

2) Die Anthranilsäure ist verschieden von der Benzaminsäure und der von Chancel mit dem Namen Carbanilidsäure belegten Säure.

3) Die Benzaminsäure und Chancel's Carbanilidsäure sind identisch.

4) Die Anthranilsäure wird durch salpetrige Säure vollständig in Salicylsäure verwandelt.

Ueber chemische Verwandtschaft; von Dr. H. Debus.

II.

Die Materie als Object der sinnlichen Wahrnehmung erscheint in zwei großen Verhältnissen. Entweder als das Bewegliche im Raume, abgesehen von allen andern Eigenthümlichkeiten derselben, finden wir sie in größeren oder kleineren Massen, den unendlichen Raum nach Gesetzen durchkreisend, die von Kepler entdeckt und von Newton erkannt sind; oder es treten uns ihre specifischen Eigenschaften als Farbe, Härte etc. etc. entgegen und die herrschende Vernunft sucht dieselben zu begreifen. Beide Klassen von Erscheinungen umfaßt die allgemeine Naturlehre.

Fassen wir eine bestimmte Materie als Gegenstand der Erfahrung ins Auge, so finden wir an derselben verschiedene Eigenschaften; entweder läßt dieselbe den Lichtstrahl durch sich hindurch, oder wirft denselben total zurück, sie folgt dem Magneten oder wird von letztem abgestoßen; sie hat Schwere, Härte und Undurchdringlichkeit. Diese Eigenschaften lassen sich auf Ursachen zurückführen, und die Ursachen, für

welche wir keinen weiteren Grund angeben können, die eben deshalb an sich selbst für uns unbegreiflich werden, nennt man Kräfte. Solche Kräfte, indem dieselben Grundkräfte sind, denken wir uns in einer gegebenen Substanz in einer bestimmten Verbindungsweise, und eben durch diese letztere sind die besonderen Eigenschaften eines Körpers gegeben. Die Zahl dieser Grundkräfte, sowie die Gesetze, nach denen dieselben in gegebener Substanz zusammengepaart sind, ist für uns ein Räthsel und wird es auch höchst wahrscheinlich bleiben. So erscheint denn Materie als die Quelle von Kraft und als der Angriffspunkt von Kraft. Die Anordnung der Kräfte in einem Körper, insofern dieselben im Gleichgewichtszustand sind, wird für ewig dieselbe bleiben, wenn nicht äußere Ursachen einen störenden Einfluss ausüben. Die Veränderungen, welche an einer Substanz in dieser Weise hervorgebracht werden, sind entweder physikalisch oder chemisch. Die chemischen Erscheinungen sind im Gegensatz zu den physikalischen hauptsächlich dadurch characterisirt, daß in denselben eine *bleibende Veränderung* der Eigenschaften der Materie, sowie der Beziehungen, in denen die Grundkräfte derselben zu einander stehen, oder eine sogenannte Stoffverwandlung hervorgebracht wird. Chemische Erscheinungen zerfallen in zwei Klassen, je nachdem dabei das Gewicht der Materie ungeändert bleibt, oder verändert wird. Zu der ersten Art gehört der Uebergang in eine andere allotropische oder isomerische Modification, und zu der zweiten die Fälle, wo eine Substanz sich in zwei oder mehrere neue spaltet, oder sich mit einem andern Körper zu einer chemischen Verbindung vereinigt. Als die Ursache solcher Veränderungen der Materie wird die chemische Verwandtschaftskraft angesehen. Der chemische Zustand eines Körpers kann nun unter verschiedenen Umständen geändert werden. Stofs (Knallquecksilber), Wärme (Quecksilberoxyd), Licht (Chlor

und Wasserstoff, Jodwasserstoff), Electricität, und Berührung mit Körpern, deren Theilchen sich im Zustand der Ruhe oder Bewegung befinden (Hefe und Zucker, Wasserstoffsperoxyd und Braunstein), bringen chemische Umwandlungen hervor. Es ist vielleicht nicht zu gewagt, wenn man sagt, daß ein Körper fast von so viel verschiedenen Ursachen zu chemischer Verwandlung angeregt werden kann, als es verschiedene physikalische Kraftäußerungen der Materie giebt. Es scheint auffallend, daß eine Kraft, wie man sich die Affinität denkt, durch so verschiedenartige Einflüsse in ihren Wirkungen verstärkt oder geschwächt, ja anscheinend vernichtet werden kann; doch bei genauer Ueberlegung findet man Manches, das zur Erklärung so sonderbarer Umstände beizutragen scheint. Wenn man einen Lichtäther annimmt, dann werden bekanntlich auf die Schwingungen dieses Mediums alle Lichterscheinungen zurückgeführt, und Aehnliches lehrt uns die neuere Physik auch von der Wärme. Die Schwingungen solcher Flüssigkeiten äußern auf die Materie, welche dieselben durchdringen, höchst wahrscheinlich bewegende Kräfte, und umgekehrt, Materien, deren Theilchen sich in Vibration befinden, setzen den Aether in Bewegung. Führt man im Dunkeln einen Schlag gegen ein Stück warmen Zucker, so bemerkt man einen Lichtschein; ebenso können Metalle durch Hämmern zur Licht- und Wärmeentwicklung gebracht werden; Aehnliches sieht man bei manchen Krystallisationen. Auf der andern Seite bewegt die Wärme die Materie, indem sie die letztere ausdehnt, und die Schwingungen des Lichtäthers, indem dieselben chemische Zersetzungen hervorrufen. Bewegende Kräfte, anziehend oder abstossend, machen sich gleichfalls geltend, wenn verschiedenartige Materie in Berührung kommt (z. B. Adhäsion). Also Ursachen, durch welche die kleinsten Theilchen der Körper zur Bewegung angeregt werden, äußern ein stärkenden oder schwächenden Einfluß auf

die Intensität der chemischen Verwandtschaft. Da nun aber Affinität im engeren Sinne eine anziehende Kraft zwischen den Atomen verschiedener Materie ist, so kann man einsehen, wie bewegende Kräfte auf die kleinsten Theilchen der Substanzen ausgeübt die chemische Anziehung derselben vermehren oder vermindern können. Jeder Umstand, der für das Verhältniß der anziehenden oder abstofsenden Kräfte zwischen den Atomen eines Körpers von Bedeutung ist, ist es auch für die Ursachen der chemischen Erscheinungen. Daher ist denn auch die wirkliche Anziehung, welche zwischen den verschiedenen Theilchen eine Verbindung ausgeübt, die Resultirende von mehreren bewegenden Kräften.

