

harzige, braune Rückstand wird in wenig Eisessig gelöst, nach dem Erkalten von etwas ausgeschiedener harziger Substanz filtrirt und mit ziemlich viel Wasser versetzt. Man erhält farblose Blättchen, welche bei 210–211° schmelzen.

0.1206 g Sbst.: 15.2 ccm N (14°, 764 mm).

$C_{16}H_{18}N_4SO_2 \cdot (C_6H_5 \cdot N : CS)$. Ber. N 15.05. Gef. N 14.91.

564. Jan v. Zawidzki: Ueber den amphoteren Charakter der Kakodylsäure.

(Eingegangen am 2. October 1903.)

Werden in der Arsensäure die Hydroxylgruppen nach einander durch Methylradicale ersetzt, so gelangt man über Methylarsinsäure, Kakodylsäure und Trimethylarsenoxyd zu dem Tetramethylarsoniumhydroxyd, das im Gegensatz zur Arsensäure eine der kräftigsten Basen darstellt¹⁾. Dieser Wechsel des chemischen Charakters vollzieht sich allmählich mit dem Anhäufen positiver Methylradicale, denn einerseits ist Methylarsinsäure bedeutend schwächer als Arsensäure²⁾, und andererseits stellt das Trimethylarsenoxyd im Vergleich zu Tetramethylarsoniumhydroxyd eine ziemlich schwache Base dar³⁾. In dem Mittelliede dieser Reihe von Verbindungen, in der sogenannten Kakodylsäure, müssten also die Eigenschaften einer schwachen Säure verkörpert mit denjenigen einer schwachen Base zugleich hervortreten. Nach alledem, was über die Kakodylsäure bekannt wurde, scheint dies thatsächlich auch der Fall zu sein, denn einerseits ist in ihr der saure Charakter so schwach entwickelt, dass sie bereits mit Ammoniak keine

¹⁾ Siehe Cahours und Riche, Ann. de chim. et phys. [3], 62, 296 [1861]; Compt. rend. 36, 1001 [1853]; Leitfähigkeitsmessungen von Bredig, Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 301 [1894].

²⁾ Vergl. A. Baeyer, Ann. d. Chem. 107, 257 [1858]; Klinger und Krentz, Ann. d. Chem. 249, 147 [1888]. Die Dissociationsconstante der Arsensäure ist grösser als $k = 5.6 \cdot 10^{-3}$; diejenige der Methylarsinsäure ergab sich angenähert zu $k = 1.1 \cdot 10^{-4}$, also etwa fünfzig Mal kleiner.

³⁾ Vergl. Cahours und Riche, Compt. rend. 39, 541 [1854]. Das Trimethylarsinoxyd kann nur eine schwache Base darstellen, denn obwohl es salzartige Verbindungen, wie z. B. $(CH_3)_3AsJ_2$, bildet, so werden dieselben doch leicht durch Wasser zersetzt.

Salze zu bilden vermag¹⁾, andererseits aber soll sie, mit starken Säuren krystallinische, salzartige Verbindungen eingehen²⁾.

Zur Aufklärung dieses besonderen Verhaltens der Kakodylsäure wurden folgende quantitative Versuche ausgeführt³⁾.

Vor allem versuchte ich, um ein angenähertes Bild von der Intensität ihrer sauren Eigenschaften zu gewinnen, sie unter Benutzung des Phenolphthaleins als Indicator, mit Baryumhydroxyd zu titrieren. 0.2004 g Kakodylsäure verbrauchten dabei 14.46 ccm Baryumhydroxydlösung statt 14.45 ccm, die zur Bildung des normalen Salzes, $[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2]_2\text{Ba}$, erforderlich waren. Ebenso gute Uebereinstimmung gaben Titrationsversuche mit kohlenstoffreiem Natronhydrat. Diese Resultate stimmen damit überein, was bereits früher Imbert⁴⁾ bei seinen Titrationsversuchen gefunden hat, und deuten darauf hin, dass die Alkali- und Erdalkali-Salze der Kakodylsäure in wässrigen Lösungen nicht messbar hydrolysiert sein dürften. Es spricht dafür übrigens auch die von Imbert⁴⁾ gefundene Thatsache, dass beim Vermischen äquivalenter wässriger Lösungen des Natriumkakodylsalzes mit Natriumhydrat nur ganz geringe Wärmetönungen beobachtet werden.

Hieraus konnte man also schliessen, dass Kakodylsäure eine bedeutend stärkere Säure als Kohlensäure wäre, die sie übrigens auch aus ihren Salzen verdrängt.

Nun beobachtete aber Imbert, dass sich wässrige Lösungen der Kakodylsäure gegen Methylorange vollkommen neutral verhalten und sich diejenigen ihrer Alkalisalze (in Gegenwart von Methylorange) mit starken Säuren scharf titrieren lassen. Dementsprechend müsste die Affinitätsconstante der Kakodylsäure ungefähr von derselben Grössenordnung wie diejenige der Kohlensäure sein, was auch thatsächlich durch die Ergebnisse folgender Leitfähigkeitsmessungen⁵⁾ bestätigt wurde.

¹⁾ Nach A. Baeyer, Ann. d. Chem. 107, 257 [1858], und auch Laurent (citirt in Gerhardt, Lehrbuch d. organ. Chem. 1, 707 [1854]).

