

406. A. Hantzsch: Berichtigungen zu Hrn. v. Zawidzki's Arbeit über Kakodylsäure.

(Eingegangen am 29. Juni 1904.)

Hr. v. Zawidzki hat kürzlich¹⁾ meine Berichtigungen²⁾ seiner Arbeiten über Kakodylsäure³⁾ »in einigen wesentlichen Punkten für nicht ganz einwandfrei« erklärt. Wie hiermit gezeigt werden soll, beruhen diese Einwände theils auf Missverständnissen, theils auf erneuteten Irrthümern von Seiten des Hrn. v. Zawidzki. Zunächst ist der wesentlichste Punkt der Discussion, über die von Zawidzki angeblich nachgewiesene Abnormität der Kakodylsäure als Säure (wonach deren Affinitätsconstante nicht mit der Hydrolyse ihrer Alkalosalze übereinstimmen sollte), von mir und später auch von P. Th. Muller⁴⁾ durch den Nachweis erledigt worden, dass hier im Gegensätze zu obiger irriger Behauptung völlig normale Verhältnisse vorliegen.

Die zweite Frage, nach der Basicität der Kakodylsäure, war damit für den vorliegenden Fall überhaupt zu einer secundären geworden; sie hätte nur zur eventuellen Erklärung der angeblichen Abnormität Bedeutung gehabt und deshalb eigentlich von Hrn. v. Zawidzki geprüft werden sollen. Meine hierauf bezüglichen Versuche und Schlüsse werden nun von Hrn. v. Zawidzki, völlig unrichtig, dahin interpretirt, dass ich auf Grund eines geringen Leitfähigkeitsrückganges in Systemen (Natriunkakodylat + Natron) die Kakodylsäure für eine zweibasische Säure erklärt haben soll.

Thatsächlich habe ich erklärt, »dass die Neigung höher basisch (d. i. zweibasisch) aufzutreten, bei der Kakodylsäure nur sehr schwach ausgeprägt und schon bei mässiger Verdünnung nicht mehr wahrnehmbar ist«⁵⁾. Wie diese Aeusserungen, die zwar indirect, aber doch wohl deutlich genug der Kakodylsäure unter normalen Verhältnissen Monobasicität zusprechen, von Hrn. v. Zawidzki dahin missverstanden bzw. ausgelegt werden könnten, dass ich die Kakodylsäure für zweibasisch halte, wird wohl jedem Leser völlig unbegreiflich sein; noch ungerechtfertigter ist es, mir sogar die »Unzulässigkeit einer derartigen Beweisführung« (die ich gar nicht erbracht habe und auch gar nicht habe erbringen wollen) vorzuwerfen. Wenn mich aber

¹⁾ Diese Berichte 37, 2289 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 37, 1076 [1904].

³⁾ Diese Berichte 36, 3325 [1903]; 37, 153 [1904].

⁴⁾ Muller und Bauer, Compt. rend. 138, 1099.

⁵⁾ Ich will sogar bereitwilligst erklären, dass der betreffende Leitfähigkeitsrückgang so gering ist, dass er nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit der Bildung von Dinatriumkakodylat zuzuschreiben ist.

Hr. v. Zawidzki sogar auf die allgemein bekannte, und nur deshalb von mir nicht erwähnte Thatsache glaubt aufmerksam machen zu müssen, dass sich die Kohlensäure als echte zweibasische Säure gegen Natron wesentlich anders als die Kakodylsäure verhält, so ist eine solche Correctur nicht nur gegenstandslos, sondern gerade von seiner Seite insofern gänzlich unangebracht, als er dasselbe, was er mir mit Unrecht vorwirft, selbst übersehen hat und zwar in einer principiell wichtigen Frage. Denn seine von mir widerlegte Behauptung vom abnormalen Verhalten der Kakodylsäure als Säure beruhte, wie ich ihm nachweisen konute, unter anderem Grunde darauf, dass er selbst den Irrthum begangen hat, das Mononatriumsalz der Kakodylsäure mit dem Dinatriumsalz (statt mit dem Mononatriumsalz) der Kohlensäure zu vergleichen, also die Dibasicität der Kohlensäure zu übersehen.

