Elektrochemische Studien;

von

Wilh. Ostwald.

Vierte Abhandlung.

Die elektrische Leitfähigkeit der Basen.

Ueber die Affinitätsgrößen der Basen ist sehr wenig bekannt. Lange Zeit wusste man nur, das Kali, Natron, Baryt u. s. w. viel stärker sind, als Ammoniak, und dieses wieder stärker als Anilin, aber numerische Werthe für diese Unterschiede aufzustellen, war man nicht im Stande.

Diese Lücke ist neuerdings einigermassen ausgefüllt worden. Im Anschluss an ältere Untersuchungen von Warder¹⁾ hat Reicher²⁾ die Verseifung des Essigäthers durch verschiedene Basen untersucht und die entsprechenden Geschwindigkeitsconstanten bestimmt. Nach den von mir wiederholt dargelegten Anschauungen müssen diese Geschwindigkeitsconstanten ein Mass für die Affinitätsgrößen der Basen sein.

Der Verfasser hat seine Ergebnisse nicht in dem angedeuteten Sinne verwerthet, wohl, weil keine Möglichkeit vorlag, sie mit anderweit bestimmten Affinitätsgrößen zu vergleichen. Seitdem nun die Proportionalität zwischen chemischer Reactions- und elektrischer Leitfähigkeit festgestellt war, hatte ich ein bequemes Mittel, die Stichhaltigkeit meiner Anschauungen auch hier zu prüfen. Die bekannten Messungen von Kohlrausch³⁾ an Kali, Natron, Lithion, Baryt und Ammoniak liessen voraussehen, dass dieselben sich bewähren würden, und ich erwähne schon hier, dass sie sich in der That bewährt haben.

Aber noch ein zweiter Grund hat mich veranlasst, Messungen der Leitfähigkeit möglichst zahlreicher Basen

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. **14**, 1361. (1881).

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **228**, 257. (1885).

³⁾ Wiedem. Ann. **6**, 40. (1879).

vorzunehmen. In zwei vorausgegangenen Abhandlungen habe ich gezeigt, dass alle einbasischen Säuren einem allgemeinen Gesetz in Bezug auf die Aenderung ihrer molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung unterliegen. Am Ammoniak hat Kohlrausch gefunden, dass es ähnlich der Essigsäure einen ungemein starken Einfluss der Verdünnung erkennen lässt, und es lag nun die Frage nahe, ob die Basen einem ähnlichen allgemeinen Gesetze, wie die Säuren unterworfen sind.

Auch diese Frage hat sich in bejahendem Sinne entschieden. Wählt man die Einheit der Leitfähigkeit in passender Weise, so lässt sich die Beziehung zwischen dieser und der Verdünnung durch dieselbe Formel mit derselben Constanten, welche für die Säuren gültig war, auch für alle Basen darstellen.

Die nachstehenden Versuche sind nach denselben Methoden und mit denselben Hilfsmitteln, wie die früheren Untersuchungen ausgeführt worden, so dass in dieser Beziehung nichts hinzuzufügen ist. Nur soll über die Einheit, in welcher ich meine Ergebnisse ausdrücke, einiges bemerkt werden, um die Reduction derselben auf absolutes Mass in bequemer Weise zu ermöglichen.

Nach meiner Definition der molekularen Leitfähigkeit ist sie diejenige Elektrizitätsmenge, welche in einer Secunde zwischen zwei Elektroden von einem Centimeter Entfernung übertritt, wenn zwischen diesen die Lösung von einer Gramm-Molekel des Elektrolyts sich befindet. Enthält die Lösung die angegebene Menge, also z. B. 36,46 Grm. Chlorwasserstoff in n Lit., so hat die Flüssigkeitsmasse zwischen den Elektroden den Querschnitt von $1000n$ Cm.² Da die Quecksilbereinheit der Leitfähigkeit einem Faden von 100 cm. Länge und 0,01 Cm.² Querschnitt zukommt, so ist nach meiner Definition die molekulare Leitfähigkeit μ in Quecksilbereinheiten $100 \times 100 \times 1000n = 10^7 n$ mal so gross, als die spezifische Leitfähigkeit k der Physiker, $\mu = 10^7 k, n$.

So hat z. B. Kohlrausch bei 18° für halbnormale Salzsäure ($n=2$) die spezifische Leitfähigkeit $k=1508 \times 10^{-8}$ gefunden. Die molekulare Leitfähigkeit beträgt daher nach

354 Ostwald: Die elektrische Leitfähigkeit der Basen.

meiner Definition 301,6. Wie man sieht, gelangt man durch die angewandte Betrachtungsweise in bequeme Dimensionen.

Will man die erhaltenen Zahlen auf absolutes Mass reduciren, so hat man sie nur mit dem Verhältniss Siemens: Ohm = 1,060 zu multipliciren. Man erhält dadurch die Beziehung, dass zwischen Elektroden von 1 Cm. Entfernung durch 36,46 Grm. Chlorwasserstoff in halbnormaler Lösung vermöge der elektromotorischen Kraft von 1 Volt 309,6 Elektricitätseinheiten (Coulombs) in der Secunde befördert werden, oder eine Stromstärke von 309,6 Ampère erzeugt wird.

Nun hatte ich in meinen früheren Arbeiten die Einheit so gewählt, dass das Maximum der Leitfähigkeit einbasischer Säuren auf 90 fiel. Halbnormale Salpetersäure hat bei 25° in dieser Einheit die molekulare Leitfähigkeit 77,9, während sie nach Kohlrausch in Quecksilbereinheiten 330,1 besitzt. Meine Zahlen müssen somit mit 4,238 multiplicirt werden, wenn sie auf Quecksilbereinheiten bezogen werden sollen.

