Welcher Komplex in den genannten Kohlenstoffverbindungen die Bindung bewirkt, scheint noch nicht festgestellt zu sein. Es wäre aber interessant, alle bekannten Verbindungen mit Krystall-Chloroform in dieser Hinsicht einer Untersuchung zu unterziehen.

Zweifellos werden zu den bereits vorhandenen und in der Litteratur zerstreut angeführten Verbindungen dieser Art noch zahlreiche neue hinzukommen. Einen Beitrag hierfür liefert vorstehende Arbeit, deren Ergebnisse also kurz folgende sind:

1. Die bisher (Annal. d. Chemie **306**, 282 und **313**, 320) dem Flechtenstoff Leprarin zugesprochene Formel $C_{88}H_{40}O_{17}$ bez. $C_{21}H_{20}O_{10}$ ist zu streichen und durch die Formel $C_{19}H_{18}O_9$ zu ersetzen.

2. Das Leprarin bildet mit einem Molekül Chloroform eine lockere, gut krystallisierende Verbindung der Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O_9 \cdot CHCl_3$, in welcher das Chloroform gewissermaßen das Krystallwasser vertritt und daher als Krystall-Chloroform aufzufassen ist.

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium
zu Tübingen.

Untersuchungen über Theobromin und Koffein und ihre Salzbildung.

Von Theodor Paul.

(Eingegangen den 21. XI. 1900.)

I. Abhandlung: Theoretisches über die Konstitution des Theobromins und Koffeins und ihrer Salze in wässriger Lösung. Anwendung auf das Theobromin.

Inhaltsübersicht: I. Theoretisches: Elektrolytische Dissociation des Theobromins und Koffeins in wässriger Lösung. — Die Vorgänge beim Lösen derselben in verdünnten Säuren und Basen. II. Experimentaluntersuchungen über das Theobromin: Verhalten beim Trocknen und Erhitzen — Löslichkeit in Wasser — Löslichkeit in wässriger Salzsäure — Löslichkeit in wässriger Natronlauge — Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen in Wasser — Berechnung der Dissociationskonstanten für die saure elektrolytische Dissociation des Theobromins in wässriger Lösung — Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen in wässriger Salzsäure — Berechnung der Dissociationskonstanten für die basische elektrolytische Dissociation des Theobromins in wässriger Lösung — Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen in wässriger Natronlauge — Schlussfolgerungen. III. Zusammenfassung.

I. Theoretisches.

Das Theobromin (Dimethylxanthin) $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$ und das Koffein (Trimethylxanthin) $C_5H(CH_3)_3N_4O_2$ gehören zu denjenigen Stoffen, welche sich in wässrigen Lösungen starken Säuren gegenüber wie schwache Basen, und zu starken Basen wie schwache Säuren verhalten. Sie vermögen also im Sinne der Theorie der elektrolytischen Dissociation sowohl negative Hydroxyl-Ionen (OH-Ionen), wie auch positive Wasserstoff-Ionen (H-Ionen) zu bilden. Die Gleichgewichte, welche in den wässrigen Lösungen solcher Stoffe auftreten, sind von Georg Bredig¹⁾ und K. Winkelblech kürzlich näher untersucht worden; er nannte derartige Körper, welche gleichzeitig sowohl saure, wie basische Natur zeigen können amphotere Elektrolyte. Betrachten wir zunächst das Theobromin, dessen chemisches Verhalten zur Zeit am besten durch die Konstitutionsformel:

ausgedrückt wird, so geht die elektrolytische Dissociation in wässriger Lösung in folgender Weise vor sich.

Das Theobromin verhält sich in wässriger Lösung nach unseren derzeitigen Anschauungen ganz analog dem Ammoniak NH_3 , welches durch Anlagerung einer Molekel H_2O und unter Umwandlung des dreiwertigen in den fünfwertigen Stickstoff in Ammoniumhydroxyd NH_4OH übergeht, dessen Ionen das positive Ammonium-Ion (NH_4 -Ion) und das negative Hydroxyl-Ion (OH-Ion) sind. Analog geht das Theobromin $C_7H_8N_4O_2$ durch Wasseranlagerung in den Körper $C_7H_9N_4O_3 \cdot OH$ über, welcher seinem Verhalten als schwache Base entsprechend positive Theobromin-Ionen ($C_7H_9N_4O_3$ -Ionen) und negative Hydroxyl-Ionen (OH-Ionen) zu bilden vermag. Das zwischen diesen Ionen und den nichtdissociierten Molekeln bestehende Gleichgewicht wird also durch die Gleichung ausgedrückt:

Andererseits findet eine Dissociation in der Weise statt, dass negative $C_7H_8N_4O_2 \cdot OH$ -Ionen und positive H-Ionen gebildet werden,

¹⁾ Georg Bredig und K. Winkelblech, Ueber amphotere Elektrolyte und innere Salze. Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 33 (1899).

d. h. das Theobromin funktioniert als Säure. Die diesbezügliche Dissociationsgleichung lautet:

Ferner besteht auch die Möglichkeit, dass das Theobromin analog, wie man dies bei dem Betain¹⁾, Methylorange²⁾, Glykokoll³⁾ und anderen Stoffen angenommen hat, gleichzeitig negative OH-Ionen und positive H-Ionen abspaltet, und ein mit einer positiven und negativen Ladung versehenes Theobromin-Ion entsteht. Derartige Ionen bezeichnet man nach dem Vorgange F. W. Küsters mit dem Namen „Zwitterion“²⁾. Diesem Vorgange würde die Dissociationsgleichung entsprechen:

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass das Theobromin-Zwitterion nicht mit dem Theobromin in festem Zustande verwechselt werden darf, mit welchem es die gleiche empirische Zusammensetzung hat, es ist vielmehr als ein sogenanntes inneres Salz aufzufassen. Die oben geschilderten Dissociationsvorgänge lassen sich durch folgendes Schema veranschaulichen:

Schema 1.

Elektrolytische Dissociation des Theobromins in wässriger Lösung.

¹⁾ Georg Bredig, Ueber die Affinitätsgrößen der Basen. Zeitschr. f. physikal. Chemie 13, 323 (1894), Fussnote.

²⁾ F. W. Küster, Kritische Studien zur volumetrischen Bestimmung von karbonathaltigen Alkalilaugen und von Alkalikarbonaten, sowie über das Verhalten von Phenolphthalein und Methylorange als Indikatoren. Zeitschr. f. anorgan. Chemie 13, 136 (1897).

³⁾ Georg Bredig und K. Winkelblech, Ueber amphotere Elektrolyte und innere Salze. Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 33 (1899).

In diesem Schema bedeutet:

- a = nichtdissociierte Theobrominmolekeln;
- b = positive Theobromin-Ionen;
- c = negative Hydroxyl-Ionen;
- d = negative Theobromin-Ionen;
- e = positive Wasserstoff-Ionen;
- z = Theobromin-Zwitterion.

Entsprechend den von Bredig für die Dissociationsvorgänge in einer wässrigen Glykokollösung aufgestellten Gleichgewichtsbedingungen bestehen zwischen den Konzentrationen dieser Stoffe folgende Beziehungen. Für binäre d. h. in zwei Ionen zerfallende Elektrolyte gilt das von W. Ostwald aufgestellte Gesetz¹⁾: Das Produkt der Konzentration der Ionen dividiert durch die Konzentration des nichtdissociierten Anteils ist gleich einer Konstanten. Unter Konzentration versteht man die in der Volumeinheit, dem Liter, enthaltene Menge des Stoffes ausgedrückt in Grammmolekeln oder Mol²⁾. Demgemäss besteht für die basische Dissociation des Theobromins (a) in die positiven Theobromin-Ionen (b) und die negativen Hydroxyl-Ionen (c), welche durch die Gleichung (1) ausgedrückt wurde, die Beziehung:

$$\frac{b \cdot c}{a} = k_1 \quad (4)$$

und für die saure Dissociation in die negativen Theobromin-Ionen (d) und in die positiven Wasserstoff-Ionen (e), welche nach der Gleichung (2) vor sich geht, die Beziehung:

$$\frac{d \cdot e}{a} = k_2 \quad (5)$$

Hierbei bedeuten die Buchstaben die Konzentrationen dieser Stoffe. Die Konstanten k_1 und k_2 sind die nach W. Ostwald sogenannten Affinitäts- oder Dissociationskonstanten, welche für jeden Elektrolyten spezifisch sind und im allgemeinen einen von der Konzentration der wässrigen Lösung und von der Anwesenheit anderer gelöster Stoffe unabhängigen Wert besitzen. Die Konzentrationen der Hydroxyl-Ionen (c) und der Wasserstoff-Ionen (e) werden ihrerseits durch die Dissociationsgleichung des Wassers geregelt:

¹⁾ W. Ostwald, Ueber die Dissociationstheorie der Elektrolyte. Zeitschr. f. physikal. Chemie 2, 270 (1888).

²⁾ W. Ostwald hat vorgeschlagen, an Stelle des unbequem langen Wortes „Grammmolekulargewicht“, d. h. das in Grammen ausgedrückte Molekulargewicht, den kurzen Ausdruck „Mol“ zu setzen. Auch hier soll diese Bezeichnung gebraucht werden.

Aus dieser Dissociationsgleichung lässt sich, wie S. Arrhenius gezeigt hat, die einfache Beziehung ableiten, dass in verdünnten wässrigen Lösungen das Produkt der Konzentrationen der Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen konstant sein muss. Es besteht demnach die Gleichung:

$$c \cdot e = k_3 \quad (6)$$

Diese Konstante k_3 hat bei 18° ungefähr den Werth $(0,8 \cdot 10^{-7})^2$ oder mit anderen Worten in ca. 12 Mill. Litern Wasser ist bei Zimmertemperatur 1 Mol = 18 g Wasser in Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen dissociiert.¹⁾ Kombinieren wir die drei Gleichungen 4, 5 und 6, indem wir die ersten beiden miteinander multiplizieren und das Produkt durch die dritte dividieren, so erhalten wir die neue Gleichung:

$$\frac{b \cdot d}{a^2} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_3} \quad (7)$$

Diese Gleichung besagt, dass das Produkt der Konzentrationen der negativen und positiven Theobromin-Ionen dividiert durch das Quadrat der Konzentration der nichtdissociierten Theobrominmolekeln ebenfalls gleich einer Konstanten $\left[\frac{k_1 \cdot k_2}{k_3}\right]$ ist.