²⁾ Wie z. B. das basische Kakodylsuperchlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO} \cdot \text{OH} \cdot \text{HCl}$, von Bunsen, Ann. d. Chem. 24, 271 [1837]; 46, 2 [1843], und analoge Verbindungen mit Fluorwasserstoff, Bromwasserstoff und Salpetersäure.

³⁾ Die zu den Versuchen benutzte Kakodylsäure stammte von E. Merck in Darmstadt; sie wurde zwei Mal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bei 100° getrocknet und über concentrirter Schwefelsäure, geschützt vor Licht, aufbewahrt.

⁴⁾ H. Imbert, Compt. rend. 129, 1244 [1899].

⁵⁾ Die Bestimmungen der Leitfähigkeit wurden nach der üblichen Kohlrausch-Ostwald'schen Methode (siehe Ostwald, Hand- und Hilfs-Buch zur Ausführung physico-chemischer Messungen, Leipzig 1893, S. 263) in einem Ostwald'schen Thermostaten bei 25.0° ausgeführt, und in den folgenden

Zunächst wurde die Leitfähigkeit wässriger Lösungen des Natrium- und Baryum-Kakodylats zum Zwecke der Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit des Kakodylsäureions bestimmt.

Tabelle 1.

 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{Na}$, bei $t = 25.0^\circ$.

v	μ_{v1} corr.	μ_{v2} corr.	μ_v	μ_∞
16	60.6	60.0	60.3	—
32	63.6	63.8	63.7	77.7
64	66.9	66.6	66.7	77.7
128	69.1	68.8	69.0	77.0
256	70.6	70.8	70.7	76.7
512	71.9	73.1	72.5	76.5
1024	74.3	74.0	74.1	77.1

 $\mu_\infty = 77.2$; $\lambda = \mu_{1024} - \mu_{32} = 10.5$.

Tabelle 2.

 $\frac{1}{2}[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2]_2\text{Ba}$, bei $t = 25.0^\circ$.

v	μ_{v1} corr.	μ_{v2} corr.	μ_v	μ_∞
16	60.2	60.3	60.2	—
32	65.8	66.0	65.9	90.9
64	70.7	70.7	70.7	91.7
128	74.5	75.1	74.8	90.8
256	78.6	78.5	78.5	90.5
512	82.1	82.3	82.2	90.2
1024	84.6	84.8	84.7	90.7

 $\mu_\infty = 90.8$; $\lambda = \mu_{1024} - \mu_{32} = 18.8$.

Wie aus den Daten der Tabellen 1 und 2 zu entnehmen ist, entsprechen die λ -Werthe der einbasischen Natur der Kakodylsäure und bestätigen zugleich den bereits aus Titrationsbestimmungen gezogenen Schluss, dass die betreffenden Salze nicht messbar hydrolysiert sind.

Aus $\mu_\infty = 77.2$ für Natriumkakodylat nach Abzug der Wanderungsgeschwindigkeit¹⁾ des $\text{Na} = 48.0$ ergibt sich die Wanderungsgeschwindigkeit des Kakodylsäureions $= 29.2$, und aus $\mu_\infty = 90.8$ für Baryumkakodylat nach Abzug von $\frac{1}{2}\text{Ba} = 62.7$ die naheliegende Zahl 28.1 ²⁾. Setzt man die Wanderungsgeschwindigkeit des Kakodylsäureions $= 29.0$, diejenige des $\text{H} = 325.5$ ³⁾, so ergibt sich für die Kakodylsäure $\mu_\infty = 354.5$.

Unter Zugrundelegung dieser Zahl wurde aus den in Tabelle 3 mitgetheilten Leitfähigkeitsmessungen die Dissociationsconstante der

Tabellen bedeuten überall: v die Verdünnung, ausgedrückt in Litern pro Grammolekel, μ_v molekulare Leitfähigkeit in reciproken Siemens ($\mu_v \cdot 1.066 = \text{reciproke Ohm}$), schliesslich μ_∞ die molekulare Leitfähigkeit bei unendlich grosser Verdünnung, berechnet aus den Experimentaldaten mittels der von Bredig (Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 198 [1894]) zusammengestellten Tabelle.

¹⁾ Die Wanderungsgeschwindigkeiten einzelner Ionen wurden der letzten Kohlrausch'schen Arbeit (Sitzungsber. Berliner Akad. 42, 1026) entnommen.

²⁾ Walden (Zeitschr. für physikal. Chemie 1, 533 [1887]) hatte für Magnesiumkakodylat $\mu_\infty = 81.4$ gefunden, woraus die Wanderungsgeschwindigkeit des Kakodylsäureions ($\frac{1}{2}\text{Mg} = 51.1$) sich zu 30.3 berechnet.

³⁾ Siehe A. Hantzsch, diese Berichte 32, 3066 [1899].

Tabelle 3.

 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$, bei $t = 25.0^\circ$.

