



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

Chem
1908
75.3

OSTWALD'S KLASSIKER
FÜR EXAKTEN WISSENSCHAFTEN.

Nr. 163.

CHEMISCH-OPTISCHE
UNTERSUCHUNGEN

VON

J. H. JELLETT

WILHELM ENGELMANN IN LEIPZIG.

OSTWALDS KLASSIKER

E Chem 1908.75.3

IN



Nr.
 >
 >
 >
 >
 > 2
 > 2
 > 21
 > 24
 > 24
 > 26
 > 27

r.80.
 1803
 r.50.
 bld.
 1 u.
 .20.
 42.)
 bro-
 st-
 pre.
 —
 bro-
 st-
 ber
 xt.
 von
 xt.
 ven
 8.)
 his
 en

Harvard College Library

BOUGHT WITH THE INCOME
 FROM THE BEQUEST OF

PROF. JOHN FARRAR, LL.D.,

AND HIS WIDOW,

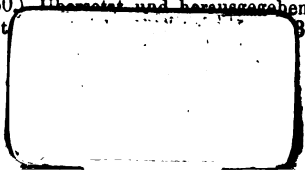
ELIZA FARRAR,

FOR

"BOOKS IN THE DEPARTMENT OF MATHEMATICS,
 ASTRONOMY, AND NATURAL PHILOSOPHY."

THE TEXT. (140 S.) \$ 1.00.

- > 28. L. Pasteur, Über die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen. (1860) ~~überarbeitet und herausgegeben von M. u. A. Ladenburg. Zweit~~ 86 S.)
 \$ —.60.



- Nr. 29. **L. Wilhelmy**, Über das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet. (1850.) Herausgegeben von W. Ostwald. (47 S.) *M* —80.
- ▷ 30. **S. Cannizzaro**, Abriss eines Lehrganges d. theoret. Chemie, vorgelegt an der k. Universität Genua. (1858.) Übersetzt von Dr. Arthur Molati a. Mantua. Herausg. v. Lothar Meyer. (61 S.) *M* 1.—.
- ▷ 34. **R. Bunsen und H. E. Roscoe**, Photochemische Untersuchungen. (1855—1859.) Erste Hälfte. Herausgeg. von W. Ostwald. Mit 13 Figuren im Text. (96 S.) *M* 1.50.
- ▷ 35. **Jacob Berzelius**, Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandteile der unorganischen Natur miteinander verbunden sind. (1811—1812.) Herausgegeben von W. Ostwald. (218 S.) *M* 3.—.
- ▷ 38. **R. Bunsen und H. E. Roscoe**, Photochemische Untersuchungen. (1855—1859.) II. Hälfte. Herausgegeben v. W. Ostwald. Mit 18 Figuren im Text. (107 S.) *M* 1.60.
- ▷ 40. **A. L. Lavoisier u. P. S. de Laplace**, Zwei Abhandlungen über die Wärme. (Aus den Jahren 1780 u. 1784.) Herausg. von J. Rosenthal. Mit 13 Figuren im Text. (74 S.) *M* 1.20.
- ▷ 42. **A. v. Humboldt u. J. F. Gay-Lussac**, Abhandl. über d. Volumgesetz gasförm. Verbindgn. Herausg. v. W. Ostwald. (42 S.) *M* —60.
- ▷ 44. **Das Ausdehnungsgesetz der Gase**. Abhandlungen von **Gay-Lussac, Dalton, Dulong u. Petit, Rudberg, Magnus, Regnault**. (1805—1842.) Herausgeg. von W. Ostwald. Mit 33 Textfig. (212 S.) *M* 3.—.
- ▷ 45. **Humphry Davy**, Elektrochemische Untersuchungen. Vorgelesen in d. königl. Societät zu London als Bakerian Lecture am 20. Nov. 1806 und am 19. Nov. 1807. Herausgeg. von W. Ostwald. Mit 1 Tafel. (92 S.) *M* 1.20.
- ▷ 52. **Aloisius Galvani**, Abhandlung üb. d. Kräfte der Elektrizität bei der Muskelbewegung. (1791.) Herausgegeben v. A. J. v. Oettingen. Mit 21 Fig. auf 4 Tafeln. (76 S.) *M* 1.40.
- ▷ 56. **Ch. Blagden**, Die Gesetze der Überkaltung und Gefrierpunktniedrigung. 2 Abhandlungen. (1788.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. (49 S.) *M* —80.
- ▷ 57. **Fahrenheit, Réaumur, Celsius**, Abhandlungen über Thermometrie. (1724, 1730—1733, 1742.) Herausgeg. von A. J. v. Oettingen. Mit 17 Textfiguren. (140 S.) *M* 2.40.
- ▷ 58. **Carl Wilhelm Scheele**, Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer. (1777.) Herausgeg. von W. Ostwald. Mit 5 Textfiguren. (112 S.) *M* 1.80.
- ▷ 66. **J. W. Doebereiner und Max Pettenkofer**, Abhandlungen über die Anfänge des natürlichen Systems der chemischen Elemente, nebst einer geschichtlichen Übersicht der Weiterentwicklung der Lehre von den Triaden der Elemente. Herausgeg. von Lothar Meyer. (34 S.) *M* —60.
- ▷ 68. **Lothar Meyer und D. Mendelejeff**, Abhandlgn über das natürliche System der chemischen Elemente. (1864—1869 und 1869—1871.) Herausg. von Karl Seubert. Mit 1 Tafel. (134 S.) *M* 2.40.
- ▷ 72. **G. Kirchhoff und R. Bunsen**, Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. (1860.) Herausg. von W. Ostwald. Mit 2 Tafeln und 7 Figuren im Text. (74 S.) *M* 1.40.
- ▷ 74. **Claude Louis Berthollet**, Untersuch. üb. die Gesetze d. Verwandtschaft. (1801.) Herausg. von W. Ostwald. (113 S.) *M* 1.80.

◦ Wilhelm Ostwald, editor
Klassiker der exakten Wissenschaften, 163.

Chemisch-optische
Untersuchungen

Von

J. H. Jellett

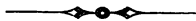
Übersetzt von **L. Frank**

Herausgegeben

von

W. Nernst

Mit 6 Figuren im Text

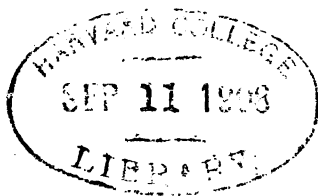


Leipzig

Verlag von Wilhelm Engelmann

1908

Chem 1908.75.3



Farrar fund
(163-166)



[371]

Chemisch-optische Untersuchungen.

Von

Rev. J. H. Jellett, B. D.

(Inhalt der am 25. Juni 1860, 26. Januar 1863 und 30. November 1873 gehaltenen Vorträge, mitgeteilt in den Transactions of the R. Irish Academy, XXV, 271. 1875.)

1. Kein Gebiet der Wissenschaft scheint dem Forscher wichtigere Ergebnisse zu versprechen, als die Anwendung der Optik auf die Chemie. Schon hat die optische Wissenschaft dem Chemiker die Lösung von Problemen gegeben, deren Erforschung sogar außerhalb seines Bereiches zu liegen schien. Das Spektroskop hat ihm nicht nur eine Fähigkeit zur qualitativen Analyse verliehen, die weit die von seiner Wissenschaft erhaltene (wo sie anwendbar ist) übertrifft, sondern es hat ihn auch in den Stand gesetzt, die Analyse in Fällen durchzuführen, in denen die eigentliche Chemie bis jetzt machtlos war und es wahrscheinlich auch geblieben wäre. Die Analyse eines Nebels oder einer Planetenatmosphäre, die mittels des Spektroskops in so weitem Maße durchgeführt wird, scheint über das Vermögen der gewöhnlichen chemischen Methoden zu gehen.

Diese auffallenden Ergebnisse haben diesem Teil der chemischen Optik ein Maß wissenschaftlicher Beobachtung gesichert, das nichts zu wünschen übrig läßt. Wir können uns ruhig darauf verlassen, daß auf dem Gebiete der Spektralanalyse alles mögliche getan wird.

2. Aber es gibt einen andern Zweig der chemischen Optik, von dem kaum dasselbe gesagt werden kann. Die Erscheinungen der rotatorischen Polarisation in ihren Beziehungen zur Chemie sind kaum gebührend beachtet worden. Wenn auch weniger merkwürdig als die Erscheinungen, die das Spektroskop bietet, eröffnen sie doch der chemischen For-

schung ein weites Feld. Ich hoffe zeigen zu können, daß sie den Erscheinungen des Spektroskops insofern ähneln, als sie ein Problem lösen, das der gewöhnlichen Chemie Schwierigkeiten darbietet.

3. Durch die beachtenswerten Entdeckungen *Biot's* im Jahre 1815 wurde die Aufmerksamkeit der Physiker zuerst auf diese Frage gelenkt [372]. Bei Durchführung einer Reihe von Versuchen über Krystalle von Calciumsulfat fand jener berühmte Gelehrte fast zufällig die merkwürdige und ganz unerwartete Tatsache, daß beim Durchgang eines Strahles polarisierten Lichtes durch eine Schicht von Terpentinöl die Wirkung auf diesen von gleicher Art ist, wie die von ihm schon beobachtete, wenn ein Strahl einen Quarzkrystall längs seiner Achse durchsetzt.

Die Fähigkeit, die Polarisationssebene zu drehen, wurde von demselben Forscher auch bei andern Flüssigkeiten gefunden, wie z. B. beim ätherischen Auszug des Lorberöls, des Zitronenöls und bei der alkoholischen Lösung des Kampfers. Ferner beobachtete *Biot*, daß im allgemeinen die Wirkung proportional der Länge der Flüssigkeitsschicht war, durch die der Strahl gesandt wurde.

Die Liste der Körper mit Drehungsvermögen ist durch spätere Beobachter sehr vergrößert worden. Bei einer großen Zahl von Körpern, die in ihrem natürlichen Zustande flüssig sind, wie auch bei Lösungen fester Körper, ist gezeigt worden, daß sie Drehungsvermögen besitzen. Und die Erscheinung der rotatorischen Polarisation hat eine wichtige praktische Anwendung zur Bestimmung des Zuckergehaltes einer gegebenen Lösung gefunden. Jedoch bleibt noch viel zu tun übrig, und, ohne mir anmaßen zu wollen, den Gegenstand zu erschöpfen, werde ich in der vorliegenden Schrift die Ergebnisse einer langen Reihe von Experimenten niederlegen, so weit sie neues Licht auf diesen wichtigen Zweig der Optik zu werfen scheinen.

4. Um eine genaue Prüfung des Drehungsvermögens von Flüssigkeiten, ganz besonders von Lösungen, anstellen zu können, war es vor allem nötig, ein Instrument zu erfinden, das imstande war, genauere Bestimmungen zu geben, als sie von dem jetzt benutzten Polarimeter gegeben werden; denn die Bestimmung dieses Vermögens ist oft sehr erschwert durch die geringe Löslichkeit der untersuchten Substanz, verbunden mit ihrem schwachen Drehungsvermögen. Beim Morphium, z. B.,

von dem kaum eine kalte alkoholische Lösung gemacht werden kann, die mehr als 1,5 grains im Kubikzoll enthält, übersteigt die größte Drehung bei einer 8 Zoll langen Flüssigkeitsschicht nicht 29' für den Hauptstrahl. Ist nun das benutzte Instrument das Saccharimeter von *Soleil*, so kann der mögliche Fehlerwert kaum geringer als ein Skalenteil sein, was für den Hauptstrahl einen Fehler von ungefähr 13' ausmacht. Deshalb wäre es mit einem solchen Instrumente nicht möglich, mit annähernder Genauigkeit [373] das Drehungsvermögen einer alkoholischen Morphiumlösung zu bestimmen, umsoweniger, als der Fehlerwert fast bis zur Hälfte der zu bestimmenden Menge steigen kann.

I. Beschreibung der angewandten Instrumente.

5. Das Drehungsvermögen einer durchsichtigen Flüssigkeit kann auf zwei Wegen bestimmt werden:

(1.) Durch direkte Messung des Winkels, um den die Polarisationssebene beim Durchgange eines eben polarisierten Strahles durch eine Flüssigkeitsschicht bekannter Länge gedreht wird.

(2.) Durch die Methode der Kompensation, die darin besteht, daß die Wirkung der untersuchten Flüssigkeit beim Durchgang durch eine Substanz mit entgegengesetztem Drehungsvermögen vernichtet wird.

Ich habe im allgemeinen die zweite Methode angewandt, da sie, aus Gründen, die bald zutage treten werden, viel passender ist als die direkte Bestimmung. Da ich aber auch die erste Methode angewandt habe, und da der Hauptteil des hier benutzten Instrumentes für beide Methoden derselbe ist, will ich mit der Beschreibung der Methode beginnen, die den Winkel mißt, um den die Polarisationssebene gedreht wird, oder, wie man auch sagen kann, die die Polarisationssebene des austretenden Lichtes bestimmt.

6. Hierzu wurde gewöhnlich das Nicolsche Prisma benutzt. Bekanntlich wird in diesem Instrument, welches auch die Natur des eintretenden Lichtes sei, der austretende Strahl in einer bestimmten Ebene polarisiert, die nur von der Konstruktion des Prismas abhängt. Ist der eintretende Strahl senkrecht zu dieser festen Ebene polarisiert, so wird er der Theorie nach durch dieses Prisma ausgelöscht werden, und umgekehrt: ist

das Licht ausgelöscht, so wissen wir, daß der eintretende Strahl senkrecht zu der festen Ebene polarisiert ist.

Soll nun die Polarisationssebene eines gegebenen Strahles bestimmt werden, so braucht man ihn nur durch ein Nicol gehen zu lassen, und dann das Prisma so lange um seine Achse zu drehen, bis das durchgesandte Licht verschwindet. Die Polarisationssebene des einfallenden Lichtes ist dann bekannt.

Wäre es z. B. erforderlich, die beim Durchgange durch eine Flüssigkeit entstandene Drehung zu messen, so brauchte man nur das eben beschriebene Experiment vor und nach dem Durchgange des Lichtes durch die drehende Flüssigkeit auszuführen. [374] Der Winkel, um den das Prisma beim Übergang vom ersten zum zweiten Versuche gedreht werden mußte, ist der gesuchte Winkel. Praktisch jedoch läßt das Experiment keine große Genauigkeit zu. Es ist nicht möglich, ein Lichtbündel zu erhalten, dessen Elementarstrahlen mathematisch parallel sind, und dasselbe gilt natürlich von den Polarisationssebenen dieser Strahlen. Es ist infolgedessen klar, daß keine Lage des analysierenden Prismas das Licht vollkommen auslöschen wird. Alles, was man tun kann, ist, das Prisma in eine solche Lage zu bringen, daß das durchgelassene Licht ein Minimum wird, und dieses ist aus zwei Gründen schwierig.

Erstens ist es aus den mathematischen Bedingungen für einen Minimalwert ersichtlich, daß die Helligkeitsänderung durch eine kleine Änderung der Lage des Prismas sehr gering sein wird. Folglich wird ein kleiner Beobachtungsfehler in der Helligkeit einem großen Fehler in der Lage des Prismas entsprechen.

Der zweite Grund der Ungenauigkeit, von beiden der wichtigere, ist der, daß der Beobachter Abschattierungen vergleichen muß, die nicht zur selben Zeit vor seinem Auge stehen. Um die gerade beobachtete Intensität als ein Minimum erkennen zu können, muß sie mit der Intensität verglichen werden, die man von der vorhergehenden Beobachtung noch im Gedächtnis behalten hat.

Es ist klar, daß dieses Verfahren an Genauigkeit dem sehr unterlegen ist, bei dem die Intensitäten zugleich beobachtet werden. Diese Schwierigkeit wird bei dem von mir benutzten analysierenden Prisma vermieden. Es ist wie folgt konstruiert.

Der Analysator.

7. Ein rhombisches Prisma von isländischem Doppelspat, dessen Längskanten ungefähr zwei Zoll oder ein wenig mehr messen sollten, wird durch zwei Ebenen, die zu den Kanten senkrecht sind, so zerschnitten, daß es ein rechtwinkliges Prisma bildet (Fig. 1). Dieses Prisma wird durch eine Ebene zerschnitten, die parallel den Kanten ist und mit der längeren Diagonale der rhombischen Basis einen kleineren Winkel bildet. Einer der beiden zerlegten Teile wird dann umgedreht, so daß die Grundfläche nach oben kommt; [375] die zwei Teile werden (wie in Fig. 2) mit den Schnittflächen zusammenge-

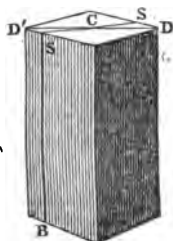


Fig. 1.

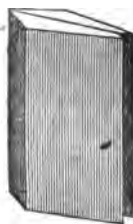


Fig. 2.

kittet, und die Enden des derart gebildeten Prismas geschliffen und poliert.

Läßt man nun zwei Strahlen parallel zu den Längskanten durch die beiden Teile des Prismas gehen, so folgt aus seiner Konstruktion, wegen der Kleinheit des Schnittwinkels, daß die Trennungslinien des extraordinären vom ordinären Bilde bei beiden Teilen des Prismas in nahezu entgegengesetzte Richtungen fallen werden; und wählt man das Ende, an dem das Licht eintritt, so, daß diese Trennung des extraordinären vom ordinären Bilde jenseits der Schnittebene fällt, so wird die Entfernung der außerordentlichen Bilder voneinander annähernd doppelt so groß sein als ihre Entfernung von ihren entsprechenden ordentlichen Bildern.

Nehmen wir nun an, daß ein zylindrisches Bündel eben polarisierten Lichtes durch das Prisma gehe, so, daß es durch die Schnittebene halbiert wrd. Der austretende Strahl wird dann aus drei einzelnen Teilen bestehen: 1. Aus einem kreisförmigen Strahl, dessen Durchschnitt OCO' ist, entstanden

durch die Vereinigung der zwei ordentlichen Strahlen. 2. Aus den zwei halbkreisförmigen extraordinären Strahlen E, E' . Wird jetzt die Größe des eintretenden Strahles so bemessen, daß diese letzteren vollkommen von dem ordentlichen Strahl getrennt werden können, und wird das Ende des Prismas mit einem Diaphragma versehen, dessen Öffnung nur das ordinäre Bild durchläßt, so wird der außerordentliche Strahl natürlich aufgehoben. Das Instrument wird folglich nur einen einzigen Strahl polarisierten Lichtes durchlassen.

8. Die Polarisations Ebenen der beiden Strahlen, in die das Bündel durch die Schnittebene geteilt wird, bilden nun, wie man leicht sieht, miteinander einen Winkel, der etwas kleiner



Fig. 3.

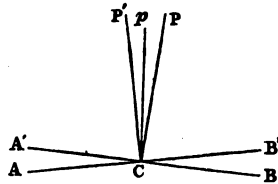


Fig. 4.

ist als der doppelte Winkel DCS (Fig. 1). Es sei nun die Papierebene senkrecht zu dem Bündel, dann sind die Spuren dieser Polarisations Ebene durch $AB', A'B$ dargestellt. CP, CP' sollen senkrecht zu diesen Geraden sein. Cp sei die Spur der Polarisations Ebene eines Strahles, der parallel den Kanten geht und an einem Ende des Prismas eintritt. Solange dann irgend welcher Unterschied zwischen den Winkeln PCp und $P' Cp$ ist, werden auch die Intensitäten der beiden Teile des austretenden Strahles verschieden sein und umgekehrt: wenn diese Intensitäten gleich sind, halbiert die Polarisations Ebene des Strahles Cp offenbar den Winkel PCP' . [376]

9. Um das Instrument zur Bestimmung der Polarisations Ebene eines gegebenen Strahles zu verwenden, braucht man

nur durch das Prisma ein aus Parallelstrahlen zusammengesetztes zylindrisches Bündel zu senden, und dann das Prisma so lange um seine Achse zu drehen, bis die Intensitäten der zwei halbkreisförmigen Bilder einander gleich sind. Nach der Entfernung dieses Strahles führt man den gegebenen ein und dreht das Prisma, bis wieder die Intensitäten gleich sind. Der Winkel, um den das Prisma beim Übergang von der ersten zur zweiten Beobachtung gedreht wurde, ist der Winkel zwischen den Polarisationssebenen der beiden Strahlen. Zur direkten Bestimmung der Drehung beim Durchgang durch eine Flüssigkeit hat man nur Gleichheit der Intensitäten vor und nach dem Durchgang herzustellen. Die Drehung des Prismas wird gemessen, indem man es an einem geteilten Kreise befestigt, der sich mit ihm dreht.

