

$C_{10}H_{17}NO$ keine Atomverschiebung stattgefunden hat, welche bei der Art der Reaction sehr gut eintreten konnte.

Weitere Untersuchungen werden entscheiden, wie weit sich diese Reactionen mit unseren bisherigen Kenntnissen in dieser Gruppe von Verbindungen vereinigen.

Greifswald, Ende April 1904.

344. J. von Zawidzki: Ueber die basischen Eigenschaften der Kakodylsäure und des Harnstoffs.

(Eingegangen am 24. Mai 1904.)

A. Hantzsch hat kürzlich in seiner »Notiz über amphotere Elektrolyte und speciell über Kakodylsäure«¹⁾ meine diesbezüglichen Mittheilungen über die Kakodylsäure²⁾ einer eingehenden Kritik unterworfen, die mir, trotz ihres sachlichen Charakters, in einigen wesentlichen Punkten nicht ganz einwandfrei zu sein scheint und mich somit zu folgender Erwiderung veranlasst.

Die principielle Frage nach der Beziehung der Pseudosäuren zu amphoteren Elektrolyten will ich aber vorläufig unberührt lassen, da ich dieselbe bei anderer Gelegenheit eingehender discutiren möchte; ich wende mich somit ganz ausschliesslich der Kakodylsäure selbst zu.

Hantzsch' kritische Ausführungen und Einwände beziehen sich hauptsächlich auf folgende vier Fragen: 1. die Hydrolyse des Natriumkakodylats, 2. die einbasische Natur der Kakodylsäure, 3. ihr Vermögen, Hydroxylionen abzuspalten und 4. die Veränderlichkeit ihres Zustandes in wässrigen Lösungen.

Was zunächst die erste dieser Fragen anbetrifft, so lässt sich gegen die sachlichen Berichtigungen des Hrn. Hantzsch, wie z. B. gegen die Darlegung der Unzulänglichkeit eines Vergleiches der Kakodylsäure mit dem Phenol, gegen den experimentellen Nachweis der hydrolytischen Spaltung des Natriumkakodylats und die rechnerische Begründung der Thatsache, dass der Betrag dieser Spaltung der Dissociationsconstante der Säure vollkommen entspreche, nichts einwenden. Diese Thatsachen beweisen, dass das Natriumsalz der Kakodylsäure, entsprechend ihrer Affinitätsconstante, hydrolysiert ist, und damit wird auch der von mir aufgestellte Satz, »dass das für Pseudosäuren charakteristische Fehlen der Hydrolyse ihrer Alkalisalze auch für manche amphotere Elektrolyte zutreffen kann«, hinfällig.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1076 [1904].

²⁾ Diese Berichte 36, 3325 [1903]; 37, 153 [1904].

Anders verhält es sich aber mit der Frage nach der einbasischen bzw. zweibasischen Natur der Kakodylsäure. Hantzsch studirte die Beeinflussung der Leitfähigkeit des Aetznatrons durch Zusätze äquivalenter Mengen von Natriumkakodylat, Kochsalz und Natriumacetat und fand, dass die Differenzen zwischen den additiv berechneten und thatsächlich beobachteten Leitfähigkeitswerthen beim Natriumkakodylat 9.7 pCt., dagegen beim Kochsalz 4.0 pCt. und beim Natriumacetat 5.5 pCt. betragen. Auf Grund dieser einzigen Thatsache will er die Kakodylsäure für eine zweibasische Säure erklären.