Für die Dissociation des Theobromins in das Theobromin-Zwitterion (z), das Wasserstoff-Ion (e) und das Hydroxyl-Ion (c), welche nach der Gleichung (3) vor sich geht, lässt sich eine ganz analoge Beziehung aufstellen:

$$\frac{z \cdot c \cdot e}{a} = k_4 \quad (8)$$

wobei k_4 eine für diesen Vorgang spezifische Konstante bedeutet. Dividieren wir Gleichung (8) durch Gleichung (6), so erhalten wir:

$$\frac{z}{a} = \frac{k_4}{k_3} \quad (9)$$

Diese Gleichung, in welcher c und e nicht mehr enthalten sind, besagt, dass die Konzentration des Theobromin-Zwitterions unabhängig ist von den jeweiligen Konzentrationen der Hydroxyl- und Wasserstoff-Ionen in der Lösung. Dagegen ist sie direkt proportional der Konzentration der nichtdissociierten Theobrominmolekeln.

Die Eigenschaft des Theobromins, Hydroxyl- und Wasserstoff-Ionen bilden zu können, hat zur Folge, dass es sich sowohl in verdünnten, Säuren und Basen wesentlich leichter löst als in reinem Wasser, und die oben entwickelten Gleichungen geben uns über die Gesetzmässigkeiten Anschluss, welche diesen Löslichkeitsvorgängen zu Grunde liegen. Wir wollen zunächst den Fall untersuchen, dass zu einer

¹⁾ Vergl. W. Nernst, Theoretische Chemie, 2. Aufl., S. 475.

wässrigen Aufschwemmung von Theobromin eine Säure z. B. Salzsäure ganz allmählich zugesetzt wird. Bei diesen Betrachtungen soll die Bildung der Theobromin-Zwitterionen vorläufig unberücksichtigt bleiben.

Die Salzsäure ist als starke Säure sehr weitgehend in negative Chlor-Ionen (Cl^- -Ionen) und positive Wasserstoff-Ionen dissociiert, wir bringen also beim Zusetzen dieser Säure ausser den nichtdissociierten Chlorwasserstoffmolekeln vor allem diese Ionen in die Lösung. Die Konstitution einer wässrigen Theobrominaufschwemmung nach Zusatz von Salzsäure lässt sich demnach durch folgendes Schema ausdrücken.

Schema 2.

Konstitution einer wässrigen Theobrominaufschwemmung nach Zusatz von Salzsäure.

(Auf Grund der elektrolytischen Dissociationstheorie.)

In diesem Schema bedeutet:

- a = in Lösung befindliche nichtdissocierte Theobrominmolekeln;
- b = positive Theobromin-Ionen;
- c = negative Hydroxyl-Ionen;
- d = negative Theobromin-Ionen;
- e = positive Wasserstoff-Ionen des Theobromins;
- f = das am Boden liegende feste Theobromin¹⁾;
- g = nichtdissocierte Chlorwasserstoffmolekeln;
- h = positive Wasserstoff-Ionen der Salzsäure;
- i = negative Chlor-Ionen;
- m = nichtdissocierte Molekeln von salzsaurem Theobromin.

Die Gleichgewichte, welche zwischen den Stoffen a, b, c, d und e bestehen, sind bereits oben erörtert worden. Das Gleichgewicht zwischen dem am Boden liegenden festen Theobromin (f) und den in Lösung befindlichen nichtdissociierten Theobrominmolekeln (a) wird

¹⁾ Feste Körper, wie das am Boden der Lösung liegende feste Theobromin, welche am chemischen Gleichgewicht in der Lösung nicht mit ihrer ganzen Masse teilnehmen, bezeichnet man in der physikalischen Chemie allgemein als „Bodenkörper“.

durch den Löslichkeitskoeffizienten geregelt. Die Menge des festen Theobromins ist dabei ohne Einfluss; das Vorhandensein desselben genügt, um die Konzentration der gelösten nichtdissociierten Theobrominmolekeln (a) unabhängig von den in der Lösung sich abspielenden Vorgängen konstant zu erhalten. Man hat aber zu berücksichtigen, dass die Löslichkeit eines festen Körpers in hohem Grade von seinen physikalischen Eigenschaften abhängig ist. So hat z. B. ein Stoff im amorphen Zustande eine ganz andere Löslichkeit, wie im krystallinischen, und auch den verschiedenen Krystallformen kommt eine verschiedene Löslichkeit zu¹⁾. Amorphen Stoffen kommt überhaupt keine bestimmte Löslichkeit zu, wenn sie sogenannte kolloide Lösungen bilden. Doch auch wenn dies nicht der Fall ist, ist ihre Löslichkeit immer bedeutend grösser, als die der entsprechenden krystallinischen Verbindungen.

Durch das Hinzufügen der Wasserstoff-Ionen (h) muss das in der rein wässrigen Lösung bestehende Gleichgewicht zwischen den Stoffen a, b, c, d und e, welches durch die Gleichungen 1—7 geregelt wird, gewisse Aenderungen erleiden. Die Gleichung (6) $c \cdot e = k_3$ nimmt, wegen des Zuwachses der Wasserstoff-Ionen um h, die Form der Ungleichung:

$$c(e + h) = k_3$$

an, und die Folge davon ist, dass die hinzugefügten Wasserstoff-Ionen mit einer entsprechenden Zahl Hydroxyl-Ionen zu nicht dissocierten Wassermolekeln zusammentreten müssen, bis die Konzentration der Hydroxyl-Ionen so klein geworden ist, dass das linksseitige Produkt der Gleichung gleich k_3 wird. Die Konzentration der Hydroxyl-Ionen (c)

wird aber auch durch die Gleichung (4) geregelt: $\frac{b \cdot c}{a} = k_1$ und infolge-

dessen müssen diese Hydroxyl-Ionen in dem Masse, wie sie mit den Wasserstoff-Ionen (h) zu nichtdissocierten Wassermolekeln zusammentreten, durch die basische Dissociation der nicht dissocierten Theobrominmolekeln ergänzt werden. Die Konzentration der Letzteren wird ihrerseits durch sich auflösendes festes Theobromin — die Lösung muss ja immer an Theobromin gesättigt bleiben, so lange solches als Bodenkörper vorhanden ist — konstant erhalten, bis schliesslich nach genügendem Zusatz von Salzsäure sämtliches festes Theobromin in Lösung gegangen ist. Durch den Salzsäurezusatz sind demnach das feste Theobromin (f) und die Mehrzahl der Theobrominmolekeln (a) in positive Theobromin-Ionen ($C_7H_9N_4O_2$ -Ionen) (b) übergeführt worden. Da das salzsaure Theobromin analog den meisten Neutralsalzen in

¹⁾ Vergl. W. Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analyt. Chemie, 2. Aufl., Leipzig 1897, S. 22 u. 41.

wässriger Lösung weitgehend dissociiert ist, tritt nur ein kleiner Teil der positiven Theobromin-Ionen (b) mit der gleichen Zahl der durch die Salzsäure in die Lösung gebrachten negativen Chlor-Ionen (i) zu nichtdissociierten Molekeln von salzsaurem Theobromin (m) zusammen. Die negativen Theobromin-Ionen (d), deren Konzentration durch die Gleichung (5) $\frac{d \cdot e}{a} = k_2$ geregelt wird, sind durch die Gegenwart der in der Lösung befindlichen überschüssigen Wasserstoff-Ionen (h) und durch die Verminderung der nichtdissociierten Theobrominmolekeln (a) so gut wie vollständig verschwunden. Dies geht ohne weiteres aus der Gleichung (5) hervor, wenn man erwägt, dass durch das Hinzukommen der Konzentration der Wasserstoff-Ionen (h) die Grösse e einen verhältnismässig sehr hohen Wert erlangt und a sehr klein wird. Da beide Aenderungen vermindern auf die Grösse d einwirken, muss diese sehr schnell auf einen äusserst kleinen Betrag zurückgehen.

Die Lösung enthält daher im wesentlichen nur noch negative Theobromin-Ionen (b), Chlor-Ionen (i), nichtdissociierte Molekeln von Theobrominchlorhydrat (m) und Wasserstoff-Ionen (h). Ein Ueberschuss der letzteren ist unbedingt erforderlich, da sämtliche in Schema 2 aufgeführten Stoffe, mit alleiniger Ausnahme des festen Theobromins, wenn auch zum Teil nur in äusserst geringen Konzentrationen, in der Lösung vorhanden sind, und auch die entsprechenden Gleichgewichtsgleichungen erfüllt sein müssen. Wir können demnach den Endzustand der Einwirkung von Salzsäure auf eine wässrige Theobrominaufschwemmung im wesentlichen durch das Schema 3 veranschaulichen.

Schema 3.

Der Endzustand der Einwirkung von Salzsäure auf eine wässrige Aufschwemmung von Theobromin nach der elektrolytischen Dissociationstheorie.

In diesem Schema bedeutet:

b = positive Theobromin-Ionen;

h = positive Wasserstoff-Ionen;

g = nichtdissociierte Chlorwasserstoffmolekeln;

i = negative Chlor-Ionen;

m = nichtdissociierte Molekeln von salzsaurem Theobromin.

Wie oben bemerkt wurde, ist bei vorstehenden Betrachtungen der grösseren Uebersichtlichkeit wegen die Bildung von Theobromin-Zwitterionen nicht berücksichtigt worden. Thatsächlich können dieselben auf die oben geschilderten Vorgänge keinen Einfluss ausüben, da, wie aus Gleichung (9): $\frac{z}{a} = \frac{k_4}{k_3}$ hervorging, ihre Konzentration unabhängig

von den jeweiligen Konzentrationen der Hydroxyl- und Wasserstoff-Ionen ist. Da die Konzentration der Theobromin-Zwitterionen ferner direkt proportional der Konzentration der nichtdissociierten Theobromin-molekeln (a) ist, und diese durch den Zusatz der Salzsäure sehr klein wird, geht auch jene auf einen äusserst kleinen Betrag zurück.