ν	16	32	64	128	256	512	1024
μ_{ν_1} (corr.)	0.91	1.29	1.84	2.58	3.61	5.18	7.49
μ_{ν_2} (corr.)	0.90	1.29	1.84	2.60	3.55	5.07	7.52
μ_{ν}	0.905	1.29	1.84	2.59	3.58	5.12	7.50
$k \cdot 10^{-7}$	4.14	4.20	4.29	4.26	4.08	4.15	4.52

Kakodylsäure $k = 4.2 \cdot 10^{-7}$ gefunden. Wie man sieht, ist sie von derselben Grössenordnung, wie die Affinitätsconstanten des Schwefelwasserstoffs ($k = 1.3 \cdot 10^{-7}$), der Kohlensäure ($k = 3.2 \cdot 10^{-7}$), des Phenols ($5.0 \cdot 10^{-7}$) und Resorcins ($6.4 \cdot 10^{-7}$)¹⁾ und etwa zwanzigmal grösser, als die Dissociationsconstante der arsenigen Säure ($0.21 \cdot 10^{-7}$)²⁾.

Diese Thatsache, dass nach den Leitfähigkeitsmessungen die Kakodylsäure eine Mittelstellung zwischen Phenol und Kohlensäure einnimmt, steht im Widerspruch mit ihrem Verhalten beim Titriren mit starken Basen und Phenolphtaleïn, denn bekanntlich sind in wässrigen Lösungen die Natriumsalze der Kohlensäure und des Phenols bis zu 6 pCt. in freie Base und Säure hydrolytisch gespalten, wodurch ihre maassanalytische Bestimmung mit Phenolphtaleïn als Indicator verbindert wird. Dagegen lässt sich die Kakodylsäure ebenso scharf wie die bedeutend stärkeren Säuren in der Art der Essigsäure oder Bernsteinsäure titriren. Man konnte also vermuthen, dieses abnorme Verhalten wäre dadurch bedingt, dass die Kakodylsäure in wässrigen Lösungen hauptsächlich als Anhydrid vorhanden ist, welches nur theilweise in freie Säure und diese Letztere in Ionen gespalten wird. Dass dies nicht der Fall sein kann, geht aus folgenden, nach der Beckmann'schen kryoskopischen Methode ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen hervor, welche für die Kakodylsäure normale Molekulargrösse ergaben.

Tabelle 4.

 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO.OH}$, M.-G. = 138.

g H_2O	g Säure	t	Δt	M.-G.
16.32	0.0	2.546	—	—
16.32	0.3806	2.214	0.332	127
16.32	0.6986	1.938	0.608	133

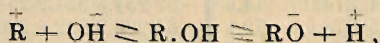
Nun giebt es noch zwei andere Deutungsweisen des anomalen Verhaltens der Kakodylsäure. Sie kann nämlich entweder einen

¹⁾ Siehe A. Hantzsch, diese Berichte 32, 3066 [1899].

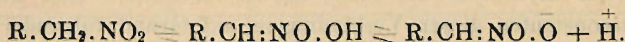
²⁾ Nach Zawidzki, diese Berichte 36, 1427 [1903].

»amphoteren Elektrolyten«¹⁾ oder eine »Pseudosäure«²⁾ darstellen.

Bekanntlich sucht die Hypothese der »amphoteren Elektrolyte« den Widerspruch zwischen chemischem Verhalten und dem Leitvermögen gewisser Stoffe in wässrigen Lösungen dadurch zu erklären, dass sie dieselben gleichzeitig in drei isomeren Formen auftreten lässt:



welche den Fall einer »Ionisationstautomerie« darstellen. Der Begriff der »Pseudosäuren« enthält eine analoge Voraussetzung, denn Hantzsch erklärt z. B. die »Ionisationsisomerie« der Nitroverbindungen durch die Möglichkeit des Auftretens dieser Stoffe in folgenden Gestalten:



Nach beiden Erklärungsweisen soll in der Lösung die undissoziierte Form $R.OH$ oder $R.CH_2.NO_2$ überwiegen. Da aber im ersten Falle ein Dissociationsgleichgewicht vorliegt, so stellt es sich momentan ein, wogegen im zweiten Falle, in welchem intramolekulare Umlagerungen in's Spiel kommen, die Einstellung des Gleichgewichtes messbare Zeit beanspruchen muss. Weiterhin sollen nach der ersten Gleichung in wässrigen Lösungen neben den Wasserstoffionen gleichzeitig auch Hydroxyljonen auftreten, wogegen die zweite Gleichung nur das Auftreten entweder der Wasserstoff- oder der Hydroxyl-Ionen voraussetzt.

Diese Unterschiede gestatten, auf Grund geeigneter Experimentaldaten zu entscheiden, ob eine bestimmte Verbindung unter die Kategorie der amphoteren Elektrolyte oder der Pseudosäuren oder Pseudobasen einzureihen ist.

Wie bereits erwähnt wurde, liess sich aus den vorliegenden älteren Beobachtungen vermuthen, dass der Kakodylsäure zugleich saurer und basischer Charakter zukommt, dass sie also zu den »amphoteren Elektrolyten« gehört. Wäre dies der Fall, dann müsste die Kakodylsäure mit starken Säuren salzartige Verbindungen eingehen und dementsprechend auch ihre Leitfähigkeit bedeutend vermindern. Wie aus den Tabellen 5 und 6 zu ersehen ist, wird die Leitfähigkeit wässriger Lösungen der Salzsäure und der Salpetersäure durch Zusatz äquivalenter Mengen der Kakodylsäure bedeutend herabgesetzt.