Die Unzulässigkeit einer derartigen Beweisführung würde ihm aber sofort auffallen, hätte er, statt mit den genannten Neutralsalzen, vergleichende Untersuchungen mit sauren Salzen sehr schwacher, aber thatsächlich zweibasischer Säuren angestellt, wie z. B. mit denen der Kohlensäure, deren Dissociationsconstante ($3.04 \cdot 10^{-7}$ für $\text{HCO}_3 \cdot \text{H}$)¹⁾ sehr nahe derjenigen der Kakodylsäure ($4.2 \cdot 10^{-7}$) kommt. Folgende Zusammenstellung, welche Kohlrausch²⁾ Messungen entnommen wurde, zeigt bereits:

Leitfähigkeit bei $v = 2.0$ und 18° .				
KHCO_3	KOH	$\text{KOH} + \text{KHCO}_3 = \text{K}_2\text{CO}_3$ additiv	beobachtet	Differenz
$\mu = 122.6$	184.1	306.7	133.8	173.0,

dass der Unterschied zwischen additiv berechneten und beobachteten Leitfähigkeitswerthen ganz gewaltig (etwa 56.4 pCt.) und mit demjenigen bei Natriumkakodylat kaum vergleichbar ist.

Nun wenden wir uns der Hauptfrage nach der basischen Natur der Kakodylsäure zu und discutiren dieselbe etwas ausführlicher. Vor allem muss berichtet werden, dass die Dissociationsconstante der Kakodylsäure als Base etwa das 15-fache derjenigen des Dimethylpyrons³⁾ (Kakodylsäure = $4.05 \cdot 10^{-13}$; Dimethylpyron = $2.7 \cdot 10^{-14}$) beträgt. Diese Thatsache vermag den auffallend grossen Unterschied des Leitfähigkeitsvermögens der Chlorhydrate der beiden Verbindungen nicht zu erklären. Hieraus darf man aber, wie weiter gezeigt wird, kaum schliessen, dass »die Salze der Kakodylsäure mit starken Säuren gewissermaassen als Ester, $(\text{CH}_3)_2\text{AsOH}_2\text{X}$, aufzufassen sind, die sich nur durch eine ausserordentlich grosse Bildungsgeschwindigkeit auszeichnen und darin den Salpetrigsäure-Estern anschliessen würden« und »dass die sogenannte basische Natur der Kakodylsäure das Product verschiedener, anscheinend recht complicirter Factoren ist«.

Beabsichtigt Hr. Hantzsch, durch obige Ausführungen die Existenz von Hydroxylionen in wässrigen Lösungen der Kakodylsäure zu

¹⁾ J. Walker, Zeitschr. für physikal. Chem. 32, 137 [1900].

²⁾ Nach Ostwald's Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., 2, 730, 738.

³⁾ P. Walden, diese Berichte 34, 4185 [1901].

leugnen, so verfehlt er seinen Zweck, denn einerseits ist die basische Natur des von ihm gewählten Vergleichsobjectes — des Dimethylpyrons — ebenso wenig aufgeklärt als diejenige der Kakodylsäure, andererseits aber wurde von mir das Vorhandensein von Hydroxylionen in Lösungen der Kakodylsäure auf zwei ganz unabhängigen Wegen erwiesen. Erstens indirect durch Bestimmung des Betrages der Hydrolyse des Chlorhydrats, zweitens direct durch Messungen der katalytischen Beschleunigung des Rotationsrückganges der Glucose. Dieser zweiten Methode kommt ein besonderes Gewicht zu, da bei ihr keine chemischen Wechselwirkungen in's Spiel treten. Deswegen möchte ich den betreffenden Beweis hier nochmals in erweiterter Form vorführen und ihn ausführlicher begründen, was um so mehr angemessen erscheint, als die Zahlenangaben der Tabellen 10 und 11 meiner ersten Mittheilung theilweise falsch abgedruckt wurden.

Aus Trey's¹⁾ Messungen des Verlaufes der Birotation der Glucose in reinem Wasser und in Gegenwart bestimmter Mengen von Kakodylsäure ergeben sich nach der bekannten Gleichung:

$$K = \frac{1}{t} \ln. \frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

folgende Geschwindigkeitsconstanten:

Tabelle 1 (Trey's Tab. 32).