10. Die Bestimmung des Winkels α ($= PCP$) derart, daß dem Prisma das höchste Maß von Empfindlichkeit gesichert ist, wird notwendigerweise von der Natur des eintretenden Strahles abhängen. Wenn die Elementarstrahlen, aus denen sich dieses Bündel zusammensetzt, in Ebenen polarisiert sind, die genau parallel zueinander liegen, so verwendet man am besten ein Prisma, das unter einem sehr kleinen Winkel geschnitten ist, und dazu ein starkes einfallendes Licht. Es kann in der Tat gezeigt werden, daß alsdann die Empfindlichkeit des Instrumentes um so größer ist, je kleiner der Winkel α wird, wenn gleichzeitig die Intensität des einfallenden Lichtes erhöht wird, um für das analysierte Licht dieselbe Intensität zu bewahren. Sind die Polarisationssebenen der Elementarstrahlen unter kleinen Winkeln gegeneinander geneigt, so wird der beste Wert von α von gleicher Größenordnung sein wie diese Winkel.

11. Um dies zu beweisen, sei $k \cdot a_n$ die Intensität eines der auf das analysierende Prisma fallenden Elementarstrahlen, wo k eine von der Natur des angewandten Lichtes abhängige Konstante ist, und das gleiche für alle Elementarstrahlen. Sei θ_n das Komplement des Winkels, den die Polarisationssebene dieses Strahles mit einer der Ebenen bildet, in der analysiert wird. Dann wird $\alpha - \theta_n$ das Komplement des Winkels sein, zwischen derselben Polarisationssebene und der andern Analyseebene. Die Intensitäten dieser Strahlen bei ihrem Austritt aus dem Prisma werden sein: $ka_n \sin^2 \theta_n$ und $ka_n \sin^2 (\alpha - \theta_n)$.

[377] Da nun die Intensitäten der austretenden Strahlen in den beiden Bildern gleich sind, haben wir

$$\Sigma a_n \sin^2 \theta_n = \Sigma a_n \sin^2 (\alpha - \theta_n)$$

oder

$$(1) \quad \Sigma a_n \sin (\alpha - 2\theta_n) = 0.$$

Wird nun das Prisma um einen kleinen Winkel $\delta\theta$ gedreht, so wird der Unterschied in den Intensitäten der beiden Bilder sein:

$$k \delta\theta \Sigma a_n \{\sin 2\theta_n + \sin 2(\alpha - \theta_n)\}$$

oder

$$2k \sin \alpha \cdot \delta\theta_n \Sigma a_n \cos (\alpha - 2\theta_n).$$

Die Empfindlichkeit des Instrumentes ist folglich proportional

$$k \sin \alpha \Sigma a_n \cos (\alpha - 2\theta_n).$$

Wird nun die Intensität des eintretenden Lichtes so gewählt, daß die des analysierten Lichtes unveränderlich ist, so werden wir bekommen:

$$\begin{aligned} k \Sigma a_n \sin^2 \theta_n &= k \Sigma a_n \sin^2 (\alpha - \theta_n) = \\ \frac{1}{2} k \Sigma a_n [\sin^2 \theta_n + \sin^2 (\alpha - \theta_n)] &= \\ \frac{1}{2} k \Sigma a_n [1 - \cos \alpha \cos (\alpha - 2\theta_n)] &= \text{konst.} \end{aligned}$$

Folglich wird das Maß der Empfindlichkeit des Instrumentes sein:

$$S = \frac{\sin \alpha \Sigma a_n \cos (\alpha - 2\theta_n)}{\Sigma a_n - \cos \alpha \Sigma a_n \cos (\alpha - 2\theta_n)}.$$

Da nun die Elementarstrahlen in Ebenen polarisiert sind, die kleine Winkel miteinander bilden, können wir setzen:

$$2\theta_n = \varepsilon + \alpha_n,$$

wo ε für alle Strahlen dasselbe ist, und die α_n klein und unabhängig von dem Winkel, unter dem das Prisma geschnitten wurde.

Es folgt also

$$\frac{1}{S} = \frac{\Sigma a_n}{\sin \alpha [\cos (\alpha - \varepsilon) \Sigma a_n \cos \alpha_n + \sin (\alpha - \varepsilon) \Sigma a_n \sin \alpha_n]} - \cot \alpha$$

oder, für $\Sigma a_n = A$, $\Sigma a_n \cos \alpha_n = B$, $\Sigma a_n \sin \alpha_n = C$ setzend

$$(2) \quad \frac{1}{S} = \frac{A}{B \sin \alpha \cos (\alpha - \varepsilon) + C \sin \alpha \sin (\alpha - \varepsilon)} - \cot \alpha.$$

[378] Dieselben Substitutionen in der Gleichung

$$\Sigma a_n \sin (\alpha - 2\theta_n) = 0$$

geben

$$B \sin(\alpha - \varepsilon) - C \cos(\alpha - \varepsilon) = 0$$

und hieraus durch Substitution in (2)

$$\frac{1}{S} = \frac{A}{\sqrt{B^2 + C^2}} \cdot \operatorname{cosec} \alpha - \cot \alpha.$$

Wenn die Empfindlichkeit des Prismas ein Maximum sein soll, muß dieser Ausdruck, als Funktion von α betrachtet, ein Minimum sein, also ist

$$A \cdot \cos \alpha = \sqrt{B^2 + C^2}.$$

Sind alle Strahlen in der gleichen Ebene polarisiert, so ist $\alpha_n = 0$, $C = 0$, $B = A$ und deshalb

$$\cos \alpha = 1, \quad \alpha = 0,$$

was zeigt, daß die Empfindlichkeit immer wächst mit der Verkleinerung von α . Ist α_n eine kleine Größe erster Ordnung, so wird sich B von A offenbar um eine Größe zweiter Ordnung unterscheiden, und C wird von erster Ordnung sein. Daher unterscheidet sich $\cos \alpha$ von der Einheit um eine Größe zweiter Ordnung, oder α selbst wird von der ersten Ordnung sein.

Bei den Experimenten über das Drehungsvermögen von Flüssigkeiten, die den Gegenstand dieser Untersuchung bilden, fallen die Polarisations Ebenen nie zusammen, sondern sind durch Winkel voneinander getrennt, die sich mit der Natur der beobachteten Flüssigkeit ändern. Im allgemeinen habe ich ein Prisma mit einem Wert von ungefähr $1^{\circ}45'$ für α und Lampenlicht genommen.

Der Kompensator.

12. Zur direkten Bestimmung des Winkels, um den die Polarisations Ebene eines Strahles gedreht wird, genügt das schon beschriebene Analysatorprisma. Aber die Methode der direkten Messung ist für die Erscheinung der rotatorischen Polarisation nur bei homogenem Licht anwendbar. Denn ist es inhomogen, so dispergieren die [379] Polarisations Ebenen der Elementarstrahlen so stark, daß man nicht einmal annähernd von der Polarisations Ebene des austretenden Strahles reden kann. Ohne Sonnenlicht kann man sich nicht leicht einen Strahl homogenen Lichtes verschaffen, der hell genug wäre,

ein deutliches Bild zu geben, nachdem er schon durch ein Prisma gegangen ist, das ihn fast auslöscht. Die praktische Schwierigkeit, sich ein starkes, homogenes Licht zu verschaffen, hat die Physiker allgemein veranlaßt, die Kompensationsmethode zu bevorzugen. Hierbei mißt man die Wirkung des Durchganges durch eine Substanz nicht direkt, sondern diese Wirkung wird aufgehoben infolge des Durchganges durch eine zweite Substanz, die die Polarisationsebene in einer Richtung dreht, die der durch die erstere erzeugten entgegengesetzt ist. Kann man die Längen der Schichten beider Substanzen messen, so haben wir damit eine Methode, das Drehungsvermögen einer gegebenen Substanz in Werten irgend einer andern, die als Norm dient, auszudrücken. Es möge R das Drehungsvermögen der einen Substanz und l die Länge der Schicht, durch die das Licht geht, sein; R' und l' dasselbe für die zweite Substanz. Sind nun die Längen der Schichten derart, daß die Wirkung der einen durch die der andern aufgehoben wird, so haben wir (unten p. 384)

$$Rl = R'l',$$

eine Gleichung, die nur eine unbekannte Größe R enthält, sobald die Längen l und l' bestimmt worden sind. Es bleibt nur noch zu erklären, wie diese gemessen werden.

Was die erste, l , anbetrifft, so besteht keine Schwierigkeit. Bei allen Instrumenten ist die zu untersuchende Flüssigkeit in einer beiderseitig mit Glasplatten verschlossenen Röhre enthalten, deren Länge genau gemessen ist. Die Länge ist also eine von der Konstruktion des Apparates abhängige Konstante. Die Art der Bestimmung von l' richtet sich nach der Natur der kompensierenden Substanz. Bei dem von mir benutzten Polarimeter ist die kompensierende Substanz eine Flüssigkeit, die sich in einem am unteren Ende mit Glas verschlossenen Gefäß befindet. Die Länge der Flüssigkeitssäule, durch die das Licht geht, wird durch eine Verlängerung eingestellt, die, ebenfalls mit Glas verschlossen, parallel ihrer Achse bewegt werden kann.

Das Polarimeter.

[380] 13. Die Gesamtansicht des von mir bei diesen Untersuchungen benutzten Instrumentes zeigt nebenstehende Abbildung (Fig. 5). Das Licht gibt eine Lampe, die Paraffin oder

(vielleicht besser) [381] einen jener aus dem Petroleum gewonnenen Kohlenwasserstoffe brennt*). Da man sich eine kleine, helle Flamme verschaffen muß, versieht man die Lampe mit einem Flachdocht, der eine sehr große Helligkeit gibt, wenn seine Schmalseite dem Polarimeter zugekehrt wird. Das Licht der Lampe geht durch eine Sammellinse, die aus



Fig. 5.

zwei großen Plankonvexlinsen besteht, und die Lampe wird so genau wie möglich in den Brennpunkt der unteren Linse gerückt. Oberhalb der Sammellinse befindet sich eine kurze

* Der Kohlenwasserstoff, den ich selbst anwandte, und den ich sehr zufriedenstellend fand, hieß »Lucigen« und wird von Messrs. Dixon und Hughes, Dublin, Erne-street, hergestellt.

Röhre, die an einem Ende ein Mikroskopobjektiv trägt und am andern ein Diaphragma. Dieses ist in der Mitte von einer sehr kleinen Öffnung durchbohrt, die im Brennpunkt des Objektivs und, wenn das Instrument eingestellt ist, auch im Hauptbrennpunkt der oberen Linse der Sammellinse liegt. Durch diese Einrichtung erhält man ein Lichtbündel, dessen Strahlen ziemlich genau parallel sind zu der den Röhren gemeinsamen Achse. Dieses Bündel wird polarisiert bei seinem Durchgang durch ein Nicolsches Prisma, das in der Röhre *DD* ist. Dann tritt das Licht in den Kompensator *EE* ein, der wie oben beschrieben konstruiert ist. Die Länge der kompensierenden Schicht wird durch die Röhre, die am oberen Ende offen und am unteren mit einer Glasplatte verschlossen ist, eingestellt. Diese Röhre ist an dem Querstück *VV* befestigt, das einen Nonius trägt, dessen Teilung der der Skala *SS* entspricht. Diese selbst ist auf der Schiene *ZZ*, die alle Teile des Instruments trägt, befestigt. Das Querstück *VV* kann über *ZZ* gleiten, seine Bewegung geschieht durch eine Kette, die beiderseitig an *ZZ* befestigt ist und über ein an *VV* sitzendes Zahnräd geht. Auf diese Weise kann die Röhre *FF* parallel ihrer Achse bewegt werden, und durch eine einfache Einrichtung stehen der Nullpunkt des Nonius und der Skala dann nebeneinander, wenn das untere Ende der Röhre das Glas berührt, das die untere Öffnung von *EE* schließt. Offenbar bedeutet dann die Zahl an der Skala, deren Einteilung noch 0,001 Zoll abzulesen erlaubt, die Länge der Flüssigkeitsschicht, zwischen dem Ende des Gefäßes und dem Ende der Röhre. Dies ist die kompensierende Schicht, von der bei Beschreibung des Kompensators gesprochen wurde.

Die zu untersuchende Flüssigkeit, durch die alsdann das Licht geht, befindet sich in einer beiderseitig mit Glas verschlossenen Röhre. Diese Röhre ist auf dem Schlitten *FF* befestigt, der quer über *ZZ* bewegt werden kann, was dem Beobachter ermöglicht, die Röhre in das Gesichtsfeld herein- oder herauszurücken. [382] Der Schlitten vermag zwei Röhren auf einmal zu halten, die so hintereinander in das Gesichtsfeld gebracht werden können, eine Anordnung, die vergleichende Beobachtungen sehr erleichtert. *GG* ist eine Röhre, in der sich ein wie oben beschriebenes Prisma befindet, und *HH* ist ein Ramsdensches Okular.

Um die Anwendung des Instrumentes zu zeigen, wollen wir annehmen, es solle die Konzentration einer Rohrzuckerlösung

bestimmt werden. Französisches Terpentinöl diene als Kompensationsflüssigkeit. Eine der vom Schlitten FF getragenen Röhren wird mit der gegebenen Lösung, die andere mit einer Lösung von bekannter Konzentration gefüllt. Nachdem die Röhren auf den Schlitten gelegt worden sind, wird die erste in die Gesichtslinie gebracht, und der Schlitten VV so lange bewegt, bis die Helligkeiten beider Bilder einander gleich sind. Die Ablesung an der Skala wird jetzt aufgeschrieben. Darauf wird die Röhre mit der Lösung von bekannter Konzentration in die Gesichtslinie gebracht und derselbe Prozeß wiederholt. Sind dann S, S' die Mengen Rohrzucker, die im gleichen Volumen jeder Lösung sind, und R, R' die Ablesungen an der Skala bei beiden Experimenten, so ist

$$S : S' = R : R',$$

woraus folgt:

$$S = \frac{R}{R'} \cdot S'.$$

Die Bürette.

14. Bei vielen Experimenten der vorliegenden Schrift hat man zu einer gegebenen Lösung eine genau abgemessene Menge einer andern Flüssigkeit zu setzen. Hierzu fand ich die folgende Einrichtung ebenso passend wie genau.

$ABCD$ (Fig. 6) ist ein fester Holzrahmen, der für immer auf dem Tische befestigt werden mag; FF ist eine in den Rahmen gesetzte Röhre aus Buxbaumholz, die einen durch eine Schraube S bewegten Stempel P enthält. $GGGG$ ist eine gebogene Glasröhre, die einerseits mit der Buxbaumröhre verbunden ist und andererseits die graduierte Glasröhre EE trägt. [383] Nach Entfernung des Stempels aus der Röhre FF wird Quecksilber in diese gefüllt, das natürlich auch in dem gebogenen Rohr $GGGG$

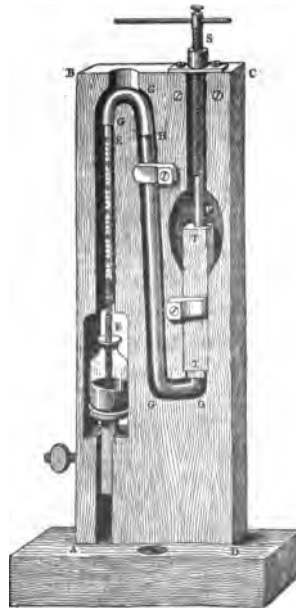


Fig. 6.

bis zur gleichen Höhe steigt. Dann dreht man durch die Schraube S den Stempel in die Röhre FF hinein, wodurch das Quecksilber bis zu einer gewissen Höhe H in der gebogenen Röhre geht. Läßt man nun das Ende von EE in ein Gefäß tauchen, das die Flüssigkeit, die in einer bestimmten Menge zugesetzt werden soll, enthält, und dann die Schraube zurückgehen, so wird das Quecksilber in der gebogenen Röhre fallen, und die erforderliche Flüssigkeit in EE emporsteigen. Sobald es zur verlangten Höhe, die man sehr genau durch das Kathetometer bestimmen kann, gestiegen ist, wird das Gefäß mit dieser Flüssigkeit entfernt, und dasjenige unter EE gebracht, welches die Lösung enthält, zu der der Zusatz gemacht werden soll. Dreht man jetzt die Schraube nieder, so steigt das Quecksilber von neuem in die gebogene Röhre und zwingt notwendigerweise dadurch die in EE enthaltene Flüssigkeit, in das bereitstehende Gefäß zu laufen.

II. Definitionen und Gesetze des Drehvermögens. — Allgemeine Meßmethoden.

15. Geht ein Strahl polarisierten Lichtes durch eine Schicht einer Substanz, die Drehungsvermögen hat, so ist der Winkel, um den die Polarisationssebene gedreht wird, im allgemeinen — bei derselben Substanz — der Schichtlänge proportional. Bezeichnet R den Drehungswinkel, l die Länge der Schicht und C eine von der Natur der Substanz abhängige Konstante, so ist

$$R = Cl.$$

[384] Ist die drehende Substanz in ihrem natürlichen Zustande ein durchsichtiger fester oder flüssiger Körper, so stellt C sein Drehungsvermögen dar. Diese Definition mag wie folgt ausgedrückt werden:

Das Drehungsvermögen eines durchsichtigen festen oder flüssigen Körpers wird gemessen durch die Drehung der Polarisationssebene eines Strahles von bestimmter Farbe bei seinem Durchgange durch eine Längeneinheit des Körpers.

Befindet sich die drehende feste Substanz in Lösung, so weiß man, daß die Drehung proportional der in einem gegebenen Flüssigkeitsvolumen enthaltenen Menge des festen Körpers ist oder, wie man gewöhnlich sagt, der Konzentration

der Lösung proportional ist. Ist s die Menge des in einem gegebenen Volumen b enthaltenen festen Körpers C' das Drehungsvermögen dieses Körpers in Lösung, so folgt

$$R = \frac{C' \cdot ls}{b},$$

oder in Worten:

Das Drehungsvermögen eines in Lösung befindlichen festen Körpers wird gemessen durch die Drehung der Polarisations-ebene eines Strahles von bestimmter Farbe beim Durchgange durch die Längeneinheit einer Lösung, die in der Volumeneinheit eine Gewichtseinheit des Körpers enthält.

16. Die zur Bestimmung des Drehungsvermögens aufgelöster fester Körper angewandte Methode, war folgende:

Das Lösungsmittel war im allgemeinen rektifizierter oder Normalalkohol. Gelegentlich benutzte ich Wasser und bei einigen Versuchen Chloroform. Aber zum Vergleich des Drehungsvermögens verschiedener Substanzen muß man unbedingt dasselbe Lösungsmittel anwenden, weil sich das Drehungsvermögen einer Substanz mit dem Lösungsmittel ändert. So sieht man z. B. aus Tab. I (Seite 77), daß das Drehungsvermögen von Narkotin in Chloroform viel größer ist, als das derselben Substanz in Alkohol. Ähnlich ist das Drehungsvermögen von Salicin in Alkohol viel kleiner als in Wasser. [385] Deshalb habe ich allgemein dasselbe Lösungsmittel angewandt; und ich wählte dazu Alkohol, da es für die von mir untersuchten Substanzen ein besseres Lösungsmittel als Wasser ist und viel geeigneter als Chloroform erscheint. Bei Aufstellung der Tabelle habe ich in jedem Falle sorgfältig das Lösungsmittel angegeben, damit der Leser unterscheiden kann, welche Experimente wirklich miteinander vergleichbar sind und welche nicht.

17. Für die Konzentration der zu untersuchenden Substanz kann man keine feste Regel angeben. Der Grund dieser Unsicherheit ist in den Fehlern zu suchen, die notwendig dem Kompensationsverfahren anhaften. Wenn ein Strahl geradlinig-polarisierten weißen Lichtes durch eine drehende Substanz geht, wirkt die drehende Kraft in sehr verschiedenem Maße auf die Polarisations-ebene der Elementarstrahlen ein, aus denen der weiße Strahl besteht. So ist beim Quarz für das äußerste Violett die Drehung der Ebene ungefähr zwei bis dreimal so groß als für das äußerste Rot. Nun zwingt uns die Theorie jedes

kompensierenden Polarimeters zu der Annahme, daß bei vollständiger Kompensation für irgend einen Strahl diese auch eintritt für jeden andern Strahl — wenn wir hierfür die Schichtlängen einstellen.