Ich habe, um diesen Reductionsfactor genau zu bestimmen, das von Kohlrausch besonders ausführlich¹⁾ untersuchte Chlorkalium auch in meinen Apparaten bei 18° (Kohlrausch's Temperatur) gemessen. Nachstehend folgen die Ergebnisse.

	Ostwald	Kohlrausch	Verhältniss
KCl = 1 L	21,60	91,84	4,252
2 „	22,60	95,84	4,236
10 „	24,73	104,7	4,229
20 „	25,43	108,3	4,259
100 „	26,91	114,7	4,263
			Mittel 4,248

Um also meine früheren Messungen auf Quecksilbereinheiten zu reduciren, hat man die Zahlen mit 4,248 zu multipliciren.

Die nachfolgenden Messungen gebe ich in Quecksilbereinheiten, da die bisher benutzte Einheit, welche im Hinblick auf den früher mitgetheilten Ausdruck für die Beziehung zwischen Verdünnung und Leitfähigkeit der Säuren gewählt war, bei den Basen keine Bedeutung mehr hat. Ich folge

¹⁾ Wiedem. Ann. 26, 186. (1885.)

darin einer Anregung, für welche ich Hrn. F. Kohlrausch zu Dank verpflichtet bin.

Kali, Natron, Lithion und Baryt sind bereits von Kohlrausch gemessen worden. Ich habe, um gleichartige Zahlen zu haben, die Messungen wiederholt. Kali und Natron waren aus den Metallen dargestellt worden, indem diese in einer Silberschale neben ein Gefäß mit Wasser unter eine Glocke gesetzt wurden; über Nacht waren unter starker Vermehrung des Umfanges die Hydroxyde entstanden. Lithion war aus dem Sulfat mit Baryt erhalten.

Tab. 1. Kali, KOH.

p	v	k_1	k_2	k (Mittel)
1	2	206,4	206,4	206,4
2	4	214,6	214,6	214,6
3	8	220,0	220,4	220,2
4	16	225,3	225,3	225,3
5	32	229,0	228,7	228,9
6	64	230,0	221,3	230,7
7	128	232,0	233,2	232,6
8	256	232,9	233,2	233,1
9	512	231,1	231,3	231,2
10	1024	229,1	228,5	228,8

Kali verhält sich, wie schon Kohlrausch gefunden hat, den starken Säuren durchaus ähnlich. Es zeigt nur ein geringes Ansteigen der molekularen Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung, und erreicht zwischen 256 und 512 ein Maximum; die Abnahme darüber hinaus muss Unreinheiten des destillirten Wassers zugeschrieben werden, auch mag der Kohlensäuregehalt der Luft, gegen welche die Lösungen während des Versuches nicht vollständig geschützt waren, einen Theil der Schuld tragen.

Ganz ähnlich verhält sich Natron.

Tab. 2. Natron, NaOH.

p	v	k_1	k_2	k (Mittel)
1	2	181,6	181,6	181,6
2	4	190,8	190,2	191,0
3	8	199,5	199,0	199,3
4	16	205,2	204,8	205,0
5	32	211,5	209,9	210,7
6	64	212,8	212,0	212,4
7	128	215,3	215,1	215,2
8	256	216,5	216,9	216,7
9	512	215,2	215,0	215,1
10	1024	212,0	211,2	211,6

356 Ostwald: Die elektrische Leitfähigkeit der Basen.

Während ich es bei den starken Säuren zweifelhaft lassen musste, ob der Endwerth der Leitfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung von der Natur der Säure abhängig ist oder nicht, stellt sich beim Vergleich von Kali und Natron unzweifelhaft heraus, dass für die Basen von einer Gleichheit des Endwerthes nicht die Rede sein kann. Die gemessenen Lösungen waren so rein, als sie sich überhaupt beschaffen lassen, und ich habe die Darstellung und Untersuchung derselben zu verschiedenen Malen mit stets gleichem Erfolge vorgenommen. Es muss somit für die Basen jedenfalls der Satz von Kohlrausch als gültig anerkannt werden, dass die fraglichen Grenzwerte zwar von gleicher Ordnung, aber keineswegs vollkommen gleich sind.

Noch etwas kleinere Zahlen mit vollständig ähnlichem Verlauf zeigt das Lithion.

Tab. 3. Lithion, LiOH.

p	v	k_1	k_2	k (Mittel)
2	4	179,5	178,9	179,2
3	8	186,2	186,8	186,5
4	16	193,8	193,8	193,8
5	32	198,9	200,2	199,6
6	64	202,2	202,2	202,2
7	128	206,9	204,8	205,9
8	256	207,2	206,3	206,8
9	512	207,8	204,8	206,3
10	1024	206,6	202,2	204,4

Das Thalliumhydroxyd endlich nähert sich dem Kali.

Tab. 4. Thalliumhydroxyd, TlOH

p	v	k_1	k_2	k (Mittel)
2	4	171,1	170,7	170,9
3	8	187,5	188,4	188,0
4	16	203,5	203,5	203,5
5	32	215,9	215,0	215,5
6	64	223,9	222,4	223,2
7	128	230,1	227,8	229,0
8	256	233,9	231,4	232,7
9	512	234,3	231,4	232,9
10	1024	231,0	228,7	229,9

In den concentrirteren Lösungen zeigt sich ein schnelleres Anwachsen, als gewöhnlich, wie das häufig bei Ver-

bindungen mit grossem Molekulargewicht stattfindet. Der Endwerth ist vermuthlich etwas höher, als beim Kali; für die vier Hydroxyde der einwerthigen Metalle gilt alsdann die Regel, dass der Grenzwert gleichzeitig mit dem Atomgewicht zu- und abnimmt.