In meiner vorigen Abhandlung über Verwandtschaft*) habe ich eine Versuchsreihe beschrieben, die in der Absicht ange stellt war, um das Verhältniß zwischen den Verwandtschafts-kräften, welche Baryt und Kalk in wässriger Lösung zu Kohlensäure äufsern, zu ermitteln. Die Resultate dieser Arbeit habe ich in einer Tabelle zusammengestellt, die ich des bessern Verständnisses halber unten folgen lasse. α bedeutet wie früher das Gewichtsverhältniß des Kalks zum Baryt in der Versuchsflüssigkeit; β dieselbe Beziehung in dem durch eine verhältnißmäfsig kleine Menge Kohlensäure in dem Baryt-Kalkwasser erzeugten Niederschlag; $\frac{\alpha}{\beta}$ giebt das Verhältniß an, in welchen die Verwandtschaften zu einander stehen, welche äquivalente Massen Kalk und Baryt zu kleinen Quantitäten Kohlensäure äufsern.

Es sey z. B. in einer Auflösung das Verhältniß des Kalk- zum Barytgehalt gleich 1 : 2. Man fälle durch Kohlen- säure nur soviel von den beiden Basen, daß die Verhältniß- zahl 2 nur wenig geändert wird. Verhält sich nun im Nie- derschlag der Kalk zum Baryt wie 1 : $\frac{1}{2}$, dann ist, da $\frac{1}{2}$ der

*) Diese Annalen LXXXV, 103.

achte Theil von 2 ist, bei den Bedingungen, unter denen der Versuch angestellt war, die Verwandtschaft eines Atoms Kalk zu Kohlensäure achtmal größer, als die eines Atoms Baryt.

Tafel I.

B = Baryt, K = Kalk.

Die Versuchsflüssigkeiten waren durch Auflösen von Barythydrat in Kalkwasser dargestellt.

	Versuchsflüssigkeit $\frac{B}{K} = \alpha$	Kohlens. Niederschlag $\frac{B}{K} = \beta$	100 Theile Versuchsflüssigkeit enthalten :	
			Kalk	Baryt
I.	0,63	0,077	—	—
II.	1,12	0,136	0,104	0,106
III.	1,40	0,198	0,113	0,157
IV.	1,42	0,151	0,100	0,142
V.	2,05	0,246	0,112	0,219
VI.	2,09	0,262	0,111	0,217
VII.	2,24	0,293	—	—
VIII.	5,02	1,623	0,075	0,377
IX.	5,20	1,659	0,077	0,404
X.	6,40	1,55	0,093	0,597
XI.	8,45	2,16	0,075	0,62
XII.	10,45	2,35	0,058	0,58
XIII.	11,76	2,70	0,053	0,600
XIV.	12,95	3,44	—	—
XV.	20,6	5,21	0,035	0,664
XVI.	45,5	22,6	0,024	1,09

Die folgenden Versuche sind mit Lösungen angestellt, welche durch Auflösung von wasserfreier Baryterde in Kalkwasser erhalten waren.

XVII.	1,55	0,478	0,108	0,168
XVIII.	1,65	0,537	0,093	0,154
XIX.	1,85	0,75	0,036	0,066
XX.	24,3	10,8	0,023	0,548

In den sieben ersten Versuchen ist β nahezu achtmal, in dem achten und neunten Versuch dreimal, und von dem neunten bis zum fünfzehnten Versuch nahe viermal kleiner als α ; so daß

Tafel II.

I. $\alpha = \beta \cdot 8,1$	IX. $\alpha = \beta \cdot 3,1$
II. $\alpha = \beta \cdot 8,2$	X. $\alpha = \beta \cdot 4,1$
III. $\alpha = \beta \cdot 7,0$	XI. $\alpha = \beta \cdot 4,0$
IV. $\alpha = \beta \cdot 9,4$	XII. $\alpha = \beta \cdot 4,4$
V. $\alpha = \beta \cdot 8,3$	XIII. $\alpha = \beta \cdot 4,3$
VI. $\alpha = \beta \cdot 7,7$	XIV. $\alpha = \beta \cdot 3,7$
VII. $\alpha = \beta \cdot 7,6$	XV. $\alpha = \beta \cdot 4,0$
VIII. $\alpha = \beta \cdot 3,1$	XVI. $\alpha = \beta \cdot 2,0$.

Aus diesen Daten folgt :

1. Dafs β zu α oder die Verwandschaften äquivalenter Mengen Kalk und Baryt zu Kohlensäure in den Verhältnissen 1 : 8, 1 : 4, 1 : 3, 1 : 2 zu einander stehen.

2. Dafs wenn die Menge einer der Basen in der Auflösung wächst, dann die Verwandschaft derselben zu Kohlensäure in gewissen Grenzen in demselben Verhältnifs, im Allgemeinen aber schneller zunimmt.

3. Die Verwandschaft eines Aequivalents Baryt in einem Baryt-Kalkwasser ist zu Kohlensäure unter sonst gleichen Bedingungen gröfser, wenn die Versuchsflüssigkeiten verdünnter (Versuch XIX), oder wenn bei der Darstellung derselben wasserfreie Baryterde *anstatt* Barythydrat benutzt worden ist.