In 100 ccm Wasser 9.0 g Glucose-anhydrid (0.5-n.).

t = 25°

t'	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	K
5	18.00 ⁰	8.86 ⁰	—
15	16.95	7.81	(0.0126)
25	15.55	6.41	(162)
35	14.43	5.29	172
45	13.43	4.29	181
55	12.58	3.44	189
65	11.92	2.78	193
∞	9.14	0.0	0.0184

Tabelle 2 (Trey's Tab. 45).

In 100 ccm Wasser 9.0 g Glucose-anhydrid (0.5-n.) + 1.38 g Kakodylsäure (0.1-n.).

t = 25°

t'	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	K
15	16.85 ⁰	7.35 ⁰	—
25	15.08	5.58	0.0276
35	13.67	4.17	283
45	12.75	3.25	272
55	11.90	2.40	280
65	11.50	2.00	260
∞	9.50	0.0	0.0274

Vorausgesetzt²⁾, die Geschwindigkeitsconstante der Rotationsabnahme wäre direct proportional der Concentration der vorhandenen Hydroxylionen, welche für reines Wasser $1.09 \cdot 10^{-7}$ beträgt, erhält man für die zehntelnormale Kakodylsäurelösung

$$C_{OH} = \frac{0.0274}{0.0184} \cdot 1.09 \cdot 10^{-7} = 1.62 \cdot 10^{-7}.$$

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 18, 193 [1895]; 22, 424 [1897].

²⁾ Auf Grund von Osaka's Untersuchungen (Zeitschr. für physikal. Chem. 35, 661 [1900].

Hieraus berechnet sich die Dissociationsconstante der Kakodylsäure als Base folgendermaassen:

$$K_b = \frac{C_{OH}^2}{C} = \frac{1.62^2}{0.1} \cdot 10^{-14} = 2.63 \cdot 10^{-13}.$$

Nun hatte Trey¹⁾ kürzlich eine ausführliche Experimentaluntersuchung über Birotationserscheinungen der Lactose veröffentlicht. In derselben findet sich neues Beobachtungsmaterial über die beschleunigende Wirkung der Kakodylsäure sowohl auf den Rotationsrückgang des Lactosehydrats wie auch auf die Rotationssteigerung des Lactoseanhydrids. Aus seinen Messungen, berechnete ich folgende Geschwindigkeitsconstanten für den Verlauf beider Vorgänge in reinem Wasser sowie in Gegenwart bestimmter Zusätze von Kakodylsäure:

Tabelle 3 (Trey's Tab. 55).

In 100 ccm Wasser 4.5 g Lactosehydrat (0.25-n.).

$$t = 25^{\circ}$$

t'	α_t	$\alpha_t - \alpha_{\infty}$	K
10	11.21 ⁰	4.18 ⁰	—
15	10.86	3.83	0.0175
25	10.32	3.29	160
35	9.82	2.79	162
45	9.36	2.33	167
55	8.93	1.90	175
65	8.63	1.60	175
75	8.41	1.38	170
85	8.21	1.18	169
95	8.04	1.01	167
105	7.92	0.89	163
∞	(7.03)	0.0	0.0168

Tabelle 5 (Trey's Tab. 56).

In 100 ccm Wasser 4.275 g Lactoseanhydrid (0.25-n.).

$$t = 25^{\circ}$$

t'	α_t	$\alpha_{\infty} - \alpha_t$	K
10	5.32 ⁰	1.71 ⁰	—
15	5.40	1.63	(0.0096)
25	5.70	1.33	0.0167
35	5.89	1.14	162
45	6.07	0.96	165
55	6.23	0.80	169
65	6.37	0.66	173
75	6.46	0.57	169
∞	(7.03)	0.0	0.01675

Tabelle 4 (Trey's Tab. 164).