Sind also R_r, R'_r die Drehungen (in entgegengesetzten Richtungen) die den Polarisationssebenen des roten Strahles durch die beiden Medien gegeben werden, R_v, R'_v dieselben Drehungen für den violetten Strahl, so ist, wenn wir $R_r = R'_r$ annehmen, auch $R_v = R'_v$. Das ist offenbar gleichbedeutend mit der Annahme, daß das Mittel der Drehungsvermögen zweier Substanzen für alle Elementarstrahlen dasselbe ist.

Aber diese Annahme ist in vielen Fällen sehr weit von der Wahrheit entfernt. Wenn man z. B. die feste Röhre mit amerikanischem Terpentinöl und das Kompensationsgefäß mit französischem Terpentinöl füllt, findet man, nachdem die Kompensation so vollständig wie möglich hergestellt ist, einen deutlichen Farbenunterschied zwischen den beiden Bildern: das rechte Bild ist rot, das linke blau. Da nun die Intensitäten beider Bilder einander gleich gemacht waren, müssen wir annehmen, daß die Kompensation für den Hauptstrahl q. p. vollkommen ist. Die Polarisationssebene des Hauptstrahles ist deshalb in ihre ursprüngliche Lage zurückgedreht worden. Da aber das rechte Bild rot ist, also einen Mangel an blauem Licht zeigt, ist es klar, das es dunkel gewesen wäre, wenn das eintretende Licht blau war. [386] Nach der im Polarimeter benutzten Einrichtung müßten wir hieraus folgern, daß das Endergebnis der Wirkung beider Strahlen in einer Drehung des blauen Strahles nach rechts besteht. Für den blauen Strahl ist deshalb die vom amerikanischen Terpentinöl verursachte Rechtsdrehung größer, als die Linksdrehung durch das französische. Das Umgekehrte gilt offenbar für den roten Strahl. Hier ist die durch das amerikanische Terpentinöl verursachte Drehung geringer als die durch das französische, wie eine ähnliche Überlegung zeigt. Diese Ergebnisse können wir ausdrücken, wenn wir sagen, daß das amerikanische Terpentinöl die Polarisationssebene mehr dispergiert als das französische.

Wenn sich umgekehrt zwei Substanzen merklich in ihrem Dispersionsvermögen in bezug auf die Polarisationssebene eines Strahles weißen Lichts, der durch zwei so gut wie möglich kompensierende Schichten ging, unterscheiden, dann wird dieser Strahl bei seiner Analyse zwei Bilder geben, die deutlich in

ihrer Farbe verschieden sind. Rot erscheint in dem Bilde, das mit der dispergierenden Substanz gleichnamig ist, d. h. rechts oder links, je nachdem die links- oder rechtsdrehende Substanz mehr dispergiert.

Ist dieser Farbenunterschied groß, so wird er die Beobachtung sehr erschweren, und diese Schwierigkeit wird offenbar mit der Konzentration der angewandten Lösung wachsen. Andererseits muß man sich erinnern, daß, je kleiner die Gesamtablesung ist, desto größer das Gewicht eines Fehlers wird. Als geeignetste Konzentration fand ich eine solche, die eine Schicht amerikanischen Terpentinöls von 1,5—2 Zoll Länge erfordert. Mit einem Rohr von 9,6 Zoll läßt sich das nur bei Substanzen erreichen, die sehr löslich sind, wie Salicin, Chinin, Brucin. Bei den weniger löslichen, wie Strychnin, Cinchonin, Narkotin, macht man die Lösung so konzentriert wie möglich; nur muß man dafür sorgen, genügend unterhalb des Sättigungspunktes zu bleiben, um die Ausscheidung von Krystallen zu vermeiden. [387] Die Konzentration wird am besten durch vollständiges Eindampfen eines bekannten Volumens und Wägen des Rückstandes ermittelt. Enthielt die betreffende Substanz Krystallwasser, so habe ich zu seiner Vertreibung immer genügend Hitze gebraucht. Die in der Tafel gegebenen Drehungsvermögen sind deshalb auf die wasserfreien Substanzen zu beziehen.

18. Es sei l die Länge der die Lösung enthaltenden Röhre, s ihre Konzentration, gemessen durch die Anzahl grains im Kubikzoll, r_1 das Drehungsvermögen der Substanz. Ebenso sei r die Ablesung an der Skala oder die Schichtlänge der kompensierenden Flüssigkeit, und f ihr Drehungsvermögen. Dann ist

$$ls_1 r_1 = r \cdot f.$$

Diese Gleichung gäbe r_1 , das gesuchte Drehungsvermögen in Werten der kompensierenden Flüssigkeit. Da sich aber das Drehungsvermögen von Terpentinöl, das meist als kompensierende Flüssigkeit diente, bei verschiedenen Proben sehr ändert, hielt ich es für besser, zum Vergleich eine Substanz zu nehmen, deren Drehungsvermögen fester bestimmt ist. Die hierfür gewählte Substanz ist eine Lösung von Salicin in Normalalkohol. Sei s_0 die Konzentration dieser Lösung, r_0 das Drehungsvermögen, r' die Ablesung. Dann ist

$$ls_0 r_0 = r' \cdot f.$$

Dividieren wir diese Gleichungen durcheinander, so finden wir:

$$\frac{r_1}{r_0} = \frac{r s_0}{r' s_1}.$$

Nehmen wir nun als Einheit des Drehungsvermögens die beim Durchgange durch eine Salicinlösung entstandene Drehung — wenn diese Lösung 1 grain im Kubikzoll enthält und eine Länge von einem Zoll hat —, so bekommen wir

$$r_0 = 1$$

und dann

$$r_1 = \frac{r s_0}{r' s_1}.$$

Die Spalte des Drehungsvermögens in Tab. I S. 77 enthält die Werte dieses Bruches für die verschiedenen von mir untersuchten Substanzen.

III. Saccharimetrie.

[388] 19. Eine der allgemeinsten, wie auch (vom praktischen Standpunkte aus) wichtigsten Anwendungen der Erscheinungen der rotatorischen Polarisation ist die Saccharimetrie, d. h. die Bestimmung des Zuckergehaltes einer gegebenen Lösung. Die Bestimmung auf optischen Wege gründet sich auf der Tatsache, daß *ceteris paribus* das Drehungsvermögen einer Lösung proportional der in einem Volumen denselben enthaltenen aktiven Masse ist. Enthielte also eine Zuckerlösung nur eine Zuckerart, so wäre die Konzentration der Lösung sogleich nach der p. 384 angegebenen Methode bestimmt. Meist jedoch, befindet sich mehr als eine Zuckerart in der Lösung, und die Untersuchungsmethode ist dann nicht mehr so einfach. Ich werde das Problem hier in der allgemeinen Form besprechen, in der es von Dr. *Apjohn* behandelt worden ist, der zeigte, ('Transactions of the Royal Irish Academy', 24. Band p. 587), daß wir durch eine Vereinigung optischer und chemischer Methoden die vollständige Analyse einer Lösung, die drei Zuckerarten enthält, durchführen können.

20. Wir wollen annehmen, die drei Zuckerarten einer gewissen Lösung seien: 1. Rohrzucker; 2. Invertzucker; 3. Traubenzucker. Dies sind die in der Praxis am meisten vorkommenden Zuckerarten.

Erste Beobachtung: Die erste der festen Röhren des

Polarimeters wird gefüllt mit der zu untersuchenden Lösung, die zweite mit einer Rohrzuckerlösung, die 100 grains in 3 Kubikzoll enthält. Die Ablesungen an der Skala seien hierfür bezüglich l_1, l_2 . Als Kompensationsflüssigkeit diene französisches Terpentinöl.

Zweite Beobachtung: Die beiden Lösungen der ersten Beobachtung werden mit je $\frac{1}{10}$ ihres Volumens reiner Salzsäure versetzt, auf eine Temperatur von 150° Fahrenheit gebracht und 20 Minuten auf dieser Temperatur erhalten. Bekanntlich wird dadurch die ganze Menge des Rohrzuckers in Invertzucker übergeführt, während der Traubenzucker unverändert bleibt. Die festen Röhren des Polarimeters werden dann mit diesen invertierten Lösungen gefüllt. Die Ablesungen seien bezüglich l'_1, l'_2 , und als Kompensationsflüssigkeit diene jetzt eine Rohrzuckerlösung, die 100 grains im Kubikzoll enthält.

[389] Es seien c, i, g die Mengen Rohr-, Invert- und Traubenzucker und C, I, G die Drehungsvermögen dieser einzelnen Zuckerarten. l sei die Länge der festen Röhre und F das Drehungsvermögen des französischen Terpentinöls. Dann folgt aus der ersten Beobachtung:

$$(1) \quad l(C \cdot c - I \cdot i + G \cdot g) = F \cdot l_1$$

$$(2) \quad 100 C \cdot l = 3 F l_2.$$

Aus der zweiten Beobachtung

$$(3) \quad l[(c + i)I - Gg] = 110 C l'_1$$

$$(4) \quad I \cdot l = 3,3 \cdot C l'_2$$

denn wir haben uns zu erinnern, daß die Ablesungen l'_1, l'_2 mit dem Koeffizienten 1,1 multipliziert werden müssen, wegen der Verdünnung der Lösung beim zweiten Versuche.

Durch Addition der 1. und 3. dieser Gleichungen ergibt sich:

$$(5) \quad l(C + I) \cdot c = F l_1 + 110 C \cdot l'_1$$

und der Kürze halber

$$(6) \quad I = K \cdot C, \quad G = K' \cdot C, \quad F = K'' \cdot C$$

setzend

$$(7) \quad l(1 + K)c = K'' \cdot l_1 + 110 l'_1.$$

Anderseits folgt aus den Gleichungen (2) und (4) des vorstehenden Systems

$$(8) \quad 100l = 3K''l_2, \quad 10K \cdot l = 33l'_2.$$

Diese Gleichungen geben die Werte für K'' , K , und Gleichung (7) gibt dann den Wert für c , die Menge des Rohrzuckers im Kubikzoll der gegebenen Lösung.

Setzen wir nun die Werte für I , G aus (6) in Gleichung (1) ein, so bekommen wir:

$$(9) \quad K'g - Ki = \frac{K''l_1}{l} - c = \frac{KK''l_1 - 110l'_1}{(1 + K)l}$$

[390] Wir haben dann eine Gleichung zwischen g und i , sobald K' bestimmt ist.

Zur Bestimmung dieses Koeffizienten hat man eine Lösung von Traubenzucker mit 100 grains in 3 Kubikzoll herzustellen, und diese in die feste Röhre an Stelle der gegebenen Lösung der ersten Beobachtung zu füllen. Bezeichnet l_3 die Ablesung an der Skala, so bekommen wir:

$$100Gl = 3Fl_3,$$

woraus durch Division dieser Gleichung durch die zweite desselben Systems entsteht:

$$K' = \frac{l_3}{l_2}.$$

Wir sind solchermaßen durch die optische Methode in den Stand gesetzt, c zu bestimmen, und eine Gleichung zwischen g und i zu finden. Die zweite Gleichung zwischen diesen Mengen wird mittels der *Barreswilschen* Kupferlösung erhalten, durch die wir, wie bekannt, die Gesamtmenge an Zucker in einer Lösung finden können.

21. Es ist vielleicht gut, einige zum Gelingen dieses Experimentes notwendigen Vorsichtsmaßregeln zu erwähnen.

(1) Es ist gezeigt worden, daß die Menge des in der Lösung vorhandenen Rohrzuckers durch die optische Methode allein gefunden werden kann, ohne Zuhilfenahme der Kupferlösung. Die Richtigkeit dieses Verfahrens hängt jedoch davon ab, ob bei der ersten und zweiten Beobachtung die Temperaturen gleich sind. Denn das Drehungsvermögen des Invertzuckers ändert sich sehr schnell mit der Temperatur, während das von Rohrzucker nahezu konstant bleibt. Bei Temperaturunterschieden wird also I bei diesen beiden Beobachtungen verschiedene Werte haben, und es ist nicht mehr möglich, g und i wie vorher durch einfache Addition der zwei aus diesen

Beobachtungen erhaltenen Gleichungen zu eliminieren. Darum ist es auch nicht mehr möglich, den Betrag des Rohrzuckers durch die optische Methode allein zu bestimmen. Es mag aber gerade oft vorkommen, daß die Bestimmung des Rohrzuckers allein von praktischer Bedeutung ist. Es ist folglich wünschenswert, die auf p. 388 beschriebenen Beobachtungen bei genau gleichen Temperaturen anzustellen.

(2) Bekanntlich ist das Drehungsvermögen einer frisch bereiteten Traubenzuckerlösung größer als das einer solchen, die schon einige Zeit gestanden hat. [391] Das Drehungsvermögen kann jedoch auf seinen kleinsten Wert gebracht werden, wenn man die Lösung erst auf 180° Fahrenheit erhitzt und dann abkühlen läßt. Man muß deshalb die die drei Zuckerarten enthaltende Lösung auf dieselbe Temperatur erhitzen, damit das Drehungsvermögen des darin vorkommenden Traubenzuckers auf einen festen Wert gebracht wird.

22. Man muß sich erinnern, daß in den Gleichungen (1), (2), (3), (4) der Invertzucker so gerechnet wird, als hätte er dasselbe Atomgewicht wie Rohrzucker. Denn wie aus der Art, in der Gleichung (3) und (4) von Gleichung (1) und (2) abgeleitet wurden, hervorgeht, ist die Gewichtseinheit des Invertzuckers nicht, wie sonst, eine gewisse feste Masse, sondern die Menge Invertzucker, die von einer Gewichtseinheit Rohrzucker abgeleitet ist. Um also das wahre Gewicht des Invertzuckers zu erhalten, müßte der Wert von i in Gleichung (9) im Verhältnis von 171 : 198 = 19 : 22 vermehrt werden.

Anmerkung. Man hat zu beachten, daß bei Annahme des Koeffizienten 22 : 19 der durch die Kupferlösung bestimmte Zucker als kristallisierender Traubenzucker berechnet wird und deshalb ein Atom Wasser enthält. Wird dieser Zucker als Invert- oder nicht kristallisierender Zucker berechnet, so müßte der Koeffizient 20 : 19 sein.

Bei Anwendung von *Barreswils* Lösung berechnet man natürlich jede der Zuckerarten so, als hätten sie alle das Atomgewicht des Traubenzuckers. Es ist daher erforderlich, i wegen des Unterschiedes des Atomgewichtes zu verbessern. Aus Gleichung (9), wird dann:

$$K'g - \frac{19}{22} Ki = \frac{KK''l_1 - 110l'_1}{(1 + K)l}$$

Aus ähnlichem Grunde würde aus der mittels der Kupferlösung erhaltenen Gleichung

$$\frac{22}{19} c + i + g = \text{konst.}$$

IV. Über die Veränderung im Drehungsvermögen der organischen Alkaloide durch Zusatz von Säure.

23. Es ist bekannt, daß das Drehungsvermögen von Lösungen einiger organischer Alkaloide durch den Zusatz einer Säure merklich verändert wird. So werden z. B. die Drehungsvermögen von Chinin- und Cinchoninlösungen vergrößert, während die von Strychnin, Brucin, Codein verringert und die von Narkotin und Nikotin umgekehrt werden (bei gentgendem Zusatz von Säure).

[392] Das Drehungsvermögen des Salzes von irgend einem dieser Alkaloide kann durch eine der folgenden Methoden bestimmt werden.

(1) Wenn das Salz kristallisiert erhalten werden kann, werden wir es nach der im Abschnitt II gegebenen Methode als besonderen Körper behandeln.

(2) Haben wir von der Basis eine Lösung (von bekannter Konzentration) hergestellt, so können wir durch Abmessen eine solche Menge Säure hinzufügen, daß die ganze Basis in das gewünschte Salz verwandelt wird, und darauf die Drehung der mit Säure versetzten Lösung bestimmen. Sei α das Atomgewicht der angewandten Säure, β das der Basis, s die Konzentration der ursprünglichen Lösung, q_1 das Drehungsvermögen des Salzes und r die Drehung (gemessen durch Ablesung an der Skala) der mit Säure versetzten Lösung. Ist dann das betrachtete Salz aus m Atomen der Säure und n Atomen der Basis zusammengesetzt, so wird die Konzentration der mit Säure versetzten Lösung, d. h. der Salzgehalt in einem Kubikzoll, sein:

$$\frac{m\alpha + n\beta}{n\beta} \cdot s,$$

und wir bekommen also

$$r = \frac{m\alpha + n\beta}{n\beta} \cdot s q_1$$

woraus folgt

$$q_1 = \frac{n\beta}{m\alpha + n\beta} \cdot \frac{r}{s}.$$

Dies und die folgenden Ergebnisse werden etwas vereinfacht, wenn wir als Einheit des Salzes diejenige Menge nehmen, die sich von einer Einheit der Basis herleitet, und nicht wie

sonst ein festes bestimmtes Gewicht nehmen. Durch diese Vereinfachung wird aus dem vorhergehenden Resultat

$$\varrho_1 = \frac{r}{s}.$$

(3) Eine dritte Methode, die oft passend erscheint, gründet sich auf den Zusatz einer bestimmten Säuremenge, die nicht genügt, das gewünschte Salz zu bilden. Diese Methode ist folgende:

Angenommen, das betrachtete Salz, aus m Atomen Säure und n Atomen Basis bestehend, sei das niedrigste oder unterste saure Salz, das von der gegebenen Säure und Basis gebildet werden könne. [393] Fügt man jetzt zur Lösung nur so viel Säure hinzu, daß nicht die ganze Basis in das gewünschte Salz verwandelt wird, so ist durch diesen Zusatz ein Teil der Basis in Salz verwandelt, während der Rest in freiem Zustande verbleibt.

Es sei a die zu jedem Kubikzoll Lösung gegebene Menge Säure und b die ursprünglich in demselben Volumen enthaltene Basis. Dann ist die Menge der Basis, die sich mit a verbindet,

$$= \frac{n\beta a}{m\alpha}.$$

Nehmen wir nun wie vorher als Einheit des Salzes die einer Einheit der Basis entsprechende Menge, und seien r_1 , ϱ_1 die Drehungsvermögen der Basis und des Salzes, sowie r die abgelesene Drehung der angesäuerten Lösung, so bekommen wir:

$$r = \frac{n\beta a}{m\alpha} \cdot \varrho_1 + \left(b - \frac{n\beta a}{m \cdot \alpha} \right) r_1,$$

eine Gleichung, durch die das Drehungsvermögen, ϱ_1 , des Salzes bestimmt werden kann, wenn das der Basis bekannt ist.

(4) Ist das Salz, dessen Drehungsvermögen gesucht wird, nicht die niedrigste saure Verbindung, die entstehen kann, so erfordert dieses Verfahren eine gewisse Änderung. Denken wir uns, das unmittelbar unterhalb des betrachteten Salzes (im oben erklärten Sinne) Liegende sei durch m' Atome Säure und n' Atome Basis gebildet, wo

$$\frac{m'}{n'} < \frac{m}{n}.$$

Dann soll auch die zur Lösung gegebene Säuremenge genügen,

die gesamte Basis in das niedere Salz zu verwandeln; sie soll aber nicht genügen, die Basis ganz in das höhere Salz zu verwandeln. Diese Bedingung drückt sich algebraisch so aus:

$$a > \frac{m'\alpha}{n'\beta} \cdot b < \frac{m\alpha}{n\beta} b.$$

Es sei nun x die Menge der Säure und y die der Basis, die in dem höheren oder saueren Salze miteinander verbunden sind. [394] Dann sind $a - x$, $b - y$ bezüglich die Mengen Säure und Basis, die im niederen Salze miteinander verbunden sind. Wir haben dann zur Bestimmung von x und y die Gleichungen

$$\frac{\beta \cdot x}{\alpha \cdot y} = \frac{m}{n}; \quad \frac{\beta(a-x)}{\alpha(b-y)} = \frac{m'}{n'}.$$

Lösen wir diese Gleichung nach x und y auf, so finden wir

$$x = \frac{m}{\beta} \cdot \frac{n'\beta a - m'\alpha b}{mn' - m'n}; \quad y = \frac{n}{\alpha} \cdot \frac{n'\beta a - m'\alpha b}{mn' - m'n}.$$

Behalten wir dieselbe Einheit bei wie früher, so ist die Drehung des höheren Salzes, das in der Lösung ist,

$$\frac{n}{\alpha} \cdot \frac{n'\beta a - m'\alpha b}{mn' - m'n} \cdot \varrho_2.$$

Die Menge der Basis, die in dem niederen Salze gebunden ist, ist $b - y$ oder

$$\frac{n'}{\alpha} \cdot \frac{m\alpha b - n\beta a}{mn' - m'n},$$

und die dadurch hervorgerufene Drehung

$$\frac{n}{\alpha} \cdot \frac{m\alpha b - n\beta a}{mn' - m'n} \cdot \varrho_1.$$

Bezeichnen wir nun wie vorhin die Gesamtdrehung der angesäuerten Lösung mit r , so ist

$$r = \frac{(n'\beta a - m'\alpha b)n\varrho_2 + (m\alpha b - n\beta a)n'\varrho_1}{(mn' - m'n)\alpha}.$$

Ist deshalb das Drehungsvermögen ϱ_1 des niederen Salzes bekannt, so können wir aus dieser Gleichung ϱ_2 , das Drehungsvermögen des höheren Salzes, bestimmen. Deshalb hat die Untersuchung mit dem Zusatz einer Säuremenge zur Lösung

der Basis zu beginnen, und zwar so, daß dieser Zusatz nicht genügt, die ganze Basis in das niederste Salz, das gebildet werden kann, zu verwandeln. [395] Besteht dieses Salz aus m_0 Atomen Säure und n_0 Atomen Basis, und ist ϱ_1 sein Drehungsvermögen, r die abgelesene Drehung der mit Säure versetzten Mischung, a die zu jedem Kubikzoll Lösung gegebene Säuremenge, so haben wir wie im ersten Falle

$$r = \frac{n_0 \beta \alpha}{m_0 \alpha} \cdot \varrho_0 + \left(b - \frac{n_0 \beta a}{m_0 \alpha} \right) \cdot r_1.$$

Diese Gleichung bestimmt ϱ_0 , das Drehungsvermögen des niedrigsten sauren Salzes, und so fort für irgend eine Anzahl von Salzen, die die gegebene Basis mit der Säure zu bilden vermag.

