

Über die Einwirkung des Acetons auf Alkalisulfite

von

V. Rothmund.

Aus dem physikalisch-chemischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag.

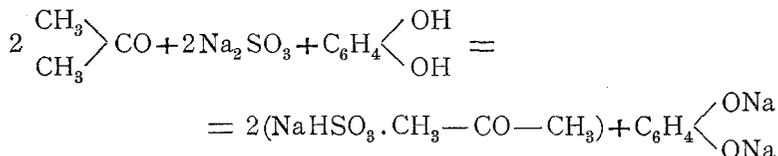
(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1906.)

So lange bekannt auch die Tatsache der Verbindungsfähigkeit der Aldehyde und Ketone mit dem Natriumbisulfit ist, so blieb es doch bis in die letzten Jahre unentschieden, ob diese Fähigkeit auf den festen Zustand beschränkt ist oder ob die fraglichen Verbindungen auch in Lösung zu existieren vermögen.

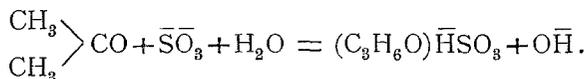
Zwei gänzlich verschiedene praktische Erfahrungen sind es gewesen, durch deren genauere Verfolgung sich Anhaltspunkte für die Existenz derartiger Verbindungen auch in Lösung ergeben haben. Die eine war die im Jahre 1896 von den Brüdern Lumière und A. Seyewetz¹ entdeckte Tatsache, daß man in photographischen Entwicklern das Alkali durch Aceton oder auch Formaldehyd ersetzen kann, wenn der Entwickler ein Alkalisulfit enthält. Die Entdecker gaben dafür folgende Erklärung: Das als Reduktionsmittel wirkende Phenol des Entwicklers, z. B. das Hydrochinon, verbindet sich mit einem Teile des Alkalis des Sulfits und das dadurch entstandene Bisulfit lagert sich an das Keton oder den Aldehyd an. Die Annahme, daß die Anwesenheit des Phenols zum Eintritte der Reaktion unerläßlich sei, ist indes nicht zutreffend, vielmehr findet man, daß eine Reaktion zwischen dem neutralen

¹ Bull. soc. chim., 15, 1164 (1896).

Sulfit und dem Keton auch ohne Gegenwart einer Säure unter Bildung von freiem Alkali eintritt, so daß die von Lumière und Seyewetz gegebene Reaktionsgleichung:



richtiger durch die folgende ersetzt wird:



Gegen diese Auffassung sind von Eichengrün¹ verschiedene Einwände gemacht und dem Aceton an sich basische Eigenschaften zugeschrieben worden. Die letztere Annahme war eigentlich schon vor ihrer Aufstellung durch Lumière und Seyewetz² widerlegt worden, indem dieselben zeigten, daß die Ketone und Aldehyde nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkalisulfit wirksam sind; ersetzt man sie durch Acetate oder Phosphate, so kann man mit dem Aceton keinen Entwickler erhalten. Die von Eichengrün zum Beweise des Gegenteiles angegebenen Versuche haben Lumière und Seyewetz als nicht beweiskräftig erwiesen und das gleiche für seine anderen Einwände gezeigt. Daß es z. B. nichts gegen die Anschauung der französischen Forscher beweist, wenn eine Isolierung der Bisulfitverbindung nicht gelang, ist wohl selbstverständlich.

Wenn nun somit auch die von den Entdeckern gegebene Erklärung der Wirksamkeit der Ketone oder Aldehyde in sulfit-haltigen Entwicklern einen ziemlich hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erhalten hatte, so war sie doch nicht direkt bewiesen, und viele Punkte blieben noch ungeklärt. Es war vorauszusehen, was auch von E. Englisch³ hervorgehoben

¹ Eder's Jahrbuch, 1903, p. 499.

² Eder's Jahrbuch, 1903, p. 499 u. f.; 1904, p. 456 bis 458. — Zeitschr. für wissensch. Photographie, Photophysik und Photochemie, I, 283 (1903).