In 100 ccm Wasser 4.5 g Lactosehydrat (0.25-n.) + 2.76 g Kakodylsäure (0.2-n.).

$$t = 25^{\circ}$$

t'	α_t	$\alpha_t - \alpha_{\infty}$	K
10	10.87 ⁰	3.82 ⁰	—
15	10.54	3.49	(0.0181)
25	9.84	2.79	(210)
35	9.27	2.22	(217)
45	8.76	1.71	230
55	8.36	1.31	238
65	8.12	1.07	231
75	7.89	0.84	233
85	7.72	0.67	232
95	7.58	0.53	233
105	7.49	0.40	227
∞	7.05	0.0	0.0232

Tabelle 6 (Trey's Tab. 165).

In 100 ccm Wasser 4.275 g Lactoseanhydrid (0.25-n.) + 2.76 g Kakodylsäure (0.2-n.).

$$t = 25^{\circ}$$

t'	α_t	$\alpha_{\infty} - \alpha_t$	K
10	5.40 ⁰	1.63 ⁰	—
15	5.59	1.44	0.0248
25	5.90	1.13	244
35	6.18	0.85	261
45	6.37	0.66	258
55	6.51	0.52	254
65	6.62	0.41	251
75	6.71	0.32	247
∞	(7.03)	0.0	0.0252

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 46, 620 [1903].

Mit Hülfe dieser Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich die Concentration der Hydroxylionen in einer 0.2-normalen Kakodylsäurelösung zu:

$$C_{OH} = \frac{0.0232}{0.0168} \cdot 1.09 \cdot 10^{-7} = 1.51 \cdot 10^{-7},$$

$$\text{bezw.} = \frac{0.0252}{0.01675} \cdot 1.09 \cdot 10^{-7} = 1.64 \cdot 10^{-7},$$

und hieraus die Dissociationskonstante der Kakodylsäure als Base zu:

$$K_b = \frac{1.51^2}{0.2} \cdot 10^{-14} = 1.14 \cdot 10^{-13}, \text{ bzw. } = \frac{1.64^2}{0.2} \cdot 10^{-14} = 1.35 \cdot 10^{-13}.$$

Der Vergleich obiger Werthe mit früher erhaltenen aus der Hydrolyse des Chlorhydrats ($4.05 \cdot 10^{-13}$) und der Beschleunigung des Rotationsrückganges der Glucose ($2.63 \cdot 10^{-13}$) zeigt, dass sie einander ziemlich nahe kommen.

Nun könnte man aber fragen, welche Resultate liefert die Birationmethode für andere ausserordentlich schwache, aber trotzdem unzweifelhaft basische Stoffe¹⁾? Um hierauf eine bestimmte Antwort zu geben und damit die Gleichberechtigung der Birationmethode mit anderen Bestimmungsverfahren sehr kleiner Affinitätskonstanten darzuthun, hatte ich folgende Rechnungen und Messungen für den Harnstoff ausgeführt.

Walker²⁾ hatte zu verschiedenen Zeiten die Hydrolyse des Harnstoffhydrochlorids mittels der Methoden der Methylacetatkatalyse und der Zuckerinversion bestimmt und nach beiden vollkommen identische Resultate erhalten, aus denen er die Dissociationskonstante des Harnstoffs bei 25° zu $1.5 \cdot 10^{-14}$ berechnet.

Nun versuchte ich, seine Angaben zunächst durch die Leitfähigkeitsmethode zu controlliren, und bestimmte zu diesem Zwecke bei 25° die Leitfähigkeit wässriger Lösungen von Gemischen äquivalenter Mengen des Harnstoffs und der Salzsäure:

Tabelle 7.

Leitfähigkeit wässriger Lösungen bei 25°.					
v	2	4	8	16	32
μ_{HCl}	303.3	327.2	340.6	350.3	356.7
$M_v = \mu_{HCl + \text{Harnstoff}}$.	234.7	278.9	313.0	335.9	349.8
Differenz	68.6	48.3	27.4	14.4	6.9.