(5) Diese Methode setzt natürlich die chemische Konstitution der verschiedenen Salze als bekannt voraus. Wäre das nicht der Fall, so würden die einzelnen Größen

$$\frac{m}{n}, \frac{m'}{n'}$$

unbekannt sein, und die gegebenen Gleichungen nicht genügen. Hier jedoch erhebt sich eine Frage, die von größtem Interesse für die Anwendung der Optik auf die Chemie ist, nämlich: Gibt uns die optische Methode irgend welche Aufschlüsse über die Zahl und Konstitution der Salze, die durch die Vereinigung einer Säure mit einer Basis in mehreren Verhältnissen gebildet werden? Ich will diese Frage im nächsten Abschnitt behandeln.

24. Die zweite Methode kann passend angewandt werden, wenn Basis und Säure sich nur in einem Verhältnis miteinander vereinigen können. Denn in solchem Falle wird es genügen, einen geringen Überschuß über die Säuremenge zu nehmen, die ausreicht, diese Verbindung zu bilden. Dieselbe Methode ist auch anwendbar zur Bestimmung des höchsten sauren Salzes, das sich bilden kann. Die dritte Methode ist in all den Fällen vorzuziehen, wo das Salz, dessen Drehungsvermögen man sucht, nicht das sauerste ist, das Basis und Säure miteinander bilden können. Denn dann wird irgend ein Fehler, sei es durch Überschuß oder Mangel an Säure, notwendigerweise einen großen Fehler verursachen bei den Werten für die Drehungsvermögen, die nach der zweiten Methode erhalten wurden. So kann man z. B. die zweite Methode vor-

teilhaft anwenden bei den Salzen, die durch Verbindung des Strychnins oder Brucins mit Salzsäure oder Salpetersäure entstehen, umso mehr als diese Basen und Säuren nur eine Verbindung miteinander geben. [396] Aber diese selbe Methode kann nicht bei den niederen Salzen des Chinins oder Cinchonins (gleich ob es neutrale oder basische sind) angewandt werden. Denn ist die zur Lösung gegebene Säure im Überschuß vorhanden, so wird die Lösung einen Teil des höheren (oder saueren) Salzes enthalten, und fehlt Säure, so wird die Lösung einen Teil der freien Basis enthalten. In beiden Fällen wird die Methode ein ungenaues Resultat geben. (Siehe die Anmerkung zu Abschnitt V.)

V. Anwendung der optischen Methode zur Bestimmung der verschiedenen Verbindungen, die eine Basis mit einer Säure zu bilden vermag.

25. Wenn das niedrigste Salz, das von einer Basis mit einer Säure gebildet werden kann, m Atome Säure und n Atome Basis enthält, und wenn hierzu eine Säuremenge a für jeden Kubikzoll Lösung gebraucht wird, so ist die Drehung dieser angesäuerten Lösung nach p. 395 durch die Gleichung

$$(1) \quad r = \frac{n\beta a}{m\alpha} \varrho_1 + \left(b_1 - \frac{n\beta a}{m\alpha} \right) r_1$$

gegeben, unter der Voraussetzung, daß die zugefügte Säuremenge nicht genügt, die ganze Basis in Salz überzuführen.

Nun ist es ersichtlich, daß der Ausdruck $b_1 r_1$ die Drehung der unangesäuerten Lösung ist. Nennen wir diese Drehung r' , so bekommen wir:

$$r - r' = k \cdot a,$$

wo

$$k = \frac{n\beta}{m\alpha} (\varrho_1 - r_1).$$

Daraus wird klar, daß der Bruch $\frac{r - r'}{a}$ so lange konstant bleiben wird, wie die zur Lösung gesetzte Säuremenge nicht genügt, die ganze Basis in das niederste Salz, das gebildet werden kann, zu verwandeln.

[397] Wir werden nun zeigen, daß der Bruch im allge-

meinen seinen Wert ändert, sobald die erste bestimmte Verbindung fertig gebildet worden war.

Behalten wir dieselbe Bezeichnung für die Basis und das erste Salz bei, und sei ϱ_2 das Drehungsvermögen des nächsten Salzes wenn es besteht. Dieses Salz möge aus m' Atomen Säure und n' Atomen Basis bestehen. Die Säuremenge a soll mehr wie genügen, die ganze Basis b in das niederste Salz überzuführen, aber sie genüge nicht, alles in das zweite Salz überzuführen. Dann wird nichts von der Basis in freiem Zustande bleiben. Ein Teil verbindet sich mit der Säure zum ersten Salze, der Rest mit der übrigen Säure zum zweiten Salze. Es seien x, y die Säuremengen, die sich in den beiden Salzen finden. Dann haben wir zur Bestimmung von x und y die Gleichungen

$$x + y = a, \quad \frac{n\beta x}{m\alpha} + \frac{n'\beta y}{m'\alpha} = b,$$

oder

$$n = \mu m, \quad n' = \mu' m', \quad \beta = \iota \alpha \text{ setzend}$$

$$x = \frac{b - \iota \mu' \alpha}{(\mu - \mu') \iota}, \quad y = \frac{\iota \mu \alpha - b}{(\mu - \mu') \iota},$$

und die entsprechenden Mengen der Basis, die mit diesen Teilen der Säure verbunden sind:

$$\frac{n\beta x}{m\alpha} = \mu \frac{(b - \iota \mu' \alpha)}{\mu - \mu'}, \quad \frac{n'\beta y}{m'\alpha} = \mu' \frac{(\iota \mu \alpha - b)}{\mu - \mu'}.$$

Die durch diese Lösung verursachte Drehung ist dann:

$$\frac{(b - \iota \mu' \alpha) \mu \varrho_1 + (\iota \mu \alpha - b) \mu' \varrho_2}{\mu - \mu'}.$$

Bezeichnen wir dies wie oben mit r und die Drehung der unangesäuerten Lösung mit r' ($= br_1$), so bekommen wir:

$$(2) \quad r - r' = \frac{b}{\mu - \mu'} [\mu \varrho_1 - \mu' \varrho_2 - (\mu - \mu') r_1] + \frac{\iota \mu \mu' \alpha}{\mu - \mu'} (\varrho_2 - \varrho_1).$$

[398] Aus der Form des Ausdruckes ist es ersichtlich, daß der Wert des Bruches

$$\frac{r - r'}{a}$$

nicht konstant bleiben wird, wenn sich a ändert, oder es

müßte der Koeffizient von b verschwinden. Das gäbe:

$$(3) \quad \mu \varrho_1 = \mu' \varrho_2 + (\mu - \mu') r_1.$$

26. Daraus schließen wir folgendes:

(1) Wenn wir eine Reihe von Versuchen ausführen und bei ihnen die Säuremengen

$$a_1, a_2, \dots a_n, a_{n+1} \dots$$

zuzufügen und dann für jeden Versuch die Werte des Bruches

$$\frac{r_n - r'}{r_n}$$

(den wir allgemein mit A_n bezeichnen wollen) berechnen und dabei finden, daß dieser Wert von a_1 bis a_n konstant bleibt, sich aber beim Übergang von a_n zu a_{n+1} merklich ändert, so schließen wir hieraus, daß in diesem Intervall eine bestimmte Verbindung berührt worden ist. Mit andern Worten, die zur Bildung des niedrigsten sauren Salzes nötige Menge Säure liegt zwischen a_n und a_{n+1} . Nun wissen wir, daß bei der Salz-bildung das Verhältnis zwischen der Zahl der Säureatome und der der Atome der Basis eine sehr kleine ganze Zahl oder ein einfacher Bruch ist. Wenn wir also die Werte der beiden Brüche, die dies Verhältnis in den beiden Versuchen ausdrücken, niederschreiben, so werden wir finden, daß eine sehr einfache ganze Zahl oder ein sehr einfacher Bruch zwischen ihnen liegt, und nimmt man a_n und a_{n+1} genügend nahe, so kann diese ganze Zahl oder dieser Bruch mit vollständiger Genauigkeit bestimmt werden.

(2) Sobald das höchste oder sauerste Salz erreicht worden ist, wird die beobachtete Drehung (wie gebräuchlich wegen der Verdünnung korrigiert) keine weitere Veränderung mehr zeigen, oder sie wird sich sehr stetig und sehr langsam ändern, eine Änderung, die dem fortdauernden Säurezusatz zuzuschreiben ist.

[399] (3) Solange der Wert von A_n unverändert bleibt, schließen wir, daß entweder keine bestimmte Verbindung berührt worden ist, oder, falls eine solche vorhanden ist, eine besondere Beziehung zwischen ihrem Drehungsvermögen und dem der vorhergehenden und folgenden Verbindungen besteht. Diese Beziehung wird durch Gleichung (3) ausgedrückt. Es vermögen z. B. die gegebene Basis und Säure zwei Salze zu bilden, ein neutrales und ein saures Salz oder ein basisches und neutrales Salz. Dann haben wir bzw.

$$\mu = 1, \mu' = \frac{1}{2} \text{ und } \mu = 2 \text{ und } \mu' = 1.$$

Beide Male bekommen wir aus Gleichung (3):

$$2\varrho_1 = \varrho_2 + r_1.$$

Ist diese Bedingung erfüllt, so wird die Bildung des niederen oder saueren Salzes in beiden Fällen durch die optische Methode nicht angezeigt.

Ist $\varrho_2 = \varrho_1$, so sieht man leicht, daß die Bildung des höheren Salzes nicht angezeigt werden würde. In allen andern Fällen würde die optische Methode die Bildung beider Salze anzeigen.

27. Im allgemeinen wird die Drehung der angesäuerten Lösung ausgedrückt durch eine Gleichung der Form

$$r = Aa\varrho_n + (B - A \cdot a)\varrho_{n-1},$$

wenn die zugesetzte Säuremenge nicht zur vollständigen Bildung des n ten Salzes ausreicht, aber größer ist als nötig, um das $(n - 1)$ te Salz vollständig zu bilden. a ist dieser Überschuß, und A und B sind Konstanten. Stellen wir nun die zu bestimmten Volumina der Lösung gegebenen Säuremengen als Abszissen dar und nehmen die Ordinaten proportional den zugehörigen (wegen der Verdünnung korrigierten) Drehungen, so wird der geometrische Ort der Endpunkte dieser Ordinaten eine Gerade sein, solange die dermaßen dargestellte Säuremenge zur vollständigen Bildung des $(n - 1)$ ten Salzes mehr als genügt, jedoch noch nicht ausreicht, das n te Salz vollkommen zu bilden. [400] Unterhalb dieser Grenzen ist der geometrische Ort zwar noch auf beiden Seiten eine Gerade, aber im allgemeinen nicht dieselbe Gerade.

Macht man nun eine Versuchsreihe, mit sehr geringen Säurezusätzen beginnend, so wird die oben erklärte graphische Darstellung eine Reihe gerader Linien sein.

Die erste dieser Linien müßte die Ordinatenachse in einer Entfernung vom Ursprung schneiden, die der Drehung der nicht angesäuerten Lösung entspricht. Findet man dieses nicht genau bestätigt, so schließt man daraus, daß eine bestimmte Verbindung übergangen worden ist, entweder vor dem ersten Versuche oder zwischen dem ersten und zweiten. Das kann aber immer dadurch verhindert werden, daß man den ersten und zweiten Säurezusatz genügend klein nimmt. Allgemein ist es notwendig, die nacheinander zuzugebenden Säuremengen so zu bemessen, daß mindestens drei Versuche auf jede be-

stimmte Verbindung kommen sollten. Beachtet man diese Vorsichtsmaßregel, so wird der geometrische Ort der Ordinatenendpunkte eine Reihe von Geraden sein, von denen jede einer bestimmten Verbindung entspricht. Wenn das höchste oder sauerste Salz erreicht worden ist, wird der weitere Säurezusatz keine chemische Veränderung mehr bewirken. Die Drehung der Flüssigkeit müßte also fortan konstant bleiben, und darum müßte der geometrische Ort der Ordinatenendpunkte eine Parallele zur Abszissenachse sein. Diese Linie kann sich jedoch unter einem kleinen Winkel gegen diese Achse neigen. Denn obgleich die gelöste Substanz keine chemische Veränderung mehr erleidet, so wird doch das Lösungsmittel selbst notwendigerweise verändert durch fortdauernden Säurezusatz nach Bildung des höchsten Salzes. Diese Veränderung kann, wie wir früher (p. 384) sahen, die Drehung beeinflussen, und deshalb ist der geometrische Ort nicht genau parallel zur Achse. Da aber die Säuremenge — im Vergleich mit der des Lösungsmittels — meist sehr gering ist, so ist diese Veränderung notwendigerweise klein und folglich auch der Einfluß auf die Drehung. Darum ist der Neigungswinkel auch klein. Die graphische Darstellung des Einflusses der fortgesetzten Säurezugabe nach der vollständigen Bildung des höchsten Salzes unterscheidet sich auch durch die Stetigkeit des so konstruierten Ortes von dem, der während des Bildungsprozesses der einzelnen Verbindungen erhalten wurde. Dieser geometrische Ort wird von da ab keine Unstetigkeiten mehr aufweisen, wie jene, die die Vollendung eines jeden bestimmten Salzes anzeigten. Er wird eine stetige Linie sein, im allgemeinen fast oder ganz gerade und fast oder ganz parallel der Achse.

[401] 28. Die Zahl der bestimmten Verbindungen der Basis mit dem Salz wird so im allgemeinen durch die Zahl der Unstetigkeitsstellen in dem wie oben konstruierten geometrischen Orte angezeigt. Ferner ist aber leicht zu sehen, daß die Natur dieser Verbindungen oder, mit andern Worten, die relative Zahl der Säure- und Basisatome, die sich miteinander vereinigen, durch die Lage jener Unstetigkeitsstellen gegeben wird. Aus der Gleichung

$$r = \frac{n\beta a}{m\alpha} e_1 + \left(b_1 - \frac{n\beta a}{m\alpha} \right) r_1$$

erhält, daß die erste Unstetigkeit in dem Orte eintritt, wenn

$$b_1 = \frac{n\beta a}{m\alpha},$$

woraus

$$\frac{n}{m} = \frac{b_1\alpha}{\beta a} \text{ folgt.}$$

Im rechten Gliede dieser Gleichung ist b_1 aus der Konzentration der angewandten Lösung bekannt, und a durch den Punkt der Grundlinie, über dem die Unstetigkeit in dem geometrischen Orte stattfindet. Wir bekommen so aus der Gleichung den Wert des Verhältnisses $m:n$, der das Salz bestimmt. Diese Verbindung wird noch genauer angezeigt, wenn wir mit den graphisch dargestellten Mengen eine kleine Veränderung vornehmen.

Es sei die Anzahl der Atome der Basis in einer Einheit der Lösung durch 100 bezeichnet, und x sei die Anzahl der hierzu gehörigen Säureatome. y sei die Änderung in der Drehung infolge des Säurezusatzes, dividiert durch die Menge der Basis, die in einer Einheit der Lösung vorhanden ist. Dann ist

$$x = \frac{100\beta a}{\alpha b_1}, \quad y = \frac{r - b_1 r_1}{b_1},$$

und hieraus und aus (1) folgt:

$$x = \frac{100my}{(\rho_1 - r_1)n}.$$

y und x sollen nun auf der Ordinaten- und Abszissenachse abgetragen werden. [402] Die erste der Geraden, aus denen der Ort besteht, wird dann durch den Ursprung gehen, und allgemein wird an jedem Punkt, der durch eine der Gleichungen

$$\frac{n\beta a}{m\alpha} = b_1, \quad \frac{n'\beta a}{m'\alpha} = b, \text{ usw.}$$

oder

$$\frac{n}{m} = \frac{x}{100}, \quad \frac{n'}{m'} = \frac{x}{100}$$

definiert ist, eine Unstetigkeit eintreten. Es ist dann nur nötig, den jeder Unstetigkeit des geometrischen Ortes entsprechenden Wert von x zu bestimmen, um die Werte der einzelnen Ver-

hältnisse $n : m$, $n' : m'$, die die aufeinanderfolgenden Salze definieren, zu finden.

29. Als ein Beispiel zu dieser Methode wollen wir die Verbindungen des Chinins mit Salpetersäure betrachten.

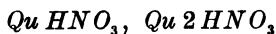
Man stellt eine Lösung von Chinin in Normalalkohol her, die 5 grains in jedem Kubikzoll enthält. Teile dieser Lösung werden mit Salpetersäure versetzt, die mit Normalalkohol verdünnt ist. Der erste Zusatz wird sehr klein genommen. Stellt 100 die Anzahl der Atome Chinin in jedem Kubikzoll Lösung dar, so gibt die erste Spalte der folgenden Tabelle die Anzahl Atome Salpetersäure in jeder angesäuerten Lösung. Die zweite Spalte gibt die aufeinander folgenden Differenzen der Skalenablesungen für die nicht angesäuerten Lösungen, und zwar die letztere Ablesung korrigiert wegen der Verdünnung durch den Säurezusatz. In der dritten Spalte ist das Verhältnis der einander entsprechenden Zahlen der ersten und zweiten Spalte gegeben.

I.	II.	III.
20	149	7.4
35	277	7.9
61	459	7.5
83	629	7.6
103	772	7.6
137	944	6.9
171	1082	6.3
203	1184	5.8
258	1169	4.5

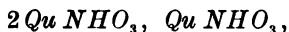
[403] 30. Aus der Tafel ist leicht zu sehen, daß die Zahlen der dritten Spalte dieselben sind, während die Zahl der Säureatome von 20 bis 103 wächst, und daß sich hiernach die Zahl in der dritten Spalte merklich zu ändern beginnt. Daraus folgern wir, daß die Vollendung eines bestimmten Salzes bei oder nahe der Säurekonzentration erreicht wird, die in der ersten Spalte durch die Zahl 103 angezeigt wird. Dies ist augenscheinlich das neutrale oder basische Salz, je nach dem Werte, den wir zur Bezeichnung des Atomgewichtes des Chinins wählen, und entspricht 100 in der ersten Spalte. Es ist auch klar, daß keine Andeutung für ein niedrigeres Salz, als für das in der Tafel angezeigte, vorhanden ist. Könnte nun Chinin mit Salpetersäure nur eine

Verbindung eingehen, so müßten die Zahlen der zweiten Spalte nahezu konstant bleiben, weil der einzige Grund zum Wechsel die langsame Veränderung des Lösungsmittels durch den Zusatz der Säure ist, die notwendig in der Lösung frei bleibt. Das ist offenbar nicht der Fall. Die Zahlen der zweiten Spalte zeigen — obwohl sie sich nicht so schnell ändern wie vorher — doch eine deutliche Änderung. Überdies kann man sehen, daß diese Änderung aufhört, wenn die Zahl der Säureatome 200 erreicht, das Doppelte der Zahl der Basisatome oder gleich dieser — jenachdem wir das Atomgewicht des Chinins annehmen. Nachdem diese Zahl erreicht worden ist, zeigt die zweite Spalte, wie der Vergleich der beiden letzten Zahlen lehrt, nur eine sehr geringe Änderung, und diese ist direkt entgegengesetzt der früheren Richtung. Diese Änderung, kaum größer als die aus Versuchsfehlern entstehende, ist wahrscheinlich der Veränderung des Lösungsmittels zuzuschreiben.

