

574. John Johnston: Ueber den amphoteren Charakter der Kakodylsäure.

(Eingegangen am 6. October 1904.)

In diesen Berichten ist kürzlich eine Discussion über den amphoteren Charakter der Kakodylsäure entstanden<sup>1</sup>). Da ich nun ebenfalls einige diesen Gegenstand betreffende Messungen gemacht habe, benutze ich diese Gelegenheit, die Resultate derselben mitzutheilen.

Professor James Walker, in dessen Laboratorium die Messungen ausgeführt worden sind, hat die Theorie der amphoteren Elektrolyte vom Standpunkte der elektrolytischen Dissociationstheorie behandelt<sup>2</sup>) und ist zu folgenden Ergebnissen gekommen. Es sei H.X.OH ein amphoterer Elektrolyt mit der Säureconstante  $k_a$  und der Basenconstante  $k_b$ ; dann ist, wenn  $K_w$  die Dissociationsconstante des Wassers bedeutet,

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w + k_a \cdot [\text{H.X.OH}]}{1 + \frac{k_b}{K_w} \cdot [\text{H.X.OH}]}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{HX}^+] = \frac{k_b}{K_w} \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{H.X.OH}]$$

$$[\text{XOH}^-] = \frac{k_a \cdot [\text{H.X.OH}]}{[\text{H}^+]}.$$

Hier lassen sich alle Ionenconcentrationen auf die Dissociationsconstanten und die Concentration der nichtionisirten Substanz beziehen.

Hr. Walker hat ferner diese Theorie auf die von Winkelblech<sup>3</sup>) eingehend studirten Aminobenzoësäuren angewendet und hierbei gefunden, dass ihr anomales Verhalten eine befriedigende Erklärung erhält, und dass die Leitfähigkeiten sehr gut durch die Theorie wiedergegeben werden. Wie diese Säuren folgen im allgemeinen auch die ausgesprochen amphoteren Säuren dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz nicht.

Zawidzki hat nun die Leitfähigkeit von wässrigen Kakodylsäurelösungen bestimmt und hat dabei eine ziemlich befriedigende

<sup>1)</sup> Zawidzki, diese Berichte 36, 3325 [1903], 37, 153, 2289 [1904]; Hantzsch, 37, 1076, 2705 [1904].

<sup>2)</sup> J. Walker, Proc. Roy. Soc. 73, 155 [1904]; Zeitschr. für physikal. Chemie 49, 82 [1904].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für physikal. Chemie 36, 546 [1901].

Ostwald'sche Constante erhalten, etwa  $k_0 = 4.2 \times 10^{-7}$  bei  $25^\circ$ . Es muss aber hervorgehoben werden, dass es bei solch' schwachen Elektrolyten unbedingt nothwendig ist, Lösungswasser von minimaler Leitfähigkeit anzuwenden, wenn man genaue Messungen machen will. Wie Zawidzki selbst bemerk<sup>1)</sup>!, war das von ihm benutzte Wasser nicht von genügender Reinheit, um bei den grösseren Verdünnungen theoretisch brauchbare Resultate zu liefern.

Ich habe also eine Reihe von Messungen mit gutem Leitfähigkeitswasser ( $K = 0.65 \times 10^{-6}$  bei  $18^\circ$ ) gemacht, wegen dessen Leitfähigkeit im gegebenen Falle man keine Correction anzubringen hat<sup>2)</sup>. Die benutzte Kakodylsäure wurde aus Alkohol umkrystallisiert, bis ihre Leitfähigkeit in sechzehntel-normaler Lösung constant geworden war.

Kakodylsäure bei  $25^\circ$ .

$v$	8	16	32	64	128	256
$\mu$	0.61	0.87	1.31	1.98	2.97	4.44
$k_0$	3.71	3.86	4.28	4.90	5.53	6.19

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, ist die Ostwald'sche Constante keineswegs constant, sondern sie steigt um zwei Drittel ihres ursprünglichen Werthes, was für den amphoteren Charakter der Säure spricht.