³ Zeitschr. für wissensch. Photographie etc., I, 283 (1903).

wurde, daß die Frage »durch die alte Chemie nur schwer gelöst werden könnte«. Es ist offenbar erforderlich, die Gleichgewichts- und Dissoziationsverhältnisse der in Frage kommenden Stoffe kennen zu lernen. Auch ohne Rücksicht auf die Anwendung in der photographischen Praxis ist die Frage nach der Existenz und dem Verhalten der Bisulfitverbindungen in Lösung und nach der Ursache, wieso ein indifferenten Stoff eine neutrale Lösung alkalisch machen kann, von Interesse.

Die zweite Erfahrung aus der Praxis, welche zur Untersuchung und zur Lösung der Frage nach der Existenz der aldehyd- und ketonschwefeligen Säuren die Anregung gegeben hat, ergab sich bei der Analyse des Weines. Es zeigte sich nämlich, daß man hier bei der jodometrischen Bestimmung der schwefeligen Säure zu unrichtigen Resultaten kommt, und dies war von Schmitt und Ripper auf das Vorhandensein von aldehydschwefeliger Säure zurückgeführt worden. Doch ist es erst vor kurzem W. Kerp¹ gelungen, den direkten Nachweis dafür zu führen. In einer ausführlichen Untersuchung wurde von ihm gezeigt, daß die Ketone und Aldehyde auch in Lösung zum Teil in sehr erheblichem Betrage mit den Alkalisulfiten verbunden sind; die Tatsache, daß diese Verbindungen nicht auf Jodlösung reagieren, ermöglichte es ihm, die freie schwefelige Säure und somit auch die Gleichgewichtskonstante und Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges zu ermitteln. Auch durch Gefrierpunktsbestimmungen an Lösungen von Acetaldehyd und schwefeliger Säure wurde die Bildung einer Verbindung beider Stoffe in Lösung nachgewiesen. Die Frage, ob auch mit dem neutralen Sulfit eine Reaktion stattfindet, ist von Kerp nicht berührt worden.

Alkalimetrische Versuche.

Da die Entwickler, wie Hydrochinon, Pyrogallol etc., nur in alkalischer Lösung ein ausreichend hohes Reduktionspotential haben, um brauchbar zu sein, so mußte von vornherein

¹ Zur Kenntnis der gebundenen schwefeligen Säuren. Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte, Bd. XXI, p. 40 (1904).

angenommen werden, daß das Keton und das Sulfit Hydroxylion zum mindesten etwa in der Menge bilden, wie es im Alkalicarbonat vorhanden ist. Man kann sich leicht von der Alkaleszenz der Lösungen überzeugen. Die Lösung des neutralen Natriumsulfits wird von Phenolphthaleïn ganz schwach gerötet; entfärbt man sie nun mit einigen Tropfen Säure und fügt dann Aceton hinzu, so tritt sofort eine intensive Rotfärbung auf.¹ Es ist aber dann, wenigstens beim Aceton, nicht mehr möglich, mit Säure scharf zurückzutitrieren; der Umschlag wird verwaschen. Letzteres hängt mit der teilweisen Spaltung der acetonschwefeligen Säure in der Lösung zusammen und ist beim Formaldehyd, bei dem dieselbe gering ist, nicht mehr der Fall. Man sieht auch leicht, daß die Reaktion keine momentane ist. Wenn man nach dem Zusatze des Ketons sofort Säure hinzufügt bis gerade zur Entfärbung, so tritt dann nach kurzer Zeit die Farbe wieder auf.

Bekanntlich ist die schwefelige Säure bei der Titration mit Phenolphthaleïn zweibasisch, bei Verwendung der stärker sauren Indikatoren, wie Methylorange oder Nitrophenol, einbasisch. Auf die Titration mit den letztgenannten Indikatoren haben die Ketone oder Aldehyde nicht den geringsten Einfluß. Es geht daraus hervor, daß die Einwirkung des Ketons sich nur auf die Dissoziation des zweiten H-Ions erstreckt.

