

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 entstanden¹⁾. Da ich nun ebenfalls einige diesen Gegenstand betreffende Messungen gemacht habe, benutze ich diese Gelegenheit, die Resultate derselben mitzuthemen.

Professor James Walker, in dessen Laboratorium die Messungen ausgeführt worden sind, hat die Theorie der amphoteren Elektrolyte vom Standpunkte der elektrolytischen Dissociationstheorie behandelt²⁾ 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,

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

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

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

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

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

Hr. Walker hat ferner diese Theorie auf die von Winkelblech³⁾ eingehend studirten Aminobenzoesäuren 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

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

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

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chemie 36, 546 [1901].

Ostwald'sche Constante erhalten, etwa $k_0 = 4.2 \times 10^{-7}$ bei 25° . 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 bemerkt¹⁾, 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°) gemacht, wegen dessen Leitfähigkeit im gegebenen Falle man keine Correction anzubringen hat²⁾. Die benutzte Kakodylsäure wurde aus Alkohol umkrystallisirt, bis ihre Leitfähigkeit in sechzehntel-normaler Lösung constant geworden war.

Kakodylsäure bei 25° .

v	8	16	32	64	128	256
μ	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 liefert³⁾, halte ich die von mir benutzte Zahl für wahrscheinlicher. Die maximale Leitfähigkeit der Kakodylsäure, μ_∞ für H^+ , $AsO_2(CH_3)_2^-$, setzte ich wie Zawidzki gleich 354.5. Dieselbe Grösse für die salzartige Dissociation, μ_∞ 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_a bei $v=8$ die scheinbare Ostwald'sche Constante k_0 um etwa 75 pCt. übersteigen muss. Ich wählte also die Säureconstante gleich 6.4×10^{-7} .

¹⁾ A. a. O. 37, 154.

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

³⁾ 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 ⁺]	[AsO(CH ₃) ₂ ⁺]	$\frac{\mu}{\text{berechnet}}$	$\frac{\mu}{\text{gefunden}}$	$\frac{\mu}{\text{aus } k_a = 3.7 \times 10^{-7}}$
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	0080	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	8	16	32	64	128	256
k_a aus μ gefunden	3.7	3.9	4.3	4.9	5.5	6.2×10^{-7}
k_a berechnet	3.6	3.8	4.4	5.0	5.5	6.1×10^{-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. Marekwald.)

Dass ein an fünf verschiedene Radicale gebundenes Stickstoffatom in zwei optisch-activen Formen aufzutreten vermag, ist von Le Bel am Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid¹⁾, von Pope und Peachey an dem von Wedekind dargestellten α -Benzylphenyläthylmethylammoniumjodid²⁾ und von Jones am Phenylbenzylmethyl-

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

²⁾ Journ. chem. Soc. 15, 192 [1899], s. auch Wedekind, Zeitschr. phys. Chem. 45, 235, [1903].