¹⁾ Siehe Bredig, Zeitschr. für Elektrochemie 6, 33 [1899] und die ausführliche Arbeit von Winkelblech, Zeitschr. für physikal. Chemie 36, 546 [1901]; auch Hantzsch, Zeitschr. für anorgan. Chemie 30, 289 [1902].

²⁾ Siehe Hantzsch, diese Berichte 32, 575, 3066 [1899].

Tabelle 5.

HCl + (CH₂)₂AsO.OH, t = 25.0°

Tabelle 6.

HNO₃ + (CH₃)₂AsO.OH, t = 25.0°

v	μ ₁	μ ₂	μ	μ _{HCl}	μ _{HCl} - μ	v	μ ₁	μ ₂	μ	μ _{HNO₃}	μ _{HNO₃} - μ
16	225.5	214.0	220.0	367.5	147.5	16	214.3	213.8	214.0	364.6	150.5
32	263.8	255.0	259.4	374.0	114.6	32	254.6	254.2	254.4	370.8	116.4
64	304.0	295.0	299.5	378.6	79.1	64	293.3	292.6	293.0	375.3	82.3
128	335.0	328.1	331.5	381.5	50.0	128	326.0	326.0	326.0	378.0	52.0
256	360.9	355.5	358.2	385.1	26.9	256	350.6	348.7	349.6	381.0	31.4
512	374.0	373.8	373.9	387.0	13.1	512	364.0	363.5	363.7	380.1	16.3
1024	387.3	385.6	386.5	390.0	3.5	1024	370.7	369.8	370.2	377.6	7.4

Nun hatte seiner Zeit Arrhenius¹⁾ gezeigt, dass man aus dem Betrage der Hydrolyse der Salze schwacher Säuren oder Basen die Affinitätsconstanten dieser Verbindungen auf Grund folgender Ueberlegungen ermitteln kann: Die Hydrolyse der Salze stellt ein Gleichgewichtsphänomen dar, das durch folgende quantitative Beziehung charakterisirt wird:

$$\frac{\text{Concentr. d. unzersetzten Salzes}}{\text{Concentr. d. freien Base} \times \text{Concentr. d. freien Säure}} = \text{Constanten} = K.$$

In derselben entspricht die Constante der Hydrolyse K dem Verhältnisse der Dissociationsconstante der schwachen Base zu derjenigen des Wassers:

$$K = \frac{K_{\text{OH}'}}{55.5 \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Bezeichnen wir also mit x den Betrag der Hydrolyse des betreffenden Salzes, mit v die Literzahl Wasser, in welchen ein Grammmolekulargewicht dieses Salzes aufgelöst wurde, und schliesslich mit K_m = 55.5 K_{H₂O} = 1.28 · 10⁻¹⁴, so erhält man eine Gleichung:

$$\frac{(1-x)v}{x^2} = \frac{K_{\text{OH}'}}{K_m} = K,$$

die uns gestattet, die Dissociationsconstante der schwachen Base aus der Constante der Hydrolyse ihrer Salze zu berechnen.

Der Betrag der Hydrolyse x lässt sich bequem aus Leitfähigkeitsmessungen ermitteln. Kennt man nämlich die molekulare Leitfähigkeit der freien Säure μ_H, diejenige des hydrolysirten Salzes M_v, und und schliesslich noch die Leitfähigkeit des nicht hydrolysirten Salzes μ_s, so ist:

$$x = \frac{M_v - \mu_s}{\mu_H - \mu_s}.$$

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 5, 1 [1890].

In den Tabellen 5 und 6 findet man die Grössen μ_H und M_v angegeben, und man braucht nur noch μ_s zu kennen. Für nicht allzu schwache Basen kann man μ_s experimentell aus der Leitfähigkeit des betreffenden Salzes in Gegenwart eines genügenden Ueberschusses der freien Base ermitteln¹⁾. In dem betrachteten Falle führte aber dieses Verfahren nicht zum Ziele, da, wie aus den Daten der Tabelle 7 zu entnehmen ist, die Leitfähigkeit der Salze in Folge wachsender Zusätze der Kakodylsäure stetig abgenommen hatte, ohne jedoch bei nicht allzu grossem Ueberschusse der Säure das gesuchte Minimum zu erreichen, welches der Leitfähigkeit des nichthydrolysirten Salzes entsprechen würde. Deswegen musste man sich damit begnügen, die Werthe von μ_s

Tabelle 7.

	HCl			HNO ₃	
v	$\frac{n}{8} \text{HCl} + \frac{n}{8}$ Kakod. verdünnt mit reinem Wasser μ_v	$\frac{n}{1} \text{HCl} + \frac{n}{1}$ Kakod. verdünnt mit $\frac{n}{16}$ Kakodyls. μ_v	$\frac{n}{1} \text{HCl} + \frac{n}{1}$ Kakod. verdünnt mit $\frac{n}{8}$ Kakodyls. μ_v	$\frac{n}{8} \text{HNO}_3 + \frac{n}{8}$ Kakod. verdünnt mit reinem Wasser μ_v	$\frac{n}{8} \text{HNO}_3 + \frac{n}{8}$ Kakod. verdünnt mit $\frac{n}{1}$ Kakodyls. μ_v
2	—	115.8	116.0	—	—
4	—	135.0	126.3	—	—
8	—	149.8	132.3	—	—
16	220.0	163.0	137.6	214.0	91.4
32	259.4	171.5	142.1	254.4	106.0
64	299.5	178.3	146.2	293.0	120.3
128	331.5	184.1	150.3	326.0	132.0
256	358.2	189.4	156.8	349.6	143.1
512	373.9	198.1	169.1	363.7	160.8
1024	386.5	220.4	203.3	370.2	200.3