Im ganzen genommen scheint aus dieser Untersuchung hervorzugehen, daß Chinin zwei Verbindungen mit Salpetersäure bilden kann, die bzw. dargestellt werden durch



oder



je nach dem Atomgewicht, das wir dem Chinin zuschreiben.

Es scheint auch, daß die optische Methode für die Bildung eines höheren Salzes als des zweiten von diesen kein Anzeichen gibt.

31. Es bleibt noch übrig, die sich darbietenden Erscheinungen zu betrachten, wenn die zur Lösung gegebene Säuremenge 100 Atome übersteigt, aber unter 200 bleibt.

[404] Wegen der Wichtigkeit der Frage hielt ich es jedoch für besser, die beim Säurezusatz zum niederen Salze entstehende Verbindung für sich und genauer zu untersuchen. Das geschah wie folgt:

Es wurde eine Lösung des gewöhnlichen salpetersauren Chinins in Alkohol bereitet, die 5 grains im Kubikzoll enthält. Zu verschiedenen Teilen hiervon wird in allmählich wachsendem Verhältnis mit Alkohol verdünnte 1,5 %ige Salpetersäure gebracht. Dann wird für jede mit Säure versetzte Lösung abgelesen, und die Differenz zwischen diesem (wegen der Verdünnung korrigierten) Resultate und der Ablesung für die nicht angesäuerte Lösung in die Tafel eingetragen. Die

Ergebnisse sind in der wie vorher eingerichteten Tafel enthalten.

n	$r - r_0$	$\frac{r - r_0}{n}$	Temp.
302	135	0,447	58
467	187	.398	60
623	227	.364	60
760	284	.373	60.5
911	318	.349	60.5
1049	336	.320	61

Anzahl der Atome Qu, ANO₃ in jeder Lösung 1000.

32. Aus der Tafel geht hervor, daß die Zahlen der dritten Spalte nicht konstant bleiben, sondern deutlich mit wachsender Säuremenge abnehmen. Da die Temperatur nahezu konstant ist, und das Lösungsmittel unverändert bleibt, scheint die Verletzung des p. 396 aufgestellten Gesetzes zu zeigen, daß die ganze Menge der Salpetersäure frei bleibt und sich nicht mit dem niederen Salze verbindet; oder, wie ich zu sagen vorziehen würde: sich mit dem Lösungsmittel vereinigt. Es scheint, als müßten wir annehmen, daß das Lösungsmittel in einer gewissen Hinsicht die Eigenschaften einer Basis hat, Man weiß, daß beim Zusatz einer Säure zu einem Gemisch zweier Basen keine die ganze Säuremenge beansprucht, sondern daß diese Säure zwischen ihnen sich teilt — wenn keine unlösliche Verbindung gebildet wird. [405] Der Versuch, dessen Resultate ich oben gab, scheint zu zeigen, daß dieselbe Erscheinung stattfindet, wenn nur eine Basis zugegen ist, in welchem Falle die Teilung zwischen dieser und dem angewandten Lösungsmittel eintritt. Hier, wo das Lösungsmittel Alkohol ist, können wir nach Belieben annehmen, daß Wasser oder Alkohol oder beide die Eigenschaften einer Basis haben.

In einem späteren Falle werde ich zeigen, daß das Wasser diese Eigenschaft hat.

33. Die umfassendere Klasse der Fragen, zu der diese gehört, wird eingehender im folgenden Abschnitt besprochen werden: jetzt genügt es festzustellen, daß es eine wahrscheinlichere Erklärung des Phänomens zu sein scheint, wenn wir von der Säure sagen, sie vereinige sich deshalb nicht mit dem

Chinin, weil sie von dem Lösungsmittel weggenommen wird, als daß wir sie als absolut frei hinstellen, obgleich in chemischer Berührung mit einer Substanz, die sich mit ihr vereinigen könnte.

Es ist richtig, einzuwerfen, daß diese Experimente — infolge der sehr unvollkommenen Kompensation — von vielen Schwierigkeiten begleitet waren. Das Dispersionsvermögen der Chininsalze ist sehr groß für die Elementarstrahlen der Polarisationsebene, selbst im Vergleich zu dem des amerikanischen Terpentins. Deshalb stellte sich die Seite 384—385 erwähnte Schwierigkeit ein, und die Resultate sind notwendigerweise einem entsprechenden Fehler unterworfen. Die Verletzung des allgemeinen Gesetzes für die Abnahme der Zahlen in der dritten Spalte, die eintritt beim vierten Experiment, ist diesem Umstande wahrscheinlich zuzuschreiben. Aber es kann kein Zweifel an der allgemeinen Tatsache sein, daß diese Zahlen eine abnehmende Reihe bilden. Die Temperaturschwankung ist viel zu klein, als daß sie diese Änderung erklären könnte.

34. Als ein anderes Beispiel für die Anwendung dieser Methode können wir die Wirkung betrachten, die der Zusatz von Salzsäure bei einer wässrigen Lösung des gewöhnlichen salzsauren Chinins hervorbringt.

Aus den Versuchen Andrews folgerte man, daß ein saures Salz durch Auflösung in Wasser zersetzt wird. Geben wir also zu einer wässrigen Lösung eines Neutralsalzes eine neue Menge seiner Säure hinzu, so ist es klar, daß das saure Salz nicht gebildet wird — und umgekehrt, sehen wir, daß zwischen der Säure und dem aufgelösten Salze eine chemische Verbindung entsteht, so schließen wir, daß dieses Salz nicht neutral ist, wenn die ursprüngliche Folgerung gilt.

Fügen wir nun, in Anwendung der Methode p. 404, zu verschiedenen Teilen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Chinin stetig zunehmende Mengen Säure und berechnen wie vorher für jede angesäuerte Lösung den Wert des Bruches

$$\frac{r - r_0}{n},$$

so werden wir durch die Natur der Reihe, die diese Werte bilden, feststellen können, ob eine chemische Verbindung stattfand oder nicht. [406] Die beigefügte Tafel ist wie p. 404 eingerichtet.

Anzahl der Säureatome	Änderung in der Drehung	$\frac{r - r_0}{n}$	Temperatur
454	371	0.817	59°
713	580	0.814	60°.5
932	742	0.796	61
1179	774	0.656	61.5
1332	742		61.5

35. Aus dieser Tafel scheint hervorzugehen, daß der Bruch für die drei ersten Versuche nahezu konstant ist. Der dem vierten Versuche entsprechende Wert zeigt eine merkliche Änderung, und danach beginnen die Zahlen der zweiten Spalte langsam abzunehmen, anstatt, wie vorher, zuzunehmen.

Würde, wie auf p. 401, der geometrische Ort konstruiert, so würde er für einen Abszissenwert zwischen (3) und (4) eine Unstetigkeit zeigen. Darauf würde der geometrische Ort fast parallel der Achse werden, unter sehr kleiner Neigung gegen sie. Wie folgern hieraus wie oben, daß sich die Säure in der Tat mit dem salzsauren Chinin verbindet, und daß diese Verbindung beendet ist, für die Zahl der zur Lösung gegebenen Säureatome, die unmittelbar zwischen 93 und 118 liegt. Daraus folgt, daß das Salz, das durch Addition eines Atoms Salzsäure zu einem Atom des gewöhnlichen salzsauren Chinins entsteht, durch Auflösung in Wasser nicht zersetzt wird, wenigstens nicht vollständig. Wenn wir dann das oben erwähnte Theorem annehmen wollen, können wir dieses Salz nicht als saures bezeichnen. Wir müssen es als neutral ansehen und folglich das gewöhnliche salzsaure Chinin als basisch.

[407] (36) *Schorlemmer* gibt an, daß das Salz $Qu\ 2\ HCl$, das er normal nennt, durch Auflösung im Wasser in freie Säure und basisches Salz $Qu\ HCl$ zerlegt wird (*Chemistry of Carb. Comp.* p. 478). Die Art und Weise, die ihn zu diesem Schluß führt, gibt er nicht an, wenn er aber meint, daß das Salz vollständig zersetzt wird, so scheinen die oben angeführten Betrachtungen zu beweisen, daß dieser Schluß nicht zulässig ist. Würde das Salz durch Anflösen vollständig zersetzt, so könnte es offenbar nicht gebildet werden. Die zugegebene Säure hätte dann keine andere Wirkung, als das Lösungsmittel zu verändern, und das Drehungsvermögen der angesäuerten Lösung würde sich entweder garnicht oder langsam und stetig ändern. Das ist, wie wir sahen, nicht der Fall.

Das Verhältnis der Änderung des Drehungsvermögens zur zugegebenen Säuremenge bleibt nahezu dasselbe, bis die Säuremenge genügt, das Salz $Qu\ 2HCl$ zu bilden, und darauf tritt plötzlich eine Veränderung ein, bei oder nahe dem Punkte einer bestimmten chemischen Verbindung. Diese Verbindung ist natürlich $Qu\ 2HCl$.

Es scheint jedoch aus der letzten Tabelle hervorzugehen, daß die Zahlen der dritten Spalte selbst von Anfang an nicht konstant sind, sondern mit wachsender Säuremenge langsam kleiner werden. Daraus schließen wir, wie bei der Verbindung des Chinins mit Salpetersäure, daß sich nicht die ganze zur Lösung gegebene Säure mit dem niederen Salze verbindet, und daß deshalb das höhere Salz bei seiner Auflösung im Wasser teilweise zersetzt würde.

Hier, wie bei der höheren Verbindung des Chinins mit Salpetersäure, scheint das Lösungsmittel in einer Weise einzugreifen, die es in dieser Hinsicht einer Basis ähnlich macht. Es bewirkt eine Teilung der Säure zwischen sich und dem niederen Salze, das als die zweite Basis betrachtet werden kann.

[445] Anmerkung. Die vom Zusatz einer gemessenen Menge abhängige Bestimmung des Drehungsvermögens eines Salzes gibt im allgemeinen keine theoretisch genauen Resultate. Wir sahen (p. 405), daß, wenigstens in manchen Fällen, das Lösungsmittel als eine Basis betrachtet werden muß, und eine Teilung der Säure hervorruft zwischen sich und dem Alkaloid — wenn das Salz, dessen Drehungsvermögen bestimmt werden soll, das niedrigste ist — oder zwischen sich und einem niederen Salz — wenn das Salz, dessen Drehungsvermögen werden soll, nicht das niedrigste ist. Da sich nun die ganze Säuremenge nicht mit der Basis oder dem niederen Salze verbindet, so können die Resultate, die auf dieser Annahme beruhen, nicht als mathematisch genau angesehen werden. Es ist deshalb wichtig zu untersuchen, in welchen Fällen die so erhaltenen Resultate als genau angesehen werden können.

Nun sieht man leicht ein, daß nach dem Gesetze des chemischen Gleichgewichts (p. 421) der Wert des Bruches

$$\frac{(r - r')}{a}$$

nicht konstant bleibt, wenn eine Teilung der Säure zwischen zwei Basen eintritt. Ist umgekehrt dieser Bruch deutlich konstant, so folgern wir, daß keine merkliche Teilung der Säure stattfindet.

Es ist deshalb nötig, drei oder mehr Versuche anzustellen, wie bei der p. 398 beschriebenen Methode angegeben ist, und dann die Werte dieses Bruches in eine Tabelle zu schreiben. Bleiben diese Werte deutlich konstant, so sind auch die erhaltenen Resultate

genau. Zeigen diese Werte jedoch eine deutliche Änderung, so kann die Methode nicht als zuverlässig betrachtet werden.

Aus der Tabelle (p. 402) sieht man nun, daß die Werte des Bruches

$$\frac{(r - r')}{a}$$

deutlich konstant bleiben, bis die Bildung des Nitrates vollendet ist. Dagegen sieht man bei den Tabellen auf pp. 404, 406, die die Bildung des höheren Nitrates und des Chlorides darstellen, daß diese Werte nicht deutlich konstant bleiben, sondern sichtlich abnehmen. Wir schließen hieraus, daß wir uns bei den niederen (neutralen oder basischen) Salzen auf die Resultate der betrachteten Methode als gute Annäherung an die Wahrheit verlassen können, daß diese Resultate aber sehr falsch werden bei den höheren Salzen.

[448] Dieselben Betrachtungen zeigen, daß die Resultate in den Tabellen von Abschnitt VI eigentlich auch nicht als mathematisch genau, sondern nur als gute Annäherungen angesehen werden müßten. Theoretisch genommen, wird die Säure nicht zu einer Mischung zweier, sondern dreier Basen gefügt, denn das Lösungsmittel ist auch eine solche. Nach dem ersten Zusatz muß man theoretisch fünf Basen annehmen, nämlich die zwei Teile freier Basis, die zwei Teile des Salzes und das Lösungsmittel. Aber die Affinitäten der drei letzteren sind so gering, daß wir, wie im VI. Abschnitt, zur Annahme berechtigt sind, daß die Teilung der Säure nur zwischen den zwei Basen stattfindet, ein Annahme, die, wenn gleich nicht mathematisch genau, doch eine große Annäherung an die Wirklichkeit ist.

VI. Das Problem des chemischen Gleichgewichts.

[408] 37. Das Problem, das ich in diesem Abschnitt betrachten will, ist lange Zeit als eine der dunkelsten Fragen der Chemie angesehen worden, und die Chemie vermag darauf in der Tat keine befriedigende Antwort zu geben. Obgleich es die Natur des Problems im höchsten Maße wahrscheinlich macht, daß es eine exakte mathematische Lösung zuläßt, so ist doch nie eine solche gegeben worden; man hat nur auf gewisse Prinzipien hingewiesen, nach denen sich die Lösung notwendigerweise richten muß. Das Problem, wie es gewöhnlich aufgestellt wird, lautet wie folgt:

Wenn eine Säure mit zwei Basen in chemische Berührung gebracht wird (wie z. B. in einer Lösung), und wenn die Säuremenge nicht genügt, die Summe beider Basen in die niedersten Salze zu verwandeln, die sie bilden können, welches sind dann die tatsächlich gebildeten Verbindungen? Wenn die Säure allmählich zugegeben wird, ist dann die Vereinigung

mit einer Basis beendet, ehe die mit der andern begann, oder besteht von Anfang an eine Verteilung zwischen den zwei Basen? Und wenn eine Verteilung besteht, durch welches Gesetz wird sie bestimmt?

38. Die chemische Wissenschaft hat auf diese Fragen nur eine teilweise Antwort gegeben. Man nimmt allgemein an, daß eine Verteilung der Säure zwischen den zwei Basen, zu denen sie gegeben wird, besteht, und dieses Prinzip der Verteilung befähigt uns, das Problem für den Fall vollständig zu lösen, dass die eine der entstehenden Verbindungen unlöslich ist und deshalb sofort nach ihrer Bildung aus der Sphäre der chemischen Wirkungen entfernt wird. Aber der andere und wichtigere Fall, bei dem alle vier Verbindungen miteinander in chemischer Berührung bleiben, ist noch ungelöst. In der Tat sind sich die Chemiker über ein Prinzip, durch das die Lösung des Problems sehr beeinflusst wird, schon einig: nämlich über die Massenwirkung. Man nimmt an, daß bei der relativen Vermehrung der Menge einer Basis auch der Säureanteil, der sich mit ihr verbindet, vermehrt wird. Aber das Gesetz, nach dem sich diese Verteilung zwischen den beiden Basen und der Säure vollzieht, ist noch nicht bestimmt. Ich hoffe, im vorliegenden Abschnitt diesem Mangel abzuhelpfen.

[409] 39. Das Verhältnis, in dem sich eine Säure zwischen zwei Basen verteilt, hängt, wie gesagt, von den Mengen der Basen ab, die miteinander in chemischer Berührung sind. Es scheint aber nicht so leicht einzusehen, daß dieses Verhältnis auch von der Menge der Säure abhängen muß. Man kann jedoch schnell zeigen, daß dem so sein muß. Denken wir uns die Säure in verschiedenen Teilen zugesetzt. Dann wird eine Basis — entsprechend ihrer Menge — einen größeren Anteil Säure binden als die andere, wenn die erfolgte Teilung nicht gerade im genau gleichen Verhältnis der Massen steht, was selten der Fall ist. Ein Teil dieser Basis wird deshalb in größerem Mengenverhältnis in Salz verwandelt, und folglich wird die freibleibende Menge dieser Basis nun geringer sein im Verhältnis zur freien Menge der andern Basis, wie vor dem Zusatz der Säure. Der zweite Säurezusatz geschieht deshalb unter veränderten Umständen. Die Menge der stärkeren Basis wird sich relativ verkleinert haben, und darum wird sie einen kleineren Teil der Säure binden als vorher. Das Teilungsverhältnis wird folglich beim ersten und zweiten Säurezusatz verschiedene Werte haben. Daraus ist klar, daß, wie

gesagt, dieses Verhältnis von der beim Experiment angewandten Menge der Säure abhängt.

Bezeichnen wir nun mit b , b' die in einem gegebenen Volumen der Lösung enthaltenen Gesamtmengen jeder Basis, so wird das Teilungsverhältnis durch eine Gleichung von der Form

$$(1) \quad \frac{x}{x'} = F(b, b', a),$$

ausgedrückt, wo x , x' bezüglich die von jeder Basis gebundene Säuremenge darstellen. Die Lösung des so ausgesprochenen Problems würde deshalb die Bestimmung der Form dieser Funktion F verlangen. Die im nachstehenden erklärte Methode setzt uns nun in den Stand, diese Bestimmung auszuführen; aber ich habe es in allen Beziehungen für besser befunden, eine andere Darstellung der ganzen Frage anzunehmen. Ich schlage vor, das Problem als ein solches des chemischen Gleichgewichtes aufzufassen, und ich will nun dazu übergehen, die Bedeutung, in der diese Ausdrücke gebraucht sind, zu definieren.

[410] Das chemische Gleichgewicht.

40. Wir sagen: Zwischen zwei oder mehr Körpern besteht dann chemisches Gleichgewicht, wenn sie in chemische Berührung miteinander gebracht werden können (wie z. B. in einer Lösung), ohne daß eine neue Verbindung gebildet wird, oder ohne daß sich die Menge irgend eines der so zusammengebrachten Körper ändert.

Man muß beachten, daß diese Definition durchaus nicht absolute Ruhe bedeutet. Das chemische Gleichgewicht, wie es hier definiert ist, kann die Folge sein, entweder von der absoluten Unveränderlichkeit jeder Molekel der einzelnen vorhandenen Verbindungen oder aber von einem fortwährenden Prozeß des Zerfalles und der Rückbildung, derart, daß diese Wirkungen in einem solchen Verhältnis zueinander stehen, daß sie sich gegenseitig genau ausgleichen.

So sind z. B. Natriumcarbonat- und -sulfat in derselben Lösung notwendigerweise im Gleichgewicht, da der Betrag jeder dieser Substanzen unveränderlich ist. Aber diese Definition verlangt nicht, daß die Verbindung des Natriums mit der Schwefelsäure, durch die das Natriumsulfat gebildet wird, immerwährend zwischen denselben Molekeln bestehe. Dieselbe

Wirkung wird erreicht durch eine Reihe von Zersetzungen und Rückbildungen. Jede Sulfatmolekel zersetzt sich, die Säure vereinigt sich mit einer Molekel der freien Basis, und die mit der Säuremolekel verbunden gewesene Basis wird frei. In der Sprache der Mechanik: das chemische Gleichgewicht kann entweder statisch sein, was die absolute Unveränderlichkeit einer jeden Molekel bedeutet, oder dynamisch, was nur die Gleichheit entgegengesetzter Wirkungen bedeutet. Ich werde weiterhin einige Betrachtungen anführen, die zu zeigen scheinen, daß die letztere Auffassung des Phänomens wahrscheinlicher ist als die erste, aber jetzt genügt es, zu bemerken, daß sich jede der beiden Auffassungen mit der hier gegebenen Definition des Gleichgewichts deckt.