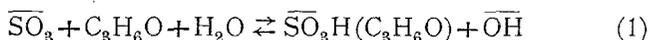
So viel kann man durch die alkalimetrische Titration erfahren. Einen genaueren Einblick in das Verhalten der fraglichen Lösung liefern physikalisch-chemische Messungen.

Elektrische Leitfähigkeit.

Setzt man zu einer Lösung des neutralen Sulfits geringe Mengen Aceton, so ändert sich dadurch die Leitfähigkeit nicht merklich; bei größeren Zusätzen tritt dann eine Verminderung

¹ Ähnliche Beobachtungen hat F. Tiemann (Berl. Ber., 31, 3315, 1898) für das Zitral mitgeteilt. Vor kurzem ist ferner von Seyewetz auf dies Verhalten der Aldehyde eine sehr einfache und brauchbare Methode zur maßanalytischen Bestimmung von Formaldehyd, beziehungsweise Acetaldehyd begründet worden. (Seyewitz und Gibello, Bull. soc. chim. [3] 31, 691 [1905]. Seyewitz und Bardin, ebenda 33, 1000 [1905].)

derselben auf. Dieselbe ist aber von gleicher Größenordnung wie die bei andern Neutralsalzen von Arrhenius¹ beobachtete; sie ist also nicht auf eine Reaktion des Acetons, sondern nur auf die Verminderung der Beweglichkeit der Ionen infolge der Veränderung des Lösungsmittels zurückzuführen. Aus der Reaktionsgleichung:



ergibt sich, daß bei dem fraglichen Vorgang ein zweiwertiges Ion durch zwei einwertige ersetzt wird; dieser Vorgang ist nur dann auf die Leitfähigkeit von Einfluß, wenn der Dissoziationsgrad oder die Wanderungsgeschwindigkeit der auftretenden Ionen verschieden sind. Letzteres ist hier der Fall, und so müßte sich die große Wanderungsgeschwindigkeit des OH-Ions durch vermehrte Leitfähigkeit bemerklich machen, wenn die Reaktion sich auf einen erheblichen Bruchteil der vorhandenen Stoffe erstreckte. Die Versuche zeigen also, daß die Reaktion jedenfalls nur in geringem Maße vor sich geht; wir werden später sehen, daß die Rechnung zu dem gleichen Ergebnisse führt.

Charakteristisch verschieden davon ist das Verhalten der freien schwefeligen Säure. Setzt man dieser ein Keton oder einen Aldehyd zu, so findet eine Zunahme der Leitfähigkeit statt, die jedoch nicht momentan verläuft, sondern erst nach ungefähr einer Stunde ihr Ende erreicht. Setzt man größere Mengen des Ketons oder Aldehyds hinzu, so beobachtet man anfangs eine geringe Verminderung der Leitfähigkeit, dann aber ebenfalls ein starkes Ansteigen weit über den ersten Wert hinaus. Die Verminderung rührt offenbar wieder von der Abnahme der Ionenbeweglichkeit im veränderten Lösungsmittel her, die nachfolgende Zunahme beweist, daß die elektrolitische Dissoziation des Additionsproduktes diejenige der schwefeligen Säure sehr erheblich übertrifft.

In den folgenden Tabellen sind einige Messungen wiedergegeben. Die Ausführung geschah nach der Kohlrausch'schen Methode; das Elektrodengefäß war geschlossen und von der

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 9, 487 (1892).

Form, wie in »Das Leitvermögen der Elektrolyte« von F. Kohlrausch und L. Holborn unter Fig. 2 auf p. 14 angegeben. Zuerst wurde die schwefelige Säure allein gemessen; diese Zahlen finden sich in den ersten Horizontalreihen der folgenden Tabellen. Hierauf wurden gewogene Mengen Aceton zugegeben und die dadurch hervorgerufene Veränderung der Leitfähigkeit mit der Zeit verfolgt. Sämtliche Messungen wurden bei 25° ausgeführt. In den beiden ersten Spalten sind die Konzentrationen, ausgedrückt in Mol im Liter, angegeben, in der dritten die molekulare Leitfähigkeit in reziproken Ohm und in der vierten die Zeit in Minuten, die seit dem Einbringen des Acetons verflossen ist.