indirect durch Rechnung zu bestimmen. Setzt man nämlich die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}_2^+ = 28^2$), diejenige des $\text{Cl}^- = 70.2$, so folgt für die Leitfähigkeit des Salzes

$$(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2\text{Cl} \mu_s = 98.1$$

und in analoger Weise für das Nitrat

$$(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \mu_s = 93.1.$$

Aus diesen Zahlen lassen sich dann die übrigen μ_s -Werthe berechnen.

¹⁾ Siehe Bredig, Zeitschr. für physik. Chem. 13, 213, 291 [1894].

²⁾ Nach Baeyer (Ann. d. Chem. 107, 267 [1858]) bildet sich das kristallinische, »basische Kakodylsuperchlorid« von Bunsen durch directe Addition der Salzsäure an Kakodylsäure; seine Zusammensetzung entspricht also der Formel: $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2\text{Cl}$.

Mit so erhaltenen μ_s -Werthen wurde der Betrag der Hydrolyse des Kakodylsäure-Chlorids und -Nitrats und auch die Constante der Hydrolyse $\left(\frac{K_{OH}}{K_w}\right)$ dieser Salze berechnet (siehe Tabelle 8 und 9).

Tabelle 8.

HCl + (CH₃)₂AsO.OH, t=25.00

v	μ_{HCl}	M_v	μ_s	100x	$\frac{K_{OH}}{K_w}$
16	367.5	220.0	80.2	48.7	34.7
32	374.0	259.4	84.2	60.4	34.6
64	378.6	299.5	87.2	72.8	32.8
128	381.5	331.5	90.2	82.8	32.1
256	385.1	358.2	92.2	90.8	(28.5)
512	387.0	373.9	94.2	95.5	(25.4)
					33.5

Tabelle 9.

HNO₃ + (CH₃)₂AsO.OH, t=25.00

v	μ_{HNO_3}	M_v	μ_s	100x	$\frac{K_{OH}}{K_w}$
16	364.6	214.0	75.1	48.0	36.1
32	370.8	254.4	79.1	60.1	35.4
64	375.3	293.0	82.1	71.9	34.8
128	378.0	326.0	85.1	82.2	33.6
256	381.0	363.7	87.1	94.1	(17.1)
512	380.1	370.2	89.1	96.6	(18.6)
					34.0

Setzt man als Mittelwerth der Constante der Hydrolyse $K = 33.75$, so folgt daraus die Dissociationsconstante der Kakodylsäure als Base $K_{OH} = 33.75 \cdot 1.2 \cdot 10^{-14} = 4.05 \cdot 10^{-13}$. Die basischen Eigenschaften der Kakodylsäure sind also ausserordentlich schwach entwickelt, etwas stärker als beim Dimethylpyron¹⁾ ($K_{OH} = 2.7 \cdot 10^{-14}$) und schwächer als beim Betaïn²⁾ ($K_{OH} = 7.6 \cdot 10^{-13}$). Das Verhältniss der beiden Dissociationsconstanten ($K_H : K_{OH} = 4.2 \cdot 10^{-7} : 4.05 \cdot 10^{-13} = 10^6$) ist von derselben Grössenordnung, wie es Winkelblech³⁾ für Amido-benzoësäuren gefunden hat.

Obwohl durch diese Messungen und Rechnungen das Vorhandensein sowie der Betrag der Hydroxylionen in wässrigen Lösungen der Kakodylsäure festgestellt wurde, so schien es mir dennoch wünschenswerth, die Richtigkeit obiger, immerhin etwas hypothetischer Annahmen auf anderem unabhängigem Wege zu prüfen. Es bot dies keine Schwierigkeiten, da geeignetes Thatsachenmaterial bereits in Trey's Studien über die Birotation der Glucose⁴⁾ vorliegt. Trey hat nämlich den katalytischen Einfluss verschiedener Substanzen auf den Verlauf der Birotationerscheinung untersucht und dabei gefunden, dass Anwesenheit von Hydroxylionen diesen Vorgang sehr stark beschleunigt, wogegen Wasserstoffionen nur in grossen Concentrationen eine beschleunigende Wirkung ausüben. Bereits mittelstarke Säuren, wie z. B. Essigsäure und Propionsäure, zeigen nicht nur keine Be-

¹⁾ Siehe Walden, diese Berichte 34, 4185 [1901].

²⁾ Siehe Winkelblech, Zeitschr. für physikal. Chem. 36, 587 [1901].

³⁾ Winkelblech, l. c.