Nach den vorstehenden Betrachtungen könnte es scheinen, als wenn die auf Grund der elektrolytischen Dissociationstheorie sich aufbauenden Anschauungen das Verständnis für diesen anscheinend so einfachen Vorgang der Salzbildung eher erschwerten, als erleichterten, da wir an Stelle der bisher üblichen einfachen Reaktionsgleichung:

deren neun und ausserdem noch eine Reihe von hypothetischen Hilfsstoffen eingeführt haben. Die Zweckmässigkeit der neueren Auffassung tritt aber ohne weiteres klar zu Tage, wenn es sich um die Aufklärung der längst empirisch gefundenen Thatsache handelt, dass durch die Salzsäure nicht, wie dies bei vielen anderen stärkeren Basen der Fall ist, eine äquivalente Menge Theobromin in salzsaures Salz verwandelt wird, sondern weniger, und dass beim Zusammenbringen von verdünnter Salzsäure mit festem Theobromin nicht die äquivalente Menge in Lösung geht. Die Aufklärung dieser Erscheinungen ist aber für die Theorie der Salzbildung des Theobromins und für die Ermittlung der Konstitution seiner Salze in wässriger Lösung von entscheidender Wichtigkeit. Bisher musste man sich mit der üblichen Annahme begnügen, dass das Theobromin eine so schwache Base sei, dass ihre Salze beim Zusammenbringen mit Wasser mehr oder weniger weitgehend in ihre Komponenten Base und Säure gespalten würden. Was die Ursache dieser Spaltung sei und wie dieser Spaltungsprozess quantitativ verlaufe, darüber vermochte man nichts auszusagen. Erst auf Grund der neueren Anschauungen sind wir in den Stand gesetzt worden, den Prozess der Salzbildung und die hydrolytische Spaltung der Salze derartiger Körper in seine einzelnen Phasen zu zerlegen und diese Vorgänge mit genügender Sicherheit mathematisch zu beherrschen.

Wir wollen zunächst die Frage zu lösen versuchen: Wie viel festes Theobromin wird von einer gegebenen Menge wässri-

ger Salzsäure von bestimmter Konzentration gelöst? Der Weg, welchen wir in diesem Falle einzuschlagen haben ist von demjenigen, welchen wir oben gingen, insofern verschieden, als wir diesmal nicht von einer wässrigen Theobrominaufschwemmung, sondern von einer wässrigen Salzsäurelösung ausgehen; die Neutralisationsvorgänge und die Gleichgewichtsbedingungen sind aber beidemale dieselben. Aus diesem Grunde sollen auch dieselben Bezeichnungen beibehalten werden. Fügen wir zu einer wässrigen Salzsäurelösung festes Theobromin, so geht zunächst ein Teil desselben in Lösung, es vereinigen sich dessen Hydroxyl-Ionen (c) mit den Wasserstoff-Ionen (h) der Salzsäure zu nicht dissoziierten Wassermolekeln, durch das Verschwinden dieser Hydroxyl-Ionen müssen weitere Theobrominmolekeln (a) in positive Theobromin-Ionen (b) und negative Hydroxyl-Ionen zerfallen und infolgedessen neue Mengen festen Theobromins (f) in Lösung gehen. Es wird also auch in diesem Falle das Theobromin in positive Theobromin-Ionen (b) übergeführt. Sobald aber deren Konzentration einen gewissen Wert erreicht hat, hört dieser Lösungsprozess auf. Dieser Punkt tritt dann ein, wenn in Gleichung (4) $\frac{b \cdot c}{a} = k_1$, das Produkt $b \cdot c$,

d. h. das Produkt aus positiven Theobromin-Ionen und Hydroxyl-Ionen den unter diesen Umständen konstanten Wert $k_1 \cdot a$ erreicht; a, die Konzentration der nichtdissociierten Theobrominmolekeln, ist deshalb eine konstante Grösse, weil sich infolge der Versuchsbedingungen stets festes Theobromin am Boden der Lösung befindet.

Die Konzentration der positiven Theobromin-Ionen b erreicht schon in $\frac{1}{100}$ -Normalsalzsäure einen viele tausendmal grösseren Wert als in einer rein wässrigen Theobrominlösung, deshalb muss c als Faktor des sowohl in der reinwässrigen, wie auch in der salzsauren Theobrominlösung konstant bleibenden Produktes $b \cdot c$ in der salzsauren Lösung einen ausserordentlich kleinen Wert annehmen. Die Konzentration der Hydroxyl-Ionen (c) wird ferner durch die Gleichung (6) geregelt, welche im vorliegenden Falle die Form annimmt:

$$c \cdot (e + h) = k_2.$$

Da c, wie wir soeben gesehen haben, in der salzsauren Lösung einen ausserordentlich kleinen Wert besitzt, kann diese letztere Gleichung nur dann erfüllt werden, wenn die Konzentration der Wasserstoff-Ionen $e + h$ verhältnismässig gross wird, d. h. mit anderen Worten, wenn in der Lösung ein Ueberschuss freier Salzsäure enthalten ist. Berücksichtigen wir ferner, dass die Konzentration der Hydroxyl-Ionen (c) indirekt proportional derjenigen der positiven Theobromin-Ionen (b) ist, und immer kleiner wird, je mehr Theobromin in Lösung gegangen ist, so folgt daraus, dass die Kon-

zentration der Wasserstoff-Ionen oder der Ueberschuss an freier Salzsäure in der Lösung um so grösser sein muss, je mehr Theobromin in dieser enthalten ist. Die Beziehungen zwischen den Konzentrationen der positiven Theobromin-Ionen (b) und der Wasserstoff-Ionen lassen sich auch in der Form einer Gleichung ausdrücken; wir erhalten diese, wenn die Gleichung $b \cdot c = k_1 \cdot a$ durch die Gleichung $c \cdot (e + h) = k_8$ dividiert wird:

$$\frac{b}{e + h} = \frac{k_1 \cdot a}{k_8}$$

Hierbei ist zunächst zu berücksichtigen, dass die Konzentration der von der sauren Dissociation des Theobromins herrührenden Wasserstoff-Ionen (e) gegen diejenige der durch die Dissociation der Salzsäure entstandenen Wasserstoff-Ionen (h) als Summand vollkommen vernachlässigt werden kann, da diese saure Dissociation des Theobromins, wie schon oben bemerkt wurde, so gut wie vollständig zurückgedrängt wird. Wir können deshalb vorstehende Gleichung in folgender Weise schreiben:

$$\frac{b}{h} = \frac{k_1 \cdot a}{k_8} \quad (10)$$

Da sich die rechte Seite dieser Gleichung aus konstanten Grössen zusammensetzt und demnach selbst eine Konstante ist, ergibt sich für die Löslichkeit des festen Theobromins in verdünnter Salzsäure die Gesetzmässigkeit: In einer gegebenen Menge wässriger Salzsäure löst sich so viel festes Theobromin bis der Quotient aus positiven Theobromin-Ionen und positiven Wasserstoff-Ionen einen bestimmten Wert erreicht, welcher nur vom Volum der Lösung abhängt und unabhängig ist von der Konzentration der Säure. Ueber die Hilfsmittel und Wege, welche zur zahlenmässigen Bestimmung dieser Konstanten und der anderen für die Salzbildung des Theobromins wichtigen Grössen führen, wird in den nächsten Abschnitten die Rede sein.

Genau dieselben Ueberlegungen haben wir anzustellen, wenn es sich um die Lösung des Theobromins in Basen wie z. B. verdünnte Natronlauge handelt. In diesem Falle findet eine Ueberführung der Theobrominmolekeln in negative Theobromin-Ionen ($C_7H_8N_4O_2 \cdot OH$ -Ionen) statt. Diese Art der Salzbildung soll beim Koffein näher erläutert werden.

Die elektrolytische Dissociation des Koffeins $C_8H_{10}N_4O_2$, dessen Zusammensetzung man gegenwärtig allgemein durch die Konstitutionsformel:

darstellt, geht analog derjenigen des Theobromins in folgender Weise vor sich. Beim Lösen des Koffeins in Wasser entstehen durch Anlage-
 rung desselben Molekeln von der Zusammensetzung $C_8H_{11}N_4O_2 \cdot OH$,
 welche bei der basischen Dissociation nach der Gleichung:

Nichtdissociierte Koffeinmolekel Positives Koffein-Ion Negatives Hydroxyl-Ion

positive Koffein-Ionen ($C_8H_{11}N_4O_2$ -Ionen) und negative Hydroxyl-
 Ionen (OH -Ionen) bilden. Die saure Dissociation in negative Koffein-
 Ionen ($C_8H_{10}N_4O_2 \cdot OH$ -Ionen) und positive Wasserstoff-Ionen
 (H -Ionen) geht nach der Gleichung:

Nichtdissociierte Koffeinmolekel Negatives Koffein-Ion Positives Wasserstoff-Ion

vor sich. Die Dissociation in Zwitterionen einerseits und Wasserstoff-
 und Hydroxyl-Ionen anderseits erfolgt nach der Gleichung:

Nichtdissociierte Koffeinmolekel Koffein-Zwitterion Positives Wasserstoff-Ion Negatives Hydroxyl-Ion.

Diese Dissociationsvorgänge lassen sich analog denjenigen beim
 Theobromin durch folgendes Schema veranschaulichen:

Schema 4.

Elektrolytische Dissociation des Koffeins in wässriger Lösung.

Die Bezeichnungen sind in diesem Schema dieselben, wie im Schema 1.
 Es bedeutet:

- a = nichtdissociierte Koffeinmolekeln;
- b = positive Koffein-Ionen;
- c = negative Hydroxyl-Ionen;
- d = negative Koffein-Ionen;
- e = positive Wasserstoff-Ionen;
- z = Koffein-Zwitterionen.

Die Gleichungen, nach denen das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Stoffen geregelt wird, sind dieselben wie beim Theobromin, und es kann in dieser Beziehung auf jene verwiesen werden. Wir können deshalb sogleich zur Untersuchung der Vorgänge übergehen, welche sich abspielen, wenn zu einer wässrigen Aufschwemmung von Koffein ganz allmählich eine starke Base wie z. B. Natronlauge gesetzt wird. Die Natronlauge ist auch in mässig verdünnten Lösungen zum grösseren Teil in positive Natrium-Ionen (Na-Ionen) und negative Hydroxyl-Ionen (OH-Ionen) dissoziiert. Durch den Zusatz dieser Lauge bringen wir also ausser den nichtdissoziierten Natriumhydroxydmolekeln Natrium-Ionen und Hydroxyl-Ionen in die Lösung und demnach können wir die Konstitution einer wässrigen Koffeinaufschwemmung nach dem Hinzufügen von Natronlauge durch nachstehendes Schema ausdrücken:

Schema 5.

