

0.1655 g Sbst.: 12.2 ccm N (21°, 762 mm).



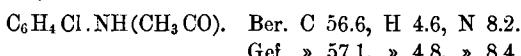
Bei gemeinsamer Fraktionierung der flüssigen Basen von Versuch IV, V, VIII und IX wurden folgende Resultate erhalten. Summe der Basen 28.9 g. Fraktion I bei 83—85° und 15 mm 13.7 g. Fraktion II bei 85—90° und 15 mm 2.9 g. Fraktion III bei 91—100° und 15 mm 5.1 g. Fraktion IV bei 105—110° und 15 mm 5.0 g., wird fest beim Erkalten. Summe = 26.7 + Kolbeninhalt (fest) 2.0 = 28.7 g.

Fraktion I bestand aus Anilin (Sdp. 181—182°, Überführung in Acetanilid vom Schmp. 112°, mit Chlorkalk blauviolett).

Fraktion II. Das chlorhaltige Acetylprodukt zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 25-prozentiger Essigsäure den konstanten Schmp. 177°. Für eine Analyse reichte der Vorrat leider nicht aus.

Fraktion III schied bei längerem Verweilen im Eiskochsalzgemisch eine feste Base aus, die durch Absaugen auf Ton von etwas beigemengtem Öl befreit und dann acetyliert wurde. Das erhaltene Rohprodukt wurde dreimal aus heißer, 50-prozentiger Essigsäure umkristallisiert. Die weißen Nadeln lösten sich leicht in kaltem Alkohol, Äther, Aceton und Schwefelkohlenstoff. Sie zeigten den konstanten Schmp. 182° und bestanden aus *p*-Chlor-acetanilid¹⁾. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.1638 g Sbst.: 0.3430 g CO₂, 0.0714 g H₂O. — 0.1750 g Sbst.: 13 ccm N (22°, 765 mm).



Fraktion IV und der beim Erkalten fest gewordene Inhalt des Fraktionierkolbens bestanden gleichfalls aus *p*-Chloranilin. Dieses wurde durch Vergleich mit dem *p*-Chloranilin festgestellt, dessen Eigenschaften S. 3611 mitgeteilt sind.

515. Kurt Arndt: Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze.

(Eingegangen am 29. Juli 1907.)

Hr. Richard Lorenz erhebt gegen meine Annahme, daß die geschmolzenen einwertigen Salze vollständig in Ionen zerfallen seien, einige Einwände. Ich will im folgenden diese Einwände widerlegen.

Zuerst behauptet Lorenz, man könne aus der Beobachtung, daß der Dissoziationsgrad des Metaphosphats unabhängig von der Verdünnung ist, mit demselben Rechte folgern: der Elektrolyt ist zu 50 % oder zu 0.1 % dissoziiert. Nun ist aber der Zerfall von NaPO₃

¹⁾ Vergl. die Anmerkung 3 auf S. 3611.

in die Ionen Na^+ und PO_4^{3-} ein Vorgang, der mit einer Vermehrung der Molekülzahl verbunden ist, also durch Verdünnung vergrößert wird¹⁾. Die Dissoziation muß also mit der Verdünnung zunehmen. Andererseits fand ich, daß der Dissoziationsgrad « konstant ist. Ich sehe aus diesem Zwiespalt den einfachsten Ausweg in der Annahme, daß schon bei der höchsten gemessenen Konzentration (100 %) der Elektrolyt so gut wie vollständig zerfallen ist.

Man könnte freilich auch annehmen, daß die Spaltung ohne Vermehrung der Molekülzahl erfolge, z. B. in der Weise:



indessen erscheint mir diese Annahme sehr willkürlich.

Daß zwischen dem Natriummetaphosphat und dem Borsäureanhydrid eine chemische Reaktion gerade in der heinitückischen Weise stattfände, so daß Schritt für Schritt beim Verdünnen die Zunahme von λ durch eine Abnahme von η ausgeglichen wird, diese Annahme erscheint mir gleichfalls unwahrscheinlich.