Die Hydroxyde der zweiwerthigen Erdalkalimetalle stehen zu denen der Alkalimetalle in dem Verhältniss, dass ihre Leitfähigkeit, bezogen auf das Aequivalent, der der Alkalien sehr nahe kommt. Beim Vergleich molekularer Mengen leiten somit die Erdkalien ungefähr doppelt so gut, wie die Alkalien.

Tab. 5. Kalk, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

p	v	k_1	k_2	k	Aeq.
6	64	381,0	381,0	381,0	190,5
7	128	400,0	400,8	400,4	200,2
8	256	418,0	418,9	418,5	209,3
9	512	425,8	427,8	426,8	213,4
10	1024	430,0	431,6	430,8	215,4
11	2048	426,4	426,4	426,4	213,2

Die Zahlen der Tabelle sind auf molekulare Mengen bezogen, die halben Werthe für äquivalente Mengen sind daneben verzeichnet.

Tab. 6. Strontian, $\text{Sr}(\text{OH})_2$.

p	v	k_1	k_2	k	Aeq.
5	32	308,1	380,1	380,1	190,1
6	64	394,2	391,8	393,0	196,5
7	128	406,1	403,9	405,0	202,5
8	256	418,9	417,1	418,0	209,0
9	512	422,8	424,0	423,4	211,7
10	1024	424,5	424,0	424,3	212,2
11	2048	417,7	419,1	418,4	209,2

Tab. 7. Baryt, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

p	v	k_1	k_2	k	Aeq.
3	8	348,0	349,4	348,7	174,4
4	16	367,8	367,8	367,8	183,9
5	32	382,9	386,3	384,6	192,3
6	64	400,3	403,7	402,0	201,0
7	128	417,5	423,5	420,5	210,3
8	256	428,8	434,8	431,8	215,9
9	512	436,3	438,5	437,4	218,7
10	1024	439,0	440,2	439,6	219,8
11	2048	436,3	437,3	436,8	218,4

358 Ostwald: Die elektrische Leitfähigkeit der Basen.

Wie man sieht, herrscht unter den löslichen mineralischen Basen eine noch grössere Gleichförmigkeit des molekularen Leitvermögens, als unter den entsprechenden Säuren. Alle untersuchten Stoffe befinden sich in der Nähe des Grenzwertes und erleiden daher durch die Vermehrung des Lösungswassers nur geringe Beeinflussung. Die Grenzwerte selbst sind aber nicht constant, sondern veränderlich in demselben Sinne, wie das Molekulargewicht der Basen.

Viel mannigfaltiger zeigen sich die Erscheinungen beim Ammoniak und dessen Substitutionsprodukten. Ich lasse zunächst die Zahlen für Ammoniak folgen.

Tab. 8. Ammoniak, NH_3 .

p	v	k_1	k_2	k (Mittel)
1	2	1,457	1,459	1,458
2	4	2,092	2,110	2,096
3	8	3,001	3,018	3,010
4	16	4,230	4,315	4,273
5	32	6,110	6,150	6,130
6	64	8,694	8,730	8,712
7	128	12,41	12,48	12,45
8	256	17,77	17,90	17,84
9	512	25,71	25,82	25,77
10	1024	37,00	37,06	37,03

Um zu prüfen, ob dem für Säuren gültigen Verdünnungsgesetz¹⁾:

$$\log \tan m = 0,1360 (p - p_0),$$

auch die Basen unterworfen sind, hat man zunächst den Zahlenwerth des Maximums festzustellen. Da die entsprechenden Salze des Kalis und des Ammoniaks sehr übereinstimmende Leitfähigkeit besitzen, so wird es gestattet sein, den Grenzwert für die Leitfähigkeit des freien Ammoniaks gleich dem des freien Kalis, also auf etwa 235, anzusetzen. Multiplicirt man die oben erhaltenen Zahlen mit $\frac{90}{235}$, und bestimmt die Werthe der $\log. \tan.$, so findet man folgende Ergebnisse.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 31, 453 (1885.)

Tab. 8a. Ammoniak, NH_3 .

		k	m	log. tang. m	Diff.
1	2	1,458	0,559	7,9898	0,1562
2	4	2,096	0,801	8,1455	0,1571
3	8	3,010	1,150	8,3026	0,1534
4	16	4,273	1,637	8,4560	0,1557
5	32	6,130	2,342	8,6117	0,1536
6	64	8,712	3,332	8,7653	0,1547
7	128	12,45	4,755	8,9200	0,1564
8	256	17,84	6,800	9,0764	0,1637
9	512	25,77	9,862	9,2401	0,1631
10	1024	37,03	14,20	9,4032	

In der Tabelle bedeutet k das auf Quecksilber bezogene molekulare Leitvermögen, m dasselbe bezogen auf den Grenzwert $= 90$. Betrachtet man diese Zahlen als Winkel, und sucht die log. tang. derselben, so erhält man die Zahlen der vorletzten Reihe, deren Unterschiede unter Diff. verzeichnet sind.

