

chende) Schwefelsäure bisher, soweit uns bekannt, nur sehr selten beobachtet worden ist: so bei dem Octan¹⁾, der Citronen-²⁾ und der Camphersäure³⁾, die übrigens alle drei hierbei nur Mono-Sulfosäuren lieferten.

Über das Verhalten der Isobutyldisulfosäure und ihrer Salze sei Folgendes bemerkt:

Wurde das Bariumsalz mit der 20-fachen Menge 10-prozentiger Salzsäure einige Stunden gekocht, so trat eine nur minimale Abspaltung der Sulfogruppen ein (kaum 1.2 % der vollständigen Hydrolyse). — Läßt man zu einer verdünnten Lösung der freien Säure bei Zimmertemperatur Bromwasser hinzutropfen, so wird die Mischung ziemlich rasch entfärbt, indem sie sich etwas trübt. — Eine verdünnte Lösung des Kaliumsalzes reduziert zugesetztes Kaliumpermanganat zwar nicht momentan, doch binnen weniger als einer Minute. Die Oxydation des Disulfonats ist dabei weitgehend. Es verbraucht pro Molekül fast 7 Atome Sauerstoff, bis die Rotfärbung bestehen bleibt.

Da bisher nur ganz wenige ungesättigte aliphatische Sulfosäuren bekannt sind, beabsichtigen wir, die Untersuchung der Isobutyldisulfosäure fortzusetzen.

Freiburg, Schweiz. I. Chem. Laboratorium der Universität.

629. Richard Lorenz: Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze.

(Eingegangen am 24. Oktober 1907.)

Hrn. Kurt Arndt möchte ich nur erwidern, daß meine Ausführungen über seine Ansicht von der vollständigen elektrolytischen Dissoziation der geschmolzenen Salze von seinen Einwänden⁴⁾ in keiner Weise getroffen werden, sondern davon ganz unberührt bleiben.

Erstens. Der Kernpunkt meiner experimentellen Mitteilungen bestand darin, an den eigenen Beobachtungen zu zeigen, daß die Gleichung $\lambda\eta = \text{konst.}$ ⁵⁾ auf welche er seine Schlüsse aufbaut, bei den von mir untersuchten Salzen empirisch nicht zutrifft.

¹⁾ Worstall, Amer. Chem. Journ. **20**, 664 [1898].

²⁾ Wilde, Ann. d. Chem. **127**, 170 [1863]. Die Natur der hierbei entstehenden Sulfosäure $C_5H_7O_8 \cdot SO_3H$ ist vollkommen rätselhaft.

³⁾ Walter, Ann. chim. phys. [3] **9**, 179 [1843]. — Vergl. übrigens auch Cazeneuve, Bull. Soc. chim. [3], **4**, 719 [1890].

⁴⁾ Diese Berichte **40**, 3612 [1907].

⁵⁾ Dieselben Bezeichnungen wie in meinen früheren Ausführungen. Diese Berichte **40**, 3308 [1907].

Zweitens. In dem theoretischen Teile meiner Ausführungen steht vor der Gleichung (3) $(u + v)\eta = \text{konst.}$ geschrieben: »Setzen wir« die Ionenbeweglichkeiten umgekehrt proportional den Zähigkeiten. Hierdurch ist nichts ausgesprochen darüber, ob und unter welchen Voraussetzungen man dies tun darf. Es sollte vielmehr nur gezeigt werden, daß wenn man diese vereinfachende Annahme im Sinne Hrn. Arndts macht, auch dann daraus nicht die vollständige Dissoziation folgt, sondern, daß der Elektrolyt ebensogut zu 50 % wie zu 0.1 % konstant dissoziiert sein kann.