Zur Ermittlung aus diesen Daten der Hydrolyse des Harnstoffchlorhydrats wurde die Wanderungsgeschwindigkeit des Harnstoff-

¹⁾ Osaka's Messungen (loc. cit.) beziehen sich auf 1000-mal stärkere Basen, als die Kakodylsäure ($K_b = 5 \cdot 10^{-10}$ bis $4 \cdot 10^{-9}$).

²⁾ Siehe Walker, Zeitschr. für physikal. chem. 4, 324 [1889]; diese Berichte 34, 4115 [1901]. — Walker, Aston, Journ. chem. Soc. 67, 576 [1895]. — Walker, Wood, Journ. chem. Soc. 83, 484 [1903].

kations näherungsweise gleich derjenigen des Acetylcyanamids¹⁾, also = 37 und diejenige des Cl = 70 angenommen. Hieraus folgt für das Harnstoffchlorhydrat $\mu_{\infty} = 107$ und mit dieser Zahl berechnen sich aus der Bredig'schen¹⁾ Tabelle folgende μ_s -Werthe:

Tabelle 8.

v	μ_{HCl}	M_v	μ_s	x	$K = \frac{x^2}{(1-x)v}$
8	340.6	313.0	84	0.892	0.92
16	350.3	335.9	89	0.945	1.01
32	356.7	349.8	93	0.974	1.14
					1.0

Der Betrag der Hydrolyse des Harnstoffchlorhydrats ergibt sich aus der Formel $x = \frac{M_v - \mu_s}{\mu_{\text{HCl}} - \mu_s}$ und hiermit die Dissociationsconstante des Harnstoffs aus:

$$\frac{(1-x)v}{x^2} \cdot K_w = \frac{K_w}{K} = K_b = 1.2 \cdot 10^{-14}.$$

Weiterhin führte ich noch folgende kryoskopische Bestimmungen mit wässrigen Lösungen des Harnstoffs, der Salzsäure und der Gemische dieser beiden Stoffe aus:

Tabelle 9.

H ₂ O ccm	$\frac{1}{1}$ HCl	Gefrier-temp. t	De-pression Δ_1	H ₂ O ccm	Harnstoff g	Gefrier-temp. t	De-pression Δ_2	Mol.-Gew. M
10	+	—	—	10	—	4.128 ⁰	—	—
10	+	1	3.801 ⁰	11	0.06	3.945 ⁰	0.183 ⁰	55.1
10	+	2	3.521 ⁰	12	0.12	3.798 ⁰	0.330 ⁰	56.1
10	+	3	3.293 ⁰	13	0.18	3.679 ⁰	0.449 ⁰	57.1
10	+	4	3.082 ⁰					

Tabelle 10.

H ₂ O ccm	$\frac{1}{1}$ HCl	Harnstoff g	Gefrier-temperatur t	Depression Δ_3	$\Delta_3 - \Delta_1 = \delta$	Mol.-Gew. Harnstoff.
10	+	—	4.131 ⁰	—	—	—
10	+	1	3.664 ⁰	0.467 ⁰	0.128 ⁰	78.8
10	+	2	3.413 ⁰	0.718 ⁰	0.099 ⁰	93.5
10	+	3	3.199 ⁰	0.932 ⁰	0.085 ⁰	100.5
10	+	4	3.008 ⁰	1.123 ⁰	0.065 ⁰	122.0

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 232 [1894].

Aus diesen Zahlen berechnet sich¹⁾ der Hydrolysegrad des Harnstoffhydrochlorids (X) nach der Formel $X = \frac{M_0}{M}$ und die Constante der Hydrolyse (K) aus der Gleichung:

$$K = \frac{C_{\text{Säure}} \cdot C_{\text{Base}}}{C_{\text{Salz}}} = \frac{K_w}{K_b}$$

Tabelle 11.