Tabelle I.

Konzentration		Molekulare Leitfähigkeit	Zeit
der H_2SO_3	des Acetons		
0·0562	—	157·5	—
»	0·0454	161·9	1
»	»	166·2	2
»	»	179·9	5
»	»	188·5	7
»	»	200·1	11
»	»	210·2	15
»	»	216·2	21
»	»	221·0	28
»	»	224·5	36
»	»	227·6	56
»	»	228·3	58

Tabelle II.

0·01405	—	242·1	—
»	0·0345	242·0	1
»	»	252·9	5
»	»	265·0	10
»	»	274·0	15
»	»	282·7	20
»	»	290·2	25
»	»	305·0	35
»	»	307·7	45
»	»	313·5	55
»	»	320·4	75

Die Leitfähigkeit nimmt also durch Zusatz von Aceton sehr erheblich zu, um dann nach 1 bis 2 Stunden einen Endwert zu erreichen. Die genaue Bestimmung des letzteren ist aber aus diesen Messungen nicht möglich, da nebenher eine andere, freilich wesentlich langsamere Reaktion verläuft. Es findet nämlich eine Zunahme der Leitfähigkeit auch bei der schwefeligen Säure allein statt, was auch Barth¹ beobachtet und auf eine Oxydation an den platinieren Elektroden zurückgeführt hat.

Wenn somit auch eine genaue Berechnung der Stärke der acetonschwefeligen Säure aus diesen Messungen nicht ausführbar ist, so sieht man doch jedenfalls aus den angegebenen Zahlen aufs deutlichste, daß dieselbe sehr viel stärker ist als die schwefelige Säure. Das gleiche ist von Kerp² in Bezug auf die aldehydschwefelige Säure aus Gefrierpunktmessungen geschlossen worden.

Man sieht auch, daß die Reaktion in der verdünnten Lösung wesentlich langsamer abläuft als in der stärkeren. Es handelt sich also, was ja auch aus der Reaktionsgleichung hervorgeht, um einen Vorgang von wenigstens zweiter Ordnung. Dies bestätigen auch die Messungen von Kerp für die aldehydschwefelige Säure. Aus der von ihm unter 4a mitgeteilten Versuchsreihe mit $\frac{1}{100}$ normaler Lösung läßt sich die Geschwindigkeitskonstante für die bimolekulare Reaktion berechnen. Diese ist bekanntlich gegeben durch die Gleichung:

$$k = \frac{x}{ta(a-x)},$$

worin a die ursprünglich vorhandene, x die zur Zeit t vorhandene Menge der reagierenden Stoffe bedeutet. In der Tabelle von Kerp ist der Prozentgehalt an freier schwefeliger Säure direkt angegeben, also $\frac{100(a-x)}{a}$, ebenso der Wert von $100 \frac{x}{a}$, das ist der Prozentgehalt an aldehydschwefeliger

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 9, 181 (1892).

² L. c.

Säure, $a = \frac{1}{100}$. Auf Grund dieser Daten ist die folgende Tabelle berechnet.

t	$\frac{100(a-x)}{a}$	$100 \frac{x}{a}$	k
2	47·52	52·48	55·2
15	21·82	78·19	23·8
30	13·18	86·82	22·0
45	9·29	90·71	21·7
75	5·94	94·06	21·1
105	4·86	95·14	18·6
135	3·46	96·54	20·7
165	3·24	96·76	18·1
195	2·70	97·30	18·4

Die Werte der letzten Spalten zeigen, wenigstens innerhalb des Gebietes, in dem es erwartet werden kann, eine annähernde Konstanz.