⁴⁾ H. Trey, Zeitschr. für physikal. Chem. 18, 193 [1895]; 22, 424 [1897].

schleunigung, sondern eine bedeutende Verzögerung des Birotationsrückgangs. Dementgegen hatte es sich bei der Kakodylsäure herausgestellt, dass dieselbe eine messbare Beschleunigung bedingt, die mit ihren schwach sauren Eigenschaften garnicht zu vereinigen war. Trey constatirt dieses abnorme Verhalten der Kakodylsäure, ohne jedoch zu versuchen, demselben eine Deutung zu geben.

Später hat Osaka¹⁾ gezeigt, dass die Geschwindigkeit des Verlaufes der Birotation der Concentration der vorhandenen Hydroxylionen direct proportional ist. Die Richtigkeit dieser übrigens nur für wenige Fälle experimentell geprüften Beziehung voraussetzend, habe ich die Concentration der Hydroxylionen in Lösungen der Kakodylsäure folgendermaassen aus Trey's Daten ermittelt. Zunächst berechnete ich aus seinen Messungen des Verlaufes der Birotation in reinem Wasser wie in Gegenwart freier Kakodylsäure die Geschwindigkeitsconstanten dieser Reaction nach der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \log. \frac{\alpha_{t_0} - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}}$$

und stellte das Ergebniss dieser Berechnung in den Tabellen 10 und 11 zusammen, welche den Tabellen 32 und 45 der Trey'schen Abhandlung²⁾ entsprechen.

Tabelle 10.

In 100 ccm Wasser — 9 g Glukoseanhydrid (0.5 norm.)

t'	α_t	$\alpha_t - \alpha_{\infty}$	$\ln \frac{\alpha_{t_0} - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}}$	k
5	18.00 ⁰	8.86 ⁰	—	—
15	16.95	7.81	0.417	(0.261)
25	15.55	6.41	0.503	(0.159)
35	14.43	5.29	0.586	(0.128)
45	13.43	4.29	0.677	0.119
55	12.58	3.44	0.773	0.119
65	11.92	2.78	0.866	0.122
∞	9.14	0	—	—
				0.120

Tabelle 11.

In 100 ccm Wasser — 9 g Glukoseanhydrid (0.5 norm.) + 1.38 g Kakodylsäure (0.1 norm.)

t'	α_t	$\alpha_t - \alpha_{\infty}$	$\ln \frac{\alpha_{t_0} - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}}$	k
15	16.85 ⁰	7.35 ⁰	—	—
25	15.08 ⁰	5.58	0.482	(0.303)
35	13.67	4.17	0.608	(0.203)
45	12.75	3.25	0.717	0.174
55	11.90	2.40	0.848	0.176
65	11.50	2.00	0.927	0.169
∞	9.50	—	—	—
				0.173

Darauf setzte ich voraus, dass die Geschwindigkeit des Verlaufes der Birotation sowohl in reinem Wasser wie in Gegenwart der Kakodylsäure der Concentration der vorhandenen Hydroxylionen direct

¹⁾ Osaka, Zeitschr. für physikal. Chem. 35, 661 [1900].

²⁾ l. c. 22, 443, 449.

proportional sei. Da aber die Concentration der Hydroxylionen in reinem Wasser bekanntlich $1.09 \cdot 10^{-7}$ beträgt, so wird sie in der zehntelnormalen Kakodylsäurelösung $\frac{0.173}{0.120} \cdot 1.09 \cdot 10^{-7} = 1.57 \cdot 10^{-7}$ ausmachen. Hieraus erhält man für die Dissociationsconstante der Kakodylsäure als Base eine Zahl

$$K_{OH} = \frac{C_{OH}^2}{C_K} = \frac{1.57^2 \cdot 10^{-14}}{0.1} = 2.47 \cdot 10^{-13},$$

welche mit der aus Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen sehr gut übereinstimmt, insbesondere wenn man den mehr qualitativen als quantitativen Charakter der Trey'schen Messungen und die nicht ganz exacte Rechnungsweise berücksichtigt.

Damit ist auch der »amphotere Charakter« der Kakodylsäure ganz unzweideutig erwiesen.

Nun haben wir aber gesehen, dass die Kakodylsäure, obwohl sie eine ausserordentlich schwache Säure darstellt und dementsprechend den elektrischen Strom kaum leitet, dennoch mit starken Basen Salze zu bilden vermag, welche in wässrigen Lösungen kaum nachweisbare Hydrolyse zeigen. Dieses abnorme Verhalten würde darauf hindeuten, dass der Säure selbst eine andere Constitution als ihren Salzen zukommt, dass sie mit anderen Worten unter die Kategorie der sogen. »Pseudosäuren« einzureihen wäre. Es war deshalb von Interesse, nachzusehen, ob auch die übrigen Eigenschaften der Pseudosäuren sich bei der Kakodylsäure wiederfanden.

Bekanntlich werden von Hantzsch¹⁾ die Pseudosäuren durch folgendes Verhalten charakterisirt:

1. zeitlich messbare Neutralisationsphänomene,
2. Bildung gefärbter Alkalisalze durch farblose Säuren,
3. Bildung von Ammoniumsalzen nur unter Vermittelung des Wassers,
4. Fehlen der Hydrolyse bei Alkalisalzen kaum leitender Säuren,
5. anomal grosse Temperaturcoëfficienten der elektrischen Leitfähigkeit und der Dissociationsconstanten.

Die ersten drei Merkmale finden keine Anwendung auf die Kakodylsäure, dagegen aber das vierte. Es erübrigte also noch, den Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit und die Dissociationsconstante zu bestimmen, um die Frage zu erledigen.