Die Versuchsflüssigkeiten bestehen aus drei Körpern, Baryt, Kalk und Wasser. In den früheren Experimenten war auf das Verhältnifs der beiden alkalischen Erden hauptsächlich Rücksicht genommen, indem man glaubte, den Einfluss des Wassers als untergeordnet betrachten zu dürfen. Ein Blick auf die Tafel I zeigt nun, dafs in den sieben ersten Versuchen auf 100 Theile Auflösung die Menge des Kalks nahezu constant ist, die des Baryts dagegen wechselt, und dafs von dem zehnten bis fünfzehnten Versuch gleiche Theile Flüssigkeit ungefähr dieselbe Quantität Baryt enthalten, während die Menge des Kalks veränderlich ist.

In beiden Gruppen, entweder wenn 100 Theile Lösung immer nahezu dieselbe Menge Kalk, oder Baryt enthalten, finden wir ein constantes Verhältniß zwischen α und β ; dasselbe ist durchschnittlich gleich $\frac{1}{8}$ oder gleich $\frac{1}{4}$, d. h. die Zunahme oder Abnahme, welche eine der Basen in der Auflösung erleidet, ist von einer correspondirenden Vermehrung oder Verminderung derselben im Kohlensäure-Niederschlag begleitet. Diefs erregt nun die Vermuthung, daß wenn man, wie in den ersten sieben Versuchen, die Mengen des Wassers und Kalks constant hält und den Baryt so lange man nur will größer oder kleiner werden läßt, dann auch der Barytgehalt im Kohlensäure-Niederschlag in entsprechender Weise zu- oder abnehmen und das Verhältniß :

$$\beta : \alpha = 1 : 8 \text{ oder}$$

$$\alpha = \beta \cdot 8$$

vielleicht für jeden beliebigen Werth von α constant erhalten wird. Obgleich gegen eine solche Muthmaßung nun mancher Zweifel erhoben werden kann, so mußte diese Frage natürlich durch Versuche entschieden werden, um so mehr, als hierbei zu gleicher Zeit über den Uebergang des einen Coëfficienten von β in den andern (Taf. II), z. B. 8 in 4 oder 3, näherer Aufschluß erwartet werden durfte.

Zu allen Versuchen, welche hier beschrieben werden, wurden Materialien von derselben Darstellung, und zwar nur Barythydrat und Kalkwasser angewandt.

XXI. 1500 Grm. in der Kälte gesättigtes Kalkwasser wurden mit 500 Grm. reinem Wasser verdünnt und in dieser Flüssigkeit 8 Grm. Barythydrat aufgelöst. 84 Grm. dieser Auflösung gaben 0,230 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,140 Grm. kohlen-sauren Kalk.

Der mit Beobachtung der früher beschriebenen Vorsichtsmaßregeln dargestellte Kohlensäure-Niederschlag gab 0,025 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,172 Grm. kohlen-sauren Kalk.

Zu jedem Versuch wurden 2000 Grm. Flüssigkeit angewandt; da nun aus obiger Analyse bekannt war, wie viel reine Kalkerde und Baryterde diese 2000 Grm. Lösung enthielten, so konnte, wenn man die durch Kohlensäure niedergeschlagene Menge der beiden Basen von der Quantität derselben in der Versuchsflüssigkeit abzog, das Gewichtsverhältniß des Kalks und Baryts in der Auflösung nach angestelltem Versuch berechnet werden.

Aus obigen Daten erhält man :

In 100 Theilen Flüssigkeit :

$$\begin{aligned} \text{Baryt} &= 0,179 \\ \text{Kalk} &= 0,093 \end{aligned}$$

und die Verhältnisse :

In der Auflösung K : B = 1 : 1,93

Im Kohlensäure-Niederschlag . K : B = 1 : 0,163 *).

Nach angestelltem Versuch ist das Verhältniß $\frac{B}{K}$ etwas größer in der Auflösung geworden. Diese Zunahme von $\frac{B}{K}$ ist in der oben angeführten Weise berechnet und die Hälfte derselben in diesem und allen folgenden Versuchen dem Werth von α zugelegt. Es ist demnach $\alpha = 1,96$; $\beta = 0,163$.

XXII. Die Versuchsflüssigkeit ist durch Zusatz von Kalkwasser zu der zu XXVI benutzten Auflösung erhalten.

97 Grm. derselben gaben 0,178 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,103 kohlen-sauren Kalk.

Aus dem Kohlensäure-Niederschlag wurde erhalten 0,111 Grm. schwefelsaurer Baryt und 0,217 Grm. kohlen-saurer Kalk.

Demnach in 100 Theilen Auflösung :

$$\begin{aligned} \text{Baryt} & 0,120 \\ \text{Kalk} & 0,059 \end{aligned}$$

und $\alpha = 2,1$; $\beta = 0,60$.

*) K = Kalk; B = Baryt.

XXIII. Die zu diesem Experiment benutzte Flüssigkeit ist dieselbe, welche zum Versuch VI (d. v. Abhandlung) gedient hatte.

Eine unbestimmte Menge derselben gab 0,058 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,035 Grm. kohlen-sauren Kalk.

Der darin durch Kohlensäure erzeugte Niederschlag lieferte 0,096 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,162 Grm. kohlen-sauren Kalk.

Mithin $\alpha = 2,0$; $\beta = 0,69$.

XXIV. 1000 Grm. Kalkwasser wurden mit 1000 Grm. Wasser verdünnt und in dieser Flüssigkeit $5\frac{1}{2}$ Grm. Baryt-hydrat aufgelöst.

104 Grm. dieser Lösung gaben 0,174 Grm. schwefel-sauren Baryt und 0,093 Grm. kohlen-sauren Kalk.

Der Kohlensäure-Niederschlag gab 0,203 Grm. schwefel-sauren Baryt und 0,171 Grm. kohlen-sauren Kalk.

Mithin in 100 Theilen Lösung :

Baryt 0,109

Kalk 0,050

und $\alpha = 2,2$; $\beta = 1,40$.

XXV. Die zu XXVIII gebrauchte Lösung wurde mit etwas Kalkwasser vermischt. Eine unbestimmte Menge dieser Flüssigkeit gab 0,149 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,069 Grm. kohlen-sauren Kalk.

Der Kohlensäure-Niederschlag lieferte 0,239 Grm. schwefel-sauren Baryt und 0,203 Grm. kohlen-sauren Kalk.

