

# Über die Affinität einiger Basen in alkoholischer Lösung

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. December 1894.)

Es schien von Interesse, die Affinitätsgrösse einiger Basen bei homogenem Gleichgewichte in alkoholischer Lösung durch eine andere Methode als die Messung des Leitungsvermögens zu bestimmen, um diese Werthe mit jenen zu vergleichen, die durch Bestimmung des Leitungsvermögens in wässriger Lösung sich ergeben haben.

Bei Ausschluss von Wasser ist die Wahl der Methode eine beschränkte. So ist z. B. die Einwirkung von Basen auf Ester allgemein nicht anwendbar, da nur Hydroxylobasen verseifend, Ammoniak nicht, sondern amidbildend wirken wird, tertiäre Basen gar nicht, primäre und secundäre schwierig angreifen werden u. s. f.

Es wurde eine optische Methode gewählt, die principiell allgemein anwendbar ist, aus practischen Gründen aber doch auch nicht immer zu Messungen verwendet werden kann. Sie fusst auf der bekannten Thatsache, dass optisch active Basen in alkoholischer Lösung im freien Zustande häufig ein anderes Drehungsvermögen besitzen, als in einer salzartigen Verbindung. Durch Ermittlung der Änderung am Drehungsvermögen, die eintritt, wenn man dem Salze eine andere optisch nicht active Base beimischt, lässt sich die Vertheilung zwischen activer und nicht activer Base feststellen und in einer Versuchsreihe mit verschiedenen Basen, auch deren relative Affinität.

Da nur in wenig Fällen sich die Anforderungen erfüllen, dass active und inactive Base, actives und nichtactives Salz in Alkohol (geschweige denn Äther, Benzol) so weit löslich sind, dass genügende Winkelunterschiede bei reinem activen Salze und Mischung von diesem mit Basen eintreten können, ist, wie angedeutet, diese Methode nur mit einigen Alkaloiden durchführbar.

Ein solches ist das Cinchonidin, von welchem Schuster<sup>1</sup> gefunden hat, dass es sich bei 18°5 in ungefähr der 25fachen Menge Alkohol, also relativ leicht löst, dass es bei einer Concentration von 3·6 und einer Rohrlänge von  $l = 5$  eine Ablenkung von 19·216 zeigt, die äquivalente Menge des weit leichter löslichen jodwasserstoffsäuren Salzes aber von 16°261, also Bedingungen möglich sind, die einen Winkelunterschied von 2·955 zulassen, der mit Rücksicht auf die gesteigerte Genauigkeit der neueren Polarimeter, wie das von Lippich, hinreicht.

Die erhoffte Genauigkeit ist nun durch einige Umstände unerwartet eingeschränkt worden.

Das Material, das bei den folgenden Versuchen in Verwendung kam, wurde in derselben Weise wie bei Schuster aus mehrfach umkrystallisirtem salzsaurem Cinchonidin ( $C_{19}H_{22}N_{20} \cdot HCl + H_2O$ ) dargestellt. Dass dieselbe Substanz vorlag, geht daraus hervor, dass die Löslichkeit des salzsauren Salzes dieselbe ist, wie die des Schuster'schen Präparates, und dass die freie Base in alkoholischer Lösung auch ganz dasselbe Drehungsvermögen zeigt, wie es Schuster angegeben hat.

Nichtsdestoweniger erwies sich das Drehungsvermögen des Jodhydrates immer anders, und zwar grösser als Schuster angibt, und war überdies bei verschiedenen Präparaten auch ungleich. Schuster hatte (im Winter) bei 18·5 gearbeitet, die diesmaligen Messungen (im Sommer) wurden bei 25° vorgenommen; es war aber leicht nachzuweisen, dass dieser Temperaturunterschied von keinem messbaren Einfluss ist.

Für  $l = 3$  und Concentration (auf Alkaloid berechnet)  $c = 3·6$  fand ich die Ablenkung im Minimum mit 9°9525, im

<sup>1</sup> Monatshefte 1893, S. 573.

