

Im Xyoldampf (140°):

Substanz g	Gasvolum ccm	Dichte gefunden	Berechnet
0.0385	6.7	4.44	4.43

Triphenylmethan (Siedepunkt 360°).

Im Diphenylamindampf (310°):

Substanz g	Gasvolum ccm	Dichte gefunden	Berechnet
0.0577	5.5	8.12	8.45
0.0595	5.5	8.36	—

Quecksilber (Siedepunkt 359°).

Im Diphenyldampf (254°):

Substanz g	Gasvolum ccm	Dichte gefunden	Berechnet
0.0374	4.25	6.8	6.9

Weitere Belege sind in einer später folgenden Abhandlung enthalten, in welcher Neuberg spezielle Anwendungen des oben beschriebenen Verfahrens zur Entscheidung bisher zweifelhafter Fälle (Dampfdichte des Chlorammoniums und Schwefels) beschreiben wird¹⁾.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

135. J. Traube: Zur Dissociationshypothese.

Erwiderung an Hrn. Svante Arrhenius.

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf die soeben in diesen Berichten (S. 224) erschienene Mittheilung des Hrn. Arrhenius: Bemerkungen zu Hrn. J. Traube's Kritik der Hypothese der elektrolytischen Dissociation, habe ich zu erwidern, dass mich diese Widerlegungen des Hrn. Arrhenius ebensowenig wie die wahrhaft vernichtende Kritik²⁾ des Hrn. Ostwald veranlassen können, auch nur einen einzigen der von mir gegen die Dissociationshypothese erhobenen 15 Einwände³⁾ zu modifizieren, geschweige denn zurückzunehmen.

¹⁾ Der oben beschriebene Apparat ist bei J. G. Cramer, Steingasse, Zürich, bei C. Desaga, Heidelberg, und gewiss auch bei jeder anderen Apparatenhandlung zu haben.

²⁾ vgl. Zeitschr. f. physik. Chem. (Referate S. 91 u. S. 233 [1891]).

³⁾ J. Traube, diese Berichte XXIII, 3519 (1890).

Soweit mich die Mittheilung des Hrn. Arrhenius hierzu veranlasst, will ich in Folgendem nochmals auf die 15 Einwände in möglichster Kürze zurückkommen¹⁾.

ad 1. Ich habe in den Ausführungen des Hrn. Arrhenius (S. 224 u. 225) vergeblich ein Eingehen auf diesen ersten Einwand gesucht.

ad 2. Hr. Arrhenius bleibt die Gründe schuldig, weshalb »die Statusnascendihypothese äusserst wenig befriedigend ist« (S. 225).

ad 3. (S. 224, Arrh.) Ich erwidere Hrn. Arrhenius nochmals: Die »elektrolytische Dissociation«, bei welcher »die beiden Ionen« sich auf Grund ihrer entgegengesetzt elektrischen Ladungen, »wie von einander untrennbar« verhalten, ist gar keine Dissociation. Auch ohne uns auf den Standpunkt Berzelius' zu stellen, können wir die elektrische Spannung zwischen 2 Ionen doch nur als ein Glied in dem Ausdruck für die Affinitätsgrösse betrachten, keineswegs aber eine Wirkung der Jonen auf einander auf Grund entgegengesetzter elektrischer Spannungen der Wirkung durch Affinität gegenüberstellen²⁾.

ad 4. Nach Herrn Arrhenius (S. 225) ist für die Auffassung des Kaliumnickelcyanurs als Doppelsalz von der Formel $(2\text{KCN} + \text{Ni}(\text{CN})_2)$ kein Grund vorhanden, dagegen die Auffassung $\text{K}_2 - \text{Ni}(\text{CN})_4$ von Hrn. Ostwald und Kistiakowsky hinreichend begründet.

Hrn. Ostwald's³⁾ Begründung besteht nun darin, »dass etwas verdünntere Lösungen des Salzes nach Zusatz von Salzsäure sehr lange klar bleiben und kein Nickelcyanür ausscheiden« und dass zweitens wegen der »gelben« Farbe der Lösung »nicht Nickel als Ion vorhanden sein könne«, »denn alle Salze, welche unzweifelhaft Nickelionen enthalten, sind grün gefärbt«. Nach Kistiakowsky⁴⁾ würde allerdings gleichfalls Leitvermögen und Gefrierpunkt für Hrn. Ostwald's Formel sprechen, doch ist hierbei eine Voraussetzung nicht zu übersehen, nämlich die Voraussetzungen der Gültigkeit der Hypothese von Arrhenius.