41. Wir wollen jetzt annehmen, daß wir zu einer Lösung, die zwei Basen enthält, eine Säuremenge geben, die nicht genügt, beide Basen in die niedersten sauren Salze, die sie bilden können, zu verwandeln. Auch sei keines dieser Salze unlöslich. Wir werden dann im allgemeinen in der Lösung vier Substanzen in chemischer Berührung miteinander haben: nämlich zwei Salze, entstanden durch Vereinigung der Säure mit Teilen jeder Basis, und dann die übrigbleibenden Teile dieser Basen, die notwendig im freien Zustande bleiben. [411] Nach einer gewissen Zeit, die wahrscheinlich meist sehr kurz ist, werden die Mengen der verschiedenen Substanzen konstant sein. Das wird in der Sprache der obigen Definition ausgedrückt, indem wir sagen: es besteht chemisches Gleichgewicht zwischen den vier in der Lösung vorhandenen Substanzen. Dasselbe würde gelten, hätte man diese vier Substanzen von Anfang an in denselben Mengen in die Lösung gebracht. Das Problem, das ich zu betrachten gedenke, ist: Welche Beziehung, oder Beziehungen müssen zwischen den Mengen dieser einzelnen Substanzen bestehen, damit das chemische Gleichgewicht erhalten bleibt, wenn sie miteinander in chemische Berührung gebracht werden?

42. Ehe ich dazu übergehe, die eigentliche Methode der Untersuchung, die ich im vorliegenden Fall anwandte, zu erklären, möchte ich bemerken, daß wir ohne Zuhilfenahme dieser Methode die erste Frage lösen können, die sich natürlicherweise unserer Forschung bietet.

Welches ist die Zahl der Gleichungen für das Gleichgewicht? Wenn eine Säure zu der Mischung zweier Basen gegeben wird, haben wir im allgemeinen vier Körper darin. Sind

diese Substanzen durch eine, zwei oder drei Gleichungen miteinander verbunden? Zur Beantwortung dieser Frage ist nur zu bemerken, daß diese vier Mengen notwendig Funktionen dreier unabhängiger Variablen sind — nämlich: die ursprüngliche Menge jeder Base und die ursprüngliche Menge der Säure; die zwei ersten sind vollkommen unabhängig, und die dritte innerhalb gewisser Grenzen auch. Daher ist es klar, daß die vier Mengen, die miteinander in chemischer Berührung, durch eine einzige Gleichung verbunden sind. In der Sprache der Mechanik: Es gibt nur eine Gleichung für das Gleichgewicht. Diese ist notwendig von der Form

$$(2) \quad U = 0$$

wo

$$U = F(B_1, B_2, S_1, S_2)$$

ist. B_1, B_2 sind die Mengen freier Basis, und S_1, S_2 die Mengen des Salzes. Gegenstand dieser Untersuchung ist, die Form der Gleichung

$$U = 0$$

zu bestimmen.

43. Die für das Experiment gewählten Substanzen waren Chinin, Brucin und Salzsäure; [412] letztere in Form einer sehr verdünnten Auflösung in Alkohol, der auch das Lösungsmittel für die zwei Basen war. Bekanntlich verursacht die Lösung jeder dieser Basen eine starke Linksdrehung der Polarisations-ebene des durchgesandten Strahles. Ebenso weiß man, daß das Drehungsvermögen eines Chininsalzes das Drehungsvermögen der Basis übersteigt, während das eines Brucinsalzes kleiner als das der Basis ist. Wird nun in einer Lösung der vier oben erwähnten Substanzen ein Teil der an Chinin gebundenen Säure an das Brucin übergeführt, so wird das Drehungsvermögen des Gemisches offenbar auf zwei Weisen verringert, nämlich 1. durch Substitution einer gewissen Menge freien Chinins durch eine entsprechende Menge Chininsalzes; und 2. durch Substitution einer gewissen Menge Brucinsalz für eine entsprechende Menge freien Brucins. Der folgende Teil der Untersuchung gründet sich hauptsächlich auf diese Tatsache.

Kriterium des Gleichgewichtes.

44. Werden zwei Flüssigkeiten, deren Drehungsvermögen

bezüglich r_1 und r_2 sind, im Verhältnis $m:n$ gemischt, und findet hierbei weder Ausdehnung, noch Zusammenziehung statt, so ist es klar, daß die Drehung, die jede in der Mischung vorhandene Flüssigkeit ausüben würde, gegeben ist durch

$$\frac{mr_1}{m+n} \text{ und } \frac{nr_2}{m+n},$$

wenn diese Flüssigkeiten unabhängig voneinander wirken. Deshalb ist die Summe beider die ganze Drehung r , oder

$$(3) \quad r = \frac{mr_1 + nr_2}{m+n}.$$

Die Bedingung der unabhängigen Wirkung ist dann erfüllt von zwei Lösungen, wenn das Lösungsmittel das gleiche ist, und überdies die gelösten Substanzen derart sind, daß sie, in chemische Berührung miteinander gebracht, im chemischen Gleichgewicht sind. [413] Sind andererseits die Substanzen nicht im chemischen Gleichgewicht, so wird die für die Mischung gefundene Drehung im allgemeinen einen Wert haben, der merklich von dem abweicht, der durch die obige Gleichung gegeben ist.

Nehmen wir z. B. an, jede der beiden Lösungen enthalte die vier oben erwähnten Substanzen B_1, B_2, S_1, S_2 , und ohne Störung des chemischen Gleichgewichts könnten sie nicht miteinander in chemische Berührung gebracht werden. Dies kann auf zwei Weisen geschehen, nämlich durch eine teilweise Zersetzung des salzsauren Chinins, wobei sich die freigewordene Säure mit einem Teil des freien Brucins vereinigt, oder durch eine teilweise Zersetzung des salzsauren Brucins, wobei sich die freigewordene Säure mit einem Teil des freien Chinins vereinigt. Es ist augenscheinlich, daß die gefundene Drehung kleiner oder größer sein wird, als die durch Gleichung (3) gegebene, nachdem das Gleichgewicht im ersteren oder letzteren Sinne gestört wurde. Ist andererseits die gefundene Drehung gleich der durch (3) gegebenen, so hat offenbar keine Störung des Gleichgewichts stattgefunden, und deshalb sind die Mengen in beiden Lösungen so vorhanden, daß sie den Bedingungen für das Gleichgewicht genügen. Deshalb hat man nur die Drehung jeder Lösung für sich zu beachten und dann, nach Mischung der beiden Lösungen in irgend einem Verhältnis, die Drehung des Gemisches. Der Vergleich des

letzteren Wertes mit dem durch Gleichung (3) gegebenen ist das experimentelle Kriterium des Gleichgewichts.

Ich schreite nun zur Auflösung der allgemeinen Gleichung (2).

Anmerkung. Bei allen hier beschriebenen Versuchsreihen habe ich mich bestrebt, die Temperatur konstant zu halten — soweit dies möglich war. Denn die Wirkungen des Temperaturwechsels sind so komplizierter Natur, daß es außerordentlich schwierig sein würde, sie auseinander zu halten, um dadurch die Resultate der verschiedenen Experimente miteinander vergleichbar zu machen. Die Drehungsvermögen der Basen und ihrer Salze sind im allgemeinen Funktionen der Temperatur, und es ist wahrscheinlich, daß die Affinitätskonstante jeder Basis dasselbe Element enthält. Folglich sind die Größen A , B , K , die wir als Konstanten behandelten, in Wirklichkeit mit der Temperatur veränderlich, und diese Veränderlichkeit würde notwendigerweise die Schlüsse des Textes beeinflussen. Darum ist es wichtig, die Temperatur möglichst konstant zu erhalten.

Der Einfluß der Temperatur auf das Drehungsvermögen der Körper, besonders auf das der organischen Alkaloide und ihrer Salze, würde eine systematische und sehr ausgedehnte Untersuchung erfordern. Im allgemeinen ist eine Temperaturzunahme von einer Abnahme des Drehungsvermögens begleitet. Ich habe das Gesetz dieser Abnahme für Invertzucker, wo dieser Einfluß sehr groß ist, dargestellt und hoffe, auf diesen Gegenstand in einer ferneren Mittheilung zurückzukommen.

Erstes Experiment.

45. Zwei (alkoholische) Lösungen von Chinin und Brucin werden gemischt und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die Menge der Säure ist viel kleiner, als erforderlich wäre, die Gesamtmenge beider Basen in Salze zu verwandeln. Eine der Röhren des Polarimeters wird mit der angesäuerten Lösung gefüllt, die andere Röhre mit einer gleichen Lösung, die jedoch durch denselben Alkohol im Verhältnis 1: m verdünnt wurde. Die Ablesungen wurden innerhalb der Beobachtungsfehler für beide Lösungen im Verhältnis $m:1$ stehend gefunden.

[414] Wäre nun irgendwelche Störung des Gleichgewichts eingetreten, so dürfte (Art. 44) die zweite Ablesung nicht in dem genauen Verhältnis der Verdünnung kleiner sein, als die erste.

Wir folgern daraus, daß das Gleichgewicht nicht gestört wurde oder, mit andern Worten:

Das Gleichgewicht wird nicht gestört durch Verdünnung.

Hieraus ist leicht zu sehen, daß das Gleichgewicht so lange bewahrt bleibt, wie die Verhältnisse der Mengen B_1, S_1, B_2, S_2 dieselben bleiben. Wir bekommen also

$$(4) \quad U = F\left(\frac{B_1}{S_1}, \frac{B_2}{S_2}, \frac{B_1}{B_2}\right),$$

da alle andern Verhältnisse durch Werte dieser drei ausgedrückt werden können.

Zweites Experiment.

46. Es wird eine Lösung hergestellt, die in jedem Kubikzoll eine bekannte Menge wasserfreien Chinins enthält; das Lösungsmittel ist Alkohol.

Ebenso eine Lösung wasserfreien Brucins.

Diese Lösungen werden in einem bekannten Verhältnis miteinander gemischt.

Zu einer abgemessenen Menge dieser Mischung wird eine abgemessene Menge verdünnter Salzsäure von bekannter Konzentration gegeben.

Die Röhren des Polarimeters werden nun gefüllt. Eine mit der unangesäuerten Mischung, die andere mit der angesäuerten, und für beide wird genau abgelesen.

Seien r_1, r_2 die Drehungsvermögen der beiden Basen und ρ_1, ρ_2 die Drehungsvermögen der Salze, und als Einheit der Salzmenge diene wie früher die, die sich von der Einheit der Basis ableitet. Seien ferner b_1, b_2, a die Mengen jeder Basis und der Salzsäure in einem Kubikzoll der angesäuerten Mischung. Ebenso seien β_1, β_2, α die Atomgewichte von Chinin, Brucin und Salzsäure. [415] Nennen wir x dann die Säuremenge, die sich mit dem Chinin verbindet, so werden die Mengen gebundenen und freien Chinins in der Einheit der Lösung sein:

$$\frac{\beta_1 x}{\alpha} \text{ und } b_1 - \frac{\beta_1 x}{\alpha}.$$

Ähnlich werden die Mengen gebundenen und freien Brucins sein,

$$\frac{\beta_2 (a - x)}{\alpha} \text{ und } b_2 - \frac{\beta_2 (a - x)}{\alpha}.$$

Bezeichnen wir nun mit r die Drehung der angesäuerten Mischung, so haben wir

$$r = \frac{\beta_1 x}{\alpha} \cdot \varrho_1 + \left(b_1 - \frac{\beta_1 x}{\alpha} \right) r_1 + \frac{\beta_2 (a-x)}{\alpha} \cdot \varrho_2 + \\ + \left(b_2 - \frac{\beta_2 (a-x)}{\alpha} \right) r_2.$$

Lösen wir diese Gleichung nach x auf, so finden wir:

$$(5) \quad x = A \cdot a + B (r - b_1 r_1 - b_2 r_2),$$

wo

$$(6) \quad A = \frac{\beta_2 (r_2 - \varrho_2)}{\beta_2 (r_2 - \varrho_2) + \beta_1 (r_1 - \varrho_1)}, \\ B = \frac{\alpha}{\beta_2 (r_2 - \varrho_2) + \beta_1 (r_1 - \varrho_1)}.$$

Gleichung (5) gibt die Werte von x — der mit dem Chinin verbundenen Säuremenge —, sobald die Konstanten A und B bestimmt worden sind. Diese Gleichung läßt sich in einer Form schreiben, die besser auf das Experiment anzuwenden ist, nämlich folgendermaßen:

Es ist ersichtlich, daß die Drehung der unangesäuerten Mischung $b_1 r_1 + b_2 r_2$ ist. Bezeichnen wir nun diese Drehung mit r_0 , so bekommen wir

$$(7) \quad x = A \cdot a + B (r - r_0).$$

[416] Ist der Wert von x aus dieser Gleichung gefunden, so bekommen wir sofort die Mengen jeder der vier in der Lösung vorhandenen Substanzen, und zwar:

$$(8) \quad B_1 = b_1 - \frac{\beta_1 x}{\alpha}, \quad S_1 = \left(\frac{\beta_1}{\alpha} + 1 \right) \cdot x \\ B_2 = b_2 - \frac{\beta_2 (a-x)}{\alpha}, \quad S_2 = \left(\frac{\beta_2}{\alpha} + 1 \right) (a-x).$$

Die Bestimmung der Konstanten A und B .

47. Fügt man zu der Lösung eines Alkaloides eine Säuremenge (die nicht genügt, die ganze Basis in das niederste Salz überzuführen), so ist die Änderung in der Drehung gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{r - r'}{a} = \frac{n\beta}{m\alpha} (q_1 - r_1)$$

s. p. 396.

Beim salzsauren Chinin und Brucin ist $m = n$. Bezeichnen wir nun mit D_1, D_2 die Werte der Brüche.

$$\frac{r - r'}{a}$$

in bezug auf Chinin und Brucin, so ist

$$(9) \quad A = \frac{D_2}{D_1 + D_2}, \quad B = \frac{1}{D_1 + D_2}.$$

Diese Konstanten werden experimentell also folgendermaßen bestimmt: Eine Polarimeterröhre wird mit der Chininlösung gefüllt, die andere mit einer ebensolchen angesäuerten. Doch genügt die Menge Säure nicht, die ganze Base in das Chlorid zu verwandeln. Darauf wird für beide abgelesen, und wir bekommen durch Subtraktion den Wert für D_1 und auf dieselbe Weise den für D_2 . Die Konstanten A und B sind dann durch die Gleichung (9) bestimmt. (Siehe Tabelle IV. Seite 80.)

[417] Drittes Experiment.

48. Wir sahen beim letzten Experiment, wie ein System der vier Werte B_1, S_1, B_2, S_2 zu bestimmen ist, damit sie den Gleichgewichtsbedingungen genügen. Bei diesem Experiment will ich zuerst zu einer Chininlösung eine solche Menge verdünnter Salzsäure geben, daß das Verhältnis der Menge freibleibender Basis zur Menge des Salzes das gleiche, wie das von $B_1 : S_1$ im vorigen Versuch ist. Sei b' die ursprünglich im Kubikzoll der Lösung vorhandene Menge der Basis, x' die Menge zugefügter Säure. Dann sieht man leicht ein, daß x' durch die Gleichung

$$\frac{x'}{b_1'} = \frac{x}{b_1},$$

bestimmt ist, wenn x, b_1 dieselbe Bedeutung wie beim vorigen Experimente haben.

Ebenso wird eine Brucinlösung derart angesäuert, daß das Verhältnis der freien Basis zum Salze dasselbe wie von $B_2 : S_2$ ist.

Die Röhren des Polarimeters werden mit diesen Lösungen gefüllt und dann abgelesen. Die Ablesungen seien r_1 und r_2 .

Hierauf werden die Lösungen im Verhältnis $m:n$ miteinander gemischt, die Röhren des Polarimeters mit der Mischung gefüllt und dann abgelesen. Diese Ablesung heiße r . Man findet, welches auch immer das Verhältnis $m:n$ sei, daß der Wert von r innerhalb der Versuchsfehler durch die Gleichung

$$(10) \quad r = \frac{mr_1 + nr_2}{m + n}$$

gegeben ist.

Wir schließen hieraus, nach dem p. 412 aufgestellten Satze, daß keine Störung des Gleichgewichts stattfindet, wenn diese Lösungen zusammengebracht werden.

Aus der Art und Weise, wie diese Mischung hergestellt wurde, geht nun klar hervor, daß, während die Werte der Verhältnisse $B_1:S_1$, $B_2:S_2$ die gleichen bleiben, sich der Wert des Verhältnisses von $B_1:B_2$ mit dem von $m:n$ ändert. [418] Es ergibt sich also, — daß bei Wahrung der Verhältnisse $B_1:S_1$ und $B_2:S_2$ — der Wert von $B_1:B_2$ ohne Störung des Gleichgewichts beliebig verändert werden darf. Daraus folgern wir, daß U (p. 414) nur von den zwei ersten Verhältnissen abhängt. Also

$$U = F\left(\frac{B_1}{S_1}, \frac{B_2}{S_2}\right).$$

Einzelheiten des dritten Experimentes:

	1. Chininlösung	2. Brucininlösung
Konzentration der Lösung . . .	5,01 grains	7,45
Menge der Lösung	0,8825 Kubikzoll	0,9255
Konzentration der verd. HCl . . .	0,01 %	0,01
Menge der verd. HCl	21,57 grains	16,46
Menge der verd. HCl im Kubikzoll	23,89	17,79
Skalenablesung	19,78	11,80
Temperatur	55°	55

Mischung von (1) und (2).

	1. Exp.	2. Exp.
Menge der angesäuerten Chininlösung.	0,5069	0,2483
Menge der angesäuerten Brucinlösung.	0,2548	0,5023
Wert des Verhältnisses $m:n$	2,041	0,507
Beobachtete Skalenablesung	1724	1463
Berechnete Skalenablesung	1711	1449
Fehler	13	14
Temperatur	53°	53°

Es ist hier zu bemerken, daß der Wert des Verhältnisses $m:n$ beim ersten Versuche viermal größer als beim zweiten ist.

[419] 49. Um die Bedeutung dieses Experimentes zu verstehen, wollen wir annehmen, daß bei der Mischung der angesäuerten Lösungen eine gewisse Menge x der im Kubikzoll Mischung enthaltenen Säure übergehe von einer Basis zur andern, d. h. vom Brucin zum Chinin. Die vom Chinin herrührende Drehung wird dann vermehrt um

$$\frac{\beta_1 x}{\alpha} (\varrho_1 - r_1),$$

da ein Teil dieser Basis, nämlich

$$\frac{\beta_1 x}{\alpha}$$

vom freien in den gebundenen Zustand übergeht.

Ebenso wird die Drehung des Brucins vermehrt um

$$\frac{\beta_2 x}{\alpha} (r_2 - \varrho_2).$$

Der ganze Zuwachs der Ablesung an der Skala wird also sein

$$\frac{x}{\alpha} \left[\beta_1 (\varrho_1 - r_1) + \beta_2 (r_2 - \varrho_2) \right]$$

oder, nach der Bezeichnung von p. 416

$$(D_1 + D_2) x.$$

Diese Größe wird der Unterschied zwischen dem beobachteten und berechneten Wert der Ablesung sein. Berechnet man x in grains verdünnter Säure, so ist

$$D_1 = 11,58, \quad D_2 = 16,81$$

also

$$\delta = 28,39 \cdot x.$$

Es ergibt sich hieraus, daß die Überführung eines grains verdünnter Säure von einer Basis zur andern einen Fehler von 28 bei der Skalenablesung verursacht. Aber selbst, wenn der in der letzten Tafel eingetragene Fehler vollständig diesem Umstande zuzuschreiben wäre, zeigte er weniger als die Überführung eines halben grains an, mit andern Worten, von weniger denn $\frac{1}{50}$ der tatsächlich im Kubikzoll der Mischung vorhandenen Säure. [420] Es gibt jedoch noch eine andere Fehlerquelle, die den oben berechneten Wert etwas erhöhen wird, nämlich eine gewisse Menge, die verdunstet, ein Vorgang, der bei einer alkoholischen Lösung nicht ganz vermieden werden kann und den Mischungsprozeß der beiden Lösungen begleitet.

Viertes Experiment.

50. Es wird eine Lösung hergestellt, die Brucin und Chinin in demselben Verhältnis enthält, wie freies Brucin und freies Chinin beim zweiten Experiment.

Eine zweite Lösung wird hergestellt mit Brucin und Chinin in demselben Verhältnis wie gebundenes Brucin und gebundenes Chinin beim gleichen Experiment.