Konstitution einer wässrigen Koffeinaufschwemmung nach Zusatz von Natronlauge.

(Auf Grund der elektrolytischen Dissociationstheorie.)

In diesem Schema bedeutet:

- a = nichtdissoziierte Koffeinmolekeln;
- b = positive Koffein-Ionen;
- c = negative Hydroxyl-Ionen des Koffeins;
- d = negative Koffein-Ionen;
- e = positive Wasserstoff-Ionen;
- f = das am Boden liegende feste Koffein;
- n = negative Hydroxyl-Ionen der Natronlauge;
- o = positive Natrium-Ionen;
- p = nichtdissoziierte Natriumhydroxydmolekeln;
- r = nichtdissoziierte Molekeln von Koffeinnatrium.

Das Auftreten von Koffein-Zwitterionen soll im Interesse der grösseren Uebersichtlichkeit unberücksichtigt bleiben, dieselben sind, wie beim Theobromin nachgewiesen wurde, auf die Vorgänge bei der Salz-

bildung ohne Einfluss. Das Gleichgewicht zwischen dem am Boden liegenden festen Koffein und den in Lösung befindlichen nichtdissociierten Koffeinemolekeln wird durch den Löslichkeitskoeffizienten geregelt. Hierbei ist zu bemerken, dass bei Zimmertemperatur nur das mit einer Molekel Wasser krystallisierende Koffein mit der wässrigen Lösung im Gleichgewicht ist, und für unsere Betrachtungen lediglich dieser Körper in Frage kommen kann. Bringt man wasserfreies Koffein mit Wasser zusammen, so löst es sich zunächst in einem spezifischen Verhältnis auf, allmählich nimmt aber der am Boden liegende wasserfreie Körper eine Molekel Krystallwasser auf, und der Gehalt der Lösung richtet sich nun nach der Löslichkeit dieses krystallwasserhaltigen Koffeins.

Durch das Hinzutreten der Hydroxyl-Ionen der Natronlauge wird das nach der Gleichung (6) $c \cdot e = k_3$ für die Dissociation des Wassers bestehende Gleichgewicht gestört, und infolgedessen tritt ein Teil dieser Hydroxyl-Ionen mit den Wasserstoff-Ionen (e) zu nichtdissociierten Wassermolekeln zusammen. Diese Wasserstoff-Ionen regenerieren sich nach Gleichung (5) $\frac{d \cdot e}{a} = k_2$ durch die saure Dissociation der nicht dissociierten Koffeinemolekeln (a) und diese wiederum durch Auflösen des am Boden liegenden festen Koffeins (f). Durch diesen Prozess wird also das feste Koffein (f) in negative Koffein-Ionen (d) übergeführt, von denen ein Teil nach Maßgabe des entsprechenden Dissociationsgrades mit den Natrium-Ionen zu nichtdissociierten Koffeinnatriummolekeln zusammentritt. Durch genügenden Zusatz von Natronlauge lässt sich auf diese Weise alles feste Koffein in Lösung bringen, und der Endzustand dieser Lösung wird im wesentlichen durch das Schema 6 veranschaulicht.

Schema 6.

Der Endzustand der Einwirkung von Natronlauge auf eine wässrige Aufschwemmung von Koffein nach der elektrolytischen Dissociationstheorie.

In diesem Schema bedeutet:

d = negative Koffein-Ionen;

n = negative Hydroxyl-Ionen;

o = positive Natrium-Ionen;

p = nichtdissocierte Natriumhydroxydmolekeln;

r = nichtdissociierte Molekeln von Koffeinnatrium.

Die anderen in Schema 5 aufgeführten Stoffe sind mit Ausnahme des festen Koffeins (f) ebenfalls, wenn auch nur in ausserordentlich geringen Konzentrationen in der Lösung vorhanden, und die zwischen ihnen bestehenden Gleichgewichtsbedingungen bleiben die gleichen. Deshalb muss die Lösung auch, wie dies oben bei der Bildung von salzsaurem Theobromin auseinandergesetzt wurde, einen verhältnismässig grossen Ueberschuss von Hydroxyl-Ionen (n) enthalten. Löst man umgekehrt festes Koffeinnatrium, welches man durch Eindampfen äquivalenter Mengen Koffein und Natronlauge erhält, in Wasser auf, so bekommt man eine stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, die viel freies d. h. nichtdissociiertes Koffein enthält und je nach den Versuchsbedingungen festes Koffein abscheidet. Das Koffeinnatrium ist, wie man zu sagen pflegt, in wässriger Lösung stark „hydrolysiert“.

Zur Lösung der Frage: Wie viel festes Koffein wird von einer gegebenen Menge wässriger Natronlauge gelöst? führt derselbe Weg, den wir bei der Lösung des Theobromins in Salzsäure einschlugen. Auch hier gelangt man zu dem gleichen Resultat: In einer gegebenen Menge verdünnter Natronlauge löst sich so viel festes Koffein bis der Quotient aus negativen Koffein-Ionen und negativen Hydroxyl-Ionen einen bestimmten Wert erreicht, welcher nur vom Volum der Lösung abhängt und unabhängig ist von der Konzentration der Lauge. Die Vorgänge beim Lösen des Koffeins in starken Säuren entsprechen ganz denen, welche sich bei der Bildung des Natriumsalzes abspielen.

In den folgenden Abschnitten sollen die Experimentaluntersuchungen erörtert werden, welche zu einer zahlenmässigen Berechnung dieser auf theoretischem Wege für die Löslichkeit und Salzbildung des Theobromins und Koffeins gewonnenen Grundlagen nötig sind.

II. Experimentaluntersuchungen über das Theobromin.

1. Verhalten des Theobromins beim Trocknen und Erhitzen.

Das zu diesen Versuchen benutzte Theobromin wurde von der Firma E. Merck in Darmstadt bezogen. Es stellte ein feines weisses Pulver von undeutlicher Krystallstruktur dar, welches beim Verbrennen auf dem Platinblech keinen wägbaren Rückstand gab. Zur Prüfung des Präparates wurde die Elementaranalyse ausgeführt, welche folgende Resultate gab:

C		N		H	
berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
46,61 %	46,81 %	31,17 %	31,30 %	4,48 %	4,77 %

In der Mehrzahl der Versuche kam dieses Theobromin direkt zur Verwendung, ausserdem wurden noch Kontrollbestimmungen mit einem durch Umkrystallisation aus heissem Wasser erhaltenen Präparat angestellt.

Da für die quantitative Bestimmung das direkte Wägen der einwandfreiste und in diesem Falle bequemste Weg ist, wurde zunächst untersucht, ob das Theobromin hygroskopisch ist und wie es sich beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure und beim Erhitzen verhält.

Tabelle 1.

Verhalten des käuflichen Theobromins beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur.

Versuchsordnung: 1,0101 g Theobromin wurden auf einem Uhrglas ausgebreitet, in den Exsiccator gebracht und nach Verlauf der angegebenen Zeiten gewogen.

Zeit:	0 Stunden	24 Stunden	48 Stunden	72 Stunden	88 Stunden
Gewicht:	1,0101 g	1,0113 g	1,0108 g	1,0108 g	1,0111 g

Tabelle 2.

Verhalten des käuflichen Theobromins beim Erhitzen.

Versuchsordnung: 1,0110 g Theobromin wurden auf einem Uhrglas ausgebreitet, in den Trockenschrank gebracht und stufenweise höher erhitzt.

Die den einzelnen Temperaturen entsprechende Erhitzungsdauer	Temperatur	Gewicht
0 Stunden	—	1,0110 g
8 "	30,5°	1,0110 "
16 "	30,0°	1,0110 "
5½ "	45,7°	1,0112 "
19½ "	48,0°	1,0112 "
7 "	60,4°	1,0108 "
22 "	60,1°	1,0104 "

Schliesslich wurde das Theobromin auf dem Uhrglas reichlich mit Wasser benetzt und bei ca. 50° getrocknet. Es war keine Gewichtsveränderung bemerkbar, auch behielt das Theobromin bis zum Schluss des Versuches seine weisse Farbe unverändert bei.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass schon das käufliche Präparat genügend wasserfrei war und dass die quantitative Bestimmung mit hinreichender Sicherheit durch direktes Wägen bzw. nach dem Trocknen des feuchten Theobromins bei ca. 50° ausgeführt werden kann.

2. Löslichkeit des Theobromins in Wasser.

Versuchsordnung. Wie aus den theoretischen Betrachtungen hervorgeht, ist für das physikalisch-chemische Verhalten des Theobromins und Koffeins die genaue Bestimmung der Löslichkeit von grosser Wichtigkeit. Die Löslichkeit des Theobromins in Wasser wurde u. A. von Treumann¹⁾ nach der von V. Meyer²⁾ angegebenen Methode bestimmt, indem er zunächst eine Lösung in heissem Wasser herstellte und diese unter beständigem Umrühren längere Zeit auf die Versuchstemperatur abkühlte. Auf diese Weise wurde das Löslichkeitsverhältnis bei 17° gleich 1:1600 gefunden. Wie ich bereits in einer früheren Abhandlung³⁾ darlegte, ist aber ein derartiges Verfahren nicht einwandfrei, da manche Lösungen trotz der Anwesenheit von fester Substanz und trotz ununterbrochenen energischen Rührens nicht nur tage-, sondern wochenlang übersättigt bleiben. So enthielt z. B. eine warm-bereitete wässrige Lösung von o-Nitrobenzoesäure, welche mit etwas überschüssiger fester Säure in einen Rotationsapparat (siehe unten), der Tag und Nacht in Thätigkeit war, gebracht wurde, am dritten Tage 20% und am zwanzigsten Tage noch 14% überschüssige o-Nitrobenzoesäure. Aus neuerer Zeit liegt ferner noch eine von A. Eminger⁴⁾ ausgeführte Löslichkeitsbestimmung vor, nach welcher das Löslichkeitsverhältnis bei 18° 1:736,5 beträgt. Abgesehen von diesen sehr erheblichen Abweichungen liessen auch noch folgende Gesichtspunkte eine sorgfältige Neubestimmung wünschenswert erscheinen.