Hieraus ergibt sich $\alpha = 2,60$ und $\beta = 1,38$.

XXVI. 1000 Grm. Kalkwasser wurden mit 1000 Grm. Wasser verdünnt und in dieser Flüssigkeit 8 Grm. Barythydrat aufgelöst.

98 Grm. derselben gaben 0,268 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,102 Grm. kohlen-sauren Kalk.

Von dem Kohlensäure-Niederschlag wurden 0,194 Grm. schwefelsaurer Baryt und 0,144 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten.

In 100 Theilen Auflösung :

Baryt 0,179

Kalk 0,058

und $\alpha = 3,1$; $\beta = 1,58$.

XXVII. 1500 Grm. Kalkwasser wurden mit 500 Grm. Wasser verdünnt und in dieser Mischung 12 Grm. Barythydrat aufgelöst.

85 Grm. dieser Flüssigkeit gaben 0,362 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,140 Grm. kohlensauren Kalk.

Der Kohlensäure-Niederschlag gab 0,127 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,117 Grm. kohlensauren Kalk.

Demnach in 100 Theilen Auflösung :

Baryt 0,279

Kalk 0,092

und $\alpha = 3,05$; $\beta = 1,27$.

XXVIII. Zu einem Barytkalkwasser, welches durch Zusatz von Barythydrat zu Kalkwasser erhalten, und in dem α ungefähr gleich 5 war, wurde ungefähr $\frac{1}{2}$ seines Volums Kalkwasser gemischt.

52 Grm. gaben 0,160 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,058 Grm. kohlensauren Kalk.

Nach angestelltem Versuch erhielt man von einer unbestimmten Menge der Mutterlauge 0,140 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,049 Grm. kohlensauren Kalk.

Der Kohlensäure-Niederschlag gab 0,191 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,154 Grm. kohlensauren Kalk. Hieraus ergibt sich :

In 100 Theilen Flüssigkeit :

Baryt 0,202

Kalk 0,062 ; und $\alpha = 3,32$; $\beta = 1,45$.

XXIX. 1000 Grm. Kalkwasser wurden mit 1000 Grm. Wasser vermischt und in der so erhaltenen Flüssigkeit 10,5 Grm. Barythydrat aufgelöst.

105 Grm. gaben 0,367 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,108 Grm. kohlsauren Kalk.

Von dem Kohlensäure-Niederschlag erhielt man 0,202 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,129 Grm. kohlsauren Kalk.

Hieraus berechnet sich für 100 Theile Versuchsflüssigkeit :

Baryt 0,229

Kalk 0,057

und $\alpha = 4,08$; $\beta = 1,83$.

XXX. Ungefähr 600 Grm. Kalkwasser verdünnte man mit 1400 Grm. Wasser und setzte zu dieser Mischung 8 Grm. Barythydrat.

111 Grm. der so erhaltenen Auflösung gaben 0,290 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,064 Grm. kohlsauren Kalk.

Der Kohlensäure-Niederschlag gab 0,258 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,142 Grm. kohlsauren Kalk.

Demnach enthalten 100 Theile Lösung :

Baryt 0,171

Kalk 0,032

und $\alpha = 5,5$; $\beta = 2,1$.

XXXI. 350 Grm. Kalkwasser wurden mit 1650 Grm. Wasser gemischt und in dieser Mischung 8 Grm. Barythydrat aufgelöst.

113 Grm. gaben 0,271 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,036 Grm. kohlsauren Kalk.

Der Kohlensäure-Niederschlag lieferte 0,310 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,120 Grm. kohlsauren Kalk.

Mithin in 100 Theilen Flüssigkeit :

Baryt 0,157

Kalk 0,017

und $\alpha = 9,5$; $\beta = 3,0$.

XXXII. In einer Mischung von 250 Grm. Kalkwasser und 1750 Grm. Wasser wurden 8 Grm. Barythydrat aufgelöst.

158 Grm. der so erhaltenen Auflösung gaben 0,412 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,043 Grm. kohlsauren Kalk.

Der Kohlensäure-Niederschlag gab 0,400 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,095 kohlsauren Kalk.

Hieraus berechnet sich für 100 Theile Versuchslösung :

Baryt	0,171
Kalk	0,0148

und $\alpha = 12,35$; $\beta = 5,0$.

XXXIII. Zu der Mutterlauge von Versuch XXXIV wurde etwas Kalkwasser zugefügt.

98 Grm. dieser so erhaltenen Auflösung gaben 1,052 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,077 Grm. kohlsauren Kalk.

Nach angestelltem Versuch gab eine unbestimmte Menge 0,929 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,072 Grm. kohlsauren Kalk.

Von dem Kohlensäure-Niederschlag wurden 0,622 Grm. schwefelsaurer Baryt und 0,057 Grm. kohlsaurer Kalk erhalten.

Also in 100 Theilen Flüssigkeit :

Baryt	0,704
Kalk	0,044

und $\alpha = 16,01$; $\beta = 12,8$.

XXXIV. Die Flüssigkeit, mit welcher der Versuch XVI angestellt war, wurde mit $\frac{1}{2}$ ihres Volums Kalkwasser gemischt.

Eine unbestimmte Menge gab 1,610 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,073 Grm. kohlsauren Kalk.

Der Kohlensäure-Niederschlag lieferte 0,655 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,034 Grm. kohlsauren Kalk.

Hieraus ergibt sich $\alpha = 25,4$ und $\beta = 22,6$.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate dieser Versuche übersichtlich zusammengestellt.

Tafel III.

K = Kalk; B = Baryt.