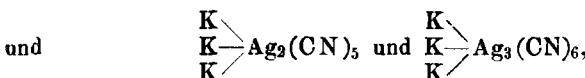
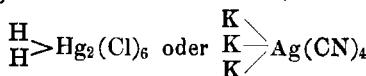
¹⁾ Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Seitenzahl, welche sich in der Mittheilung des Hrn. Arrhenius auf den betreffenden Einwand bezieht.

²⁾ Indem Hr. Arrhenius (S. 226) zur Erklärung der verschiedenen Färbungen verdünnter Lösungen von $\text{Fe} - \text{SO}_4$ und $\text{Fe} - \text{Cl}_3$ annimmt, dass bei Eisenvitriol das Eisenion mit der positiven Elektricitätsmenge 2, bei Eisenchlorid mit der positiven Menge 3 geladen sei, erscheinen die Beziehungen der elektrischen Wirkungen von denen der Affinität nicht so entfernt, wie dies nach den Ausführungen S. 224 der Fall sein würde.

³⁾ Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 602 (1889).

⁴⁾ Kistiakowsky, Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 100 u. ff. (1890).

Die neuerdings auftauchenden Formeln, wie:



desgl. Namen wie »Chlorquecksilberwasserstoffsäure«¹⁾ dürften doch noch manchem Widerspruch begegnen, obwohl freilich nicht zu läugnen ist, dass — nach der Dissociationshypothese — mit der älteren Auf-fassung vieler Doppelsalze aufgeräumt werden müsste.

ad 5. (S. 225, Arrh.) Auf Grund der vorhergehenden Bemerkungen wird Hr. Arrhenius jetzt wohl diesen Einwand verstehen²⁾.

ad 6. (S. 226, Arrh.) Ich erwähne nur Hrn. Arrhenius' Ansicht, nach welcher die verschiedene Färbung sehr verdünnter Lösungen von $\text{Fe}-\text{SO}_4$ und $\text{Fe}-\text{Cl}_3$, oder von K_2-MnO_4 und $\text{K}-\text{MnO}_4$ in der verschieden grossen elektropositiven bzw. elektronegativen Elektricitätsmenge der freien Ionen Fe bzw. MnO_4^- begründet wäre. Hr. Ostwald würde demgemäß seine Ansicht, dass freie Nickelionen stets grün gefärbt seien, wohl einschränken müssen.

ad 7. (S. 226, Arrh.) Diese Eintheilung des Hrn. Arrhenius in additive und nichtadditive Eigenschaften ist mir unverständlich. Ich vermag nicht einzusehen, weshalb für sehr verdünnte Lösungen das specifische Leitvermögen des Wassers durch Auflösung von Salzen eine additive, dagegen der specifische Widerstand eine nichtadditive Aenderung erfahren soll. Hr. Nernst³⁾ scheint anderer Ansicht zu sein als Hr. Arrhenius.

ad 8. (S. 226, Arrh.) Hr. Arrhenius geht recht unvollständig auf meine Einwände ein.

Wenn einige Anhänger der Hydrattheorie in der Aufstellung von Hydraten zu weit gegangen sind, so folgt hieraus doch noch nicht, dass nun mit der ganzen Hydrattheorie aufgeräumt werden müsse. Vermuthlich ist Hr. Pickering mit Hrn. Arrhenius keineswegs ein-

¹⁾ M. le Blanc und A. A. Noyes, Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 392 und 399 (1890).

²⁾ vgl. die Ansicht Rüdorff's (diese Berichte XXIII, 1848 [1890]). So wohl bei diesem Punkte, wie auch verschiedenen anderen Punkten, welche Hrn. Arrhenius nicht recht verständlich geworden sind (vgl. Arrh. S. 228, 230 und 231), würde ich gern länger verweilen, wenn mich nicht die Rücksichtnahme auf den Zweck dieser Berichte zu der nötigen Kürze veranlassen müsste. Ich zweifle jedoch nicht, dass bei nochmaliger Durchsicht meine Andeutungen ähnlich genügen werden, Hrn. Arrhenius das, was ich meinte, erkennen zu lassen.

³⁾ W. Nernst, Chem. Centralbl. 62, Ref. 308 (1891).

verstanden, dass dieser eine seiner Arbeiten zu Ungunsten der Hydrattheorie geltend macht.

ad 9. (S. 227, Arrh.) Auch hier vermisste ich ein Eingehen auf meine Ausführungen.

