfato-carboniumsulfat $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{SO}_4\text{H})_3]\text{SO}_4\text{H}$.

Die in dieser Arbeit enthaltenen Versuche sind teils von Hrn. Fr. Boßler, teils von meiner Privatassistentin Fr. Dr. Diemar in dankenswerter Weise ausgeführt worden.