Die Differenzen der Logarithmen zeigen, wie man sieht, eine bemerkenswerthe Gleichheit; erst bei den letzten Werthen, wo die Verunreinigungen einen Einfluss auszuüben beginnen, steigern sich die Zahlen etwas. Der Werth kommt mit dem für schwache Säuren, wie Butter- und Essigsäure gefundenen überein, woraus hervorgeht, dass das Ammoniak sich bei der Verdünnung genau ebenso verhält, wie die einbasischen Säuren. Die Formel

$\text{tang } m = \left(\frac{v}{v_0}\right)^{0,4124}$, wo m das auf das Maximum bezogene molekulare Leitvermögen, v die veränderliche Verdünnung (in Litern auf eine Gramm-Molekel), v_0 diejenige Verdünnung bedeutet, bei welcher das molekulare Leitvermögen die Hälfte des Maximalwerthes besitzt, gilt für Ammoniak, und, wie gleich hinzugefügt werden soll, für die anderen Basen in demselben Masse, wie für die Säuren.

In den nachfolgenden Tabellen sind meine Messungen an substituirten Ammoniakderivaten mitgetheilt. Dieselben enthalten nach einander die Verdünnung v , die unabhängig gemessenen Werthe des molekularen Leitvermögens k_1 und k_2 , bezogen auf Quecksilber, sowie den Mittelwerth k , ferner

360 Ostwald: Die elektrische Leitfähigkeit der Basen.

dieselben Werthe m , bezogen auf den Grenzwert $= 90$, wobei unter Vorbehalt genauerer Bestimmung dieser vorläufig zu 235 Quecksilbereinheiten angenommen ist, endlich die log. tang. und ihre Differenzen.

Tab. 9. Methylamin $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$.

v	k_1	k_2	k	m	log. tang.	Diff.
2	6,424	6,402	6,413	2,459	8,6329	0,1709
4	9,508	9,508	9,508	3,642	8,8038	0,1537
8	13,53	13,55	13,54	5,182	8,9575	0,1513
16	19,13	19,13	19,13	7,320	9,1088	0,1424
32	26,42	26,44	26,43	10,11	9,2512	0,1414
64	36,23	36,23	36,23	13,88	9,3929	0,1381
128	48,92	49,04	48,98	18,76	9,5310	0,1333
256	64,98	64,62	64,80	24,85	9,6657	0,1382
512	84,56	84,88	84,72	32,48	9,8039	0,1173
1024	107,2	108,7	108,0	46,40	0,0212	

Die basischen Eigenschaften des Ammoniaks finden sich durch den Eintritt des Methyls erheblich verstärkt, in den concentrirteren Lösungen auf das fünffache. Die Beziehung entspricht ganz der Verminderung der sauren Eigenschaften, welche die Ameisensäure bei dem Uebergange in Essigsäure durch die Aufnahme des Methyls erfährt. Im übrigen zeigen sich die Unterschiede der log. tang. weniger constant, als bei dem Ammoniak, und auch etwas kleiner. Ob dieser Umstand von einer etwaigen Verunreinigung mit Ammoniak herrührt — das Präparat war in concentrirter wässriger Lösung von Kahlbaum bezogen und wurde nach einmaligem Umdestilliren verwendet — habe ich noch nicht feststellen können.

Tab. 10. Aethylamin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$.

2	6,066	6,058	6,062	2,324	8,6083	0,1846
4	9,260	9,282	9,271	3,552	8,7929	0,1645
8	13,50	13,54	13,52	5,180	8,9574	0,1547
16	19,29	19,25	19,27	7,376	9,1121	0,1460
32	26,83	26,78	26,81	10,27	9,2581	0,1435
64	36,94	36,94	36,94	14,15	9,4016	0,1413
128	50,32	50,10	50,21	19,24	9,5429	0,1383
256	67,00	66,82	66,91	25,64	9,6812	0,1434
512	88,40	87,68	88,04	33,73	9,8246	0,1437
1024	112,1	111,9	112,0	42,91	9,8683	

Es zeigt sich die schon früher bei einigen Säuren beobachtete Erscheinung, dass in concentrirteren Lösungen die Differenzen grösser sind, als gewöhnlich; von $v = 16$ oder 32 Lit. ab werden sie constant. Diese Störung macht sich um so mehr geltend, je höher das Molekulargewicht des untersuchten Stoffes ansteigt.

Im Vergleich zum Methylamin ist das Aethylamin noch etwas stärker basisch, ebenso wie die Propionsäure schwächer als Essigsäure ist. Der Unterschied ist in beiden Fällen nicht sehr gross. Die Gleichheit des Verdünnungsgesetzes bei beiden Aminbasen zeigt sich sehr deutlich an den beiden Reihen, da die molekulare Leitfähigkeit, abgesehen von den drei ersten Zahlen, durch alle Verdünnungen sehr nahe gleich ist. Das Präparat stammte von Kahlbaum.

Die Monamine der höheren Alkoholradikale habe ich bis zum Amylamin hinauf untersucht; sämtliche Stoffe sind aus der Fabrik von Kahlbaum bezogen.