M_0	M	X	C_{Base}	C_{HCl}	C_{Salz}	$K = \frac{K_w}{K_b}$
55.1	78.8	0.698	0.0636	0.0636	0.0273	0.148
55.1	93.5	0.589	0.0491	0.1324	0.0342	0.190
55.1	100.5	0.548	0.0421	0.1960	0.0348	0.237
55.1	122.0	0.452	0.0321	0.2466	0.0392	0.202
						0.194

Da bei 0° $K_w = 0.13 \cdot 10^{-14}$ ist, so folgt hiermit

$$K_b = \frac{K_w}{K} = \frac{0.13}{0.194} \cdot 10^{-14} = 0.67 \cdot 10^{-14}$$

Nehmen wir an, dass durch die Temperatursteigerung von 0° — 25° die Dissociationsconstanten sehr schwacher Basen, analog denjenigen sehr schwacher Säuren²⁾, ungefähr auf das Doppelte wachsen, so müsste die Dissociationsconstante des Harnstoffs bei 25° etwa $K_b = 1.34 \cdot 10^{-14}$ sein.

Nun berechne ich aus Trey's Messungen³⁾ folgende Geschwindigkeitsconstanten für den Verlauf der Rotationsänderung des Lactosehydrats und -Anhydrids unter dem katalytischen Einflusse von Harnstoff:

Tabelle 12 (Trey's Tab. 92).

Tabelle 13 (Trey's Tab. 93).

In 100 ccm Wasser 4.5 g Lactosehydrat
(0.25-n.) + 2.4 g Harnstoff (0.4-n.)
 $t = 25^\circ$

In 100 ccm Wasser 4.275 g Lactoseanhydrid + 2.4 g Harnstoff (0.4-n.)
 $t = 25^\circ$

t'	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	K	t'	α_t	$\alpha_\infty - \alpha_t$	K
10	11.04 ⁰	4.01 ⁰	—	10	5.31 ⁰	1.72 ⁰	—
15	10.74	3.71	(0.0155)	15	5.41	1.62	(0.0120)
25	10.09	3.06	180	25	5.70	1.33	171
35	9.60	2.57	178	35	5.86	1.17	(154)
45	9.14	2.11	183	45	6.07	0.96	167
55	8.80	1.77	182	55	6.22	0.81	167
65	8.49	1.46	184	65	6.37	0.66	174
75	8.26	1.23	182	75	6.46	0.57	170
85	8.07	1.04	180	∞	(7.03)	—	0.0170
95	7.92	0.89	177				
105	7.79	0.76	175				
∞	(7.03)	—	0.0180				

¹⁾ Hinsichtlich dieser Rechnungen vergleiche Walden, diese Berichte 34, 4185 [1901].

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

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie 46, 676 [1903].

Aus dem Verhältnisse dieser Geschwindigkeitsconstanten zu denjenigen für reines Wasser ergibt sich die Concentration der Hydroxylionen in 0.4-n. Harnstofflösung zu:

$$C_{OH} = \frac{0.018}{0.0168} \cdot 1.09 \cdot 10^{-7} = 1.17 \cdot 10^{-7};$$

$$\text{bezw.} = \frac{0.017}{0.01675} \cdot 1.09 \cdot 10^{-7} = 1.11 \cdot 10^{-7}$$

und hiermit die Dissociationsconstante des Harnstoffs:

$$K_b = \frac{1.17^2}{0.4} \cdot 10^{-14} = 3.4 \cdot 10^{-14}; \text{ bzw. } K_b = \frac{1.11^2}{0.4} \cdot 10^{-14} = 3.1 \cdot 10^{-14}.$$

Schliesslich hatte auch Levy¹⁾ die katalytische Beschleunigung des Rotationsrückganges der Glucose durch Harnstoff bei 20° studirt und dabei folgende Geschwindigkeitsconstanten erhalten:

für reines Wasser = 0.00610; für 0.833-n. Harnstofflösung = 0.00749.