Dies ist jedoch nur für diese mit $\frac{1}{100}$ n. Lösungen ausgeführte Versuchsreihe der Fall. Bei den andern, mit stärkeren Lösungen ausgeführten Versuchen ist der Wert erheblich kleiner und variiert stark innerhalb einer Reihe. Es dürfte dies mit der unvollständigen Dissoziation in den stärkeren Lösungen zusammenhängen. Jedenfalls ist aber bei allen stärkeren Lösungen die Geschwindigkeit so groß, daß schon nach wenigen Minuten der Endzustand sehr nahe erreicht ist und daher eine Verwertung dieser Zahlen zur Berechnung der Konstante sehr unsicher.

Gefrierpunkte.

Zur Bestimmung des Gefrierpunktes verwendete ich den von Beckmann angegebenen Apparat mit elektromagnetischer Rührung.¹ Derselbe ist für diese Versuche offenbar sehr geeignet, weil bei seiner Verwendung die durch Verflüchtigung oder Oxydation leicht auftretenden Fehler vermieden werden.

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 44, 173 (1903).

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Messungen wiedergegeben. In den beiden ersten Spalten stehen die Konzentrationen, in der dritten die beobachtete, in der vierten die berechnete Gefrierpunktserniedrigung; diese berechneten Werte sind erhalten durch Addition der für die schwefelige Säure oder das Sulfit beobachteten und der für das Aceton berechneten Erniedrigung, sie stellen also die Werte dar, die sich ergeben müßten, wenn beide Substanzen nicht miteinander reagierten.

Tabelle IV.

Schwefelige Säure.

Konzentration		Gefrierpunktserniedrigung	
der H_2SO_3	des Acetons	beob.	ber.
0·142	—	0·385	—
»	0·0957	0·530	0·567
»	»	0·521 nach 12 Minuten	»
»	»	0·496 » 26 »	»
»	»	0·471 » 1 Stunde	»

Saures Natriumsulfit.

NaHSO_3	Aceton	beob.	ber.
0·483	—	1·711	—
»	0·0962	1·752	1·890
»	0·270	1·869	2·213
»	0·496	1·926 steigt mit der Zeit langsam an	2·608

Neutrales Natriumsulfit.

Na_2SO_3	Aceton	beob.	ber.
0·227	—	0·950	—
»	0·1435	1·238	1·217
»	0·332	1·618	1·567

Die Versuche zeigen, daß ganz verschiedene Resultate erhalten werden, je nachdem man neutrales Sulfit oder Bisulfit oder freie schwefelige Säure verwendet. Beim neutralen Sulfit

bewirkt ein Zusatz von Aceton eine Erniedrigung, die der berechneten annähernd gleich ist; es hat also den Anschein, als ob das Aceton gar nicht reagierte. Doch wäre dieser Schluß nicht zutreffend, da nach der Reaktionsgleichung (1) durch den Vorgang die Molekelzahl nicht geändert wird.

Der Gefrierpunkt des Bisulfits wird dagegen durch Acetonzusatz nicht mehr stark vermindert, das Aceton also sehr weitgehend addiert.

Auch bei der freien schwefeligen Säure ist aus den Versuchen eine teilweise Anlagerung des Ketons an die Säure und ein Fortschreiten derselben mit der Zeit zu entnehmen. Hier sind aber die Verhältnisse dadurch komplizierter, daß die acetonschwefelige Säure, wie die Leitfähigkeitsversuche ergeben haben, stärker ist als die schwefelige Säure selbst. Dies muß dann wieder eine vermehrte Depression mit sich bringen.

Für die aldehydschwefelige Säure hatte Kerp ein ähnliches Verhalten gefunden und aus diesen Versuchen auf die sehr beträchtliche elektrolytische Dissoziation der aldehydschwefeligen Säure geschlossen. Letztere ist aber im Gegensatz zu der acetonschwefeligen Säure nur sehr wenig in Aldehyd und schwefelige Säure gespalten, wodurch die Verhältnisse hier noch übersichtlicher werden.