Tab. 11. Propylamin, $C_3H_7NH_2$.

v	k_1	k_2	k	m	log. tang.	Diff.
4	8,110	8,088	8,099	8,103	8,7342	0,1676
8	11,91	11,89	11,90	4,560	8,9018	0,1539
16	16,98	16,91	16,95	6,486	9,0557	0,1470
32	23,72	23,63	23,68	9,060	9,2027	0,1431
64	32,67	32,61	32,64	12,50	9,3458	0,1387
128	44,43	44,22	44,33	16,97	9,4845	0,1364
256	59,30	59,02	59,16	22,67	9,6209	0,1335
512	77,22	77,20	77,21	29,60	9,7544	0,1293
1024	97,58	97,82	97,70	37,42	9,8837	

Tab. 12. Isobutylamin, $C_4H_9NH_2$.

v	k_1	k_2	k	m	log. tang.	Diff.
4	6,476	6,422	6,449	2,473	8,6353	0,1748
8	9,690	9,602	9,646	3,695	8,8101	0,1573
16	13,91	13,77	13,84	5,300	8,9674	0,1487
32	19,50	19,40	19,45	7,444	9,1161	0,1433
64	26,98	26,82	26,90	10,30	9,2594	0,1387
128	36,70	36,57	36,64	14,04	9,3981	0,1352
256	49,39	49,00	49,20	18,85	9,5333	0,1302
512	64,78	64,22	64,50	24,74	9,6635	0,1242
1024	82,60	81,92	82,26	31,52	9,7677	

Tab. 13. Amylamin, $C_5H_{11}NH_2$.

v	k_1	k_2	k	m	log. tang.	Diff.
4	7,874	7,874	7,874	3,018	8,7220	0,1809
8	11,91	11,93	11,92	4,572	8,9029	0,1602
16	17,20	17,23	17,22	6,596	9,0631	0,1486
32	24,65	24,25	24,15	9,248	9,2117	0,1419
64	33,07	33,40	33,24	12,72	9,3536	0,1323
128	44,56	45,32	44,44	17,02	9,4859	0,1409
256	59,56	60,22	59,89	22,95	9,6268	0,1287
312	76,60	78,20	77,40	29,66	9,7555	0,1270
1024	96,40	98,66	97,53	37,34	9,8825	

Wie man sieht, stimmen Propylamin und Amylamin sehr nahe überein, während Isobutylamin etwas schwächer ist. Ich kann nicht entscheiden, ob der Unterschied ein wesentlicher ist, oder von irgend einer kleinen Verunreinigung herrührt. Alle drei sind etwas schwächer als Aethylamin. Die Verhältnisse erinnern sehr an die der Fettsäuren.¹⁾

Da die Monocarbonsäuren mit ungesättigtem Radikal beträchtlich stärker sind, als die entsprechenden gesättigten Säuren, so sind für die basischen Verbindungen der ungesättigten Radikale kleinere Werthe der Leitfähigkeit zu erwarten. Ich habe nur einen hierhergehörigen Stoff untersuchen können, das Allylamin, welches sich der Voraussicht entsprechend verhält, indem es nur wenig stärker ist, als Ammoniak.

Tab. 14. Allylamin, $C_3H_5NH_2$.

4	2,949	2,939	2,944	1,128	8,2942	0,1658
8	4,318	4,303	4,311	1,652	8,4600	0,1572
16	6,198	6,178	6,188	2,372	8,6172	0,1527
32	8,820	8,754	8,787	3,369	8,7699	0,1474
64	12,40	12,26	12,33	4,725	8,9173	0,1467
128	17,35	17,18	17,27	6,610	9,0640	0,1445
256	24,03	23,95	23,99	9,180	9,2085	0,1423
512	33,02	32,92	32,97	12,64	9,3508	0,1389
1024	44,90	44,70	44,80	17,16	9,4897	

Allylamin hat nahe dieselbe Leitfähigkeit, wie doppelt so verdünntes Ammoniak. Es ist daraus zu schliessen, dass das Radikal C_3H_5 nahezu neutral ist, während die Radikale C_nH_{2n+1} unzweifelhaft basischen Charakter haben.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 32, 317. (1885).

Von zweifach substituirten Ammoniakderivaten habe ich Dimethylamin und Diäthylamin untersucht.

Tab. 15. Dimethylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$.

v	k_1	k_2	k	m	log. tang.	Diff.
2	6,890	6,874	6,882	2,639	8,6638	0,1868
4	10,61	10,57	10,59	4,055	8,8506	0,1643
8	15,46	15,40	15,43	5,908	9,0149	0,1523
16	21,90	21,80	21,85	8,360	9,1672	0,1474
32	30,44	30,43	30,44	11,66	9,3146	0,1406
64	41,55	41,55	41,55	15,92	9,4552	0,1386
128	56,06	55,82	55,94	21,43	9,5938	0,1381
256	74,24	73,62	73,93	28,34	9,7319	0,1405
512	96,30	95,18	95,74	36,70	9,8724	0,1463
1024	120,5	120,9	120,7	46,23	0,0187	

Dimethylamin zeigt sich stärker, als Methylamin, aber nur in sehr geringem Grade. Der Eintritt des zweiten Methyls wirkt daher bei weitem nicht so, wie der des ersten.

Tab. 16. Diäthylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$.

4	12,29	12,29	12,29	4,710	8,9159	0,1707
8	18,18	18,18	18,18	6,960	9,0866	0,1587
16	26,10	26,00	26,05	9,978	9,2453	0,1463
32	36,22	36,06	36,14	13,84	9,3916	0,1437
64	49,51	49,32	49,42	18,93	9,5353	0,1379
128	66,00	65,58	65,79	25,23	9,6732	0,1373
256	86,10	85,72	85,91	32,82	9,8095	0,1376
512	108,6	108,2	108,4	41,52	9,9471	0,1280
1024	130,6	130,0	130,3	49,93	0,0751	

Das benutzte Diäthylamin war nach Angabe der Fabrik aus Nitrosodiäthylin bereitet. Um zu zeigen, innerhalb welcher Grenzen sich die Messungen an derartigen, schwierig ganz rein darzustellenden Stoffen bewegen, gebe ich nachstehend die Zahlen, die ich mit gewöhnlichem Diäthylamin aus derselben Quelle erhalten habe, welches vermuthlich aus Bromäthyl und Ammoniak gewonnen war.