Wenn drittens Lorenz behauptet, im Falle völliger Dissoziation müsse die innere Reibung η in aller Strenge der Leitfähigkeit λ umgekehrt proportional sein und für alle Salze das Produkt $\lambda \cdot \eta$ denselben Zahlenwert haben, so nimmt er einen engeren Zusammenhang zwischen der inneren Reibung und der Leitfähigkeit an, als wohl im allgemeinen zulässig ist. Ich beabsichtige demnächst, an Hand eines besonders geeigneten Beobachtungsmateriales die Frage dieses Zusammenhangs in der Zeitschrift für Elektrochemie ausführlich zu erörtern. Hier möchte ich nur auf folgende Punkte aufmerksam machen:

Ist das geschmolzene Salz tatsächlich vollständig in Ionen zerfallen, so reiben sich bei Stromdurchgang die Kationen, die zur Kathode wandern, gegen die Anionen, die den entgegengesetzten Weg zur Anode einschlagen. Es kommt also hier für die Leitfähigkeit der Reibungskoeffizient von Kationen gegen Anionen in Betracht, den ich mit η_1 bezeichnen will.

Lassen wir dagegen einen Senkkörper in der Schmelze fallen oder die Flüssigkeit aus einer engen Röhre ausfließen, so reiben sich sowohl Kationen gegen Anionen, wie Kationen gegen Kationen und drittens Anionen gegen Anionen. Die innere Reibung η ist also in diesem Falle eine Funktion dreier Reibungskoeffizienten η_1 , η_2 und η_3 .

Nur in dem Falle, daß η und η_1 einander proportional sind, gilt der von Foussereau aufgestellte Satz, daß der elektrische Widerstand einer Schmelze proportional ihrer inneren Reibung ist. In der Tat

¹⁾ Ebenso wie z. B. die Spaltung der Kohlensäure $2 \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + \text{O}_2$ durch Verdünnen erhöht wird.

gilt dieser Satz, wie ja auch aus den von Lorenz mitgeteilten Zahlen hervorgeht, oft mit großer Annäherung.

Ein Beispiel möge meine Ansicht erläutern. An Stelle der Kationen denke ich mir kleine Stäubchen von Bronze und an Stelle der Anionen kleine Schweißseidenteilchen. Dann ist

$$\eta_1 \text{ (Bronze gegen Eisen)} = 0.16,$$

$$\eta_2 (\text{ } \rightarrow \text{ } \rightarrow \text{ Bronze}) = 0.20,$$

$$\gamma_3 \text{ (Eisen)} \rightarrow \text{Eisen} = 0.44.$$

Setzen wir nun $\eta = \frac{1}{3}(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3)$, so wird

$$n = 0.27,$$

während $\eta_1 = 0.16$ ist.

Beide Reibungen sind also in diesem Beispiel sehr verschieden von einander.

Charlottenburg, den 27. Juli 1907.

**516. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Laugen auf
Tetrathionate.**

[IV. Mitteilung.]

(Eingegangen am 5. August 1907.)

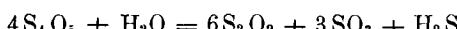
Bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über die Einwirkung von Natriumarsenit und Kaliumcyanid auf Natriumtetrathionat¹⁾ habe ich auch die Einwirkung von ätzenden Alkalien resp. alkalischen Erden auf Tetrathionate untersucht, da über die hierbei stattfindende Reaktion die Angaben der Literatur nicht übereinstimmen.

Nach Fordos und Gelis²⁾ bilden sich Sulfit und Thiosulfat.



$$\text{oder } 2\text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2 + 6\text{NaOH} = 3\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 2\text{SO}_3\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}.$$

nach Kehler³⁾ entstehen dagegen außer Thiosulfat noch Sulfat und Sulfid.



oder



Bei einer Neuuntersuchung fand ich, daß bei Anwendung von verdünnter etwa 15-proz. Natronlauge, Kalilauge, Calcium-,

¹⁾ Diese Berichte **38**, 1728 [1905]; **39**, 509 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **44**, 227 [1842]. ³⁾ Poggend. Ann. **74**, 253.