Auf drei verschiedenen Wegen, durch eine chemische Methode, durch den Gefrierpunkt und durch die Leitfähigkeit ist die Existenz von Verbindungen der schwefeligen Säure mit Aldehyden und Ketonen auch in verdünnter Lösung nachgewiesen worden. Demnach kann es nicht mehr zweifelhaft sein, daß die von Lumière und Seyewetz gegebene Erklärung der Wirkungsweise des Acetons den Tatsachen entspricht.

Das Überraschende an der Wirkung der Ketone oder Aldehyde ist, daß sie einerseits, nämlich bei neutralen Sulfitlösungen, die Lösung alkalisch machen, daß sie andererseits, wenn sie zu der freien schwefeligen Säure gesetzt werden, deren Azidität erhöhen. Dieser scheinbare Widerspruch findet dadurch seine Erklärung, daß die ketonschwefelige Säure praktisch einbasisch, andererseits aber wesentlich stärker als die schwefelige Säure selbst ist. Ersteres geht daraus hervor, daß

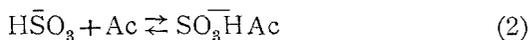
die in Gleichung (1) angegebene Reaktion in merklichem Betrage verläuft. Wäre die Säure zweibasisch und würde also das Ion SO_3AcH Wasserstoffion auch nur in geringer Menge abspalten, so könnte die Lösung nicht merklich alkalisch werden.

Es ist nun von Interesse, den Grad der Alkalität anzugeben, der durch Zusatz eines Ketons zu neutralem Natriumsulfite erzielt werden kann. Die allgemeinen Formeln lassen sich leicht aufstellen, doch sind zur numerischen Berechnung die notwendigen Daten nicht vorhanden.

Es handelt sich um das Gleichgewicht:



Ferner kommen folgende Reaktionen in Frage:



Es liegt hier ein sogenanntes zyklisches Gleichgewicht vor, d. h. es gibt zwei Wege, um aus dem Anfangszustand zum Endzustand zu gelangen, entweder direkt, wie in Gleichung (1) angegeben, oder indirekt, indem die durch die Gleichungen (2) bis (4) ausgedrückten Zwischenstufen durchlaufen werden.¹ Bildet man nun die vier Massenwirkungsgleichungen:

$$\frac{[\bar{\text{SO}}_3][\text{Ac}]}{[\bar{\text{SO}}_3\text{HAc}][\bar{\text{O}}\text{H}]} = k_1 \quad \frac{[\bar{\text{SO}}_3][\overset{+}{\text{H}}]}{[\text{H}\bar{\text{SO}}_3]} = k_3$$

$$\frac{[\text{H}\bar{\text{SO}}_3][\text{Ac}]}{[\bar{\text{SO}}_3\text{HAc}]} = k_2 \quad [\overset{+}{\text{H}}][\bar{\text{O}}\text{H}] = k_4$$

und multipliziert (1) mit (4) und dividiert durch (2) und (3), so ergibt sich

¹ Vergl. van't Hoff, Elektrische Bedingungen des chem. Gleichgewichtes. Kongl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar, Bd. 21 (1886), p. 57. — Ostwald's Klassiker, p. 85.

$$\frac{k_1 k_4}{k_2 k_3} = 1.$$

Von diesen Größen ist bekannt

$$k_4 = 1,2 \cdot 10^{-14},$$

k_2 ist von Kerp¹ bestimmt $= 4 \times 10^{-3}$. (Es werden je nach der Konzentration drei verschiedene Werte angegeben, die zwischen $4,57 \times 10^{-3}$ und $3,8 \times 10^{-3}$ liegen.)