Da es sich im vorliegenden Falle um einen ziemlich schwer löslichen Körper handelt — das Löslichkeitsverhältnis in Wasser von 18° beträgt, wie später gezeigt werden wird, 1:3282 —, der mit Säuren und Basen salzartige Verbindungen eingeht, muss auf die Reinheit des zur Lösung benutzten Wassers besonderes Gewicht gelegt werden. Ueber die Verunreinigungen des gewöhnlichen destillierten Wassers und deren Einfluss auf die Löslichkeit schwerlöslicher Stoffe habe ich bereits in Gemeinschaft mit W. His jun. gelegentlich unserer Unter-

¹⁾ Archiv der Pharmazie [3] 13, 5. (Citirt nach Fittica's Jahresbericht 1878. Seite 872.)

²⁾ Victor Meyer, Ueber die Bestimmung der Löslichkeit. Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft 8, 998 (1875).

³⁾ Theodor Paul, Untersuchungen über fraktionierte Fällung. Ztschr. f. physik. Chemie 14, 112 (1894).

⁴⁾ A. Eminger, Die Methoden der Theobrominbestimmung in Kakaopräparaten. Vergl. Chem. Zentralblatt 1896, Bd. II, 808.

suchungen über die Löslichkeit der Harnsäure berichtet¹⁾, doch mögen die wichtigsten Punkte auch hier nochmals besprochen werden²⁾. Betreffs der Einzelheiten über die Versuchsanordnung bei der Herstellung des für diese Untersuchungen benutzten Wassers und über die Ausführung der Löslichkeitsversuche sei auf diese Abhandlung (Seite 17—24) verwiesen. Das in den Laboratorien benutzte destillierte Wasser enthält je nach der Art seiner Herstellung gewisse Stoffe in relativ grosser Konzentration gelöst. Ausser den nicht flüchtigen Stoffen, welche von der Berührung mit dem Kühler, den Gefässwänden und den Fingern herrühren oder durch Ueberspritzen aus der Destillierblase in das Destillat gelangen, enthält das Wasser Kohlensäure, Ammoniak und andere flüchtige Stoffe, die vorher im Wasser enthalten waren und bei der Destillation mit übergehen oder während des Destillationsprozesses oder beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefässen aus der Luft des Laboratoriums absorbiert werden. Besonders das anfänglich übergehende Destillat ist, wie F. Kohlrausch angiebt, sehr oft unreiner als der Vorrat im Destillierkolben. Die Gesamtkonzentration dieser Stoffe lässt sich annähernd aus der elektrischen Leitfähigkeit des betreffenden Wassers berechnen. Nimmt man als Einheit das elektrische Leitvermögen eines Körpers an, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 cm² Querschnitt den Widerstand 1 Ohm besitzt, so beträgt die spezifische elektrische Leitfähigkeit des gewöhnlichen destillierten Wassers ca. $3 \cdot 10^{-6}$ bis $10 \cdot 10^{-6}$. Dieser elektrischen Leitfähigkeit entspricht ein Gehalt von 1 Mol der verschiedenen verunreinigenden Salze in ca. 12000 bis 38000 Litern des fraglichen Wassers. Der Gehalt an freier Kohlensäure kann durch Titrieren mit sehr verdünntem Barytwasser ermittelt werden. Er beträgt in Wasser, welches ohne besondere Vorsichtsmaassregeln destilliert und aufbewahrt wird, ca. 1200 Liter, d. h. in 1200 Litern solchen Wassers sind 44 g oder in 1 Liter ca. 37 Milligramm C O₂ enthalten. Wenn man diese Verunreinigungen auch bei den meisten chemischen Arbeiten vernachlässigen kann, spielen sie doch bei der Schwerlöslichkeit des Theobromins eine gewisse Rolle, denn in seiner gesättigten Lösung kommen unter Zugrundelegung obigen Löslichkeitsverhältnisses auf 60—20 Molekeln Theobromin 1 Molekel fremder Salze und auf

¹⁾ W. His und Th. Paul, Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in Lösungen. Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 31, S. 1 (1900).

²⁾ Vergl. W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. Leipzig 1893, S. 279. Ferner F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898, S. 111.

2 Molekeln Theobromin ca. 1 Molekel Kohlensäure. Bedenkt man ferner, dass die ersten Anteile des bei der Destillation übergehenden Wassers oft ganz besonders stark verunreinigt sind (Ammoniak!), so sieht man, welcher Wert auf eine sachgemässe Prüfung des zu verwendenden Wassers gelegt werden muss, und dass Löslichkeitsangaben, bei denen der Nachweis einer solchen Prüfung fehlt, nicht einwandfrei sind.

Mit Rücksicht auf diese Verhältnisse wurde für diese Löslichkeitsversuche, wie auch für sämtliche anderen Untersuchungen, bei denen es auf die Reinheit des Wassers ankam, ein mit besonderer Sorgfalt destilliertes Wasser benutzt, welches durch anhaltendes Durchleiten eines kohlensäurefreien Luftstromes von der beim Destillieren absorbierten Kohlensäure befreit wurde. Zur Aufbewahrung dieses Wassers dienten grosse, längere Zeit mit heissem Wasserdampf behandelte Kolben aus Jenaer Geräteglas von ca. 15 Liter Inhalt, aus denen das Wasser durch eine Hebevorrichtung entnommen werden konnte, während die nachströmende Luft durch ein Natronkalkrohr von der Kohlensäure befreit wurde. Die elektrische Leitfähigkeit dieses Wassers betrug durchschnittlich $0,8 \cdot 10^{-6}$ bis $1,0 \cdot 10^{-6}$. Auch auf die Auswahl genügend widerstandsfähiger Gläser ist bei der Herstellung der Lösungen besondere Sorgfalt zu verwenden, da die gewöhnlichen Glasarten an reines Wasser besonders in der Wärme relativ grosse Mengen Alkali abgeben. Es sei in dieser Beziehung nur an die Versuche von Behrend und Roosen erinnert, welche nach ihrer Methode das Löslichkeitsverhältnis der Harnsäure bei Verwendung gewöhnlicher Gläser gleich 1:5800 und bei Benutzung böhmischen Glases gleich 1:10035 fanden¹⁾. Für die Löslichkeits- und Gleichgewichtsversuche wurden daher ausschliesslich Gefässe aus Jenaer Geräteglas benutzt. Am besten eigneten sich Erlenmeyer'sche Kölbchen von 100—800 ccm Inhalt. Da auch von diesen Gefässen, besonders wenn sie neu sind, an wässrige Lösungen etwas Alkali abgegeben wird, empfiehlt es sich dieselben vor dem Gebrauch mit Wasserdampf zu behandeln²⁾. Die Löslichkeit des Theobromins in reinem Wasser, Säuren und Laugen wurde in der Weise bestimmt, dass ich eine genau gewogene Menge Theobromins in sorgfältig verschlossenen Kölbchen mit der betreffenden Flüssigkeit aufschwemmte, diese Gefässe in einem grossen mit Wasser von 18° gefüllten Thermostaten mittelst eines durch einen Heissluftmotor getriebenen Rührwerkes in rotierender Bewegung erhielt,

¹⁾ Ann. d. Chem. 251, 250 ff. (1888).

²⁾ Vergl. W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, Leipzig 1893, S. 295.

hierauf das nicht gelöste Theobromin im Gooch'schen Tiegel sammelte und sein Gewicht nach sorgfältigem Trocknen bei ca. 45° feststellte. Auf Grund dieser Versuchsanordnung wurden folgende Löslichkeitsversuche ausgeführt.

Löslichkeitsversuche.

1. Versuchsreihe. Löslichkeit des Theobromins in Wasser von 18° . Spezifische elektrische Leitfähigkeit des benutzten Wassers $1,95 \cdot 10^{-6}$.

No.	Herstellung und Gehalt der Lösung	Löslichkeitsverhältnis	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Theobromin	Anzahl d. Liter, in denen 1 Mol $\approx 180,2$ g Theobromin gelöst ist
1	Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in $516,4 \text{ cm}^3$ Wasser gelöst $0,1613 \text{ g}$. .	1 : 3201	0,3124	576,9
2	Nach einer Rotationsdauer von 3 Tagen waren in $487,1 \text{ cm}^3$ Wasser gelöst $0,1571 \text{ g}$. .	1 : 3100	0,3225	558,8
Mittel:		1 : 3151	0,3175	567,9

2. Versuchsreihe. Löslichkeit des Theobromins in Wasser von 18° . Spezifische elektrische Leitfähigkeit des benutzten Wassers $1,0 \cdot 10^{-6}$.

No.	Herstellung und Gehalt der Lösung	Löslichkeitsverhältnis	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Theobromin	Anzahl d. Liter, in denen 1 Mol $\approx 180,2$ g Theobromin gelöst ist
1	Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden waren in $490,2 \text{ cm}^3$ Wasser gelöst $0,1469 \text{ g}$. .	1 : 3336	0,2997	601,3
2	Nach einer Rotationsdauer von 3 Tagen waren in $529,1 \text{ cm}^3$ Wasser gelöst $0,1616 \text{ g}$. .	1 : 3275	0,3054	590,2
Mittel:		1 : 3306	0,3026	595,8

3. Versuchsreihe. Löslichkeit des Theobromins in Wasser von 18° . Spezifische elektrische Leitfähigkeit des benutzten Wassers $1,0 \cdot 10^{-6}$.