Maximum mit  $10^{\circ}2945$ . Unter sieben Fällen war sie viermal kleiner wie 10.

In allen Fällen war der Krystallwasser- und Jodgehalt der Theorie entsprechend und qualitativ die Abwesenheit von Chlor nachweisbar.

Worauf also diese recht bedeutenden Differenzen zurückzuführen sind, kann nicht entschieden werden. Es sei noch erwähnt, dass besondere Versuche zeigten, dass bei ein und demselben Präparat ein Unterschied im Drehungsvermögen nicht zu beobachten ist, je nachdem es kalt oder heiss in Alkohol gelöst, die Ablesung gleich oder nach 12—24 Stunden vorgenommen wird.

Dafür liess sich feststellen, dass ein und dasselbe Präparat, trotzdem es in einem sehr gut verschlossenen Gefäss und im Dunkeln aufbewahrt war, mit der Zeit sein Drehungsvermögen vermehrte.

Schuster hatte für das von ihm benützte Präparat für  $l = 5$  und der Concentration  $c = 5 \cdot 3878$  anfänglich eine Ablenkung von  $16 \cdot 261$  gefunden, nach 5 Monaten aber  $16 \cdot 638$ ; nach einem Jahre fand ich in dem Präparate, das, wie die Analyse zeigte, weder im Wasser noch im Jodgehalt irgend eine Änderung erfahren hatte, unter denselben Bedingungen eine Ablenkung von  $17 \cdot 0791$ .

Die Differenzen sind jedenfalls viel grösser, als dass man sie Versuchsfehlern zuschreiben könnte.

In Folge des Umstandes, dass das Drehungsvermögen des jodwasserstoffsäuren Salzes nicht ganz constant ist, wurde derart verfahren, dass für jede einzelne der unten aufgeführten Bestimmungen seine alkoholische Lösung (und zwar bei  $25^{\circ}$ ) frisch bereitet und aliquote Antheile mit Alkohol, respective mit alkoholischen Lösungen der Zusätze auf das bestimmte Volum gebracht und von allen Mischungen, also auch der Lösung von reinem Jodhydrat in Alkohol die Drehung ermittelt wurde.

Der Alkohol, der bei den beschriebenen Messungen in Anwendung kam, besass bei  $17 \cdot 5$  ein specifisches Gewicht von  $0 \cdot 7920 = 99 \cdot 4\%$ , nach Beendigung der Arbeit bei  $20^{\circ}$  ein specifisches Gewicht von  $0 \cdot 795 = 98 \cdot 6\%$ .

Da die Zunahme im Drehungsvermögen des Salzes erst im Laufe der Arbeit beobachtet wurde, wäre es nicht unmöglich, dass sie auf eine Abnahme der Stärke des Alkohols zurückzuführen ist.

In allen Fällen wurde  $8.9753\text{ g}$  Jodhydrat mit Alkohol auf  $100\text{ cm}^3$  gebracht. Je  $30\text{ cm}^3$  wurden entweder mit Alkohol allein oder unter Zusatz der alkoholischen Lösungen der Basen auf  $50\text{ cm}^3$  verdünnt und dann im  $300\text{ mm}$ -Rohr die Ablenkung bestimmt. Die alkoholischen Lösungen der Basen waren entweder halb- oder ganznormal.  $3.06\text{ cm}^3\ \frac{1}{2}\text{ N}$  entsprach einem Zusatz von  $\frac{1}{4}$ ,  $6.12\text{ cm}^3$  einem Zusatz von  $\frac{1}{2}$  Mol. u. s. f.

Die Temperatur, bei welcher die Lösungen bereitet, gemischt und dann polarimetrisch untersucht wurden, war stets  $25^\circ$ .

Es wurde sehr häufig festgestellt, dass die Drehung von dem Druck der Verschlussplatten unabhängig ist und dass sie sich beim Stehen der Lösungen bis zu 18 Stunden nicht änderte.