Zu diesem Zwecke habe ich die bereits beschriebenen Messungen bei der Temperatur von 0° wiederholt.

¹⁾ A. Hantzsch, diese Berichte 32, 575, 3066 [1899].

Tabelle 12.

 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO.O Na}$, $t = 0.0^\circ$

v	μ_1 corr.	μ_2 corr.	μ_v	μ_∞
16	30.7	30.9	30.8	—
32	32.3	32.5	32.4	39.4
64	33.7	34.1	33.9	39.4
128	34.8	35.1	35.0	39.0
256	35.8	36.0	35.9	38.9
512	37.0	37.0	37.0	39.0
1024	37.8	37.9	37.9	39.4

$$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32} = 5.5; \mu_\infty = 39.2.$$

Tabelle 13.

 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO.OH}$, $t = 0.0$

v	μ_1	μ_2	μ	μ corr.	100 m	$k \cdot 10^7$
8	0.39	0.39	0.39	0.39	0.167	3.51
16	0.58	0.58	0.58	0.57	0.245	3.75
32	0.87	0.87	0.87	0.84	0.360	4.06
64	1.29	1.29	1.29	1.23	0.528	4.38
128	1.83	1.89	1.88	1.76	0.755	4.49
256	2.71	2.71	2.71	2.46	1.055	4.40
512	3.92	3.91	3.91	3.41	1.464	4.25

$$k = 4.12 \cdot 10^{-7}$$

Aus den Zahlen der Tabelle 12 ergab sich die Wanderungsgeschwindigkeit¹⁾ des Anions $(\text{CH}_3)_2\text{AsO.O}^- = \mu_\infty - \text{Na}^+ = 39.2 - 21.0 = 18.2$ und hiermit μ_∞ für die Kakodylsäure = $18.0 + 215.0 = 233.0$. Mittels dieses letzteren Werthes und der Daten der Tabelle 13 wurde die Dissociationsconstante der Kakodylsäure bei 0° gleich

$$K_H = 4.12 \cdot 10^{-7}$$

gefunden, also kaum verschieden von dem Werthe derselben bei 25° ($K_H = 4.2 \cdot 10^{-7}$). Da auch für die Temperaturcoefficienten²⁾ des Leitvermögens des Natriumkakodylats ($\beta = 0.039$) und der Kakodylsäure selbst ($\beta = 0.02$) normale Werthe gefunden wurden, so blieb nur noch übrig, den Temperatureinfluss auf die Dissociationsconstante der Kakodylsäure als Base zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurden die in den Tabellen 14–18 zusammengestellten Messungen und Berechnungen ausgeführt.

Tabelle 14.

HCl bei $t = 0.0^\circ$ HNO₃ bei $t = 0.0^\circ$

v	μ_1	μ_2	μ	μ_1	μ_2	μ
4	220.2	221.6	220.9	219.2	218.8	219.0
8	226.2	228.7	227.4	225.0	226.9	226.0
16	231.4	233.1	232.2	230.6	231.0	230.8
32	236.0	236.8	236.4	234.2	234.9	234.5
64	239.0	239.5	239.2	237.0	237.3	237.1
128	239.7	241.1	240.4	239.0	239.8	239.4
256	241.1	242.5	241.8	238.7	241.0	239.8
512	242.6	243.5	243.0	238.5	240.3	239.4
1024	245.2	244.0	244.6	238.5	239.4	239.0

¹⁾ Als Wanderungsgeschwindigkeiten bei der Temperatur 0° wurden angenommen: für $\text{H}^+ = 215.0$; $\text{Na}^+ = 21.0$; $\text{Cl}^- = 37.0$; $\text{NO}_3^- = 35.0$ (nach Arrhenius, Lehrbuch der Elektrochemie 1901, 136).

²⁾ Berechnet nach der Formel $\beta = \frac{\mu_t - \mu_0}{\mu_0 \cdot t}$.

Tabelle 15.

HCl + (CH₃)₂AsO.OH, t = 0.0°

v	μ ₁	μ ₂	μ _v	μ _{HCl} - μ _v
8	113.0	113.6	113.3	114.1
16	138.1	139.0	138.5	93.7
32	164.6	164.9	164.7	71.7
64	187.7	189.4	188.5	50.7
128	208.6	210.7	209.6	30.8
256	221.9	224.6	223.2	18.6
512	231.8	233.1	232.5	10.5
1024	236.3	239.7	238.0	6.6

Tabelle 16.

HNO₃ + (CH₃)₂AsO.OH, t = 0.0°

v	μ ₁	μ ₂	μ _v	μ _{HNO₃} - μ _v
8	110.6	111.4	111.0	115.0
16	136.2	136.7	136.5	94.3
32	161.6	163.0	162.3	72.2
64	185.9	188.5	187.2	49.9
128	206.0	209.2	207.6	31.8
256	219.7	223.9	221.8	18.0
512	227.3	233.9	230.5	8.9
1024	229.7	235.8	232.7	6.3

Tabelle 17.