Drittens. Wenn man aber diese Annahme fallen läßt, dann kann aus dem empirischen Befunde $\lambda\eta = \text{konst.}$ überhaupt nichts mehr über den Dissoziationsgrad ausgesagt werden. Wie bestimmte denn Hr. Arndt den Dissoziationsgrad? Bei den wäßrigen Lösungen wird er erhalten, indem man die Werte des molekularen Leitvermögens bei verschiedenen Verdünnungen durch den Grenzwert dieser Größe bei sehr starker Verdünnung dividiert. Aber wenn Hr. Arndt nach dieser Methode den Dissoziationsgrad aus den Leitfähigkeitsmessungen berechnet hätte, würde sich dieser niemals als konstant ergeben haben. Die Werte für das Leitvermögen sind zu verschieden; Hr. Arndt bemerkt selbst, daß es nicht angängig ist, diese Zahlen in die Formel von Arrhenius einzusetzen. Um dies aber doch tun zu können, geht er von der naheliegenden Annahme aus, die Verschiedenheiten des Leitvermögens könnten zum Teil von der Verschiedenheit der Reibung herrühren, welche die Ionen bei ihren elektrolytischen Bewegungen in den verschiedenen Mischungen erfahren. Nun ist es aber bislang nicht möglich, diese elektrolytischen Ionenreibungen bei den geschmolzenen Salzen zu bestimmen (weder experimentell noch theoretisch), und es ist also nicht möglich, den Anteil des Leitvermögens, welcher von der Ionenreibung und den, welcher von der Ionenkonzentration herrührt, zu scheiden. Auch Hr. Arndt konnte diese Bestimmung und Scheidung nicht durchführen, sondern er untersuchte vielmehr an Stelle der Ionenreibung mit Hilfe einer mechanischen Vorrichtung die sogen. »innere« Reibung (Zähigkeit), setzte diese ohne weiteres an die Stelle der Ionenreibung und zog hieraus dann seine weittragenden Schlüsse. Da nun jetzt Hr. Arndt selbst darauf aufmerksam wird, daß es keine einfache Beziehung zwischen innerer Reibung und Ionenreibung gibt, weil bei dem Leitvermögen (elektrolytische Bewegung) nur die Reibung der Anionen gegen die Kationen, bei der inneren Reibung (mechanische Bewegung) hingegen neben dieser auch die der Kationen und der Anionen unter einander in Betracht kommt, — so ist es klar, daß alle Schlüsse die sich auf Substitution der inneren Reibung

an Stelle der Ionenreibung stützen, hinfällig werden. Dies gilt natürlich auch für Gemische von Borsäure und Natriummetaphosphat.

Endlich möchte ich bemerken, daß ich das Thema der Diskussion für erschöpft halte, und vorläufig nicht beabsichtige, weiter auf dasselbe einzugehen.

Zürich, Laborat. für Physikal. Chemie und Elektrochemie am Eidg. Polytechnikum. 22. Oktober 1907.

630. Arthur Michael und Harold Hibbert: Die »Ammoniak-Reaktion« zur Unterscheidung zwischen Enol- und Ketonderivaten ¹⁾.

(Eingegangen am 26. Juli 1907).

Die vorliegende Arbeit fand ihren Anfang vor etwa 3 Jahren²⁾, aber wegen neuerer Äußerungen von Hantzsch³⁾ betreffs der Anwendbarkeit und Ausführung der »Ammoniakreaktion« mußte sie in der letzten Zeit weiter ausgedehnt werden.

Bei der Frage, ob der »Ammoniakreaktion« überhaupt eine Anwendbarkeit auf diesem Gebiete zukomme, waren hauptsächlich drei Fragen zu beantworten:

1. Inwieweit ist die Annahme berechtigt, daß die Reaktion $\text{CH}_2\text{CO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{NH}_2$ stets langsamer stattfindet als die Salzbildung $\text{CH}:\text{C}(\text{OH}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}:\text{C}(\text{O.NH}_4)$, und verläuft die intramolekulare Umlagerung $\text{CO}.\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}(\text{OH}):\text{CH}$ stets mit merklicher Geschwindigkeit⁴⁾?

¹⁾ Der Druck der vorliegenden Arbeit, die zum ersten Male am 26. Juli eingegangen war, wurde durch redaktionelle Änderungen verzögert. Wie wir aus dem soeben erhaltenen letzten Heft der Berichte **40**, 3804 [1907] sehen, ist Hantzsch inzwischen zu derselben Ansicht wie wir gekommen, daß der »Ammoniakreaktion« keine Bedeutung zur Unterscheidung zwischen Enol- und Ketoderivaten zugeschrieben werden kann. Während Hantzsch aber nur unter Berücksichtigung der Übersättigungserscheinungen dazu kam, führten uns außer jenem Faktor einige das Prinzip selber berührende Tatsachen zu diesem Schluß.

²⁾ Vorläufige Anzeige, Michael, diese Berichte **38**, 2097 [1905].

³⁾ Diese Berichte **39**, 2098 und 2703 [1906].

⁴⁾ Vergl. Hantzsch und Dollfus, diese Berichte **35**, 232 [1902].