Ich meinte durchaus nicht, »dass die Dissociationshypothese gegen die Annahme von Molecularcomplexen« in gewissen Fällen auftrete. Auch war mir die weiter citirte Ausserung des Hrn. Arrhenius sehr wohl bekannt. Hr. Arrhenius hätte aber besser seine folgende frühere Ausserung¹⁾ wiederholt:

»Bei der im Vorigen ausgeführten Berechnung von i habe ich stillschweigend angenommen, dass die inaktiven Moleküle als einfache Moleküle in der Lösung und nicht vereint in grösseren Molecularcomplexen vorkommen. Das Ergebniss dieser Berechnung verglichen mit den Resultaten der directen Beobachtung zeigt, dass im allgemeinen diese Voraussetzung vollkommen gerechtfertigt ist.« Dies heisst doch nichts Anderes, als dass die nach Hrn. Arrhenius meist gute Uebereinstimmung von i beob. und ber. für die meisten oft sehr concentrirten Lösungen zu der Annahme eines so gut als völlig Zerfalls der Complexe zwingt.

ad 10. (S. 227, Arrh.) Ich würde mich hier ja mit dem Zugeständniss des Hrn. Arrhenius begnügen können, »dass die von der Gastheorie geliehene Formel $\mu_{\infty} - \mu_v = \text{konst. } \mu_v$ ² die Leitfähigkeit der Salzlösungen zu berechnen nicht ausreicht.«

Ich kann aber diesen Punkt nicht verlassen, ohne gerade in Bezug auf diese »offene Frage« Hrn. Arrhenius nochmals daran zu erinnern, welche Rolle diese Formel in der Geschichte der Dissociationshypothese gespielt hat. »Diese Gleichung muss«, so hebt Hr. Ostwald hervor, »wenn die Dissociationstheorie der Elektrolyte richtig ist, das gesamme Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit binärer Elektrolyte ausdrücken.«

Ich glaube, man hätte doch etwas eher mit der Erkenntniss hervortreten können, dass auf Grund der Ungültigkeit obiger Formel für Elektrolyte »die genaue Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Dissociation« nicht aufrecht zu erhalten ist. Auch in diesem Zugeständniss dürfte wohl besser das Wort »genaue« gestrichen werden, in Anbetracht der grossen — ganz unzweideutigen — Abweichungen von obiger Formel.

ad 11. (S. 228, Arrh.) Es genügt hier zu wiederholen, dass die früher von Hrn. Arrhenius ausgesprochene Ansicht, nach welcher die Spaltung der Moleküle in Ionen »mit einem grossen Aufwand von

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 638 (1887).

Energie vereint« sein müsse, sich bei der späteren Berechnung aus experimentellen Daten als irrig erweist, indem keine Wärmeabsorption, sondern (nach Krannhals sogar stets) Wärmeerzeugung berechnet wird. Hr. Arrhenius¹⁾ bemerkt hierzu:

»Wie man aus den Tabellen ersieht, giebt es sowohl Körper, welche bei ihrem Zerfall in Ionen Wärme absorbiren, als solche, die Wärme abgeben. Die letztere Klasse ist ein wenig schwächer. Es kann wohl als eigenthümlich auffallen, dass die Dissociationswärme oft negativ ist, da das Umgekehrte normal bei der gewöhnlichen Dissociation zutrifft. Wir kennen jedoch auch einen Fall von gewöhnlicher Dissociation, wo der Zerfall mit einer Wärmeentwickelung verbunden ist. Wenn zwei Grammmoleküle Ozon (O_3) in drei Grammmoleküle Sauerstoff (O_2) zerfallen, so geschieht dies mit einer Wärmeentwicklung von nicht weniger als etwa 30 000 cal.«

Hr. Arrhenius kann doch unmöglich diesen einen Fall, bei welchem der Uebergang zweier labileren dreiatomigen Moleküle in 3 stabile 2atomige Moleküle mit Wärmeerzeugung verbunden ist, mit dem Zerfall eines binären Moleküls in einzelne Atome in Parallele setzen wollen!

ad 12, 13²⁾ und 15. (S. 228 und 229.) Hr. Arrhenius hat gewiss Recht, »den Schwerpunkt meiner Einwände und den Ausgangspunkt meiner Kritik« in den letzten 4 Punkten zu suchen.