	$\frac{B}{K} = \alpha$ In der Flüssigkeit	$\frac{B}{K} = \beta$ In dem Niederschlag	100 Theile Flüssigkeit ent- halten :	
			Kalk	Baryt
XXI.	1,96	0,163	0,093	0,179
XXII.	2,10	0,60	0,059	0,120
XXIII.	2,10	0,69	—	—
XXIV.	2,20	1,40	0,050	0,109
XXV.	2,60	1,38	—	—
XXVI.	3,10	1,58	0,058	0,179
XXVII.	3,05	1,27	0,092	0,279
XXVIII.	3,32	1,45	0,062	0,202
XXIX.	4,08	1,83	0,057	0,229
XXX.	5,5	2,1	0,032	0,171
XXXI.	9,5	3,0	0,017	0,157
XXXII.	12,4	5,0	0,0148	0,171
XXXIII.	16,01	12,8	0,044	0,704
XXXIV.	25,8	22,6	—	—

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle.

Tafel IV.

XXI.	$\alpha = \beta \cdot 12,3$	XXVIII.	$\alpha = \beta \cdot 2,2$
XXII.	$\alpha = \beta \cdot 3,5$	XXIX.	$\alpha = \beta \cdot 2,2$
XXIII.	$\alpha = \beta \cdot 3,0$	XXX.	$\alpha = \beta \cdot 2,6$
XXIV.	$\alpha = \beta \cdot 1,5$	XXXI.	$\alpha = \beta \cdot 3,1$
XXV.	$\alpha = \beta \cdot 1,9$	XXXII.	$\alpha = \beta \cdot 2,5$
XXVI.	$\alpha = \beta \cdot 2,0$	XXXIII.	$\alpha = \beta \cdot 1,3$
XXVII.	$\alpha = \beta \cdot 2,4$	XXXIV.	$\alpha = \beta \cdot 1,1.$

In der folgenden kleinen Uebersicht sind diejenigen Werthe des Quotienten $\frac{\alpha}{\beta}$ zusammengestellt, um welche die in den einzelnen Versuchen gefundenen Zahlen schwanken :

$$\begin{array}{lll} \alpha = \beta \cdot 12,3 & \alpha = \beta \cdot 3,5 & \alpha = \beta \cdot 2,0 \\ \alpha = \beta \cdot 8,0 & \alpha = \beta \cdot 3,0 & \alpha = \beta \cdot 1,5 \\ \alpha = \beta \cdot 4,0 & \alpha = \beta \cdot 2,5 & \alpha = \beta \cdot 1,1. \end{array}$$

Die Coëfficienten von β geben das Verhältnifs an, in welchem die Kohlensäuremengen zu einander stehen, welche von einem Aeq. Kalk und einem Aeq. Baryt in einer Flüssigkeit angezogen werden; oder auch in andern Worten, auf dieselbe Menge Kalk bezogen, wird die Beziehung zwischen der Menge des Baryts im Kohlensäure-Niederschlag und in der Auflösung durch den Quotienten $\frac{\alpha}{\beta}$ angegeben. Da dies

letztere Verhältnifs in der gröfsern Mehrzahl der Fälle nun ein einfaches ist, so folgt daraus, dafs wenn in einer Auflösung ein einfaches atomistisches Verhältnifs zwischen dem Kalk und Baryt obwaltet, *dafs dann ein Gleiches auch in dem durch Kohlensäure verursachten Niederschlag stattfindet.*

Was die Frage anbetrifft, wenn in einer Auflösung zwei Bestandtheile ihrer Menge nach constant gehalten werden, der dritte aber vermehrt oder vermindert wird, ob dann, bei theilweiser Fällung mit Kohlensäure, eine correspondirende Aenderung in der Zusammensetzung des Niederschlags veranlafst wird, so ist diese Frage mit „Nein“ zu beantworten. Man hat (Tafel III) :

In 100 Theilen Versuchsflüssigkeit :

	α	β	Baryt	Kalk
XXI.	1,96	0,163	0,179	0,093
XXVI.	3,10	1,58	0,179	0,058

und

$$\begin{array}{l} \text{XXI. } \alpha = \beta \cdot 12,3 \\ \text{XXVI. } \alpha = \beta \cdot 2,0. \end{array}$$

Gleiche Mengen der zu diesen Versuchen gebrauchten Flüssigkeiten enthalten dieselbe Quantität Baryt, während sich der Kalk wie 2 : 3, folglich auch α wie 3 : 2 verhält; dagegen ist β in XXVI mehr als 9mal gröfser als in XXI.

Nun wurden die Experimente in der Weise angestellt, dafs der Kalk constant gehalten und der Baryt geändert wurde.

In 100 Theilen Auflösung :

	α	β	Baryt	Kalk
XXI.	1,96	0,163	0,179	0,093
XXVII.	3,05	1,27	0,279	0,092.

Auch hier ist derselbe Sprung, die gleiche Abweichung des Werths von β . Der Barytgehalt verhält sich in gleichen Mengen der zu den Versuchen gebrauchten Auflösungen wie 2 : 3, in den erzeugten Niederschlägen aber wie 1 : 8, während die übrigen Bedingungen ungeändert sind.

$$\text{XXI. } \alpha = \beta \cdot 12,3$$

$$\text{XXVII. } \alpha = \beta \cdot 2,4.$$

Würde eine Veränderung in der Zusammensetzung der Auflösung, in der Weise, dafs man einen Bestandtheil wachsen läfst, eine entsprechende Vermehrung desselben Körpers im Kohlensäure-Niederschlag veranlassen, dann müßten die beiden Coëfficienten von β in den vorstehenden Gleichungen dieselben seyn. Die Versuche XXI, XXVI und XXVII sind mit demselben Material und zu gleicher Zeit angestellt.

Die Versuchsflüssigkeiten waren in den vorstehenden Fällen so dargestellt, dafs man eine gewogene Menge Barythydrat in Kalkwasser auflöste. Diese Bedingung wurde nun insoweit geändert, dafs man eine Baryt-Kalkflüssigkeit, für welche α den Werth 6 hatte, so lange mit Kalkwasser verdünnte, bis dieser Werth auf 3,2 herabgesunken war, und dann mit der so erhaltenen Auflösung der Versuch XXVIII angestellt.