Setzt man nach Kohlrausch-Heydweiller²⁾ die Concentration der Hydroxylionen in reinem Wasser bei 20° gleich $0.872 \cdot 10^{-7}$, so folgt aus dem Verhältnisse obiger Geschwindigkeitsconstanten die Hydroxylionenconcentration in 0.833-n. Harnstofflösung gleich $\frac{0.00749}{0.00610}$

$0.872 \cdot 10^{-7} = 1.03 \cdot 10^{-7}$, und hieraus $K_b = \frac{1.03^2}{0.833} \cdot 10^{-14} = 1.27 \cdot 10^{-14}$ bei 20° und bis 25° $K_b + 1.59 \cdot 10^{-14}$.

Stellt man die nach verschiedenen Methoden ermittelten Dissociationsconstanten des Harnstoffs zusammen, nämlich:

- | | |
|---|----------------------------|
| 1. nach der Methylacetat-Methode (Walker) | $K_b = 1.5 \cdot 10^{-14}$ |
| 2. » » Zuckerinversions-Methode (Walker) | » = $1.5 \cdot 10^{-14}$ |
| 3. » » Leitfähigkeits- » | » = $1.2 \cdot 10^{-14}$ |
| 4. » » Gefrierpunkts- » | » = $1.34 \cdot 10^{-14}$ |
| 5. » » Biration der Lactose (Trey) | » = $3.2 \cdot 10^{-14}$ |
| 6. » » Biration der Glucose (Levy) | » = $1.59 \cdot 10^{-14}$ |

so ergibt sich, dass sie miteinander nicht nur der Grössenordnung, sondern auch ihrem absoluten Werthe nach genügend übereinstimmen, was um so weniger zu erwarten war, als bei den ausgeführten Rechnungen von Analogieschlüssen und Extrapolationen vielfach Gebrauch gemacht wurde.

Demgegenüber führt die directe Leitfähigkeitsmethode, wie dies bereits mehrfach hervorgehoben wurde, zu ganz falschen Resultaten. So berechnet sich aus Trübsbach's³⁾ Messungen der Leitfähigkeit wässriger Harnstofflösungen, die Dissociationsconstante desselben zu

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie 17, 301 [1895].

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie 14, 317 [1894].

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 16, 70J [1895].

$1.5 \cdot 10^{-9}$, also etwa 100000 Mal grösser, als nach der zuverlässigsten Methylacetatmethode.

Aus obiger Zusammenstellung, ebenso wie aus Osaka's Messungen und Rechnungen könnte man die Ueberzeugung schöpfen, dass zwischen der Concentration der Hydroxylionen und der Birotationsconstante eine einfache Proportionalität von der Form $K = A \cdot C_{OH}$ bestehe.

Nun beziehen sich sowohl meine wie Osaka's Rechnungen zwar auf verschiedene, aber in beiden Fällen auf ganz enge Concentrationsintervalle der Hydroxylionen, innerhalb denen man angenähert eine einfache Proportionalität finden könnte, ohne dass dieselbe allgemein gültig wäre.

In der That berechnet man aus Osaka's und Trey's Messungen die entsprechenden Proportionalitätsfactoren A, so zeigt sich, dass sie von einander ganz verschieden und nicht einmal von derselben Grössenordnung sind. Es beweist dies, dass zwischen den betreffenden Grössen keine einfache Proportionalität bestehen kann.

Um den Charakter derselben, wenigstens in allgemeinen Zügen, festzustellen, hatte ich aus Trey's Messungen noch die Beschleunigungen der Birotationsgeschwindigkeit der Lactose durch Natriumbicarbonat, Kaliumcyanid und Natriumacetat berechnet. Eine Zusammenstellung dieser Grössen mit denjenigen für Kakodylsäure, Harnstoff und reines Wasser hat ergeben, dass zwischen der Beschleunigung der Birotationsgeschwindigkeit ($K-a$) und der Hydroxylionenconcentration folgende parabolische Beziehung:

$$(K-a)^2 = b \cdot C_{OH}$$

zu bestehen scheint.