Ich bemerke zunächst, dass es nicht zulässig ist, in Bezug auf das Leitvermögen die Körper nur in Säuren, Basen³⁾ und Salze zu classificiren, sondern dass auch für recht indifferente Stoffe der Satz gelten würde: Jeder Stoff ist durch ein bestimmtes mit zunehmender Concentratio abnehmendes moleculares Leitvermögen charakterisiert, dessen Grösse von Stoff zu Stoff ausserordentlich variiert und oft dem der Salze nahe kommt.

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 107 (1889).

²⁾ In Bezug auf die Veröffentlichung meiner Arbeit über Capillaritäts-constanten bitte ich Hrn. Arrhenius noch um einige Geduld. Hr. Arrhenius wird jedoch sicher erkennen, dass die Capillaritätsconstanten nur die Wahl lassen, für die wässerigen Lösungen organischer Stoffe entweder eine mit wachsender Verdünnung fortschreitende Spaltung complexerer Moleküle oder eine Dissociation in CH_3 , C_2H_5 , NH_2 , OH u. s. w. radicale und H , O , S , Cl - u. s. w. Atome anzunehmen.

³⁾ Hr. Arrhenius sieht, ich mache ihm gern, da er Gewicht darauf legt, das Zugeständniss, den Säuren und Salzen auch noch die Basen einzubereiben. Ich bemerke aber, dass ich »die Richtigkeit des Gesetzes von Kohlrausch« nicht angezweifelt habe, auch mich zu seiner Auffassung, Zucker, Alkohol, Acetamid, nicht aber Ameisensäure und Essigsäure unter die Nichtleiter zu rechnen, nicht bekennen kann. In beiden Fällen erscheint mir jene Bezeichnung gleich gut und gleich schlecht.

Nach Hrn. Arrhenius' Tabellen¹⁾ gehört beispielsweise Acetamid zu den Nichtleitern, auch Paraldehyd wird von Hrn. Arrhenius gewiss zu den indifferenten Stoffen gerechnet werden. Beide Stoffe ergaben aber in wässriger Lösung sehr scharf bestimmbare Werthe für das Leitvermögen, Werthe, welche mit der Verdünnung zunehmen, sodass für Acetamid das Verhältniss $\frac{\mu_1}{\mu_{32}} = 0.34$, für Paraldehyd $\frac{\mu_4}{\mu_{64}} = 0.29$ gefunden wurde.

Die Anhänger der Dissociationstheorie kommen hier allerdings in nicht geringe Schwierigkeit; denn 1) Wie soll bei derartigen Stoffen die Zunahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung gedeutet werden? 2) Wenn ein Zerfall in Ionen angenommen wird, welches sind bei diesem Stoffe die Ionen? 3) Wie ist es möglich, da die Dissociationsformel $\frac{\mu_\infty - \mu_v}{\mu_v^2} = \text{konst.}$ gerade eine so »äusserst glänzende Bestätigung« bei den Säuren und Basen mit geringem Leitvermögen gefunden hat, dieselbe Formel auch hier mit Erfolg anzuwenden? Wie lässt sich hier, da die Leitfähigkeit nach Hrn. Ostwald eine so »eminent« constitutive Eigenschaft ist, das Gesetz von Kohlrausch auch auf diese Stoffe ausdehnen bezw. der Werth μ_∞ berechnen?

Uebrigens hat Hr. Arrhenius (S. 229 Arrh.) keineswegs nöthig, meine »zu so überraschenden Consequenzen führenden Versuche abzuwarten, um meinen Ausspruch zu verstehen, dass »Ostwald's hypothetische Berechnung von μ_∞ für alle organischen Stoffe mit all ihren wichtigen Folgerungen höchst bedenklich sei.« Doch nur, wenn das Leitvermögen auch für organische Stoffe eine additive Eigenschaft wäre, würde der kühne und folgenschwere Schritt des Hrn. Ostwald verständlich gewesen sein, die Werthe μ_∞ der freien Säuren aus denen der Salze durch Addition einer Constanten zu berechnen²⁾. Die bedenkliche Tragweite diese Vorgehens des Hrn. Ostwald ergiebt sich aus den Tabellen des Hrn. Arrhenius³⁾. Hr. Arrhenius vergleicht mit dem osmotischen Coefficienten i den aus dem Leitvermögen berechneten Werth $i = 1 + (k - 1) \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ in welchem Ausdruck

$k = 1, 2, 3 \dots$ die Anzahl der Ionen bezeichnet. Der Quotient $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ nähert sich nun für die eigentlichen Elektrolyte meist sehr der Grösse 1, dagegen für die schwachen Leiter ebenso sehr dem Werthe 0, da der hypothetische Werth μ_∞ gegenüber dem Werthe μ_v meist aus-

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 634 (1887) und 2, 495 (1888).