In 100 Theilen Lösung :

	α	β	Baryt	Kalk
XXVIII.	3,32	1,45	0,202	0,062
XXVII.	3,05	1,27	0,279.	0,092
XXVI.	3,10	1,58	0,179	0,058

hieraus

$$\text{XXVIII. } \alpha = \beta \cdot 2,2$$

$$\text{XXVII. } \alpha = \beta \cdot 2,4$$

$$\text{XXVI. } \alpha = \beta \cdot 2,0.$$

Obgleich die zu dem Versuch XXVIII angewandte Flüssigkeit in anderer Weise als die, welche zu den beiden letzten Experimenten benutzt wurde, bereitet war, so ist doch der Coëfficient von β in den drei Gleichungen fast derselbe; die kleinen Unterschiede in dieser Gröfse müssen der ungleichen Concentration der Lösungen zugeschrieben werden.

Wenn nun aber bei dem Werth von $\alpha = 3$ die Verwandtschaft eines Aeq. Kalks zur Kohlensäure doppelt so groß, als die eines Aeq. Baryts zu derselben Säure ist, während, wenn $\alpha = 2$, die Affinität des Kalks die des Baryts um das zwölfwache überwiegt, dann entsteht die Frage: „Findet bei dem Steigen der Gröfse α von 2 zu 3 die große Verminderung des Coëfficienten von β , oder Verstärkung der Verwandtschaft des Baryts zur Kohlensäure plötzlich oder nach und nach statt?“ Es wurde zu der zu XXVIII gebrauchten Lösung etwas Kalkwasser, ungefähr $\frac{1}{10}$ ihres Volums, zugefügt und so die zu XXV benutzte Auflösung erhalten.

	α	β	Kalk	Baryt
XXV.	2,60	1,38	—	—

und

$$\alpha = \beta \cdot 1,9.$$

Diefs sind aber fast dieselben Verwandtschaftsverhältnisse als in XXVIII und XXVI.

$$\text{XXVIII. } \alpha = 3,32 = \beta \cdot 2,2$$

$$\text{XXVI. } \alpha = 3,10 = \beta \cdot 2,0.$$

Also liegt die Veränderung des Coëfficienten von β zwischen $\alpha = 1,96$ und $\alpha = 2,60$.

Die zu Versuch XXVI gebrauchte Auflösung wurde so lange mit Kalkwasser gemischt, bis der Werth von $\alpha = 2,10$ war. Diese Flüssigkeit gab :

In 100 Theilen Lösung :

	α	β	Kalk	Baryt
XXII.	2,10	0,60	0,059	0,120

und

XXII. $\alpha = 2,10 = \beta \cdot 3,5$; es ist aber

XXI. $\alpha = 1,96 = \beta \cdot 12,3$.

Aufser der kleinen Differenz in α unterscheiden sich die zu den beiden Versuchen benutzten Auflösungen noch durch Concentration und Darstellung. XXI wurde durch Zusatz von Barythydrat zu Kalkwasser, XXII durch Mischung eines Baryt-Kalkwassers mit Kalkwasser erhalten.

Um zu sehen, in wie weit die Darstellung hier von Einfluss ist, nahm ich ein Kalkwasser, welches in 100 Theilen 0,050 Kalk enthielt und mischte dasselbe mit einer gewogenen Menge Barythydrat, so dafs das Verhältnifs der Basen, oder α wie in XXII = 2,10 werden mußte. Durch ein Versehen wurde aber etwas zu viel Baryt genommen, so dafs α anstatt 2,1 die Gröfse 2,2 erreichte. Der Versuch XXIV gab :

In 100 Theilen Auflösung :

α	β	Kalk	Baryt
2,20	1,40	0,050	0,109

und demnach

XXIV. $\alpha = 2,20 = \beta \cdot 1,5$

XXII. $\alpha = 2,10 = \beta \cdot 3,5$.

Die zu beiden Versuchen benutzten Flüssigkeiten unterscheiden sich durch die Art der Darstellung und durch die kleine Differenz von α , denn ihre Concentration ist fast gleich.

Ich habe immer beobachtet, dafs bei Versuchen mit Lösungen, welche durch Zusatz von Kalkwasser zu andern Baryt-Kalkflüssigkeiten erhalten werden, der Coëfficient von β kleiner ausfällt, als wenn man dieselben direct aus Barythydrat und Kalkwasser bereitet. Nun ist die zu Versuch XXIV angewandte Lösung nach der letzteren und die zu XXII benutzte nach der erstern Methode dargestellt; man

sollte also erwarten, dafs in XXIV der Coëfficient von β gröfser als in XXII seyn müsse. Es ist aber das Umgekehrte der Fall; da kein anderer Grund vorliegt, so mufs diese Abweichung in der Verschiedenheit des Werths von α gesucht werden. Es findet demnach bei dem Uebergang des Werths α von 2,1 zu 2,2, oder wenn in einer Flüssigkeit von der angegebenen Stärke der Baryt nur um 0,1 vermehrt wird, eine plötzliche Abnahme des Verwandschaftsquotienten $\frac{\alpha}{\beta}$ statt.

Am Schlagendsten zeigt sich diefs in XXIII. Die Auflösung, mit welcher der Versuch V (Tafel I) angestellt war, gab :

α	β	Kalk	Baryt
2,05	0,246	0,112	0,219
und $\alpha = \beta \cdot 8,3$.			

Nach diesem Versuch wurde das Experiment mit der sonst unveränderten Flüssigkeit wiederholt und nun erhielt man die unter XXIII angeführten Resultate :

XXIII.	α 2,10	β 0,69
und		
$\alpha = 2,10 = \beta \cdot 3,0$.		

Durch den ersten Versuch war α , da mehr Kalk als Baryt ausgefällt wurde, etwas vermehrt, und diese kleine Vergrößerung desselben hatte eine Verminderung des Coëfficienten von β oder des gedachten Verwandschaftsverhältnisses zur Folge.