Ferner wird die »dritte Hauptfrage« nach der basischen Natur der Kakodylsäure von v. Zawidzki nochmals sehr ausführlich behandelt; es wird von ihm angeblich sogar bewiesen, dass »die basische Natur der Kakodylsäure durch ihr Vermögen, in wässriger Lösung Hydroxylionen abzuspalten, bedingt wird«.

Zunächst ist in Bezug hierauf wieder eine Aeusserung des Hrn. v. Zawidzki zu beanstanden; nämlich, dass ich, falls ich »die Existenz von Hydroxylionen in wässrigen Lösungen der Kakodylsäure zu leugnen beabsichtige, meinen Zweck verfehle«. Hierzu ist zur Vermeidung jedes Missverständnisses zu erklären, dass ich die Existenz einer minimalen Menge von Hydroxylionen in diesen Lösungen ebenso wenig leugne, als z. B. in denen von arseniger Säure; wohl aber, dass ich, was allein wesentlich ist, die Concentration der Hydroxylionen in dem aus v. Zawidzki's Messungen berechneten Umfang nicht nur leugne, sondern direct für unmöglich erweisen kann. Die betreffenden Messungen und Berechnungen sind von ihm aus dem Verlaufe der Birotation der Glucose abgeleitet; den so erhaltenen Geschwindigkeitsconstanten kommt nach Hrn. v. Zawidzki »ein besonderes Gewicht zu, da hierbei keine chemischen Wechselwirkungen in's Spiel treten« (?). Er erhält »vorausgesetzt, die Geschwindigkeitskonstante der Rotationsabnahme wäre direct proportional der Concentration der vorhandenen Hydroxylionen, welche für reines Wasser 1.09×10^{-7} beträgt, für zehntelnormale Kakodylsäurelösung $C_{(OH)} = 1.62 \times 10^{-7}$ «. Dieses Resultat v. Zawidzki's widerspricht, was ihm bedauerlicher Weise entgangen ist, den Grundprincipien der Dissociationstheorie, ist also völlig widersinnig. Denn in der Lösung einer unzweifelhaften Säure wie der Kakodylsäure, in der die Concentration der Wasserstoffionen (wie sich aus der Leitfähigkeit der Säure direct ergiebt und aus der Hydrolyse ihrer Salze übereinstimmend berechnet) sehr viel grösser-

ist, als im Wasser, kann unmöglich die Concentration der Hydroxylionen ebenfalls grösser sein als im Wasser.

Daraus folgt natürlich, dass das, was v. Zawidzki voraussetzt, eben nicht vorausgesetzt werden darf, worauf ich näher einzugehen keine Veranlassung habe; und ferner, dass die auf dieser angeblich besonders gewichtigen Methode basirten Schlüsse über die basische Natur der Kakodylsäure selbstverständlich nicht den geringsten Werth besitzen. Im Gegentheil kann die Kakodylsäure weder die früher angenommene Dissociationsconstante 4.05×10^{-13} , noch die jetzt zu 2.65×10^{-13} bzw. 1.35×10^{-13} berechnete Constante besitzen; sie muss als Base noch ausserordentlich viel schwächer sein. Somit ist es natürlich auch unrichtig, wenn Hr. v. Zawidzki »auf Grund der dargelegten Thatsachen und Betrachtungen zu dem Schlusse kommt, dass die basische Natur der Kakodylsäure durch ihr Vermögen, in wässrigen Lösungen Hydroxylionen abzuspalten, bedingt wird«. Der von mir aufgedeckte Widerspruch bleibt also in verstärktem Maasse bestehen, ohne dass hierfür weitere Messungen nöthig wären. Um diesen Widerspruch zu beseitigen, muss man gerade das schliessen, was man nach v. Zawidzki's Meinung »kaum schliessen darf«: Der abnorm grosse Leitfähigkeitsrückgang der Salzsäure durch Kakodylsäure beruht im Wesentlichen garnicht auf ihrem Vermögen, in wässriger Lösung als Base Hydroxylionen abzuspalten, also garnicht auf normaler »Salzbildung«, sondern darauf, dass das z. Th. gebildete Kakodylsäure-Chlorid, gleich dem Arsenchlorid, überhaupt kein normal dissociirendes Salz ist.