No.	Herstellung und Gehalt der Lösung	Löslichkeitsverhältnis	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Theobromin	Anzahl d. Liter, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist
1	Nach einer Rotationsdauer von 2 Tagen waren in 523,1 cm ³ Wasser gelöst 0,1604 g . .	1 : 3261	0,3066	587,8
2	Nach einer Rotationsdauer von 4 Tagen waren in 487,0 cm ³ Wasser gelöst 0,1495 g . .	1 : 3257	0,3070	586,9
Mittel:		1 : 3259	0,3068	587,4

Die Versuchsreihen 2 und 3 geben gut übereinstimmende Resultate, während die Werte der ersten Versuchsreihe eine etwas grössere Löslichkeit ergeben. Ob dies mit der geringeren Reinheit des Wassers zusammenhängt — die spezifische elektrische Leitfähigkeit betrug in der ersten Versuchsreihe $1,95 \cdot 10^{-6}$ und in den beiden anderen $1,0 \cdot 10^{-6}$ — soll dahin gestellt bleiben. Wir werden jedenfalls der Wahrheit am nächsten kommen, wenn wir das Mittel aus den 4 Versuchen der Versuchsreihen 2 und 3 ziehen. Demnach löst sich das Theobromin in Wasser von 18° im Verhältnis 1:3282 auf, und in 1 Liter der gesättigten Lösung sind 0,3047 g = 0,00169 Mol, oder in 591,4 Litern 1 Mol = 180,2 g Theobromin enthalten. Wie zu erwarten war, ist die Löslichkeit des Theobromins viel geringer, als wie sie nach der Victor Meyer'schen Methode von Treumann bestimmt worden war; sie beträgt noch nicht die Hälfte des von diesem gefundenen Wertes 1:1600 und ist über viermal kleiner, als das von Eminger ermittelte Verhältnis 1:736,5.

3. Löslichkeit des Theobromins in wässriger Salzsäure.

Diese Bestimmungen wurden genau in derselben Weise ausgeführt, wie die Löslichkeitsbestimmung in Wasser.

4. Versuchsreihe. Löslichkeit des Theobromins in normaler = 1 litriger wässriger Salzsäure bei 18°.

No.	Herstellung und Gehalt der Lösung	Löslichkeitsverhältnis auf das gleiche Volum Wasser berechn.	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Theobromin	Anzahl d. Liter, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist
1	Nach einer Rotationsdauer von 1 Tag waren in 100 ccm ⁿ / ₁ -HCl gelöst 0,0838 g . . .	1 : 1193	0,8380	215,1
2	Nach einer Rotationsdauer von 2 Tagen waren in 100 ccm ⁿ / ₁ -HCl gelöst 0,0822 g . . .	1 : 1216	0,8220	219,4
Mittel:		1 : 1205	0,8300	217,3

5. Versuchsreihe. Löslichkeit des Theobromins in $\frac{1}{4}$ normaler = 4litriger wässriger Salzsäure bei 18°.

No.	Herstellung und Gehalt der Lösung	Löslichkeitsverhältnis auf das gleiche Volum Wasser berechn.	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Theobromin	Anzahl d. Liter, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist
1	Nach einer Rotationsdauer von 1 Tag waren in 100 cm ³ $\frac{n}{4}$ -HCl gelöst 0,0462 g . . .	1 : 2165	0,4620	390,1
2	Nach einer Rotationsdauer von 2 Tagen waren in 100 cm ³ $\frac{n}{4}$ -HCl gelöst 0,0480 g . . .	1 : 2084	0,4800	375,5
Mittel:		1 : 2125	0,4710	382,8

Aus diesen beiden Versuchsreihen geht hervor, dass die Löslichkeit des Theobromins in normaler = 1litriger und $\frac{1}{4}$ normaler = 4litriger wässriger Salzsäure zwar grösser ist wie in Wasser (0,8300 g bzw. 0,4710 g gegen 0,3047 g im Liter), dass aber diese Löslichkeitszunahmen auch nicht annähernd denjenigen gleichkommen, welche eintreten müssten, wenn eine vollkommene Salzbildung einträte. In diesem Falle würden in 1 l normaler = 1litriger Salzsäure ca. 180 g und in der $\frac{1}{4}$ normalen = 4litrigen Salzsäure ca. 45 g gelöst werden. Es findet daher eine sehr weitgehende hydrolytische Spaltung des salzsauren Theobromins statt.

4. Löslichkeit des Theobromins in wässriger Natronlauge.

Die Bestimmungen wurden auch hier genau in derselben Weise ausgeführt, wie die Löslichkeitsbestimmungen in Wasser.

6. Versuchsreihe. Löslichkeit des Theobromins in $\frac{1}{4}$ normaler = 4litriger wässriger kohlensäurefreier Natronlauge bei 18°.

No.	Herstellung und Gehalt der Lösung	Löslichkeitsverhältnis auf das gleiche Volum Wasser berechn.	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Theobromin	Anzahl d. Liter, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin enthält ist
1	Nach einer Rotationsdauer von 1 Tag waren in 50 cm ³ $\frac{n}{4}$ -NaOH gelöst 2,1955 g . . .	1 : 22,77	43,91	4,104
2	Nach einer Rotationsdauer von 3 Tagen waren in 50 cm ³ $\frac{n}{4}$ -NaOH gelöst 2,1657 g . . .	1 : 23,09	43,31	4,161
Mittel:		1 : 22,93	43,61	4,133

7. Versuchsreihe. Löslichkeit des Theobromins in $\frac{1}{10}$ normaler = 10 litriger wässriger kohlensäurefreier Natronlauge bei 18°.

No.	Herstellung und Gehalt der Lösung	Löslichkeitsverhältnis auf das gleiche Volum Wasser berechn	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Theobromin	Anzahl d. Liter in denen 1 Mo = 18,2 g Theobromin enthält. ist
1	Nach einer Rotationsdauer von 1 Tag waren in 50 cm ³ $\frac{1}{10}$ -NaOH gelöst 0,8769 g . .	1 : 57,02	17,54	10,28
2	Nach einer Rotationsdauer von 3 Tagen waren in 50 cm ³ $\frac{1}{10}$ -NaOH gelöst 0,8770 g . .	1 : 57,01	17,54	10,27
Mittel:		1 : 57,02	17,54	10,28

Wie man sieht, ist das Theobromin in wässriger Natronlauge viel löslicher als in wässriger Salzsäure entsprechender Konzentration. In 1 l $\frac{1}{10}$ normaler = 10 litriger Lauge lösen sich 17,54 g also fast die für die vollkommene Salzbildung berechnete Menge Theobromin $18,02 + 0,30 = 18,32$ g, und in $\frac{1}{4}$ normaler = 4 litriger Lauge 43,61 g gegen $45,05 + 0,30 = 45,35$ g. Die hydrolytische Spaltung des Theobrominnatriums ist infolgedessen viel geringer, als die des salzsauren Salzes.

Die Rotationszeit der Lauge mit überschüssigem Theobromin wurde absichtlich auf 3 Tage erhöht, weil R. Maly und R. Andreasch¹⁾ gefunden hatten, dass das naheverwandte Koffein durch Alkalien schon bei Zimmertemperatur allmählich unter Bildung einer starken Säure (Koffeidinkarbonsäure) zersetzt wird. Wenn diese Autoren auch eine ähnliche Zersetzung beim Theobromin nicht nachweisen konnten²⁾, so schien es doch im Interesse der obigen Zahlenangaben geboten, auch durch diese für Zersetzungs Vorgänge sehr empfindlichen Löslichkeitsversuche den Beweis für die Unveränderlichkeit des Theobromins zu erbringen. Zwischen den nach ein- und dreitägiger Rotationszeit angestellten Löslichkeitszahlen ist ein Unterschied nicht vorhanden. Von denselben Forschern ist auch das Natriumsalz des Theobromins, wenn auch nicht in reinem Zustande, dargestellt worden; dasselbe reagierte

¹⁾ Monatshefte für Chemie 4, 370 (1884).

²⁾ ibid. S. 379.

in wässriger Lösung, wie auch aus obigen Löslichkeitsversuchen hervorgeht, stark alkalisch¹⁾).

5. Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen des Theobromins in wässriger Lösung.

Versuchsanordnung. Der Widerstand, welchen ein in wässriger Lösung befindlicher Elektrolyt dem Durchgange des elektrischen Stromes entgegensetzt, oder dessen reziproker Wert, die elektrische Leitfähigkeit, hängt bei gleichbleibender Temperatur von der Konzentration der Ionen und von ihren Wanderungsgeschwindigkeiten ab. Kennt man die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung und die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, so lässt sich bei binären Elektrolyten, d. h. solchen Stoffen, die in zwei Ionen zerfallen, fast stets die Konzentration der Ionen oder, was auf dasselbe hinauskommt, der Anteil der gelösten Substanz, welcher in Ionen zerfallen ist, der sogenannte elektrolytische Dissoziationsgrad annähernd berechnen. Wenn auch theoretisch die Möglichkeit besteht, dass das Theobromin in vier oder sogar fünf Ionen zerfallen kann und demgemäss streng genommen einen quartären oder quintären Elektrolyten darstellt, und infolgedessen die elektrischen Leitfähigkeitszahlen verschiedene Deutung zulassen, so gewähren sie uns doch, wie unten gezeigt werden wird, für die Beurteilung der Vorgänge bei der elektrolytischen Dissoziation wertvolle Anhaltspunkte. Auch zur Aufklärung der Konstitution der Theobrominsalzlösungen trägt die Kenntnis ihrer elektrischen Leitfähigkeit wesentlich bei.

Die Ausführung der Bestimmungen geschah ausschliesslich nach der Wechselstrommethode F. Kohlrausch's in der von W. Ostwald angegebenen Form²⁾. Als Leitfähigkeitsgefäss diente ein Gefäss nach S. Arrhenius, welches die Annehmlichkeit bietet, dass in ihm die Verdünnungen der Lösungen hergestellt werden können, wodurch mancherlei Fehlerquellen ausgeschlossen werden. Zur Platinierung der Elektroden wurde eine ca. 3 prozentige wässrige Lösung des

¹⁾ Brissemoret hat in einer Abhandlung: Ueber die Löslichkeit des Theobromins in den wässrigen Lösungen der Salze von alkalischer Reaktion (J. Pharm. Chim. [6] 7, 176—78, vergl. Chem. Zentralblatt 1898, Bd. I, 780) Löslichkeitsversuche mit Theobromin in wässrigen Lösungen von Natriumkarbonat, Natriumborat, Alkalisilikaten und besonders tertiärem Natriumphosphat beschrieben. Wegen der dabei auftretenden komplizierten Gleichgewichte haben diese Versuche vorläufig nur qualitativen Charakter.