Die Drehung der Base für die äquivalente Concentration und dieselbe Rohrlänge wurde mit  $11.5730$  bestimmt und in Rechnung gezogen.

### Ammoniak.

	Drehungszunahme nach Zusatz von
Drehung des Salzes.....	$9^\circ 9525$
Zusatz von $3.06\text{ cm}^3\ \frac{1}{2}\text{ N}$ ...	$10.1290$
» » $6.12\ \frac{1}{2}$ » ...	$10.4135$
Drehung des Salzes.....	$9.9905$
Zusatz von $9.18\text{ cm}^3\ \frac{1}{2}\text{ N}$ ...	$10.793$
Drehung des Salzes.....	$9.9875$
Zusatz von $6.12\text{ cm}^3\ \text{N}$ .....	$11.039$
» » $12.24\ \text{N}$ .....	$11.404$
	$\frac{1}{4}\text{ Mol.} = 0.1765$
	$\frac{1}{2}\text{ »} = 0.4610$
	$\frac{3}{4}\text{ »} = 0.8025$
	$1\text{ »} = 1.0515$
	$2\text{ »} = 1.4165$

### Methylamin.

	Drehungszunahme nach Zusatz von
Drehung des Salzes.....	$10.1795$
Zusatz von $3.06\text{ cm}^3\ \frac{1}{2}\text{ N}$ ...	$10.422$
» » $6.12\ \frac{1}{2}$ » ...	$10.7745$
	$\frac{1}{4}\text{ Mol.} = 0.2425$
	$\frac{1}{2}\text{ »} = 0.5950$

	Drehungszunahme nach Zusatz von
Drehung des Salzes . . . . .	10·2945
Zusatz von 9·18 $cm^3$ $\frac{1}{2}$ N . . .	11·0660 $\frac{3}{4}$ Mol. = 0·7715
» » 12·24 $\frac{1}{2}$ » . . .	11·3195 1 » = 1·0250

Mehr Methylamin konnte nicht zugefügt werden, weil dann fast momentan jodwasserstoffsäures Salz auskristallisirte; aus demselben Grunde ist auch bei den folgenden Basen nie mehr als 1 Mol. derselben zugemischt worden.

### Trimethylamin.

	Drehungszunahme nach Zusatz von
Drehung des Salzes . . . . .	9°9735
Zusatz von 3·06 $cm^3$ $\frac{1}{2}$ N . . .	10·2385 $\frac{1}{4}$ Mol. = 0·2650
» » 6·12 $\frac{1}{2}$ » . . .	10·4715 $\frac{1}{2}$ » = 0·4980
Drehung des Salzes . . . . .	10·0175
Zusatz von 9·18 $cm^3$ $\frac{1}{2}$ N . . .	10·6705 $\frac{3}{4}$ » = 0·6530
» » 6·12 N . . . . .	10·7655 1 » = 0·7480

### Benzylamin.

	Drehungszunahme nach Zusatz von
Drehung des Salzes . . . . .	9·9905
Zusatz von 3·06 $cm^3$ $\frac{1}{2}$ N . . .	10·2190 $\frac{1}{4}$ Mol. = 0·2295
» » 6·12 $\frac{1}{2}$ » . . .	10·5290 $\frac{1}{2}$ » = 0·5384
» » 9·18 $\frac{1}{2}$ » . . .	10·7485 $\frac{3}{4}$ » = 0·7585
» » 12·24 $\frac{1}{2}$ » . . .	10·9850 1 » = 0·9945

Die beobachteten Veränderungen im Drehungsvermögen des Salzes, die durch Beimischung der Basen eintreten, lassen sich nicht ohneweiters in Rechnung ziehen, da die Änderung nicht bloss daher kommt, dass ein Theil des Cinchonidinsalzes Säure an die Base abgibt und die äquivalente Menge Cinchonidin frei wird.

So wird die Drehung des jodwasserstoffsäuren Cinchonidins durch das gebildete jodwasserstoffsäure Salz der inactiven Base herabgedrückt.