Sind b_1, b_2 die Mengen Chinin und Brucin in einem bestimmten Volumen der Lösung, so ist

$$\frac{b_1}{b_2} = \frac{B_1}{B_2} \quad (\text{p. 416}).$$

Sind b_1', b_2' ebenso die Mengen Chinin und Brucin in einem bestimmten Volumen der zweiten Lösung, so ist

$$\frac{b_1'}{b_2'} = \frac{\beta_1}{\beta_2} \cdot \frac{x}{a-x}.$$

Zur zweiten Lösung wird nun eine Menge Salzsäure gegeben, die gerade hinreicht, die beiden Basen in Salze überzuführen. Diese Menge ist offenbar gegeben durch

$$a = x \left(\frac{b_1'}{\beta_1} + \frac{b_2'}{\beta_2} \right).$$

Die Polarimeterröhren werden jetzt mit diesen Lösungen gefüllt und für beide abgelesen.

Hierauf werden die Lösungen im Verhältnis $m:n$ gemischt, eine Röhre mit der Mischung gefüllt und wieder abgelesen.

Werden diese Ablesungen r_1, r_2, r genannt, so finden wir, daß — innerhalb der Versuchsfehler —

$$r = \frac{mr_1 + nr_2}{m + n}.$$

Daraus schließen wir, wie p. 412, daß das Gleichgewicht im Gemisch der Lösungen (1) und (2) nicht gestört ist.

[421] Nun folgt leicht aus der Art der Mischung, daß die Werte der Verhältnisse $B_1:B_2$ und $S_1:S_2$ gewahrt sind, während das Verhältnis $B_1:S_1$ oder $B_2:S_2$ sich mit dem von $m:n$ ändert. Daraus schließen wir wie auf p. 418, daß

$$U = f\left(\frac{B_1}{B_2}, \frac{S_1}{S_2}\right).$$

Setzen wir

$$x = \frac{B_1}{S_1}, \quad y = \frac{B_1}{B_2}, \quad z = \frac{B_1 S_2}{B_2 S_1}.$$

Diese Veränderlichen sind offenbar unabhängig voneinander. Führen wir nun diese Werte in die Ausdrücke für U (pp. 418, 421) ein, so erhalten wir

$$U = F\left(x, \frac{z}{x}\right) = f\left(y, \frac{z}{y}\right).$$

Da aber x und y unabhängig voneinander sind, kann dieser Bedingung nur Genüge geleistet werden, wenn x und y aus diesen Funktionen verschwinden. Wir bekommen folglich:

$$U = F(x) = F\left(\frac{B_1 S_2}{B_2 S_1}\right).$$

Setzen wir dies gleich Null, so erhalten wir schließlich als die Gleichung des Gleichgewichtes

$$\frac{B_1 S_2}{B_2 S_1} = \text{konst.},$$

oder

$$(11) \quad B_1 S_2 = K B_2 S_1.$$

Diese Gleichung läßt sich in einer Form schreiben, die sich

bei der theoretischen Betrachtung der Frage nützlich erweisen wird. Es seien a_1 , a_2 die Säuremengen, die in die Verbindung S_1 , S_2 eintreten. Dann ist

$$S_1 = \left(\frac{\beta_1}{\alpha} + 1\right) a_1, \quad S_2 = \left(\frac{\beta_2}{\alpha} + 1\right) a_2.$$

Durch Substitution dieser Werte in (11) bekommen wir

$$(12) \quad B_1 a_2 = K' B_2 \cdot a_1,$$

wo

$$K' = K \cdot \frac{\beta_1 + \alpha}{\beta_2 + \alpha}.$$

[422] Einzelheiten des vierten Experimentes.

	1. Lösung	2. Lösung
Konzentration der Chininlösung . . .	4,93 grains	4,93 grains
Menge der Lösung in der Mischung . .	0,9245	1,4259
Menge des Chinins in 1 Kubikzoll . .	2,10	3,11
Konzentration der Brucinlösung . . .	7,22 grains	7,22 grains
Menge der Lösung in der Mischung . .	1,2448	0,8345
Menge des Brucins in 1 Kubikzoll . .	4,14 grains	2,67 grains
Menge der zu einem Kubikz. geg. HCl	—	0,5973 grains
Wert von $B_1 : B_2$	0,507	—
Wert von $a_1 : a_2$	—	1,416
Ablesung	1583	1534
Temperatur	59°	59°

Mischungen von (1) und (2).

	A.	B.
Wert von $m : n$	0,409	2,520
Beobachtete Ablesung	1552	1568
Berechnete Ablesung nach (10)	1548	1571
Fehler	— 4	+ 3
Temperatur	60,5°	57,5

51. Hat man die Form der Gleichung (11) p. 421 einmal erhalten, so ist es nicht nötig, den langen Prozeß zu wieder-

holen, durch den man ursprünglich zu dem in jener Gleichung ausgedrückten Gesetz kam. Es wird genügen, mittels Gleichung (7) p. 415 die Säuremengen, die in der Lösung vorhandenen zwei Basen beanspruchen, auszurechnen für verschiedene Werte von a , und dann zu bestimmen, ob der Ausdruck

$$\frac{B_2 S_1}{B_1 S_2}$$

konstant ist

[423] Man muß jedoch beobachten, daß jeder experimentelle Fehler durch die Form dieses Ausdruckes notwendigerweise sehr vergrößert wird.

Es sei a wie vorher die zu einem Kubikzoll der Mischung gegebene Säuremenge, und x die Menge, die sich mit einer der Basen vereinigt.

Dann stellt $a - x$ die von der zweiten Basis aufgenommene Säuremenge dar. Es ist folglich

$$S_1 = \left(\frac{\beta_1}{\alpha} + 1 \right) x, \quad S_2 = \left(\frac{\beta_2}{\alpha} + 1 \right) (a - x)$$

$$B_1 = b_1 - \frac{\beta_1 x}{\alpha}, \quad B_2 = b_2 - \beta_2 \cdot \frac{a - x}{\alpha}.$$

Setzen wir nun

$$c_1 = \frac{b_1 \alpha}{\beta_1}, \quad k_2 = \frac{b_2 \alpha}{\beta_2},$$

so wird offenbar

$$\frac{B_2 S_1}{B_1 S_2} \propto \frac{x(c_2 - a + x)}{(a - x)(c_1 - x)}.$$

Bezeichnen wir den letzten Bruch mit V , und sei δx der in x durch den Beobachtungsfehler entstehende Fehler, und δV der entsprechende Fehler in V . Dann ist

$$(13) \quad \frac{\delta V}{V} = \delta x \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{a - x} + \frac{1}{c_1 - x} + \frac{1}{c_2 - a + x} \right):$$

Da diese Ausdrücke alle dasselbe Vorzeichen haben, so wird der relative Fehler in V viel größer als in x sein und kann sehr beträchtlich werden. Ferner ist zu bemerken, daß bei geringem Säurezusatz die Ausdrücke

$$\frac{1}{x}, \frac{1}{a-x}$$

beide groß werden, und daß, wenn die Säuremenge fast genügt, um beide Basen in Salze zu verwandeln, die Ausdrücke

$$\frac{1}{c_1 - x}, \frac{1}{c_2 - a + x}$$

groß werden. [424] Wenn man also Versuche zur Bestätigung des Gesetzes p. 421 anstellt, wird es nötig sein, die zur Lösung gegebene Säuremenge von diesen extremen Werten weit entfernt zu halten.

52. Als Beispiel dieser Methode will ich die Resultate für die Bestätigung bei den zwei Basen Chinin und Codein geben. Die Säure war wie oben Salzsäure.

Die Experimente wurden angestellt, wie es p. 414 beschrieben ist, und die Ergebnisse sind in der folgenden Tafel enthalten. Erst will ich aber in der Form des Ausdrucks V eine kleine Änderung vornehmen.

Bezeichnen wir mit m_1, m_2 die Zahl der Basisatome, die im Kubikzoll der Mischung sind, und mit n_1, n_2 die Zahl der mit diesen Basen vereinigten Säureatome, so können wir den Wert von V in der Form schreiben:

$$(14) \quad V = \frac{n_1 (m_2 - n_2)}{n_2 (m_1 - n_1)}$$

Die Beträge dieser einzelnen Mengen sind für vier Experimente in der Tafel gegeben.

m_1	m_2	n (= $n_1 + n_2$)	n_1	n_2	V	Temp.
100	104	70,7	42,7	28	1,91	60,5
„	„	91,9	55	36,9	2,08	62
„	„	112,4	66	46,4	2,10	62
„	„	130,3	73	57,3	2,02	62

Mittel der Werte für V : 2,03

53. In diese Tafel, die zur Bestimmung der V -Werte dienen soll, habe ich die Experimente nicht aufgenommen, bei denen die zugefügte Säuremenge entweder sehr klein war oder

fast genügt, die beiden Basen zu sättigen. Haben wir aber einmal diesen Wert erhalten, so können wir fernerhin die Gültigkeit der Gleichung (11) p. 421 prüfen, indem wir umgekehrt aus dieser Gleichung die Skalenablesung für die angesäuerte Mischung berechnen und das so erhaltene Resultat mit der tatsächlich beobachteten Drehung vergleichen. Dies ist die einzige exakte Methode, die Genauigkeit der Gleichung zu prüfen. [425] Denn ist die zugefügte Säuremenge klein oder fast genügend, beide Basen abzusättigen, so wird, wie wir sahen, der Beobachtungsfehler in V so vergrößert, daß es bei solchen Werten der Säuremengen schwierig ist, die Konstanz von V zu bestimmen. Ist jedoch die Ablesung für die angesäuerte Mischung aus der Hypothese eines konstanten V berechnet, so können wir das Resultat mit der beobachteten Ablesung vergleichen und so bestimmen, ob die Differenz unterhalb der Versuchsfehler liegt. Das geschieht wie folgt:

Stellen wir durch x wie früher die Säuremenge dar, die sich mit einer Basis vereinigt, und durch $a - x$ die Menge, die sich mit der zweiten Basis vereinigt, so kann man leicht sehen, daß die Gleichung

$$\frac{B_2 S_1}{B_1 S_2} = \text{const.}$$

gleichbedeutend ist mit

$$x \left(\frac{b_2 \alpha}{\beta_2} - a + x \right) = K(a - x) \left(\frac{b_1 \alpha}{\beta_1} - x \right)$$

oder

$$\frac{b_1 \cdot \alpha}{\beta_1} = P_1, \quad \frac{b_2 \cdot \alpha}{\beta_2} = P_2$$

setzend und ordnend

$$(15) \quad x^2 - \left(\frac{KP_1 + P_2}{K-1} + a \right) \cdot x + \frac{KP_1 a}{K-1} = 0.$$

Eine der Wurzeln dieser Gleichung ist entweder negativ oder größer als a und hat offenbar nichts mit der Frage zu tun.

Setzen wir

$$Q_1 = \frac{KP_1}{K-1}, \quad Q_2 = \frac{P_2}{K-1}, \quad \sin^2 \theta = \frac{4 Q_1 \cdot a}{(Q_1 + Q_2 + a)^2},$$

so sieht man sofort, daß

$$(16) \quad x = (Q_1 + Q_2 + a) \sin^2 \frac{1}{2} \theta$$

eine zur logarithmischen Auswertung geeignete Form ist.

[426] Nach p. 415 ist nun

$$x = A \cdot a + B(r - r_0),$$

woraus sich r , die Ablesung für die angesäuerte Lösung, durch die Gleichung ergibt

$$(17) \quad r = r_0 + \frac{x - A \cdot a}{B}.$$

Dieser Wert muß mit der beobachteten Drehung verglichen werden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tafel dargestellt.

m_1	m_2	n	r berechnet	r beobacht.	Unter- schied	Temp.
100	104	32	1793	1804	- 11	60°
"	"	72	1855	1852	+ 3	62
"	"	93	1887	1888	- 1	62
"	"	112	1915	1914	+ 1	62
"	"	132	1925	1931	- 6	62
"	"	154	1955	1947	+ 8	62
"	"	164	1954	1946	+ 8	61,5
"	"	187	1980	1956	+ 24	62

All diese Differenzen sind von der Ordnung der Beobachtungsfehler, mit Ausnahme der letzten, die etwas größer ist. Dieser Unterschied rührt wahrscheinlich von einer zufälligen Ungenauigkeit des Experimentes her.

54. Der Wert der Funktion V , wie er oben berechnet wurde, kann vorteilhaft durch eine andere Methode, die ich gleich auseinandersetzen will, verbessert werden.

Hat man wie auf p. 415 ein System von Werten erhalten für x und $a - x$, die Säuremengen, die sich mit jeder Basis vereinigen, so bereite man zwei angesäuerte Lösungen wie p. 417. Diese werden im Verhältnis $m : n$ miteinander gemischt, und die Polarimeterröhre damit gefüllt. Dann liest man ab und bezeichnet diese Ablesung mit r . Man setze nun

$$r' = \frac{m r_1 + n r_2}{m + n}.$$

[427] Wäre nun der Wert von x genau bestimmt, und darum auch der Säurezusatz genau erfolgt, so würden wir haben

$$r' = r.$$

Es sei δx der Fehler in x . Die durch δx dargestellte Säuremenge (positiv oder negativ) wird notwendigerweise von der zweiten Basis zur ersten übergeführt. Nehmen wir jetzt die Bezeichnung der p. 415, so ist leicht zu sehen, daß die Änderung in der Skalenablesung sein wird:

$$\frac{[\beta_1 (e_1 - r_1) - \beta_2 (e_2 - r_2)] \delta x}{\alpha} = \frac{\delta x}{B}.$$

Setzen wir nun für $r - r' \delta r$, so bekommen wir

$$\delta r = \frac{\delta x}{B}, \text{ oder } \delta x = B \cdot \delta r,$$

eine Gleichung, die die beim Werte x zu machenden Korrekturen angibt. Die entsprechende Korrektur bei V ist dann durch Gleichung (13), p. 423 gegeben.

Die folgende Tafel gibt die Werte dieser Funktion für Kombinationen der drei Basen Chinin, Brucin und Codein.

	V
Chinin und Codein . .	2,03
Codein und Brucin . .	1,58
Brucin und Chinin . .	0,32

Ich werde bei der Untersuchung der Frage vom theoretischen Standpunkt zur Betrachtung dieser Ergebnisse zurückkehren.

55. Die hier gegebene Methode ist offenbar anwendbar bei einer Kombination zweier Basen, von denen die eine Drehungsvermögen besitzt, und die andere nicht. Um Gleichung (7) p. 415 in solchem Falle anzuwenden, braucht man nur $e_2 = r_2 = 0$ zu setzen. Wir könnten deshalb — theoretisch — durch den Vergleich mit irgend einer organischen Basis, wie z. B. Chinin oder Brucin die relativen Affinitäten der anorganischen Basen abschätzen. [428] Praktisch ist die Anwendung dieser Methode jedoch nicht möglich. Denn das Reaktionsvermögen der anorganischen Basen, wie Kalium- oder

Natriumhydroxyd und Ammoniak ist im Vergleich mit irgend-einer organischen Basis so groß, daß beim Säurezusatz zur Lösung einer organischen und anorganischen Basis keine Teilung zwischen den beiden Basen einzutreten scheint. Die anorganische Basis beansprucht so lange die ganze Säuremenge, bis genügend zur Überführung dieser ganzen Basis in ein Salz zugefügt worden ist.

Wird z. B. Essigsäure zu einer Lösung von Kali und Strychnin gegeben, so findet man — abgesehen von der Verdünnung wegen des Säurezusatzes — keine merkliche Änderung des Drehungsvermögens der Mischung, und so lange nicht, bis genug Säure zur Verwandlung des gesamten Kalis in Salz zugefügt worden ist. Daraus ist klar, daß sich keine merkliche Menge Strychnin mit der Säure verbunden hat. Denn hätte sich eine solche in Acetat verwandelt, so wäre das Drehungsvermögen der Lösung deutlich verkleinert worden.

Diese Ergebnisse sind vollkommen in Übereinstimmung mit dem Gesetz der Gleichung (11) p. 421. Denn nehmen wir in der Gleichung

$$B_1 S_2 = K \cdot B_2 S_1$$

die Konstante K sehr klein an, so muß offenbar auch eine der Größen B_1 , S_2 sehr klein sein. Wenn nun die erste Basis b_1 nicht von Anfang an in kleiner Menge vorhanden war, so kann

$$B_1 \left(= b_1 - \frac{\beta_1 x}{\alpha} \right)$$

nicht eher klein werden, als bis diese Basis fast ganz in Salz verwandelt ist. Aber würde sich selbst die ganze zur Lösung gefügte Säure mit der ersten Basis vereinigen, so wäre ihre Umwandlung doch nicht eher vollständig, als bis die Säuremenge a den durch die Gleichung

$$a = \frac{\alpha b_1}{\beta_1}$$

gegebenen Wert erreicht hätte. [429] Bis zur nahen Erreichung dieses Wertes bleibt S_1 , der andere Faktor des Produktes $B_1 S_2$, notwendigerweise sehr klein, was bedeutet, daß ein sehr kleiner Teil der Säure sich mit der zweiten Basis verband.

Wenn wir also eine Säure zur Lösung zweier Basen mit sehr verschiedenen Affinitäten geben, so wird die stärkere

Basis die ganze Säure so lange beanspruchen, bis genug zu ihrer fast vollständigen Sättigung hinzu gegeben wurde.

Danach wird die zweite Basis den ganzen weiteren Säurezusatz aufnehmen, bis auch sie nahezu gesättigt ist. Der Punkt der vollständigen Sättigung wird von beiden Basen zu gleicher Zeit erreicht. Denn aus Gleichung (11) ist ersichtlich, daß B_1 und B_2 zusammen verschwinden müssen.

Theoretische Betrachtungen.

Über die Natur der chemischen Verbindung.

56. Ich habe schon p. 410 auf zwei ganz verschiedene Theorien über die Natur der chemischen Verbindung hingewiesen. Diese können wir mit genügender Genauigkeit als die statische und die dynamische Theorie bezeichnen.

Nach der statischen Theorie sind zwei Substanzen, die sich chemisch miteinander verbunden haben, in einem Zustande relativer Ruhe. Welches auch immer die physikalische Natur der zwischen den beiden Molekeln bestehenden Verbindung sei, diese Verbindung muß nach der Annahme immer zwischen denselben Molekeln fortbestehen. Jede Molekel der einen Substanz verbindet sich mit einer bestimmten Molekel der andern, und diese Vereinigung dauert so lange, bis die Verbindung zerstört wird.

Nach der dynamischen Theorie sind die Molekeln, aus denen die Verbindung besteht, in einem Zustande andauernder Bewegung. Jede zusammengesetzte Molekel — entstanden durch die Verbindung der Molekeln der einfacheren Substanzen — wird fortwährend zersetzt. Die einfacheren Molekeln verbinden sich mit jenen, die beim Zerfall anderer zusammengesetzter Molekeln entstehen, und bilden so neue zusammengesetzte Molekeln, die ihrerseits wieder zerfallen. Und dieser Prozeß des Zerfalls und der Rückbildung dauert immer fort. [430]

Im Zustande des chemischen Gleichgewichts bleibt die Zahl der zusammengesetzten Molekeln jeder Art immer konstant, wie wir p. 410 sahen. Diese Konstanz ergibt sich nach der statischen Theorie aus der absoluten Beständigkeit einer jeden zusammengesetzten Molekel und nach der dynamischen Theorie aus der Gleichheit zwischen den Zersetzungen und Rückbildungen der zusammengesetzten Molekeln jeder Art. So weit

steht jede Theorie im Einklang mit der Erscheinung des chemischen Gleichgewichts.

57. Ich will nun die Zahl der Gleichungen, die jede Theorie fordert, für das Gleichgewicht betrachten.

Als Beispiel wollen wir den schon beobachteten Fall des Chinins und Brucins und ihrer Chloride nehmen. Jede mit einer Chininmolekel vereinigte Molekel Salzsäure steht dann unter dem Einfluß der Anziehungskräfte dieser Molekel, die sie in Bindung zu halten sucht, und unter dem Einfluß der Anziehungskräfte der freien Molekeln beider Basen, die sie aus der Verbindung der Molekel, mit der sie vereinigt ist, zu ziehen suchen. Soll die Säuremolekel im Zustande der Ruhe bleiben, so müssen diese Kräfte einander das Gleichgewicht halten, und für dieses Gleichgewicht ist mindestens eine Bedingungsgleichung erforderlich. Dasselbe gilt für die mit dem Brucin verbundene Säure. Die statische Theorie scheint, in diesem Falle wenigstens, zwei Gleichgewichtsgleichungen zu verlangen. Da wir aber p. 411 sahen, daß die Mengen der vier in der Lösung vorhandenen Substanzen Funktionen dreier unabhängiger Variablen sind, kann zwischen ihnen nicht mehr als eine Gleichung bestehen. Die statische Theorie scheint also eine größere Zahl von Gleichungen zu verlangen, als die Natur des Falles zuläßt.