²⁾ Vergl. W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, Leipzig 1893, S. 265 ff.

käuflichen Platinchlorids mit einem Zusatz von ca. $\frac{1}{40}\%$ Bleiacetat benutzt, wie dies von Lummer und Kurlbaum vorgeschlagen worden ist. Die elektrische Leitfähigkeit wurde zum Teil nicht nur bei der Versuchstemperatur 18° , sondern auch bei 25° ermittelt, um einen direkten Vergleich mit den von W. Ostwald und seinen Schülern bei dieser Temperatur bestimmten Leitfähigkeitszahlen ähnlicher Stoffe zu ermöglichen. Als Einheit ist, wie schon oben bemerkt wurde, das Leitvermögen eines Körpers angenommen, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 cm^2 Querschnitt den Widerstand 1 Ohm besitzt. Die Konzentration der Lösungen v giebt die Zahl der Liter an, in denen 1 Mol der Substanz gelöst ist.

Leitfähigkeitsversuche.

8. Versuchsreihe. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Theobrominlösungen. Hierzu wurden die Lösungen von den 4 Versuchen der 2. und 3. Versuchsreihe benutzt, welche nach dem Absetzenlassen direkt in die Leitfähigkeitsgefäße pipettiert wurden. Das zur Herstellung dieser Lösung benutzte Wasser besass eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von $1,0 \cdot 10^{-6}$. Infolgedessen hätte für die molekulare Leitfähigkeit der gesättigten ca. 600ltrigen Lösung eine Korrektur von 0,6 Einheiten in Abzug gebracht werden müssen. Um aber den Einfluss der Luft bezw. der Gefässwände beim Rotieren und bei den übrigen Manipulationen, welchen die Lösungen bei ihrer Herstellung ausgesetzt waren, auf die elektrische Leitfähigkeit so reinen Wassers kennen zu lernen, behandelte ich dasselbe Wasser in einem blinden Versuch in derselben Weise, wie dies bei der Herstellung der Lösungen geschah. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit sank auf durchschnittlich $2,0 \cdot 10^{-6}$ und demgemäss war eine Korrektur von 1,2 von der molekularen Leitfähigkeit abzuziehen. Die weiteren Verdünnungen wurden mit Wasser ausgeführt, dessen spezifische Leitfähigkeit $1,1 \cdot 10^{-6}$ betrug.

1. Versuch.

Wässerige Theobrominlösung nach 1 tägiger Rotation.

(Versuch 1 der 2. Versuchsreihe.) Temperatur 18° .

Anzahl d. Liter Lösung, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist	Gemessene mole- kulare elektrische Leitfähigkeit	Abzug für das zur Lösung bez. Ver- dünnung benutzte Wasser	Korrigierte mole- kulare elektrische Leitfähigkeit
601,3	2,2	1,2	1,0
1202,6	3,3	1,9	1,4
2405,2	5,7	3,2	2,5

2. Versuch.
Dieselbe Lösung. Temperatur 25°.

Anzahl d. Liter Lösung, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist	Gemessene mole- kulare elektrische Leitfähigkeit	Abzug für das zur Lösung bez. Ver- dünnung benutzte Wasser	Korrigierte mole- kulare elektrische Leitfähigkeit
601,3	3,1	1,4	1,7
1202,6	4,4	2,2	2,2
2405,2	6,9	3,7	3,2

3. Versuch.
Wässrige Theobrominlösung nach 3 tägiger Rotation.
(Versuch 2 der 2. Versuchsreihe). Temperatur 18°.

Anzahl d. Liter Lösung, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist	Gemessene mole- kulare elektrische Leitfähigkeit	Abzug für das zur Lösung bez. Ver- dünnung benutzte Wasser	Korrigierte mole- kulare elektrische Leitfähigkeit
590,2	2,1	1,2	0,9
1180,4	3,0	1,9	1,1
2360,4	4,8	3,2	1,6

4. Versuch.
Dieselbe Lösung. Temperatur 25°.

Anzahl d. Liter Lösung, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist	Gemessene mole- kulare elektrische Leitfähigkeit	Abzug für das zur Lösung bez. Ver- dünnung benutzte Wasser	Korrigierte mole- kulare elektrische Leitfähigkeit
590,2	2,7	1,4	1,3
1180,4	3,8	2,2	1,6
2360,4	6,3	3,7	2,6

5. Versuch.
Wässrige Theobrominlösung nach 2 tägiger Rotation.
(Versuch 1 der 3. Versuchsreihe). Temperatur 18°.

Anzahl d. Liter Lösung, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist	Gemessene mole- kulare elektrische Leitfähigkeit	Abzug für das zur Lösung bez. Ver- dünnung benutzte Wasser	Korrigierte mole- kulare elektrische Leitfähigkeit
588	2,1	1,2	0,9
1176	3,0	1,9	1,1
2352	5,1	3,2	1,9

6. Versuch.

Dieselbe Lösung. Temperatur 25°.

Anzahl d. Liter Lösung, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist	Gemessene mole- kulare elektrische Leitfähigkeit	Abzug für das zur Lösung bez. Ver- dünnung benutzte Wasser	Korrigierte mole- kulare elektrische Leitfähigkeit
588	2,3	1,4	0,9
1176	3,4	2,2	1,2
2352	5,6	3,7	1,9

7. Versuch.

Wässrige Theobrominlösung nach 4tägiger Rotation.

(Versuch 2 der 3. Versuchsreihe). Temperatur 18°.

Anzahl d. Liter Lösung, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist	Gemessene mole- kulare elektrische Leitfähigkeit	Abzug für das zur Lösung bez. Ver- dünnung benutzte Wasser	Korrigierte mole- kulare elektrische Leitfähigkeit
587	2,0	1,2	0,8
1174	3,1	1,9	1,2
2348	5,5	3,2	2,3

8. Versuch.

Dieselbe Lösung. Temperatur 25°.

Anzahl d. Liter Lösung, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist	Gemessene mole- kulare elektrische Leitfähigkeit	Abzug für das zur Lösung bez. Ver- dünnung benutzte Wasser	Korrigierte mole- kulare elektrische Leitfähigkeit
587	2,4	1,4	1,0
1174	3,7	2,2	1,5
2348	6,4	3,7	2,7

Obwohl die molekulare Leitfähigkeit des Theobromins in wässriger Lösung ausserordentlich gering ist und infolgedessen durch zufällige geringe Verunreinigungen erhebliche Abweichungen veranlasst werden können, stimmen doch die Einzelbeobachtungen befriedigend überein. Nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht über die gefundenen Werte. Für die gesättigten Lösungen wurde der Durchschnittsgehalt von 1 Mol in 591,4 Litern Lösung zu Grunde gelegt.

Uebersichtstabelle

über die in den Versuchen 1—8 gefundenen molekularen elektrischen Leitfähigkeiten wässriger Theobrominlösungen bei 18° und 25°, nach Abzug der spezifischen Leitfähigkeit des Wassers.

1 Mol = 180,2 g Theobromin sind gelöst in:			
	591,4 Litern	1182,8 Litern	2365,6 Litern
Temperatur 18°.			
1. Versuch . . .	1,0	1,4	2,5
3. " . . .	0,9	1,1	1,6
5. " . . .	0,9	1,1	1,9
7. " . . .	0,8	1,2	2,3
Mittel:	0,9	1,2	2,1
Temperatur 25°.			
2. Versuch . . .	1,7	2,2	3,2
4. " . . .	1,3	1,6	2,6
6. " . . .	0,9	1,2	1,9
8. " . . .	1,0	1,5	2,7
Mittel:	1,2	1,6	2,6

Aus den Löslichkeitsverhältnissen des Theobromins in wässriger Salzsäure und Natronlauge ging hervor, dass die Salze dieses Stoffes mit den Säuren sehr viel weitergehend hydrolysiert sind, als diejenigen mit den Basen. Die saure Natur des Theobromins ist also bedeutend mehr ausgeprägt wie die basische, und die saure Dissociation in positive Wasserstoff-Ionen und negative Theobromin-Ionen überwiegt in wässriger Lösung bei weitem über die basische Dissociation in negative Hydroxyl-Ionen und positive Theobromin-Ionen. Da ferner nach der Dissociationsgleichung des Wassers (6): $c \cdot e = k_s$ die Konzentration der Hydroxyl-Ionen (c) in demselben Maße abnehmen muss, wie diejenige der Wasserstoff-Ionen (e) zunimmt, so müssen wir annehmen, dass die elektrische Leitfähigkeit des Theobromins in wässriger Lösung im wesentlichen durch die positiven Wasserstoff-Ionen und negativen Theobromin-Ionen bewirkt wird. Diese Annahme wird noch dadurch gestützt, dass die Wasserstoff-Ionen bedeutend schneller wandern wie die Hydroxyl-Ionen. In welcher Weise sich die eventuell gebildeten Theobromin-Zwitterionen an der Stromleitung beteiligen, ist zur Zeit nicht mit Sicherheit bekannt, es ist aber sehr wahrscheinlich, dass sie

an derselben gar nicht teilnehmen und sich dem elektrischen Strom gegenüber wie elektrisch neutrale Molekeln verhalten, da sie gleichzeitig positiv und negativ geladen sind ¹⁾. Mit Rücksicht auf diese Verhältnisse finden wir, dass sich das Theobromin in wässriger Lösung im wesentlichen wie ein binärer Elektrolyt verhält, auf den wir die für solche Stoffe geltenden Gesetzmässigkeiten anwenden können.

6. Berechnung der Dissociationskonstanten für die saure elektrolytische Dissociation des Theobromins.

Vor allem ist es wichtig, den elektrolytischen Dissociationsgrad des Theobromins in wässriger Lösung festzustellen, d. h. den Anteil des in Lösung befindlichen Theobromins, der nach der Dissociationsgleichung (2):

in negative Theobromin-Ionen und positive Wasserstoff-Ionen zerfällt. Die elektrische Leitfähigkeit eines Elektrolyten hängt, wie schon oben bemerkt wurde, von der Konzentration der Ionen und von deren Wanderungsgeschwindigkeiten ab. Da wir die erstgenannte Grösse für verschiedene Verdünnungen bestimmt haben und die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoff-Ions bekannt ist, brauchen wir nur noch die Wanderungsgeschwindigkeit des negativen Theobromin-Ions zu ermitteln, um die Konzentration der Ionen d. h. den elektrolytischen Dissociationsgrad berechnen zu können.