Auf die Bemerkungen des Hrn. v. Zawidzki zur »vierten Frage«, d. h. zu meiner recht wahrscheinlichen Annahme, dass die Kakodylsäure in wässriger Lösung und bei der Salzbildung intramolekulare Veränderungen erfahren dürfte, zu erwidern, verzichte ich. Es genügt mir, die Thatsache festgestellt zu haben, dass für die angeblichen Beweise v. Zawidzki's für die sogen. basische Natur der Kakodylsäure dasselbe gilt, wie für seine früheren angeblichen Beweise von ihrer Abnormalität als Säure. Beide sind unrichtig. In beiden Fällen verhält sich die Kakodylsäure so, wie sie sich als Dimethylarsinsäure verhalten soll. Erstens verbült sie sich als Säure normal; denn, wie nochmals betont werde, die Andeutungen, in concentrirt alkalischer Lösung zweibasisch aufzutreten, verschwinden schon bei mässiger Verdünnung. Zweiteins verhält sie sich auch gegen Salzsäure normal; zwar nicht als Base, da sie als solche im Gegensatz zu v. Zawidzki's Behauptung so schwach sein muss, dass ihr normales Salz in wässriger Lösung praktisch überhaupt nicht mehr bestehen könnte; wohl aber verhält sie sich normal als Analogon der arsenigen Säure. Beide Säuren bilden keine normalen Salze, sondern Chloride, die

in wässriger Lösung nur wenig dissociirt, und deshalb relativ beständig sind.

Nach den vorangegangenen Berichtigungen glaube ich mit der Bemerkung schliessen zu dürfen, dass ein Physikochemiker, der einen Stoff in einer ersten Arbeit mit Unrecht für eine abnorme Säure und nach Widerlegung dieses Irrthums in einer zweiten Arbeit ebenfalls mit Unrecht für eine wirkliche Base erwiesen zu haben glaubt, seine Kritik wohl zu allerletzt gegen andere bzw. gegen denjenigen richten sollte, der den physikochemischen Nachweis des völlig normalen Verhaltens dieses Stoffes erbracht hat, besonders wenn diese Kritik hier ebenfalls nicht zu Recht besteht.

407. C. Harries: Ueber den Abbau des Parakautschuks vermittelst Ozon.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Einen regelrechten Abbau der Kautschuk-Kohlenwasserstoffe mit den bisherigen chemischen Methoden auszuführen erschien zur Zeit fast unmöglich.

Dem sonst üblichen Permanganat gegenüber, welches in der Terpenchemie zur Aufklärung der Constitution ungesättigter Verbindungen mit so vielem Erfolge angewendet wurde, erweist sich der Parakautschuk merkwürdig beständig¹⁾). Die Nitrosite²⁾, welche ich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Kautschukarten erhalten habe, setzten ihrem weiteren Abbau grosse Schwierigkeiten entgegen, auch war nicht ausgeschlossen, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure tieferegehende Umlagerungen im Molekül eintreten könnten.

¹⁾ Anm. Zur Oxydation des Parakautschuks mit Permanganat wurde eine Benzollösung desselben (2 g in 200 ccm) mit einer wässrigen Lösung von Permanganat (3.1 g KMnO₄ in 150 g Wasser) 30 Stunden geschüttelt. Alsdann war alles Permanganat verbraucht. Die abgehobene Beuzollösung hinterliess beim Verdunsten einen farblosen, dicken Syrup, der die Löslichkeitsverhältnisse des Kautschuks nicht mehr besitzt. Die Analyse weist aber noch auf die unveränderte Formel C₁₀H₁₆ hin. Aus der alkalischen Mutterlauge wurde durch Ansäuern und Ausäthern eine geringe Menge einer Fettsäure erhalten. Anscheinend hat der Kautschuk durch Behandlung mit Permanganat seine Molekulargrösse geändert, ist also depolymerisiert worden. Ich behalte mir vor, diese Verhältnisse näher zu untersuchen.

²⁾ Diese Berichte 35, 3256, 4429 [1902]; 36, 1937 [1903].