Bei der Anwendung der Theorie der amphoteren Elektrolyte habe ich das Verhältniss  $k_b/K$  gleich 32 angenommen, also  $k_b = 3.8 \times 10^{-13}$ . Zawidzki adoptirte als Mittelwerth aus seinen elektrischen Messungen 33.75; da aber die elektrische Methode etwas zu hohe Werthe liefert<sup>3)</sup>, halte ich die von mir benutzte Zahl für wahrscheinlicher. Die maximale Leitfähigkeit der Kakodylsäure,  $\mu_\infty$  für  $H^+$ ,  $AsO_2(CH_3)_2^-$ , setzte ich wie Zawidzki gleich 354.5. Dieselbe Grösse für die salzartige Dissociation,  $\mu_\infty$  für  $AsO(CH_3)_2^+$ ,  $AsO_2(CH_3)_2^-$ , habe ich zu 61 geschätzt, da Zawidzki die Wanderungsgeschwindigkeit des Kakodylanions gleich 29 gefunden hat, und da die Geschwindigkeit des entsprechenden Kations mindestens 10 pCt. grösser sein wird: also  $29 + 32 = 61$ .

Unter Anwendung dieser Werthe zeigte eine vorläufige Rechnung, dass die wahre Säureconstante  $k_s$  bei  $v=8$  die scheinbare Ostwald-sche Constante  $k_0$  um etwa 75 pCt. übersteigen muss. Ich wählte also die Säureconstante gleich  $6.4 \times 10^{-7}$ .

<sup>1)</sup> A. a. O. 37, 154.

<sup>2)</sup> Vergl. Walker und Cormack, Jour. Chem. Soc. 77, 15--18 [1900].

<sup>3)</sup> Walker, Zeitschr. für physikal. Chemie 49, 91.

## Kakodylsäure bei 25°.

$$k_a = 6.4 \times 10^{-7} \quad k_b/K = 32 \quad \mu_\infty(\text{Säure}) = 354.5 \quad \mu_\infty(\text{Salz}) = 61.$$

v	[H <sup>+</sup> ]	[AsO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]	$\frac{\mu}{\text{berechnet}}$	$\frac{\mu}{\text{gefunden}}$	$\frac{\mu}{\text{aus } k_a = 3.7 \times 10^{-7}}$
8	0.000.1266	0.000.5001	0.60	0.61	0.61
16	1154	2286	0.88	0.87	0.86
32	0998	0990	1.32	1.31	1.22
64	0814	0403	2.00	1.98	1.72
128	0030	0155	2.98	2.97	2.43
256	0474	0058	4.39	4.44	3.43

Unter Berücksichtigung der geringen Unsicherheit bei der Feststellung der numerischen Constanten lässt die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und den aus der Theorie der amphoteren Elektrolyte berechneten Werthe kaum zu wünschen übrig. Zum Vergleich habe ich die aus dem einfachen Verdünnungsgesetz berechneten Zahlen in der letzten Spalte beigegeben. Hier weichen die Zahlen von den experimentellen Werthen bis zu 30 pCt. ab. Aus dem Vergleich der »Constanten«  $k_a$  geht dasselbe hervor.

v	S	16	32	64	128	256
$k_a$ aus $\mu$ gefunden	3.7	3.9	4.3	4.9	5.5	$6.2 \times 10^{-7}$
$k_a$ berechnet	3.6	3.8	4.4	5.0	5.5	$6.1 \times 10^{-7}$

Nach dem Verdünnungsgesetz sollte die Constante gleich 3.7 bleiben.

Man kann also sagen, dass die Walker'sche Theorie auch in diesem Falle die gefundenen Werthe der Leitfähigkeit sehr genau wiedergiebt.

Dundee, University College.

## 575. M. Scholtz: Isomere Coniniumjodide.

[Mittheilung aus der pharmaceutischen Abtheilung des chemischen Instituts zu Greifswald.]

(Eingeg. am 1. October 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Dass ein an fünf verschiedene Radicale gebundenes Stickstoffatom in zwei optisch-activen Formen aufzutreten vermag, ist von Le Bel am Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid<sup>1)</sup>, von Pope und Peachey an dem von Wedekind dargestellten «-Benzylphenyl-äthylmethylammoniumjodid<sup>2)</sup> und von Jones am Phenylbenzylmethyl-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 112, 725; diese Berichte 33, 1003 [1900].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 15, 192 [1899], s. auch Wedekind, Zeitschr. phys. Chem. 45, 285, [1903].