Auf Grund der dargelegten Thatsachen und Betrachtungen komme ich zu dem Schlusse, dass die basische Natur der Kakodylsäure durch ihr Vermögen, in wässrigen Lösungen Hydroxylionen abzuspalten, bedingt wird.

Nun wenden wir uns noch der vierten Frage zu. Da die Kakodylsäure als Base (und wahrscheinlich auch als Säure) einen abnormen Temperaturcoefficienten ihrer Dissociationsconstante aufweist, so meint Hr. Hantzsch, dass sie in wässrigen Lösungen intramolekulare Veränderungen erfahren muss. Dementgegen kann man nur anführen, dass ebenso grosse Temperaturcoefficienten auch die meisten Phenole zeigen¹⁾, bei denen derartige »Ionisationsisomerie« nicht angenommen wird. Abnorme Temperaturcoefficienten wurden auch bei manchen ausserordentlich schwachen Basen beobachtet, wie z. B. beim Harn-

¹⁾ Diese Berichte 32, 3066 [1899].

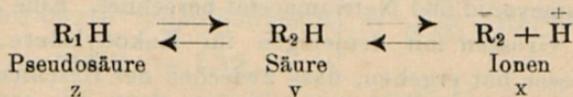
stoff¹⁾ und Dimethylpyron²⁾. Uebrigens äusserte sich ja Hr. Hantzsch selber dahin, dass »abnorm wachsende Affinitätsconstanten nicht mehr als ein Hinweis für das Vorhandensein von Ionisationsisomerie zu betrachten sind«³⁾.

Riga, Physico-chem. Laboratorium des Polytechnicums.

345. J. von Zawidzki: Zur Theorie der Pseudosäuren.

(Eingegangen am 24. Mai 1904.)

Auf Grund der zahlreichen Experimentaluntersuchungen von Hantzsch darf man voraussetzen, dass es sog. Pseudosäuren giebt, welche in wässrigen Lösungen eine theilweise intramolekulare Umlagerung zu echten Säuren erfahren, die ihrerseits in Ionen zerfallen. Da diese beiden Vorgänge zu Gleichgewichten führen sollen, so müssen sie durch das Massenwirkungsgesetz geregelt werden. Im allgemeinen kann man sie als ein zusammengesetztes Gleichgewicht auffassen, nämlich:



Bezeichnet man mit c das in einem Liter Wasser aufgelöste Grammmolekulargewicht der Pseudo-äure und mit z , y bzw. x die im Gleichgewichtszustande vorhandenen Concentrationen der einzelnen Stoffgattungen, nämlich der Pseudosäure, der echten Säure und der einzelnen Ionen, wobei natürlich $z + y + x = c$ bleibt, so müssen nach dem Massenwirkungsgesetz zwischen diesen Grössen folgende Beziehungen bestehen:

$$\frac{x^2}{y} = k_1 \dots \dots \dots (1)$$

und

$$\frac{y}{z} = k_2 \dots \dots \dots (2),$$

von welchen die erste die »eigentliche« Dissociationsconstante der echten Säure, die zweite die »Isomerisationsconstante« der Pseudosäure darstellt.

¹⁾ Bei 25° $K_b = 1.5 \cdot 10^{-14}$ und bei 40.2° $K_b = 3.7 \cdot 10^{-14}$. (Walker, Wood, Journ. chem. Soc. 83, 484; Wood, Journ. chem. Soc. 83, 568 [1903]).

²⁾ Bei 0° $K_b = 0.26 \cdot 10^{-14}$; bei 25° $K_b = 3.0 \cdot 10^{-14}$ und bei 40.2° $K_b = 6.5 \cdot 10^{-14}$ (Walden, diese Berichte 34, 4185 [1901] und Wood, l. c.).

³⁾ Diese Berichte 32, 3074 [1899].