Setzt man zu einer Lösung, in der $\alpha = 3$ oder gröfser als 3 ist, Kalkwasser, bis der Werth desselben = 2 oder kleiner geworden ist, dann steigt der Quotient $\frac{\alpha}{\beta}$ wieder bis zu 8, wie diefs aus II und V hervorgeht. Die Experimente mit Flüssigkeiten, welche in letzterer Art dargestellt waren, sind in der folgenden kleinen Uebersicht zusammengestellt :

In 100 Theilen Auflösung :

	α	β	Kalk	Baryt
XXVIII.	3,32	1,45	0,062	0,202
XXV.	2,60	1,38	—	—
XXII.	2,10	0,60	0,059	0,120
V.	2,05	0,24	0,112	0,219
II.	1,12	0,13	0,104	0,106.

Die Versuche XXI und V gaben :

100 Theile Lösung :

	α	β	Kalk	Baryt
XXI.	1,96	0,163	0,093	0,179
V.	2,05	0,246	0,112	0,219.

Hier ist zwischen den beiden Werthen von β ein viel größerer Unterschied, als der kleinen Differenz von α entspricht. Diese Abweichung scheint darin zu liegen, daß bei XXI Barythydrat in Kalkwasser und bei V Kalkwasser zu einer concentrirten Baryt-Kalkflüssigkeit gesetzt wurde. Ist einmal in einer Flüssigkeit ein bestimmtes Verwandtschaftsverhältniß eingetreten, dann sucht sich dieser Zustand durch eine gewisse Trägheit zu erhalten, so daß wenn $\frac{\alpha}{\beta}$ durch irgend welche Umstände wachsen sollte, es nicht gleich seinen eigentlichen, sondern gleichsam wie verzögert, erst einen möglichen mittlern Werth annimmt.

Wenn in einer Auflösung α größer als 3 wird, während alle andern Bedingungen gleich bleiben, dann bekommen wir folgende Versuchsergebnisse :

In 100 Thl. Versuchsflüssigkeit :

	α	β	Kalk	Baryt
XXI.	1,96	0,163	0,093	0,179
XXVI.	3,10	1,58	0,058	0,179
XXX.	5,5	2,10	0,032	0,171
XXXI.	9,5	3,0	0,017	0,157
XXXII.	12,4	5,0	0,0148	0,171

und hieraus

- XXI. $\alpha = \beta \cdot 12,3$
 XXVI. $\alpha = \beta \cdot 2,0$
 XXX. $\alpha = \beta \cdot 2,6$
 XXXI. $\alpha = \beta \cdot 3,0$
 XXXII. $\alpha = \beta \cdot 2,5$.

Vergleichen wir hiermit andere Versuche, die zum Theil früher beschrieben sind, so haben wir :

100 Theile Lösung enthalten :

	α	β	Kalk	Baryt
XXVII.	3,05	1,27	0,092	0,279
VIII.	5,02	1,62	0,075	0,377
IX.	5,2	1,65	0,077	0,404
XII.	10,45	2,35	0,058	0,58
XIV.	12,95	3,44	—	—

Mithin

- XXVII. $\alpha = \beta \cdot 2,4$
 VIII. $\alpha = \beta \cdot 3,1$
 IX. $\alpha = \beta \cdot 3,1$
 XII. $\alpha = \beta \cdot 4,4$
 XIV. $\alpha = \beta \cdot 3,7$.

In dem Folgenden sind beide Reihen übersichtlich neben einander gestellt.

- XXI. $\alpha = 1,96 = \beta \cdot 12,3$ XXVII. $\alpha = 3,05 = \beta \cdot 2,4$
 XXVI. $\alpha = 3,10 = \beta \cdot 2,0$ VIII. $\alpha = 5,02 = \beta \cdot 3,1$
 XXX. $\alpha = 5,5 = \beta \cdot 2,6$ XII. $\alpha = 10,45 = \beta \cdot 4,4$
 XXXI. $\alpha = 9,5 = \beta \cdot 3,0$ XIV. $\alpha = 12,95 = \beta \cdot 3,7$.
 XXXII. $\alpha = 12,4 = \beta \cdot 2,5$

In beiden Reihen wachsen die Werthe von α sowohl als die von β fast in denselben Verhältnissen, dieselben sind daher einander parallel. Die Coëfficienten von β sind in der zweiten Reihe etwas größer, als in der ersten. Da nun aber der wesentlichste Unterschied in der Ausführung dieser Ver-

suche die ungleiche Concentration der Lösungen war, so kann man folgern : „Dafs das Verhältnifs der Verwandtschaften $\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)$, welche äquivalente Massen Baryt und Kalk zu Kohlensäure äufsern, in verdünntern Auflösungen kleiner, als in concentrirtern ist“. Hiermit stimmt eine schon früher erwähnte Beobachtung überein.

Wenn der Werth von α allmählig von 3 bis zu 13 wächst, dann erleidet im Ganzen das Verwandtschaftsverhältnifs $\frac{\alpha}{\beta}$ nur kleine Schwankungen; vermehrt sich aber α noch weiter, dann beobachtet man eine eben so plötzliche Veränderung des Quotienten $\frac{\alpha}{\beta}$, als bei dem Uebergang desselben von 2 zu 3. Läßt man α noch weiter wachsen, dann tritt $\frac{\alpha}{\beta}$ wieder in die alten Grenzen zurück. Wird α etwas größer als 22, dann kommt wieder eine schnelle Verminderung des Verhältnisses von $\alpha : \beta$.

Die folgende Uebersicht stellt diese Beziehungen dar :

$$\text{XIV. } \alpha = 12,95 = \beta \cdot 3,7$$

$$\text{XXXIII. } \alpha = 16,01 = \beta \cdot 1,3$$

$$\text{XV. } \alpha = 20,6 = \beta \cdot 4,0$$

$$\text{XXXIV. } \alpha = 25,8 = \beta \cdot 1,1$$

$$\text{XIV. } \alpha = 45,5 = \beta \cdot 2,0.$$

Indem also bei den verschiedenen Verhältnissen, in denen Kalk und Baryt in einer Auflösung zu einander stehen können, innerhalb gewisser Grenzen der Coëfficient von β entweder constant ist, oder nur kleine Schwankungen erleidet, so gibt es gewisse Werthe von α , welche eben diese Grenzen bezeichnen, für die der Quotient $\frac{\alpha}{\beta}$ plötzlich größer oder kleiner wird. Diese Grenzen werden erreicht, wenn in einer

Flüssigkeit der Barytgehalt 2,2, 14- oder 24mal gröfser als der Kalkgehalt wird, oder auch wenn auf 1 At. Kalk, 1 At., 5 At., oder 9 At. Baryt vorhanden sind.