HCl + (CH₃)₂AsO.OH, t = 0.0°

v	μ _{HCl}	M _v	μ _s	100x	$\frac{K_{OH}}{K_w}$
16	232.2	138.5	46.0	49.7	32.6
32	236.4	164.7	48.0	61.9	31.7
64	239.2	188.5	49.5	73.3	31.9
128	240.4	209.6	51.0	83.7	29.7
256	241.8	223.2	52.0	90.2	30.9
512	243.0	232.5	53.0	94.5	39.8
					32.0

Tabelle 18.

HNO₃ + (CH₃)₂AsO.OH, t = 0.0°

v	μ _{HNO₃}	M _v	μ _s	100x	$\frac{K_{OH}}{K_w}$
16	230.8	136.5	44.0	49.5	33.0
32	234.5	162.3	46.0	61.7	32.2
64	237.1	187.2	47.5	73.7	31.0
128	239.4	207.6	49.0	83.3	30.8
256	239.8	221.8	50.0	90.5	37.3
512	239.4	230.5	51.0	95.3	26.5
					32.0

Die Werthe von μ_s in den Tabellen 17 und 18 berechnete ich mittels einer empirischen Tabelle (analog der Bredig'schen), wobei für (CH₃)₂As(OH)₂Cl η_z = 18.0 + 37.0 = 55.0

und für

$$(CH_3)_2As(OH)_2NO_3 \quad \mu_z = 18.0 + 35.0 = 53.0$$

angenommen wurde. Wie man sieht, ergibt sich aus den genannten

Tabellen die Constante der Hydrolyse $\frac{K_{OH}}{K_w} = 32.0$ und hieraus die

Dissociationsconstante der Kakodylsäure als Base

$$K_{OH} = 32.0 \cdot 1.2 \cdot 10^{-14} = 3.84 \cdot 10^{-13}$$

Im Gegensatz also zu den Pseudosäuren und Pseudobasen, deren Dissociationsconstanten in dem betrachteten Temperaturintervall von 25° meistens auf das Doppelte steigen, ist der Temperatureinfluss auf die beiden Dissociationsconstanten der Kakodylsäure sehr gering.

Zusammenfassend darf man also sagen:

1. dass die Kakodylsäure einen »typisch-amphoteren Elektrolyten« darstellt und

2. dass »das Fehlen der Hydrolyse bei Alkalisalzen kaum leitender Säuren« nicht nur für »Pseudosäuren«, sondern auch für manche »amphotere Elektrolyte« zutreffen kann.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass ausser der Kakodylsäure wahrscheinlich auch andere dialkylsubstituirte Arsin-säuren einen amphoteren Charakter aufweisen werden, wenigstens spricht dafür das chemische Verhalten der von Michaelis eingehend studirten Diphenylarsinsäure¹⁾, Dibenzylarsinsäure²⁾ und der Phenyl-*n*-tolylarsinsäure³⁾.

Hrn. Prof. P. Walden, in dessen Laboratorium diese Untersuchung ausgeführt wurde, spreche ich meinen Dank aus für die liebenswürdige Förderung derselben sowohl durch Rathschläge wie Ueberlassung von Präparaten und Apparaten.

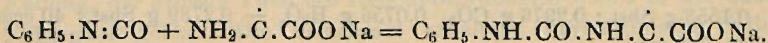
Riga, Polytechnicum, physik.-chem. Laboratorium.

565. C. Paal und Georg Zitelmann: Ueber die Einwirkung von Phenylisocyanat auf organische Aminosäuren.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. October 1903.)

In zwei schon vor längerer Zeit erschienenen Mittheilungen hat der Eine⁴⁾ von uns z. Th. in Gemeinschaft mit F. Ganser⁵⁾ gezeigt, dass Phenylisocyanat mit den Alkalisalzen organischer Aminosäuren glatt unter Bildung von Ureïdosäuren reagirt:



Die in Form ihrer Alkalisalze entstandenen Ureïdosäuren wurden durch Mineralsäuren ausgefällt und erwiesen sich als beständige, gut krystallisirende Substanzen. In der Folge ist diese Reaction auch von E. Fischer⁶⁾ in Gemeinschaft mit Mouneyrat⁷⁾ und Leuchs⁸⁾ zur Charakterisirung gewisser optisch-activer Amino- und Oxyamino-Säuren herangezogen worden. Mouneyrat⁹⁾ wies ferner nach, dass die freien Ureïdosäuren durch Erhitzen mit Salzsäure leicht Wasser abspalten und dabei in die betreffenden Hydantoïne übergehen.

Wir haben *l*-Asparagin, *l*-Asparaginsäure, Taurin und Tyrosin in alkalischer Lösung der Einwirkung von Phenylisocyanat unterworfen und konnten feststellen, dass zwei der so gewonnenen

¹⁾ s. A. Michaelis, Ann. d. Chem. 321, 151 [1902].

²⁾ s. A. Michaelis und Paetow, Ann. d. Chem. 233, 90 [1886].

³⁾ s. A. Michaelis, Ann. d. Chem. 321, 157 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 27, 974 [1894].

⁵⁾ Diese Berichte 28, 3227 [1895].

⁶⁾ Diese Berichte 33, 2381 [1900].

⁷⁾ Diese Berichte 33, 2386 [1900].

⁸⁾ Diese Berichte 35, 3787 [1902].

⁹⁾ Diese Berichte 33, 2393 [1900].