8·9753 g JH. Cinchonidin mit Alkohol auf  $100\text{ cm}^3$  gebracht, je  $30\text{ cm}^3$  mit  $a$ : 0·7125 g Jodwasserstoff-Benzylamin, beziehungsweise  $b$ : 0·4836 g JH. Methylamin, beziehungsweise  $c$ : 0·4442 g JH.  $\text{NH}_3$ , d. i. für 1 Mol. Cinchonidinsalz  $\frac{1}{2}$  Mol des anderen Salzes,  $d$  nur mit Alkohol auf  $50\text{ cm}^3$  gebracht, zeigten die Ablenkungen:

$$\begin{aligned} a &= 11\cdot8315 \\ b &= 11\cdot8685 \\ c &= 11\cdot8415 \\ d &= 12\cdot3451. \end{aligned}$$

Die Erniedrigung ist bei

$$\begin{aligned} a &= 0\cdot5136 \\ b &= 0\cdot4766 \\ c &= 0\cdot5036, \end{aligned}$$

also in allen Fällen sehr beträchtlich und von einander wenig verschieden.

Gleichfalls beeinflusst wird die Drehung des Jodhydrates, welches nach Zufügung der nichtactiven Base unzersetzt blieb von dem in Freiheit gesetzten Cinchonidin, und zwar tritt hier keine Verminderung, sondern eine Erhöhung der Drehung ein.

1·8 g Cinchonidin und 2·6926 g JH. Cinchonidin, also äquivalente Mengen, wurden je in  $50\text{ cm}^3$  Alkohol gelöst.

Je  $20\text{ cm}^3$  gemischt (A) zeigten eine Drehung von . . . . 11·133<sup>1</sup>

10  $\text{ cm}^3$  A mit 10  $\text{ cm}^3$  Lösung der Base zeigten eine  
Drehung von . . . . . 11·501

10  $\text{ cm}^3$  A mit 10  $\text{ cm}^3$  Lösung des Salzes zeigten  
eine Drehung von . . . . . 10·782

---

<sup>1</sup> Diese Ablösungen wurden wegen Mangel an Substanz, beziehungsweise an Lösung derart ausgeführt, dass in das Rohr zur Aufnahme der Flüssigkeit ein enges Glasrohr eingelegt wurde. Wegen Reflexen sind die Einstellungen wenig genau. Um diesen Fehler einigermassen zu compensiren, habe ich unter denselben Umständen die Drehung der Lösungen von Base und reinem Salz ermittelt und die so gefundenen Werthe 11·620 und 10·319 zur Berechnung des Mittels verwendet.

Als Mittel hätten sich für die Drehungen berechnet:

10·969,

11·295,

10·644.

Ohne merklichen Einfluss dagegen ist die freibleibende inactive Base auf die Drehung des freiwerdenden Cinchonidins.

Je 1·800 *g* Base mit Alkohol und je *a*)  $\frac{1}{2}$  Mol. Methylamin, beziehungsweise *b*) Benzylamin 6·12 *cm*<sup>3</sup> der  $\frac{1}{2}$  N-Lösung auf 50 *cm*<sup>3</sup> gebracht, drehten

*a* .....11·5985

*b* .....11·5640.

Die unvermischte Base dreht 11·573, die Differenzen sind also sehr gering.

Bei Verwerthung der beobachteten Grössen habe ich Gelegenheit gehabt, mich mit Herrn Svante Arrhenius zu berathen. Herr Arrhenius hat mich nicht nur dadurch zum Danke verpflichtet, sondern mich auch mit der rechnerischen Ermittlung aller *x* Werthe überrascht. Da somit Herrn Arrhenius fast die ganze rechnerische Arbeit zugefallen ist, er aber ablehnte, mit mir gemeinschaftlich zu veröffentlichen, glaubte ich seinen Antheil dadurch besonders zum Ausdruck bringen zu sollen, dass ich den theoretischen Theil in der Fassung bringe, die Herr Arrhenius über mein Ersuchen zu treffen die Güte hatte:

»Zur Berechnung der Versuche ist es nöthig, das Drehungsvermögen von den reagirenden Körpern zu kennen. Bekanntlich ist das Drehungsvermögen einer gelösten Substanz auch von den in demselben Lösungsmittel anwesenden anderen Körpern abhängig. Es gilt daher zu ermitteln, wie gross das Drehungsvermögen von Cinchonidin, respective von Cinchonidinjodhydrat ist, bei Anwesenheit von den anderen bei diesen Versuchen vorkommenden Körpern.