Wenn zwei Körper zusammen in Wasser aufgelöst sind, und ohne Aenderung anderer Umstände wird die Menge des einen vermehrt, dann kann man erwarten, dafs die Affinität desselben in gleichem Verhältnifs als seine Masse zunehmen sollte, und dafs nicht, wenn seine Quantität nur um $\frac{1}{10}$ vergrößert wird, die relative Verwandtschaft, welche ein Aeq. desselben zu Kohlensäure äufsert, um das sechsfache steigt. Um uns eine Vorstellung von der Ursache dieses sonderbaren Verhaltens zu entwerfen, müssen wir einige andere Erfahrungen in unsere Erinnerung zurückrufen.

Wenn man Chromoxydhydrat oder einige andere ähnliche Körper langsam erhitzt, dann verlieren dieselben erst ihr Wasser und gehen in wasserfreie Oxyde über. Die letztern lösen sich noch in Säuren. Erhitzt man nun das wasserfreie Chromoxyd höher, dann zeigt sich noch vor dem Glühen bei einer bestimmten Temperatur durch die ganze Masse eine Feuererscheinung, und nun sind die Eigenschaften des Oxyds, seine Dichte, seine specifische Wärme, geändert worden; es ist unlöslich in Säuren geworden. Dieser Wechsel geht nicht allmählig in dem Masse, wie die Temperatur steigt, vor sich, sondern findet bei einem bestimmten Wärmegrade statt. Wenn Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnifs, in welchem dieselben Wasser bilden, gemischt, und dann bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt werden, so beginnt Wasserbildung, und setzt sich durch die ganze Masse fort, ohne dafs weitere Wärme von aufsen zugeführt zu werden braucht.

Wenn an einem Faden ein Gewicht aufgehängt wird, so ist es möglich, dafs der Faden das Gewicht tragen kann. Die Wirkung, welche das Gewicht zunächst auf den Faden ausübt, ist eine Verlängerung desselben. Vermehrt man das Gewicht,

so nimmt die Verlängerung zu, bis plötzlich der Faden bricht. Bei einer gewissen Intensität der ziehenden Kraft tritt die Wirkung des Zerreißens auf einmal ein. Wenn in Kalkwasser, welches einen Theil Kalk enthält, nach und nach Baryt aufgelöst wird, so ist in Beziehung auf Verwandtschaft zu Kohlensäure die erste Wirkung des Baryts die, daß seine Affinität wie seine Masse wächst. Wird aber seine Menge größer als 2, dann nimmt die Verwandtschaft eines Aeq. desselben um das Sechsfache zu, oder die eines Aeq. Kalk um das Sechsfache ab. Wenn ein Theil Kalk und $1\frac{1}{2}$ Theil Baryt in einer bestimmten Menge Wasser gelöst sind, dann werden offenbar die Atome der drei Körper in einer gewissen Weise geordnet seyn. Diese Anordnung kann geändert werden durch Aenderung des relativen Verhältnisses, in dem die Massen des Baryts, Kalks und Wassers zu einander stehen. Vermehrt man die Quantität des Baryts bis 2, dann ist die Intensität der Wirkung, welche seine Masse ausübt, eben an der Grenze, um einen solchen Umsturz in der Anordnung der Atome zu bewerkstelligen. Erhöht man seine Menge daher ein Wenig über 2, dann entsteht plötzlich eine andere Beziehung zwischen den Atomen der drei Substanzen. Es ist dies ähnlich der Erscheinung, daß eine kleine Zulage an Gewicht das Zerreißen des Fadens hervorruft. Mit der Masse des Baryts steigt die Intensität seiner Kraft, um eine gewisse Wirkung hervorzubringen; sobald diese Intensität einen bestimmten Grad erreicht hat, sind die Bedingungen in der Auflösung solcher Art, daß die alte Verbindungsweise zwischen den Molekülen von Wasser, Baryt und Kalk nicht mehr fortbestehen kann, und neue Verhältnisse derselben zu einander sind die Folge. Die Art der Anordnung der Theilchen in einem festen sowohl als flüssigen Körper hat aber auf die Eigenschaften desselben den entschiedensten Einfluss.

In dieser Weise kann man sich vorstellen, wie es kommt, daß das Verhältniß der Verwandtschaften, welche äquivalente Mengen von Kalk und Baryt zu Kohlensäure äufsern, von 12 auf 2, von 8 auf 3 und von 2 auf $3\frac{1}{2}$, nur durch kleine Veränderungen in den Mengenverhältnissen der angewandten Körper, springen kann.

Ueber einige krystallinische Bestandtheile
des Opiums;
nach *Th. Anderson* *).

Th. Anderson hat über mehrere Bestandtheile des Opiums eine umfassende Untersuchung ausgeführt, deren Resultate wir in dem folgenden Auszug mittheilen. Von den aus dem Opium dargestellten basischen **) und indifferenten Substanzen betrachtet er nur das Morphin, das Codeïn, das Papaverin und das Narcotin als ihrer Zusammensetzung nach genau bekannt, das Porphoroxin, das Opianin, das Thebain, das Pseudomorphin, das Narceïn und das Mekonin als genauerer Untersuchung bedürftig, und zu dieser bietet seine Arbeit einen schätzbaren Beitrag.

Zur Darstellung der Basen, deren Untersuchung hier mitgetheilt wird, benutzte *Anderson* die schwarze Mutterlauge, die bei der Darstellung des salzsauren Morphins nach

*) Im Auszug aus den Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Vol. XX, Part III, 347.

**) Hierzu sind in neuerer Zeit das Methylnarcotin und das Propylnarcotin gekommen.