Tab. 16a. Diäthylamin, weniger rein.

2	7,272	7,320	7,296
4	11,81	11,90	11,86
8	17,74	17,81	17,78
16	25,48	25,52	25,50
32	35,50	35,57	35,54
64	48,52	48,52	48,52
128	64,90	64,70	64,80
256	85,70	85,42	85,66
512	110,0	108,9	109,5
1024	134,3	135,8	135,1

364 Ostwald: Die elektrische Leitfähigkeit der Basen.

Die Zahlen weichen um etwa zwei Procent von den vorigen ab; die Uebereinstimmung ist daher noch ziemlich gut zu nennen.

Diäthylamin ist nach beiden Proben etwas stärker, als Dimethylamin, und zwar ist der Unterschied grösser, als er bei den Monaminen gefunden wurde.

Ein unerwartetes Verhalten zeigen die dreifach substituirten Ammoniake, indem statt der erwarteten weiteren Steigerung der basischen Eigenschaften im Gegensatz dazu eine Verringerung derselben gefunden wurde, die beim Triäthylamin nicht gross, beim Trimethylamin dagegen beträchtlich ist.

Tab. 17. Trimethylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$.

v	k_1	k_2	k	m	log. tang.	Diff.
2	2,628	2,628	2,628	1,006	8,2445	
4	4,194	4,176	4,185	1,603	8,4469	0,2024
8	6,196	6,220	6,208	2,379	8,6185	0,1716
16	8,880	8,882	8,881	3,408	8,7749	0,1564
32	12,47	12,47	12,47	4,779	8,9222	0,1473
64	17,30	17,22	17,26	6,608	9,0639	0,1417
128	23,72	23,69	23,71	9,080	9,2036	0,1397
256	32,31	32,08	32,20	12,34	9,3400	0,1364
512	42,79	42,80	42,80	16,40	9,4688	0,1288
1024	56,56	57,06	56,81	21,78	9,6016	0,1328

Tab. 18. Triäthylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$.

2	4,752	4,765	4,759	1,823	8,5028	
4	8,240	8,240	8,240	3,159	8,7419	0,2391
8	12,49	12,67	12,58	4,820	8,9260	0,1841
16	18,32	18,60	18,46	7,068	9,0934	0,1664
32	25,88	26,30	26,09	10,000	9,2463	0,1529
64	36,12	36,78	36,45	13,97	9,3958	0,1495
128	49,50	49,90	49,70	19,04	9,5380	0,1422
256	66,32	66,82	66,57	25,50	9,6785	0,1405
712	87,10	88,02	87,56	33,56	9,8218	0,1433
1024	111,1	112,0	111,6	42,75	9,9559	0,1441

Wie schon früher bemerkt wurde, sind bei den Basen von höherem Molekulargewicht die Differenzen für concentrirtere Lösungen sehr gross, und nehmen erst von 16 Lit. ab ihre normalen Werthe an.

Zu einer von den flüchtigen Aminen ganz verschiedenen

Gruppe gehören die nichtflüchtigen Ammoniumhydroxyde. Schon das chemische Verhalten dieser Basen hat dazu geführt, sie mit dem Kali und Natron zu vergleichen; die Messung der elektrischen Leitfähigkeit beweist, dass dieser Vergleich in Bezug auf die Affinitätsgrösse vollkommen zutreffend ist.

Tab. 19. Teträthylammoniumhydroxyd, $(C_2H_5)_4NOH$.

4	162,5	161,8	162,2
8	170,5	170,5	170,5
16	176,3	176,0	176,2
32	179,6	179,6	179,6
64	183,0	184,6	183,8
128	185,5	187,2	186,4
256	186,3	188,0	187,2
512	186,3	186,6	186,5
1024	181,7	183,5	182,6

Die Zahlen entsprechen in ihrem Gange ganz denen für die Alkalien, doch hat das Maximum einen niedrigeren Werth.

Es war mir von Interesse, zu untersuchen, ob das negative Phenyl die Affinitätsgrösse der Ammoniumhydroxyde beeinflusst. Durch Erwärmen von Diäthylanilin mit Jodäthyl und Behandeln des krystallisirten Produkts mit Silberoxyd erhielt ich Phenyltriäthylammoniumhydroxyd, welches folgende Werthe gab.

Tab. 20. Phenyltriäthylammoniumhydroxyd,
 $C_6H_5(C_2H_5)_3NOH$.

8	174,6	175,4	175,0
16	179,6	180,0	179,8
32	183,0	184,0	183,5
64	185,5	186,3	185,9
128	188,1	187,5	187,8
256	188,5	188,2	188,4
512	187,7	187,5	187,6
1024	185,5	185,2	185,4

Wie man sieht, hat der Ersatz eines Aethyls durch Phenyl so gut wie keinen Einfluss ausgeübt. Das Maximum scheint etwas höher zu liegen, doch überschreitet der Unterschied kaum die Versuchsfehler.