Was erst das Cinchonidin betrifft, so ändert sich sein moleculares Drehungsvermögen nach Schuster sehr wenig mit der Concentration. Es übt demnach die Anwesenheit von

mehreren Molekeln Cinchonidin keinen nennenswerthen Einfluss auf das Drehungsvermögen einer Cinchonidinmolekel aus.

Nachdem Cinchonidin nicht in seinem Drehungsvermögen von gleichartigen Molekeln beeinflusst wird, so ist es wahrscheinlich, dass Molekeln anderer Art auch keinen merklichen Einfluss auf das Drehungsvermögen der Cinchonidin-Molekeln ausüben. Directe Versuche über das Drehungsvermögen von Cinchonidin bei Anwesenheit von Methyl- und Benzylamin ergaben auch dieses Resultat.

Demnach ist es auch sehr wahrscheinlich, dass Cinchonidin in seiner Drehung nicht nennenswerth von Cinchonidinjodhydrat-Molekeln beeinflusst wird.

Ganz anders ist das Verhältniss mit dem Cinchonidinjodhydrat selbst. Sein moleculares Drehungsvermögen ändert sich recht erheblich mit der Concentration, wie folgende Ziffern von Schuster erkennen lassen.

Moleculares Drehungsvermögen von Lösungen der Concentration:

0.5.....	10.416 <sup>1</sup>
1 .....	9.756
2 .....	9.034

Das moleculaire Drehungsvermögen sinkt also mit steigender Concentration, d. h. eine Cinchonidinjodhydrat-Molekel vermindert das Drehungsvermögen einer anderen im selben Lösungsmittel befindlichen ähnlichen Molekel.

In derselben Weise erniedrigen fremde Molekeln das Drehungsvermögen des Cinchonidinjodhydrats, wie die oben angeführten Versuche mit Zusätzen von Jodammonium, Methylaminjodhydrat und Benzylaminjodhydrat zeigen. Der Einfluss dieser Salze ist innerhalb der Versuchsfehler gleich gross und wenn  $S$  die Salzmenge darstellt, ist das moleculaire Drehungsvermögen des Cinchonidinjodhydrats

$$[D]_s = [D]_0 - 1.02 S,$$

---

<sup>1</sup> Umgerechnet von einer Rohrlänge von 500 *mm*, die Schuster angewendet hat, auf die von 300 *mm*, die bei den hier ausgeführten Messungen diente.



worin  $[D]_s$ , respective  $[D]_0$  das moleculare Drehungsvermögen bei der Anwesenheit von der Menge  $S$ , beziehungsweise ohne Salzzusatz repräsentiren.

Auch das Cinchonidin erniedrigt das moleculare Drehungsvermögen von Cinchonidinjodhydrat. Während  $D$  für 0·5 Salz gleich 5·51 gefunden wurde, so war  $D$  für 0·5 Salz + 0·5 Base 11·13 (Versuch S. 780). Davon kommen 5·79 auf das Cinchonidin, von dem es angenommen wird, dass es nicht von dem anwesenden Salz beeinflusst wird. Also erübrigt für das Salz  $11·13 - 5·79 = 5·34$ . Eine Salzlösung der Concentration 1 hat  $[D] = 10·32$ . Wird die Hälfte des Salzes durch Cinchonidin ersetzt, so steigt  $[D]$  auf den Werth  $2 \times 5·34 = 10·68$ . Unter Annahme von Proportionalität der Wirkung mit der einwirkenden Menge wird folglich das moleculare Drehungsvermögen des Jodhydrats, wenn die Gesammtmenge von Jodhydrat und Base gleich 1 ist, und die Menge von Basis gleich  $x$  ist,

