

3. Heliumbildung aus Aktinium.

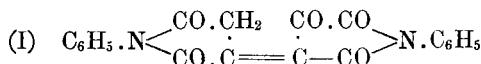
Ich habe fast zu derselben Zeit, als ich meine Radium-Heliumröhren herstellte¹⁾), also vor mehr als 2 Jahren, in ähnlicher Weise 0.5 g eines relativ starken Emanumpräparates in Form von Oxyd in eine Geißler-Röhre eingeschlossen und möglichst evakuiert. Das Vakuum hat sich während dieser Zeit unverändert gehalten, und Helium konnte bei dem schwachen Leuchten des Gasinhalts nicht bemerkt werden. In letzter Zeit aber gelang es, nach dem Erhitzen der Substanz im Spektrum des Gasraumes okular die D₃-Linie des Heliums sicher zu identifizieren. Dies steht im Einklang mit einer früheren Angabe Debierne²⁾), welcher in den vom Aktinium entwickelten Gasen, in ähnlicher Weise wie Ramsay beim Radium, Helium gefunden hat.

Mittel aus der Jagor-Stiftung waren auch bei dieser Arbeit von Nutzen.

415. S. Ruhemann: Zur Frage nach der Konstitution des Xanthoxalanils.

(Eingegangen am 18. Juni 1907.)

In einer im vorigen Jahre veröffentlichten Arbeit³⁾) habe ich gezeigt, daß das von W. Wislicenus durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf eine Mischung von Oxalsäureester und Acetanilid erhaltenen und als Xanthoxalanil bezeichnete Produkt die Formel C₂₀H₁₂O₅N₂ besitzt. Die Tatsache, daß dasselbe sich leicht zersetzt, wenn es mit verdünntem Alkali auf dem Wasserbade erhitzt wird und dabei Di-anilaconitsäure liefert, die ihrerseits durch Salzsäure in Aconitsäure übergeht, veranlaßte mich, der Verbindung die Struktur



zuzuerteilen.

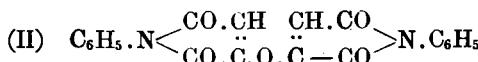
In dem vorletzten Hefte dieser Berichte teilen Wohl und Freund⁴⁾ die Ergebnisse einer in der mir unzugänglichen Dissertation von W. Freund niedergelegten Arbeit mit, welche sie zu der Ansicht

¹⁾ Diese Berichte **38**, 2299 [1905]. ²⁾ Compt. rend. **141**, 383 [1905].

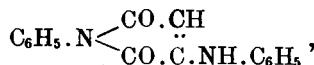
³⁾ Journ. Chem. Soc. **89**, 1236, 1847 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **40**, 2304 [1907].

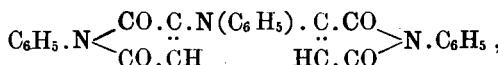
führten, daß das Xanthoxalanil als das Anhydrid des Oxymaleinsäureanils aufzufassen sei, und ihm daher die Formel



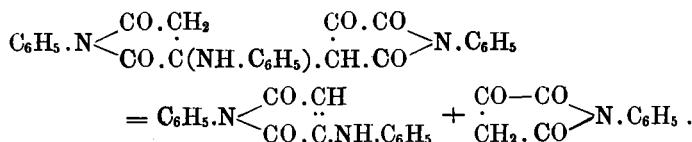
zukomme. Sie stützen diese Annahme auf das von ihnen beobachtete Verhalten der Substanz gegenüber Anilin; bei der Digestion mit der Base bilden sich in ungefähr gleichen Mengen Anilinomaleinsäureanil,



und ein farbloser, hochschmelzender, unlöslicher Körper, den sie als Anilido-di-maleinsäureanil,



auffassen. Wohl und Freund sind der Ansicht, daß diese Reaktion sich mit Hilfe ihrer Formel (II) für Xanthoxalanil besser erklären lasse als mit der von mir aufgestellten (I), weil es schwer verständlich erscheint, daß ein durch Kohlenstoffbindung entstandenes Kondensationsprodukt (I) durch Anilin bei Wasserbadtemperatur etwa zur Hälfte wieder zerlegt wird. Ich meine aber, daß dieses Verhalten des Xanthoxalanils in gutem Einklang mit der Formel I steht, wenn man annimmt, daß zunächst Anilin addiert wird und alsdann Spaltung des Additionsproduktes in Anilinomaleinsäureanil und Oxymaleinsäureanil erfolgt:



Ein solcher Vorgang entspricht vollkommen der Zersetzung analoger Verbindungen, die aus der Vereinigung von organischen Basen mit Äthylenlderivaten entstehen; ich erinnere z. B. an die Einwirkung von Basen auf Dicarboxyglutaconsäureester und auf ungesättigte Ketone. Das zweite Spaltungsprodukt, Oxymaleinsäureanil, das sich bei vorstehender Reaktion bildet, wird sich alsdann mit Anilin zu dem von Wohl und Freund als Anilido-di-maleinsäureanil bezeichneten Körper kondensieren, dem jedoch, wie ich glaube, eine andere Struktur zu kommen wird, als die von jenen Herren angenommene, weil man erwarten sollte, daß eine Substanz von obiger Formel gefärbt sein müßte, wie es das Xanthoxalanil ist.

Wie der Vorgang, der sich bei der Einwirkung von Anilin auf das Xanthoxalanil vollzieht, eine befriedigende Erklärung durch die

Formel I findet, so gestattet sie auch die Deutung der von Wohl und Freund angegebenen Eigenschaft des Körpers, in zwei Formen aufzutreten, nämlich in der von mir durch Krystallisation aus Nitrobenzol erhaltenen roten Modifikation und in einer gelben, die in einander überführbar sind. Außerdem spricht das Verhalten des in ähnlicher Weise wie das Xanthoxalanil entstehenden Dithioxanthoxanils, über das ich kürzlich berichtet habe¹⁾, gegen eine Formel, die der von Wohl und Freund für Xanthoxalanil aufgestellten analog ist.

416. A. Hantzsch: Über die Ionen- und chromophore Indicatorentheorie.

(Eingegangen am 20. Juni 1907.)

Die unter gleichem Titel soeben publizierte Veröffentlichung von P. Rohland²⁾ gibt mir willkommenen Anlaß, einer irrgigen Auffassung entgegenzutreten, die merkwürdigerweise noch immer bei einigen Chemikern fortbesteht, obgleich sie eigentlich, obgleich noch nicht im Zusammenhang, bereits längst widerlegt ist.

Nach Hrn. P. Rohland basiert die chemische Theorie der Indicatoren, nach welcher deren Farbenveränderung auf Veränderung der Konstitution beruht, nur auf »Hypothesen desselben Wahrscheinlichkeitsgrades wie die Annahme der Ionen-Indicatorentheorie, nach der diese Stoffe, die an sich farblos sind, nur infolge der Dissoziation gefärbte (soll heißen farbige) Ionen bilden können«. Ich soll mich daher gegen diese letztere Ansicht, die Hr. Rohland speziell am Phenolphthalein verteidigt hat, »mit Unrecht« gewendet haben.

Hr. Rohland behauptet zunächst, daß die Grundlagen der chemischen Theorie der Indicatoren keine Erfahrungstatsachen sind und sein können. Tatsache ist aber, folgendes: Farbige Stoffe, wie KMnO_4 , HMnO_4 und MnO_4 -Ion oder Cuprisulfat und Cupri-Ion besitzen das gleiche Absorptionsspektrum. Diese »optische Isomorphie«, in welcher nach dem übrigens vortrefflichen kurzen »Abriß der Spektroskopie und Colorimetrie von E. Baur« angeblich für die Theorie »der Lichtabsorption eine eigentümliche Schwierigkeit liegt«, zeigt nur, daß die einfachste Annahme auch die einzige mögliche ist: daß nämlich in den betr. Permangan- und Kupferverbindungen die Komplexe MnO_4 und $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x$ (wohl $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$) als wahre Chromophore die Körperfarbe

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 91, 797 [1907].

²⁾ Diese Berichte 40, 2172 [1907].