Von nicht geringem Interesse war mir die Frage, wie die Sulfinhydroxyde sich verhalten würden. Zwar zeigen sie die chemischen Eigenschaften starker Basen, doch glaubte ich, dass die Gegenwart des „negativen“ Schwefelatoms den basischen Charakter etwas herabdrücken müsse. Messungen am Trisulfinhydroxyd, auf bekannte Art aus Schwefeläthyl mit Jodäthyl und Silberoxyd dargestellt, belehrten mich, dass das nicht der Fall ist. Die Basis verhält sich wie Natron.

Tab. 21. Triäthylsulfinhydroxyd, $(C_2H_5)_3SOH$.

8	193,1	193,5	193,3
16	197,7	197,1	197,4
32	201,8	201,0	201,4
64	203,5	203,1	203,3
128	205,9	205,6	205,8
286	207,7	207,0	207,4
512	207,7	206,8	207,3
1024	205,1	204,0	204,6

Das Maximum liegt höher, als bei den Ammoniumbasen. Die Anwendbarkeit der allgemeinen Verdünnungsformel lässt sich bei diesen Stoffen, die dem Grenzwerthe so nahe sind, ebensowenig prüfen, wie bei den entsprechenden starken Säuren, weil eine kleine Aenderung der gemessenen Zahlen sehr grosse Aenderungen des Functionswerthes mit sich bringt.

Wie aus den vorstehend mitgetheilten Zahlen hervorgeht, theilen sich die untersuchten Basen in zwei Gruppen: einerseits die schwachen Ammoniakbasen, andererseits die starken Hydroxyde; Uebergangsglieder zwischen beiden haben sich nicht gezeigt. Wenn nicht das früher untersuchte Verhalten der Säuren, bei welchen eine viel grössere Mannigfaltigkeit vorhanden ist, Anhaltspunkte für die Auffassung der Basen gewährt hätte, so wäre es schwerlich möglich gewesen, beide Gruppen als die weitentfernten Endglieder einer von demselben Gesetz beherrschten zusammengehörigen Reihe zu erkennen.

Einigermassen einen Uebergang vermittelnd, aber doch den Hydroxyden viel näher, als den substituirten Ammoniak, steht das Guanidin. Man ertheilt gewöhnlich der Base die

Formel $\text{CNH} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, indessen steht damit in striktem Widerspruch, dass das Guanidin ausgesprochen einsäurig ist. Beim Harnstoff, bei welchem der gleiche Widerspruch vorliegt, hat man sich damit geholfen, dass man annahm, die schwach basische Natur desselben verhindere die Aufnahme des zweiten Säureäquivalents. Den alsbald mitzutheilenden Messungen gegenüber lässt sich diese Erklärung für das Guanidin nicht aufrecht erhalten, denn dieses gehört zu den stärksten Basen. Es scheint mir deshalb wahrscheinlich, dass das Guanidin fünfwerthigen Stickstoff wie die Ammoniumbasen enthält.

Die gemessenen Werthe sind folgende.

Tab. 22. Guanidin, CN_3H_5 .

v	k_1	k_2	k	m	log. tang. m	Diff.
4	143,8	143,8	143,8	58,8	0,2178	
8	161,9	162,2	162,1	66,3	0,3576	0,1398
16	176,8	178,3	177,6	72,6	0,5039	0,1463
32	188,9	190,4	189,7	77,6	0,6578	0,1539
64	198,2	198,5	198,4	81,1	0,8052	0,1474
128	204,9	204,6	204,8	83,7	0,9570	0,1518
256	208,1	208,4	208,3	85,2	1,0759	0,1189
512	208,5	208,8	208,7	85,4	—	—
1024	206,3	206,2	206,3	84,3	—	—

Die Reihe unter m ist auf Grund der Annahme berechnet worden, dass das Maximum bei 220 Quecksilber-einheiten liegt. Wie man sieht, stimmen die Differenzen so gut, als sich unter den ungünstigen Umständen erwarten lässt.

Den Ammoniumbasen schliesst sich endlich in jeder Beziehung das Neurin, welches als Trimethylvinylammonium-hydroxyd aufgefasst wird, an. Die Substanz war in wässriger Lösung von Kahlbaum bezogen worden.

Tab. 23. Neurin, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_3\text{NOH}$.

8	198,4	197,6	198,0
16	201,7	201,3	201,5
32	205,4	205,8	205,6
64	207,5	208,3	207,9
128	208,0	209,6	208,8
256	209,0	209,6	209,3
512	207,1	207,5	207,3
1024	203,8	203,0	203,4

Das Maximum liegt etwas höher, als bei den anderen Ammoniumbasen.

Für die Frage, ob zweisäurige Basen zu den einsäurigen ähnliche Beziehungen zeigen, wie die zweibasischen Säuren zu den einbasischen, hatte ich Aethylendiamin, von Kahlbaum bezogen, zur Verfügung. Unerwarteter Weise liess sich die Lösung nicht alkalimetrisch titriren, so dass ich mich begnügen musste, mit einer abgewogenen Menge des Präparats die gewünschte Concentration der Lösung herzustellen; dabei machen sich die Fehler geltend, die von einem Wassergehalt des Diamins herrühren können.