²⁾ Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. I, 75 u. 97 (1887) III, 170 u. f. (1889).

³⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. I, 632—635 (1887).

serordentlich gross angenommen wird. Setze ich daher $k = 2$, so erhalte ich für i 2 Reihen von Werthen, welche sich mehr oder weniger den Zahlen 1 und 2 nähern, ganz in derselben Weise, wie die aus kryoskopischen Beobachtungen gewonnenen Werthe i.

Die schöne Uebereinstimmung der Werthe i erscheint daher nach dieser Richtung bis auf Weiteres ebenso problematisch, wie mir dieselbe für die eigentlichen Elektrolyte auch heute noch erscheint.¹⁾

ad 14. (S. 229, Arrh.) Ein wesentlicher Grund für die Ausdehnung des Avogadro'schen Satzes auf verdünnte Lösungen basirt auf dem Verhalten einer 1 prozentigen Rohrzuckerlösung²⁾. Nach Raoult's Beobachtungen würde aber eine 1 prozentige Rohrzuckerlösung das kryoskopische Verhalten vieler Salze zeigen, wie überhaupt sehr verdünnte wässrige Lösungen organischer Stoffe ein Verhalten andeuten würden, welches nur auf eine Dissoziation von Complexen oder von Molekülen in Ionen zurückgeführt werden könnte²⁾.

Ein solcher »Zerfall in Ionen« scheint Hrn. Arrhenius auch jetzt noch (S. 230, Arrh.) bei »Rohrzucker und Alkohol« »im Streit mit der Dissociationshypothese« zu stehen. Hrn. Arrhenius Beobachtungen haben zu anderen Ergebnissen geführt, als die Untersuchungen Raoult's.

Hr. Raoult war so liebenswürdig, mir auf eine bezügliche Anfrage, ob er seine Ergebnisse gegenüber Hrn. Arrhenius aufrecht erhalte, u. A. das Folgende zu erwidern:

»Je maintiens, sans aucune hésitation, au moins dans leur signification générale les résultats publiés dans la Zeitschr. f. physik. Chem. (2, S. 500 1888) relativement au sucre, à l'acide oxalique, l'acide tartrique, l'alcool³⁾.

¹⁾ Ich halte alles das aufrecht, was ich S. 3527—3528 (diese Berichte XXIII) gesagt habe. Der Druckfehler, auf welchen Hr. Arrhenius sich beruft, (S. 230 Arrh.) ändert auch nicht allzuviel an der Sache, denn die Zahlen Raoult's (Zeitschr. f. physik. Chem. II, 489 (1888) zeigen hinlänglich, wie weit $>10\text{ g}$ in 1 L noch von der Wirklichkeit entfernt ist.

²⁾ Raoult, Ann. chim. Phys. [6] 8, 289 u. f. (1886).

³⁾ Hr. Raoult schreibt mir: »Les nombres publiés par Arrhenius, comme résultant de mes expériences sur les dissolutions alcooliques ne sont pas tout à fait exacts.« Während nach den mir von Hrn. Raoult gütigst mitgetheilten Zahlen $M \frac{C}{P}$ für C (Gefrierpunkt) = 1.1 bis 4.9° constant = 18.6 bis 18.7 bleibt, wächst $M \frac{C}{P}$ für C = 1.1 bis 0.2° von 18.6 bis 19.8. Dies geringere Anwachsen als bei Rohrzucker steht in vollstem Einklang mit Leitvermögen und Capillarität. Interessant sind die mir von Hrn. Raoult mitgetheilten Zahlen über wässrige Lösungen von Ammonium- und Natriumnitrat. Bei

J'ai constamment remarqué, même pour ces substances, un accroissement anormal de l'abaissement moléculaire, lorsque la dilution devient très-grande. Craignant que cela ne provient d'une graduation défectueuse du thermomètre au voisinage de zéro, j'ai refait les expériences avec un thermomètre différent. Les résultats ont été les mêmes.«

Hr. Arrhenius sieht, dass es der »offenen Fragen« doch noch mehr giebt; wer Recht behält, Hr. Raoult oder Hr. Arrhenius, wird die Zukunft lehren.

In den Schlussätzen seiner Abhandlung macht mich Hr. Arrhenius auf die »meine ganze Darstellung durchziehende unrichtige Auffassung« aufmerksam, wonach so oft auf dem Gebiete der Dissociationshypothese »Theorie und Erfahrung«, als auch verschiedene Forscher »einander widersprochen hätten«. »Nichts« könne »mehr unrichtig sein«.