$$[D]_x = [D]_0 + \frac{x}{0·5} \cdot 0·36 = D_0 + x \cdot 0·72.$$

Da die Einwirkung des Salzes von derjenigen der Basis bei so geringen einwirkenden Mengen wohl unabhängig ist und bei den oben angeführten Gleichgewichtsversuchen immer die Menge ( $x$ ) des gebildeten Cinchonidins derjenigen des anwesenden Neutralsalzes ( $S$ ) gleich ist, so wird das moleculare Drehungsvermögen von Cinchonidinjodhydrat bei Anwesenheit von  $x$  Molekeln freiem Cinchonidin und ebensoviel fremdem Neutralsalz

$$[D]_x = [D]_0 + x \cdot 0·72 - x \cdot 1·02 = D_0 - 0·3x. \quad (1)$$

Ausserdem kommt bei den obenstehenden Versuchen etwas fremde Basis ( $\text{NH}_3$ , etc.) in der Lösung vor. Diese Basis kann auch seinen Einfluss auf das moleculare Drehungsvermögen des Cinchonidinsalzes ausüben; aber da es theils unmöglich ist, diesen Einfluss direct zu ermitteln, theils die Menge von freier Basis im Allgemeinen, wegen des beinahe vollkommenen Umsatzes mit dem Cinchonidinsalz, sehr gering ist, so wurde keine Correction des molecularen Drehungsver-

mögens in Bezug auf die anwesende Menge freier fremder Basis eingeführt.

Es wurde folglich bei der Berechnung der Versuche das moleculare Drehungsvermögen des Cinchonidinsalzes der Formel (1) entsprechend angenommen. Für das moleculare Drehungsvermögen des freien Cinchonidins wurde  $[D] = 11\cdot57$ , für  $[D]_0$  des Cinchonidinsalzes der unmittelbar bei jeden Versuch ermittelte Werth, welcher mit der Zeit langsam zunahm. Als Beispiel der Rechnung führe ich den Versuch mit 1 Cinchonidinsalz mit  $0\cdot75 \text{ NH}_3$  gemischt an. Angenommen es haben sich  $x$  Theile des Cinchonidinsalzes zu  $\text{NH}_4\text{J}$  und freiem Cinchonidin umgesetzt, so sind  $(1-x)$  Theile des Salzes unverändert geblieben, und es ist das Drehungsvermögen des anwesenden Cinchonidins gleich  $x\cdot11\cdot57$  und dasjenige des Cinchonidinsalzes, da  $[D]_0$  gleich  $9\cdot99$  gefunden wurde,  $(1-x)(9\cdot99-0\cdot3x)$ . Das gesammte Drehungsvermögen ist nun die Summe von diesen beiden und ist durch directen Versuch gleich  $10\cdot79$  gefunden. Folglich ist

$$11\cdot57x + (1-x)(9\cdot99 - 0\cdot3x) = 10\cdot79,$$

woraus  $x = 0\cdot55$  hervorgeht.

In ähnlicher Weise sind alle die angeführten Versuche berechnet worden, und die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

1 Cinchonidinjodhydrat	+0·25 $\text{NH}_3$	$x = 0\cdot13$
»	+0·5 »	0·32
»	+0·75 »	0·55
»	+1 »	0·70
»	+2 »	0·90
»	+0·25 $\text{CH}_3\text{NH}_2$	0·21
»	+0·5 »	0·48
»	+0·75 »	0·66
»	+1 »	0·835
»	+0·25 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	0·20
»	+0·5 »	0·36
»	+0·75 »	0·47
»	+1 »	0·54

1 Cinchonidinjodhydrat	+0.25	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	$x = 0.17$
»	+0.5	»	0.39
»	+0.75	»	0.52
»	+1	»	0.67.