Nicht angebar ist dagegen die Größe k_3 , die Dissoziationskonstante für das zweite Wasserstoffion der schwefeligen Säure. Unmittelbar aus der Leitfähigkeit läßt sich dieselbe bekanntlich nicht berechnen, da die beiden Dissoziationen einer zweibasischen Säure voneinander unabhängig sind. Nun hat allerdings vor kurzem Wegscheider² einen Weg angegeben, auf dem man zu der zweiten Konstanten gelangen kann, wenn man die erste Konstante kennt und die zweite Dissoziationsstufe innerhalb des für Leitfähigkeitsmessungen brauchbaren Verdünnungsbereiches bereits erheblich ist. Letzteres zeigt sich dadurch, daß die für die erste Dissoziation nach dem Verdünnungsgesetze berechnete Konstante mit der Verdünnung ansteigt. Berechnet man nun diese Konstante aus den Messungen von Barth,³ so zeigt sich ein Abnehmen der Konstante. Es kommen also hier die Ursachen, welche die Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für starke Elektrolyte bedingen, stärker zur Geltung als die zweite Dissoziation. Eine Berechnung der letzteren dürfte unter diesen Umständen kaum in einwandfreier Weise ausführbar sein. Aber den Schluß kann man aus der Gleichung ziehen, daß k_1 einen sehr erheblichen Wert haben wird, da die Konstante für die zweite Dissoziation der schwefeligen Säure jedenfalls von höherer Größenordnung ist als diejenige des Wassers.

Es bleibt nur noch die auch mit Rücksicht auf die praktische Anwendung nicht unwichtige Frage zu entscheiden, ob

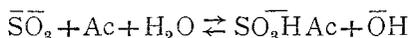
¹ L. c., p. 81.

² Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch., 111, 441 (1902).

³ L. c.

eine saure oder eine alkalische Lösung für die Existenz der Bisulfitverbindung günstiger ist.

Haben wir eine alkalische Lösung, so wird die Reaktion

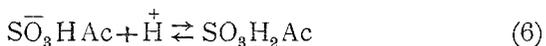


sehr weitgehend im Sinne von rechts nach links verlaufen, da nach dem Obigen die Gleichgewichtskonstante desselben einen hohen Wert hat, und zwar für sämtliche Bisulfitverbindungen, und der Überschuß des OH-Ions einen sehr nahe vollständigen Verlauf in diesem Sinne bewirken wird.

In saurer Lösung kommt dagegen diese Reaktion praktisch überhaupt nicht mehr in Frage; es handelt sich um die beiden folgenden Vorgänge:



die zusammen mit den Reaktionen



wieder ein zyklisches Gleichgewicht bilden. Daraus folgt, daß

$$\frac{k_2 k_6}{k_5 k_7} = 1;$$

nun wissen wir aus der Leitfähigkeit, daß die ketonschwefeligen Säuren stärker sind als die schwefelige Säure selbst, daß somit $k_6 > k_7$. Es muß also auch $k_5 > k_2$, d. h. das SO_3H -Ion wird das Keton in höherem Grade binden als die nicht dissoziierte schwefelige Säure. Somit wird auch ein Überschuß von Säure auf das Bestehen der Bisulfitverbindung ungünstig einwirken. Also ergibt die Theorie, was aus der Erfahrung längst bekannt ist, daß die Bisulfitverbindung sowohl durch Säuren als durch Alkalien zerstört wird. Wenn dies Verhalten auf den ersten Blick an die Wirkung von Säuren oder Alkalien auf Ester erinnert, so darf man nicht vergessen, daß es sich hier um Gleichgewichtszustände, dort um katalytische Vorgänge handelt und daher keine Analogie besteht.

Zusammenfassung.

Die Existenz einer Verbindung zwischen Aceton und schwefeliger Säure, beziehungsweise dem neutralen und sauren Sulfit konnte auf chemischem, kryoskopischem und elektrischem Wege nachgewiesen und das Fortschreiten der Reaktion mit der Zeit verfolgt werden.

Die entstehende acetonschwefelige Säure ist erheblich stärker als die schwefelige Säure selbst; da sie aber einbasisch ist, so kann sie trotzdem eine neutrale Alkalisulfitlösung alkalisch machen.

Für die Konstante dieses Vorganges wurde die allgemeine Gleichung aufgestellt. Theoretisch konnte gezeigt werden, daß das Additionsprodukt als Ion beständiger ist als die nicht dissoziierte Säure.