Der Dissociationsgrad ist aber eine Funktion der Konzentration der Lösung und nimmt im allgemeinen zu, je verdünnter dieselbe wird, und man müsste eine sehr grosse Anzahl von Leitfähigkeitsbestimmungen ausführen, um für alle Konzentrationen einen annähernd richtigen Wert zu erhalten. Wie indessen W. Ostwald gezeigt hat ²⁾, lässt sich für schwach dissociierte binäre Elektrolyte aus deren elektrischer Leitfähigkeit in wässriger Lösung eine von der jeweiligen Konzentration derselben unabhängige „Dissociationskonstante“ berechnen,

¹⁾ Vergl. M. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, 2. Aufl., Leipzig 1900, S. 62.

²⁾ W. Ostwald, Ueber die Dissociationstheorie der Elektrolyte. Zeitschr. f. physikal. Chemie 2, 270 (1888).

und es genügen nur wenige Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen, ja, streng genommen, nur eine einzige, um ein richtiges Bild vom Dissociationsverlauf durch alle Konzentrationen hindurch zu erhalten. Die betreffende Gleichung, auf deren Begründung hier nicht weiter eingegangen werden kann, lautet:

$$\frac{\mu_v^2}{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu_v) v} = k. \quad (14)$$

In dieser Gleichung bedeutet k die Dissociationskonstante, μ_v die molekulare, elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösung bei einer beliebig zu wählenden Konzentration, v die Anzahl der Liter der Lösung, welche 1 Mol des Elektrolyten gelöst enthält und μ_∞ die molekulare Leitfähigkeit desselben Elektrolyten bei unendlicher Verdünnung. Dieses μ_∞ lässt sich nur in sehr wenigen Fällen durch direkte Messung bestimmen. Da sich dieser Wert additiv aus den Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen zusammensetzt und diese mit genügender Genauigkeit ermittelt werden können, wird er praktisch stets aus diesen berechnet. Die Dissociationskonstante bietet den grossen Vorteil, dass man mit Hilfe derselben das Verhältnis $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ d. h. den Dissociationsgrad des Elektrolyten für jede beliebige Konzentration der Lösung berechnen kann. Diese Beziehung wird ohne weiteres klar, wenn wir die obige Gleichung in folgender Weise umformen:

$$\frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right) v} = k.$$

Ist die Dissociationskonstante k bekannt, und bezeichnen wir den jeweiligen Dissociationsgrad $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, welcher in der Regel mit zunehmender Verdünnung wächst, mit m , so erhalten wir die einfache quadratische Gleichung:

$$\frac{m^2}{(1 - m) v} = k. \quad (15)$$

Multipliziert man den Wert von m mit 100, so erhält man den Dissociationsgrad, d. h. den in Ionen zerfallenen Anteil des in Lösung befindlichen Stoffes, direkt in Prozenten.

Da der Dissociationsgrad einer Säure oder Base das allein richtige Maass für ihre „Stärke“ oder ihre chemische Reaktionsfähigkeit ist,

hat man die Dissociationskonstante auch mit dem Namen „Affinitätskonstante“ oder „Affinitätsgrösse“ belegt. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass die Bestimmung dieser Grösse für das Verhalten des Theobromins und seiner Salze in wässriger Lösung von grosser Bedeutung ist. Nach den oben angestellten theoretischen Erörterungen haben wir beim Theobromin drei elektrolytische Dissociationsvorgänge zu unterscheiden: eine saure, eine basische Dissociation und eine solche in Zwitterionen einerseits und Hydroxyl- und Wasserstoff-Ionen andererseits. Jedem dieser Dissociationsvorgänge entsprach eine Dissociationskonstante, welche durch die Buchstaben k_1 , k_2 und k_4 in den Gleichungen (4), (5) und (8) dargestellt wurden. Wie wir ferner gesehen haben, kam für die elektrische Leitfähigkeit im wesentlichen nur die saure Dissociation in Betracht und inolgedessen können wir mit Hilfe derselben nur deren Dissociationskonstante ermitteln. In der Gleichung (14) ist uns der Wert μ_v , d. h. die molekulare Leitfähigkeit für die drei Verdünnungen 591,4, 1182,8 und 2365,6 l bekannt und wir haben nur noch μ_∞ , die molekulare Leitfähigkeit des Theobromins bei unendlicher Verdünnung aus den Wanderungsgeschwindigkeiten des Wasserstoff-Ions und des negativen Theobromin-Ions, zu berechnen. Erstere beträgt nach F. Kohlrausch¹⁾ bei 18° 318. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen, welche sich aus mehr als 12 Atomen zusammensetzen, hängt, wie W. Ostwald nachgewiesen hat²⁾, fast nur von deren Anzahl ab, und kann aus der Wanderungsgeschwindigkeit eines anderen Anions mit hinreichender Sicherheit abgeleitet werden. In der schon mehrfach erwähnten Abhandlung: Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in Lösungen (Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie Bd. 31, S. 38) haben His und ich die Wanderungsgeschwindigkeit des primären Harnsäure-Ions ($C_5H_3N_4O_8$ -Ions), welches 15 Atome enthält, aus der elektrischen Leitfähigkeit des primären harnsauren Natriums und Kaliums bestimmt und bei 18° = 21 gefunden. Nach den von W. Ostwald gegebenen Regeln³⁾ für die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit zusammengesetzter Ionen können wir

¹⁾ F. Kohlrausch u. L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898. S. 200.

²⁾ W. Ostwald, Ueber die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Ionen und ihrer Wanderungsgeschwindigkeit. Zeitschrift für physikal. Chemie 2, 850 (1888).

³⁾ W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. Leipzig 1893. S. 277.

die Wanderungsgeschwindigkeit des 22 Atome enthaltenden negativen Theobromin-Ions ($C_7H_8N_4O_2 \cdot OH$ -Ions) bei $18^\circ = 17$ setzen, und der Wert μ_∞ wird demnach $318 + 17 = 335$. Setzen wir diese Zahl für μ_∞ in Gleichung (14) ein, so erhalten wir für die saure Dissoziationskonstante k des Theobromins bei den einzelnen Verdünnungen die in folgender Tabelle angegebenen Werte.

Die Dissoziationskonstanten für die saure Dissoziation des Theobromins bei verschiedener Verdünnung.

$$\mu_\infty = 335 \text{ bei } 18^\circ$$

$v =$ Anzahl der Liter Lösung, in denen 1 Mol = 180,2 g Theobromin gelöst ist	$\mu_v =$ Molekulare elektrische Leitfähigkeit bei der Ver- dünnung v	$k =$ gesuchte Dissoziations- konstante
591,4 Liter	0,9	0,0000000123
1182,8 „	1,2	0,0000000109
2365,6 „	2,1	0,0000000167
Mittel:		0,0000000133

Obwohl die Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeiten wegen ihrer ausserordentlichen Kleinheit innerhalb gewisser Grenzen schwanken müssen, scheinen doch die hier benutzten Mittelwerte eine verhältnismässig grosse Genauigkeit beanspruchen zu können, da die aus ihnen berechneten Dissoziationskonstanten recht befriedigend mit einander übereinstimmen. Die Dissoziationskonstante k für die saure Dissoziation des Theobromins beträgt demnach im Mittel 0,0000000133 und der in der physikalischen Chemie gebräuchliche hundertfache Wert $K = 0,00000133$. Diese Konstante stimmt ungefähr mit denjenigen verschiedener substituierten Phenole überein. So fand R. Bader¹⁾ für das o-Kresol $k = 0,0000042$, das m-Kresol $K = 0,0000017$, das p-Kresol $K = 0,0000011$, das p-Chlorphenol $K = 0,0000021$ und das m-Nitrophenol $K = 0,0000089$. Dagegen ist sie etwa hundertmal schwächer wie diejenige der Harnsäure, für welche His und Paul $K = 0,000151$ fanden²⁾.

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chemie 6, 289 (1890).

²⁾ l. c. S. 38.

Berechnung des Dissociationsgrades in der gesättigten
wässrigen Lösung.

Schliesslich wollen wir zur Berechnung des Dissociationsgrades des Theobromins in wässriger Lösung übergehen. Derselbe kann, wie schon oben bemerkt wurde, aus der Dissociationskonstanten für jede Verdünnung nach Gleichung (15) $\frac{m^2}{(1-m)v} = k$ berechnet werden.

Für unsere Zwecke kommt hauptsächlich der Dissociationsgrad in der gesättigten Lösung in Betracht. Setzen wir in dieser Gleichung $k = 0,000000133$ und $v = 591,4$, so erhalten wir für den Dissociations-

$$\text{grad } m = \frac{k v}{2} \left(2 \sqrt{\frac{1}{k v} + \frac{1}{4}} - 1 \right) = 0,0028 \text{ und für dessen}$$

hundertfachen Wert, welcher den Dissociationsgrad direkt in Prozenten des in Lösung befindlichen Stoffes angiebt: 0,28. Zu demselben Wert müssen wir auch gelangen, wenn wir die molekulare Leitfähigkeit der gesättigten Lösung zu Hilfe nehmen, welche im Mittel 0,9 beträgt. Da der Dissociationsgrad bei einer beliebigen Verdünnung v durch den Quotienten $\frac{\mu v}{\mu_{\infty}}$ dargestellt wird, erhalten wir für die gesättigte

Lösung $m = \frac{0,9}{335} = 0,0027$ und $100 m = 0,27$, also einen mit der oben gefundenen Zahl 0,28 genügend übereinstimmenden Wert. Ich werde die Zahl 0,27 den weiteren Berechnungen zu Grunde legen, da sie aus den unmittelbaren Messungen berechnet worden ist. Von den in 1 Liter der bei 18° gesättigten wässrigen Lösung enthaltenen 0,001690 Mol Theobromin sind demnach 0,27% elektrolytisch dissociiert, so dass die Konzentration der nichtdissociierten Molekeln 0,001685 Mol und die der negativen Theobromin-Ionen und Wasserstoff-Ionen je 0,00000454 Mol beträgt.

(Fortsetzung folgt.)