Ich erinnere hier nur an die 3 Gründe für die Ausdehnung des Avogadro'schen Satzes auf verdünnte Lösungen.

Zu Punkt 1 der thermodynamischen Ableitung bemerkt Hr. Nernst¹⁾, es liege »in der Natur der Sache, dass man durch thermodynamische Betrachtungen nicht zu einer Vorstellung über Moleculargewichte gelangen kann.« In Bezug auf die aus Pfeffer's osmotischen Versuchen an 1 prozentigen Rohrzuckerlösungen gezogenen Schlüsse stehen sich die Ansichten der HH. Raoult und Arrhenius schroff gegenüber, und was die Beziehungen von Gefrierpunkt und Dampftension zur elektrolytischen Leitung betrifft, so wird, um Hrn. Ostwald's Dissociationsformel zu retten, in einer Arbeit aus Hrn. Ostwald's²⁾ Laboratorium »die genaue (!) Proportionalität von Leitfähigkeit und Dissociation« bei den Elektrolyten in Zweifel gezogen.

Hr. Arrhenius meint ferner, dass »die kühnsten (!) theoretischen Schlüsse« »von der Erfahrung bestätigt worden sind« und dass »die seltene Eintracht zwischen den verschiedenen Bearbeitern« »vor Allem dazu beigetragen habe«, »den neuen Ansichten eine so ungewöhnlich schnelle und allgemeine Verbreitung zu verschaffen.«

Hr. Arrhenius darf sich nicht täuschen.

So viel auf der einen Seite für die Dissociationshypothese gesprochen wird, soviel wird auf der anderen Seite gegen dieselbe geschwiegen. Dieselbe ist noch keineswegs Allgemeingut der chemischen

ersterem Salze nimmt $M \frac{C}{P}$ für $C = 0.5$ bis 13.0° ab von 33.3 bis 22.1! Bei Natriumnitrat wird $M \frac{C}{P}$ von $C = 0.5$ bis 12° gleich 35.9 bzw. 26.4. Siehe meine Ausführungen über concentrirte Salzlösungen diese Berichte XXIII, 3523, 3526 und 3582 (1890).

¹⁾ Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 17 (1890).

²⁾ Noyes, Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 249 und 261 (1890).

Wissenschaft geworden. Mancher glaubt in dem Bewusstsein, schweigen zu dürfen, dass auch ohne seinen Widerspruch die Hypothese der elektrolytischen Dissociation kein neues Zeitalter des Phlogistons über die moderne Chemie heraufbeschwören wird.

Hannover, den 15. Februar 1891.

136. A. Michaelis: Ueber die Thionylamine.

(Zweite Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.

Nachdem früher¹⁾ gezeigt war, dass in einigen Aminen der aromatischen Reihe die Wasserstoffatome der Amidogruppe leicht durch Thionyl ersetzt werden können, schien es mir zunächst am wichtigsten zu sein, die Allgemeinheit dieser Reaction resp. ihre Grenzen festzustellen. Ich habe deswegen nach der Prüfung des Verhaltens des Thionylanilins gegen die zunächst in Betracht kommenden Reagentien in Gemeinschaft mit Hrn. Hümme die Einwirkung des Thionylchlorides auf substituirte Aniline, in Gemeinschaft mit Hrn. Storbeck die Einwirkung auf Aethylamin untersucht. In allen Fällen gelang die Einführung des Thionylrestes auf die leichteste Weise. Man kann daher mit grosser Wahrscheinlichkeit in voller Allgemeinheit den Satz aufstellen:

»Die primären Amine (der aliphatischen und aromatischen Reihe) sind dadurch charakterisiert, dass sich in ihnen die beiden an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome leicht durch Thionyl ersetzen lassen.«

1. Ueber aromatische Thionylamine von A. Michaelis und R. Herz.

Thionylanilin C_6H_5NSO .

Bringt man 1 Mol. Thionylchlorid mit einer ätherischen oder Benzollösung von 1 Mol. Anilin zusammen, so erfolgt je nach dem Verdünnungsgrade eine mehr oder weniger heftige Reaction, durch welche sich, indess $\frac{2}{3}$ des Thionylchlorides unverändert bleiben, Thionylanilin und salzaures Anilin bilden:



¹⁾ Michaelis und Herz, diese Berichte XXII, 3480.