

Stützel finden für das rothe Salz, erhalten aus dem mehrfach umkrystallisirten Einwirkungsproduct von concentrirter Schwefelsäure auf Cerhydroxyd, die Werthe $Ce = 34.2$ (Mittel zweier Bestimmungen), $SO_4 = 42.54$, $Ce^{IV} = 17.15$ pCt. (Mittel zweier Bestimmungen). Diese Werthe entsprechen einem neutralen Cerocerisulfat der Formel $2Ce(SO_4)_2 \cdot Ce_2(SO_4)_3 \cdot 20H_2O$ (Ce 35.17; SO_4 42.21; Ce^{IV} 17.58). Der Gehalt an vierwerthigem Cer beträgt also hier — im Gegensatz zu unseren Erfahrungen, die wir mit umkrystallisirten Producten machten — genau die Hälfte des Gesamtcergehaltes. Vielleicht ist dieser Widerspruch dadurch zu erklären, dass Muthmann und Stützel ihr Salz bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von neutralem Cerisulfat umkrystallisirten, also aus einer Lösung, die in Bezug auf SO_4 -Ionen sehr concentrirt war. Es wäre a priori sehr wohl denkbar, dass unter diesen Umständen thatsächlich ein neutrales Salz von normalem Oxydationsgrade existenzfähig ist. Wir werden diese Frage noch experimentell prüfen.

Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium. Berlin N.

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

(Eingegangen am 28. December 1903.)

In meiner diesbezüglichen Mittheilung über die Kakodylsäure¹⁾ habe ich bei der Berechnung der Dissociationsconstante dieser Verbindung als Base, aus dem Betrage der Hydrolyse ihrer Salze bei 0° , folgenden Rechenfehler begangen, worauf mich in liebenswürdiger Weise Hr. Prof. G. Bredig aus Heidelberg aufmerksam machte. Die Berechnung²⁾ lautete:

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

Wie man sieht, wurde die Constante der Hydrolyse (32.0) mit der Dissociationsconstante des Wassers bei 25° ($k_w = 1.2 \cdot 10^{-14}$) statt bei 0° ($k_w = 0.13 \cdot 10^{-14}$)³⁾ multiplicirt. Berücksichtigt man diesen Umstand, so stellt sich die Dissociationsconstante der Kakodylsäure als Base bei 0°

$$K_{OH} = 32.0 \cdot 0.13 \cdot 10^{-14} = 4.15 \cdot 10^{-14},$$

¹⁾ Diese Berichte 36, 3325 [1903].

²⁾ auf Seite 3336.

³⁾ Nach F. Kohlrausch, Heydweiller, Zeitschr. für physikal. Chem. 14, 330 [1894].

also etwa zehn mal kleiner als bei 25° heraus. Dadurch wird hin-
fällig der Passus: »Im Gegensatz also zu den Pseudosäuren
ist der Temperatureinfluss auf die beiden Dissociationsconstanten der
Kakodylsäure sehr gering«.

Die allgemeinen Ergebnisse meiner Untersuchung werden durch
diesen Umstand in keiner Weise tangirt, im Gegentheil, zu den damals
gezogenen Schlüssen könnte vielleicht noch ein weiterer hinzugefügt
werden, welcher sich auf das gegenseitige Verhältniss der »amphoteren
Elektrolyte« zu »Pseudosäuren« bezieht.

Es wurde nämlich die Dissociationsconstante der Kakodylsäure
als Säure aus den Messungen des Leitvermögens dieser Verbindung
in reinem Wasser berechnet. Dabei wurden aber keine besonderen
Vorsichtsmaassregeln vorgenommen, um die Selbstleitfähigkeit des be-
nutzten Wassers auf das erreichbare Minimum herabzudrücken (was
übrigens mit dem Riga'schen Wasser schwer durchzuführen ist) Dem-
entsprechend darf den gewonnenen K_H -Werthen kein besonderes Ge-
wicht beigemessen werden¹⁾ und ihre Uebereinstimmung für die Tem-
peraturen von 0° und 25° kann nur eine zufällige sein, bedingt durch
die Bestimmungsmethode selbst. Es ist somit garnicht ausgeschlossen,
dass in Wirklichkeit die Werthe bedeutend differiren, dass also die
Stärke der Kakodylsäure mit der Temperatur stark zunimmt.

Setzt man diesen Fall voraus, dann müssten die beiden Dis-
sociationsconstanten der Kakodylsäure einen grossen Temperatur-
coefficienten aufweisen, — also auch in dieser Beziehung würde das
Verhalten der Kakodylsäure mit demjenigen der »Pseudosäuren« über-
einstimmen, obwohl sie andererseits einen ausgesprochenen »amphoteren
Elektrolyten« darstellt.

Bei näherer Betrachtung des Verhaltens der »Pseudosäuren« zu
den »amphoteren Elektrolyten« drängt sich also ganz unwillkürlich
die Einsicht auf, dass die »Pseudosäuren« und »Pseudobasen« nur
einen Specialfall der »amphoteren Elektrolyte« darstellen. —

Riga, 25. December 1903. Physikal.-chem. Laboratorium des
Polytechnicums.

¹⁾ Vergl. z. B. Loewenherz, Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 416 [1898].