Hieraus ist es ersichtlich, dass Methylamin weitaus die stärkste von den angewandten Basen ist; bedeutend schwächer ist Ammoniak, welchem das Benzylamin nahe kommt, welches wiederum nicht unbedeutend stärker ist, als das Trimethylamin. Trimethylamin ist etwas stärker als Cinchonidin.

Mit Hilfe des Guldberg-Waage'schen Gesetzes kann man die relative Stärke der Basen aus diesen Daten berechnen. Beispielsweise aus dem oben angeführten Versuche mit 0.75 NH<sub>3</sub> + 1 Cinchonidinjodhydrat, welches sich zu 55% umsetzt, erhält man die im Gleichgewichtszustande anwesenden Mengen:

0.55 Cinchonidin
0.55 NH <sub>4</sub> J
0.20 NH <sub>3</sub> (= 0.75 - 0.55)
0.45 Cinchonidinjodhydrat (= 1.00 - 0.55)

und, wenn  $K$  die Stärke des Ammoniaks, ausgedrückt in der Stärke des Cinchonidins als Einheit, bedeutet, so lautet die Gleichgewichtsgleichung:

$$0.55 \cdot 0.55 = K \cdot 0.20 \cdot 0.45,$$

woraus  $K = 3.35$  kommt.

In dieser Weise wurde gefunden

		Menge Basis			
		0.5	0.75	1.0	2.0
Für Ammoniak	$K \dots\dots\dots$	—	3.35	5.44	7.35
» Methylamin	$K \dots\dots\dots$	22.1	14.2	25.6	—
» Trimethylamin	$K \dots\dots\dots$	1.45	1.49	1.38	—
» Benzylamin	$K \dots\dots\dots$	2.27	2.44	4.12	—

Wie man daraus ersieht, erhält man keine constanten Werthe für  $K$ . Aber eine nähere Prüfung zeigt auch, dass ein nur sehr geringer Fehler in dem Werth von  $x$  eine grosse

Änderung in dem  $K$ -Werth herbeiführt. So z. B. braucht man in dem zweiten Falle des Methylamins  $x$  nur von 0·66 auf 0·69 zu ändern, um die Constante  $K$  von dem Werth 14·2 auf 25·6 hinauf zu treiben. Und ein Fehler von drei Procent in der beobachteten Menge von freigewordenem Cinchonidin ist bei den schwierigen Versuchen wohl denkbar. Die Versuche mit geringen Mengen zugesetzter fremder Basis sind aus leicht einzusehenden Gründen nicht gut für die Rechnung von  $K$  verwendbar. Sie geben alle zu niedrige Werthe von  $K$ . Dies hängt wahrscheinlich von dem Umstande ab, dass in der Formel (1) der Coëfficient (0·3) des  $x$  zufolge von Versuchsfehlern etwas zu gering ausgefallen ist.

Wenn man ein Mittel aus den obenstehenden  $K$ -Werthen nimmt, so erhält man folgende relative Stärken der Basen in alkoholischer Lösung.

		Stärke in wässriger Lösung (Bredig)
Cinchonidin . . . . .	1	
Trimethylamin . . . . .	1·4	0·0074
Benzylamin . . . . .	3	0·0025
Ammoniak . . . . .	5	0·0023
Methylamin . . . . .	21	0·050

Es ist also die Reihenfolge der Stärke nicht genau dieselbe in wässriger und in alkoholischer Lösung, wie die nebenbeschriebenen Werthe der Dissociationsconstante in Wasser zeigen. Eigentlich ist es Trimethylamin, welches aus der Reihe schlägt. Dass Cinchonidin auch in wässriger Lösung viel schwächer als Ammoniak ist, davon habe ich mich durch Versuche mit 20%igen alkoholischen Lösungen überzeugt.

Die oben stehenden Mittelwerthe der relativen Stärke der untersuchten Basen dürften um nicht mehr als etwa 25% unsicher sein, was nicht besonders ins Gewicht fällt, da auch die nach anderen Methoden ermittelten Werthe von  $K$  häufig eben so grosse Fehler aufweisen.