Tab. 24. Aethylendiamin, $C_2H_4(NH_2)_2$.

v	k_1	k_2	k	m	$\log. \tan g. m$	Diff.
8	4,504	4,522	4,513	1,729	8,4798	
16	6,303	6,305	6,304	2,416	8,6252	0,1454
32	8,890	8,906	8,898	3,409	8,7750	0,1498
64	12,38	12,38	12,38	4,743	8,9190	0,1440
128	16,98	17,05	17,02	6,516	9,0530	0,1340
256	23,10	23,21	23,16	8,964	9,1930	0,1400
512	31,00	31,00	31,00	11,87	9,3226	0,1296
1024	41,00	40,81	40,91	15,68	9,4483	0,1257

Für die Berechnung von m ist als Grenzwert 235 angenommen. Die Differenzen haben die gewöhnlichen Werthe und zeigen keine Neigung zum Wachsen. Das Aethylendiamin verhält sich also ähnlich wie diejenigen zweibasischen Säuren, deren Neutralsalze alkalisch reagiren, und die sich nicht alkalimetrisch titriren lassen, wie phosphorige und schweflige Säure. Damit stimmt auch die erwähnte Unmöglichkeit, Aethylendiamin zu titriren, gut überein; während Ammoniak und verwandte Stoffe mit Rosolsäure ganz scharfe Uebergänge zeigen, lässt sich ein solcher mit dem Diamin nicht erkennen.

Sehr bemerkenswerth ist, dass das Aethylendiamin viel schwächer ist, als das Aethylamin, während doch durch die Vereinigung zweier Amidgruppen eine Steigerung der basischen Eigenschaften zu erwarten wäre. Das Verhalten erinnert an das der Säuren des Phosphors, wo trotz des Eintritts des Sauerstoffs die phosphorige und Phosphorsäure

sich viel schwächer erweisen, als die einbasische unterphosphorige Säure.

Schliesslich habe ich noch einige Versuche zu erwähnen, welche ich mit Anilin und ähnlichen aromatischen Basen gemacht habe. Die Messungen an diesen Stoffen lassen sich nicht genau ausführen, weil diese sich in Berührung mit den platinirten Elektroden schnell oxydiren, wodurch sich ihre Leitfähigkeit, die an sich schon sehr gering ist, und die wegen der geringen Löslichkeit nur in sehr verdünnten Lösungen untersucht werden kann, um erhebliche Bruchtheile ihres Werthes ändert. Ich habe indessen feststellen können, dass im Gegensatz zu dem Aethylendiamin das m-Phenylendiamin stärker ist, als das Anilin. Ebenso ist, wie zu erwarten war, Phenylhydrazin merklich stärker als Anilin. Zur genauen Bestimmung der Affinitätswerthe sehr schwacher Basen, wie Anilin und Harnstoffe, habe ich bereits Versuche eingeleitet, durch welche auf anderem Wege die gesuchten Zahlen sich ergeben werden.

Was schliesslich die eingangs erwähnte Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Verseifung von Aethylacetat und der elektrischen Leitfähigkeit betrifft, so macht sich dieselbe insofern geltend, als Reicher die Geschwindigkeitsconstanten für Kali, Natron, Kalk, Strontian und Baryt sehr nahe übereinstimmend fand; Ammoniak war sehr viel schwächer. Seine Zahlen sind:

Natron	2,307
Kali	2,298
Kalk	2,285
Strontian . . .	2,204
Baryt	2,144
Ammoniak . . .	0,011

Gegen die Zahlen für die Leitfähigkeit macht sich insofern ein Unterschied geltend, als Kali und Natron gleich stark angegeben werden, während die Leitfähigkeit um 6% bis 10% verschieden sind. Ferner wachsen die Geschwindigkeiten mit abnehmendem, die Leitfähigkeiten mit steigendem Atomgewicht. Die Zahl für Ammoniak hält Reicher selbst für zweifelhaft, da die Reaction möglicher Weise durch

Amidbildung complicirt wird. Ich habe schon früher¹⁾ die Möglichkeit einer solchen Störung in Betracht gezogen; nach den Werthen der Leitfähigkeit ist eine grössere Constante zu erwarten gewesen.

Trotz dieser kleinen Differenzen, die sich unzweifelhaft in Zukunft aufklären werden, lässt sich schon jetzt aussprechen, dass auch die Wirkungen, welche die Basen als solche ausüben, durch bestimmte Coëfficienten geregelt werden, welche von der Natur der Base, aber nicht von der Art der Reaction abhängen. So lässt sich mit Sicherheit voraussagen, dass die Ammoniumbasen sich bei der Verseifung des Aethylacetats den Alkalien anschliessen werden, und dass auch bei anderen Reactionen, wie die Umwandlung der Monochloressigsäure in Salzsäure und Glycolsäure, die Bildung von Ammoniaksalzen aus Amidn oder Nitrilen u. s. w. dieselbe Gleichheit der Wirkung der Alkalien, Erdalkalien und Ammoniumbasen sich ergeben wird. Dadurch wird die von mir vor neun Jahren²⁾ deducirte Existenz von Affinitätscoëfficienten der Basen eine gleiche Bestätigung erfahren, wie die der Säuren sie in mannigfaltiger Weise bereits erfahren hat.

Die Hauptergebnisse der vorstehenden Untersuchung lassen sich wie folgt zusammenfassen.

1. Für die Basen gilt dasselbe allgemeine Verdünnungsgesetz mit derselben Constanten, wie für die Säuren.

2. Die Basen üben ihre Wirkungen nach Massgabe eines individuellen Affinitätscoëfficienten aus, welcher der elektrischen Leitfähigkeit nahe proportional ist.

3. Der Grenzwert, welchem die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung zustrebt, ist für die verschiedenen Basen nicht gleich, sondern kann Unterschiede bis über 10% des Betrages aufweisen.

Riga, Polytechnicum, Februar 1886.

¹⁾ Dies Journ. [2] 27, 4. (1883.)

²⁾ Dies. Journ. [2] 16, 422. (1877.)