Wir wollen nun die Zahl der Gleichungen für das Gleichgewicht betrachten, die die dynamische Theorie fordert.

Die Zahl der in der Lösung vorhandenen Basen sei n , und es sei nur eine Säure zugesetzt in einer Menge, die nicht genügt, alles in Salz überzuführen. Im allgemeinen werden wir dann in der Lösung haben;

1. n Teile freier Basis, die wir nennen wollen B_1, B_2, \dots, B_n .

[431] 2. n Salze, die wir S_1, S_2, \dots, S_n nennen wollen, und die bezüglich die Säuremengen A_1, A_2, \dots, A_n enthalten.

Dann wird das Salz S_1 den zersetzenden Kräften unterworfen sein, die von den freien Basen B_1, B_2, \dots, B_n ausgehen. Die erste dieser Kräfte stört, wie man leicht sieht, das Gleichgewicht nicht; der Symmetrie halber ist es jedoch wünschenswert, sie in die Gleichungen einzuführen. Die S_1 durch Wirkung der Basis B_m in der Zeiteinheit entzogene Säuremenge sei (A_1, B_m) genannt. Dann wird offenbar die ge-

samte Säuremenge, die S_1 durch Wirkung aller Basen entzogen wird durch

$$\Sigma (A_1 B_m)$$

dargestellt, wo m alle Werte von 1 bis n hat. Die hierdurch freiwerdende Menge der ersten Basis wird dann gleich

$$\frac{\beta_1}{\alpha} \sum_1^n (A_1 B_m) \quad \text{sein.}$$

Andererseits wird die freie Basis B_1 eine zersetzende Wirkung auf jedes der Salze $S_1, S_2 \dots S_n$ ausüben und ihnen Säuremengen, mit denen sie sich verbindet, entziehen, die durch $(A_1 B_1), (A_2 B_1) \dots (A_n B_1)$

dargestellt werden, oder in Summenform

$$\sum_1^n (A_m B_1).$$

Die Menge B_1 , die gebunden wird, ist also

$$\frac{\beta_1}{\alpha} \sum_1^n (A_m B_1).$$

[432] Damit nun das Gleichgewicht bewahrt bleibt, müssen die Mengen von jeder Basis, die gebunden werden und in Freiheit gesetzt werden, in jedem Augenblick einander gleich sein. Also gilt für die erste Basis:

$$\sum_1^n (A_1 B_m) = \sum_1^n (A_m B_1).$$

Ebenso
$$\sum_1^n (A_2 B_m) = \sum_1^n (A_m B_2)$$

(18)

⋮
⋮
⋮

$$\sum_1^n (A_n B_m) = \sum_1^n (A_m B_n).$$

Die Anzahl dieser Gleichungen beträgt offenbar n . Aber man sieht schnell ein, daß nur $n - 1$ unabhängig sind. Denn wenn wir die n Gleichungen addieren, so bekommen wir die Identität

$$\Sigma (A_{m'} B_m) = \Sigma (A_m' B_m),$$

die Summation über jeden Wert von m' und m zwischen 1

bis n ausgedehnt. Die Anzahl unabhängiger Gleichungen die die dynamische Theorie liefert, stimmt also mit der überein die aus der Zahl unabhängiger Variablen abgeleitet werden kann. Denn diese Variablen — 1. die Mengen der einzelnen Basen, 2. die Gesamtmenge der Säure — sind zusammen offenbar $n + 1$.

Der Fall zweier Basen.

58. Bei zwei Basen, einen Fall, den wir schon experimentell untersucht haben, gibt die vorstehende Theorie eine einzige Gleichung für das Gleichgewicht, nämlich — bei der von uns angewandten Bezeichnungweise —

$$(A_1 B_2) = (A_2 B_1),$$

wo $(A_1 B_2)$ die Säuremenge ist, die S_1 in der Zeiteinheit durch die freie Basis B_1 entzogen wird; $(A_2 B_1)$ hat entsprechende Bedeutung für S_2 und B_1 . Nun sahen wir durch das Experiment, daß die Gleichung für das Gleichgewicht ist:

$$A_1 B_2 = K A_2 B_1.$$

[433] Diese Resultate werden in Übereinstimmung gebracht, wenn wir setzen:

$$(19) \quad (A_1 B_2) = C A_1 B_2, \quad (A_2 B_1) = C' A_2 B_1.$$

C und C' sind Konstanten. Das in diesen Annahmen liegende physikalische Theorem läßt sich wie folgt ausdrücken: Die Säuremenge, die eine freie Basis einem Salze in der Zeiteinheit entzieht, oder — wie man es nennen kann — die Zerfallgeschwindigkeit des Salzes —, ist proportional dem Produkt aus der Salzmenge und der zersetzenden Basis.

Es ist klar, daß dies Gesetz gleicherweise ausgesprochen werden kann als das der Bildungsgeschwindigkeit. Denn nennen wir σ_1 die Salzmenge, die durch die Basis B_2 in der Zeiteinheit zersetzt wird, so ist die Säure, die die erstere enthält

$$\frac{\alpha \sigma_1}{\beta_1 + \alpha},$$

und die durch Vereinigung dieser Säure mit B_2 entstandene Salzmenge

$$\frac{\beta_2 + \alpha}{\beta_1 + \alpha} \cdot \sigma_1.$$

Hieraus ist zu sehen, daß 1. die Menge des zersetzten, 2. die Menge des gebildeten Salzes und 3. die Säuremenge,

die von einer Basis zur andern übergeht — einander proportional sind. Wir können dies Gesetz wie folgt aussprechen: Die Verbindungsgeschwindigkeit einer Basis, d. i. das von ihr in der Zeiteinheit gebildete Salz mit einer Säuremenge, die der Verbindung mit einer zweiten Basis entzogen wurde, ist proportional dem Produkt aus der Gesamtmenge der ersten Basis und der Gesamtmenge der mit der zweiten Basis verbundenen Säure

Nun bestimmt nach dem Gesetze von *Berthelot* (»Ann. de Chim. et de Phys.« 3^e Serie, Tom. 56 p. 112) dasselbe Produkt die Verbindungsgeschwindigkeit einer Basis mit einer Säure, wenn beide frei sind. Wäre also unser angenommenes Gesetz gültig, so folgte, daß die Verbindungsgeschwindigkeit einer Basis mit einem Salze einem ähnlichen Gesetze gehorchen würde, möglicherweise mit einer andern Konstante, jenachdem die Säure frei oder gebunden mit einer andern Basis ist. Es bleibt nur noch zu untersuchen, ob irgend eine andere Annahme mit dem Gesetz sich verträgt, und ob die Konstante in Wirklichkeit eine verschiedene ist.

[434] 59. Wird ein Salz (AB) durch Wirkung einer freien Basis B' zersetzt, so daß die Säure A die Basis B verläßt und sich mit B' verbindet, so kann diese Wirkung — als allgemeinste Voraussetzung, die wir machen können — von zwei Kräften stammend angesehen werden, nämlich von der zersetzenden Kraft von B' und der zurückhaltenden von B . Wäre A frei, dann würde die Verbindungsgeschwindigkeit dieser Säure mit B' durch KAB' dargestellt werden nach dem Gesetze von *Berthelot*. Nach den Prinzipien der Mechanik wird die Kraft, durch die diese Verbindung bewirkt würde, ausgedrückt durch

$$K \frac{d}{dt} \cdot AB'.$$

Das Gesetz der von B auf A ausgeübten zurückhaltenden Kraft, wenn eine solche besteht, ist unbekannt. Wir können es jedoch allgemein darstellen durch

$$F(A, B),$$

oder da A und B in konstantem Verhältnis zueinander stehen durch

$$F(A).$$

Folglich ist die Gesamtkraft, durch die die Verbindung

(AB') bewirkt wird, dargestellt durch

$$K \frac{d}{dt} \cdot AB' - F(A).$$

Wir wollen nun zu unseren früheren Bezeichnungen wieder zurückkehren und den Fall zweier Basen B_1, B_2 und zweier Salze S_1, S_2 , entstanden durch Vereinigung der gleichen Säure mit verschiedenen Teilen dieser Basen betrachten.

Diese vier Substanzen seien miteinander in chemische Berührung gebracht und in chemischem Gleichgewicht. Bezeichnen a_1, a_2 die Säuremengen, die in den Salzen S_1, S_2 gebunden werden. Dann geht nach der dynamischen Theorie eine fortwährende Vereinigung von B_1 mit a_2 vor, die, des Gleichgewichts wegen, durch eine ebensolche von B_2 mit a_1 ausgeglichen wird. [435] Die Kräfte, durch die diese Verbindungen bewirkt werden, sind, nach den dargelegten Prinzipien, gegeben durch

$$K \frac{d}{dt} a_2 B_1 - F(a_2), \quad K' \frac{d}{dt} a_1 B_2 - F(a_1).$$

Diese Kräfte müssen bei Gleichgewicht notwendigerweise einander gleich sein, wir bekommen also

$$2 \ 0) \quad K \frac{d}{dt} a_2 B_1 - F(a_2) = K' \frac{d}{dt} a_1 B_2 - F(a_1).$$

Aber, wir sahen, daß die Gleichung für das Gleichgewicht:

$$(21) \quad a_2 B_1 = \text{konst. } a_1 B_2, \quad .$$

und daß es nur eine solche Gleichung gibt. Die zwei Formen (20) und (21) müssen deshalb identisch sein, und das ist nur der Fall, wenn

$$F(a_1) = 0, \quad F(a_2) = 0.$$

Daraus folgern wir, daß die zurückhaltenden Kräfte nicht bestehen, mit andern Worten: Der Zersetzung des salzsauren Brucins durch die chemische Berührung mit dem Chinin wird keinerlei Widerstand vom Brucin, dem die Säure weggenommen wird, entgegengesetzt. Das gleiche gilt natürlich von der Zersetzung des salzsauren Chinins durch die chemische Berührung mit dem Brucin. Es gilt auch, wie wir sahen, wenn die Basen Chinin und Codein sind, und ist wahrscheinlich ein allgemeines Gesetz.

Aus diesem Grundsätze folgt (wenigstens bei den von uns

beobachteten Fällen), daß die Kraft, die die Vereinigung zwischen einer Säure und einer Basis bewirkt, keine Anziehungskraft zwischen den Molekeln dieser Substanzen sein kann. Denn bestände eine solche in der Tat, so würde sie der Zersetzung notwendig widerstehen und ebenso die Vereinigung hervorrufen. Wenn wir zur Vermeidung dieser Schwierigkeit etwa annehmen, daß die Anziehungskraft im Augenblick der Vereinigung vernichtet wird, wie etwa bei entgegengesetzt geladenen elektrischen Teilchen, so ist es nicht leicht zu verstehen, wie die Säuremolekeln, deren Anziehungskraft solchermaßen vernichtet worden wäre, eine Molekel der andern Basis anziehen könnten.

[436] 60. Wir wollen annehmen, die Affinität der gegebenen Menge einer Basis mit der gegebenen Menge einer Säure — ob die letztere nun frei oder gebunden ist — sei bestimmt durch

$$K \frac{d}{dt} B a,$$

wo K eine nur von der Art der Basis und Säure abhängige Konstante ist.

Die Gleichungen für das Gleichgewicht für 3 paarweise kombinierten Basen werden dann sein:

$$(22) \quad \begin{aligned} K_1 B_1 a_2 &= K_2 B_2 a_1 \\ K_2 B_2 a_3 &= K_3 B_3 a_2 \\ K_3 B_3 a_1 &= K_1 B_1 a_3. \end{aligned}$$

Bilden wir nun für jede dieser Kombinationen die Werte V (p. 423) und nennen sie V' , V'' , V''' , so müßte sein:

$$(23) \quad V' \cdot V'' \cdot V''' = 1.$$

Wir haben hier also eine experimentelle Prüfung, der wir die Theorie unterziehen können. Auf der Tafel p. 427 habe ich die Werte dieser Funktion für folgende Kombinationen gegeben: 1. Chinin und Codein, 2. Codein und Brucin, 3. Brucin und Chinin. Multipliziert man diese Werte miteinander, so bekommt man:

$$V' \cdot V'' \cdot V''' = 1,026$$

eine Annäherung an die Genauigkeit, wie man sie erwarten kann, wenn man bedenkt, welchem Fehler die Berechnung von V notwendig unterworfen ist. (S. p. 423.)

Die Konstanten K_1 , K_2 , K_3 können die Affinitätskonstanten

der verschiedenen Basen in bezug auf dieselbe Säure genannt werden. Es ist nach Gleichung (22)

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{B_2 a_1}{B_1 a_2} = \frac{\beta_2}{\beta_1} \cdot v', \text{ usw.}$$

Diese Gleichungen geben das Verhältnis der Affinitätskonstanten der drei untersuchten Basen. [437] Setzen wir K_3 (die Affinitätskonstante des Brucins) = 1, so bekommen wir die folgenden Werte für diese 3 Kräfte*):

(24)	Affinitätskonstante des Chinins	3,84
	»	» Codeins 3,21
	»	» Brucins 1

Wir sahen p. 435, daß das Ergebnis der hier beschriebenen Untersuchung, zusammen mit dem Gesetz von *Berthelot*, nicht verträglich ist mit der Annahme einer der Zersetzung widerstehenden Kraft. Ist dies richtig, so ist die Verbindungsgeschwindigkeit einer Basis mit einer bereits gebundenen Säure dieselbe wie mit der freien Säure. Deshalb ist diese Geschwindigkeit in beiden Fällen dargestellt durch den Ausdruck

$$K \cdot B \cdot a,$$

wo K beide Male denselben Wert hat.

61. Es bleibt noch übrig zu betrachten, ob die Untersuchung, mit der wir uns beschäftigt haben, irgend welchen Aufschluß über die Zeit gibt, die zur Herstellung des Gleichgewichts erforderlich ist, wenn die zwei Basen und ihre entsprechenden Salze in Verhältnissen zusammengebracht werden, die den Bedingungen der Gleichung (11) p. 421 nicht genügen.

Es seien b_1, b_2 die Gesamtmengen jeder Basis (frei oder gebunden) in der Lösung; a_1, a_2 die Säuremengen, die mit jeder Basis verbunden sind. Dann sind, wie wir wissen, die Mengen freier Basis

$$b_1 - \frac{\beta_1 \cdot a_1}{\alpha}, \quad b_2 - \frac{\beta_2 \cdot a_2}{\alpha}.$$

*) Es ist noch zu untersuchen, ob diese Affinitätskräfte mit der Säure sich ändern, wie auch ihr Wert für die ändern organischen Basen noch zu bestimmen ist. Ich hoffe, auf diesen Gegenstand in einer späteren Mitteilung zurückzukommen.

Die Verringerung, die a_1 durch die Wirkung des freien Teiles von b_2 erfährt, ist, wie wir sahen, bestimmt durch

$$K_2 \left(b_2 - \frac{\beta_2 a_2}{\alpha} \right) a_1.$$

[438] Ebenso ist die Vergrößerung durch den freien Teil von b_1 bestimmt durch

$$K_1 \left(b_1 - \frac{\beta_1 a_1}{\alpha} \right) a_2.$$

Daraus bekommen wir die Gleichung

$$(25) \quad \frac{da_1}{dt} = K_1 \left(b_1 - \frac{\beta_1 a_1}{\alpha} \right) a_2 - K_2 \left(b_2 - \frac{\beta_2 a_2}{\alpha} \right) a_1.$$

Da aber die Gesamtmenge der Säure konstant bleibt, ist

$$a_1 + a_2 = c.$$

Eliminieren wir a_2 aus (25) und ordnen, so ist

$$\begin{aligned} \frac{da_1}{dt} = K_1 b_1 c - \left[K_1 b_1 + K_2 b_2 + (K_1 \beta_1 - K_2 \beta_2) \frac{c}{\alpha} \right] a_1 \\ + \frac{K_1 \beta_1 - K_2 \beta_2}{\alpha} \cdot a_1^2 \end{aligned}$$

oder, wenn wir zur Abkürzung setzen:

$$\begin{aligned} K_1 b_1 + K_2 b_2 = P, \quad K_1 \beta_1 - K_2 \beta_2 = Q\alpha \\ (26) \quad \frac{da_1}{dt} = K_1 b_1 c - (P + Qc) a_1 + Q a_1^2 \\ = Q \left(a_1 - \frac{P + Qc}{2Q} \right)^2 - \left[\frac{(P + Qc)^2}{4Q^2} - K_1 b_1 c \right]. \end{aligned}$$

Ist Q in dieser Gleichung negativ, so ist es klar, daß der erste Ausdruck der rechten Seite negativ und der zweite positiv ist. Ist Q positiv, so ist der erste Ausdruck positiv und der zweite negativ. Denn

$$\begin{aligned} (P + Qc)^2 - 4bQK_1 b_1 &= P^2 + Q^2 c^2 + 2Qc(K_2 b_2 - K_1 b_1) \\ &= (P - Qc)^2 + 4QK_2 b_2 c > 0. \end{aligned}$$

Folglich haben diese Ausdrücke in jedem Fall entgegengesetzte Vorzeichen.

Setzen wir Q positiv, und sei

$$(P + Qc)^2 - 4Qb_1K_1c = R^2.$$

[439] Wir bekommen dann

$$(27) \quad \frac{da_1}{dt} = Q \cdot \left[\left(a_1 - \frac{P + Qc}{2Q} \right)^2 - \frac{R^2}{4Q^2} \right].$$

62. Ehe wir jedoch diese Gleichung integrieren, ist es notwendig zu bemerken, daß das rechte Glied für einen Wert von a_1 zwischen 0 und c (den extremen Werten) verschwindet. Denn wenn wir $a_1 = 0$ setzen, wird das rechte Glied K_1b_1c , eine positive Größe; und wenn wir $a_1 = c$ setzen, so wird es $-K_2b_2c$, eine negative Größe. Ferner entspricht der Wert vor a_1 der dieses Glied zum Verschwinden bringt, dem Werte für das Gleichgewicht. Denn wir haben dann

$$\frac{da_1}{dt} = 0,$$

wo zugleich

$$\frac{da_2}{dt} = 0,$$

was bedeutet, daß die Überführung der Säure beendet ist.

Wir wollen annehmen, der ursprüngliche Wert von a_1 sei kleiner als der dem Gleichgewicht entsprechende und deshalb das rechte Glied der Gleichung (26) positiv. (Es ist ersichtlich, daß dieser Ausdruck nur verschwindet für Werte von a_1 zwischen 0 und c .)

Dann bekommen wir durch Integration:

$$(28) \quad \frac{R + P + Qc - 2Qa_1}{R - P - Qc + 2Qa_1} = \frac{R + P + Qc - 2Qa_1'}{R - P - Qc + 2Qa_1'} \cdot e^{Rt}.$$

wo a_1' der ursprüngliche Wert von a_1 ist.

Der dem Gleichgewicht entsprechende Wert a_1 ist dann offenbar gegeben durch die Gleichung

$$2Qa_1 = P + Qc - R,$$

und aus (28) ersieht man, daß dieser für keinen endlichen Wert von t erreicht wird. Es kann jedoch gezeigt werden, daß eine große Annäherung an diesen Wert sehr schnell erreicht wird.

Setzen wir

$$\frac{P + Qc - R}{2Q} = \frac{a_1}{m} = \frac{a_1'}{m'}.$$

[440] und eliminieren mittels dieser Gleichungen a_1 und a_1' aus (28), so finden wir

$$(29) \quad \frac{2R}{1-m} + P + Qc - R = \left(\frac{2R}{1-m'} + P + Qc - R \right) e^{Rt}.$$

Das zweite Glied dieser Gleichung wächst sehr schnell wegen der Exponentialgröße e^{Rt} . Das Glied auf der linken Seite wird folglich auch schnell wachsen, und deshalb wird $1-m$ schnell klein werden.

Da nun $m = 1$ die Bedingung für das Gleichgewicht ist, folgern wir, daß eine Verteilung der Säure, die nicht sehr von der dem Gleichgewicht entsprechenden abweicht, im allgemeinen schnell erreicht wird.

63. Durch diese Methode ist es natürlich nicht möglich, die Zeit, die bei einer gegebenen Kombination zur Herstellung des Gleichgewichts erfordert wird, in absolutem Maße zu bestimmen, dagegen können wir wohl das Verhältnis dieser Zeiten für zwei verschiedene Kombinationen bestimmen.

Setzen wir

$$n = \frac{1+m}{1-m}, \quad n' = \frac{1+m'}{1-m'},$$

so wird aus Gleichung (29)

$$(30) \quad e^{Rt} = \frac{P + Qc + nR}{P + Qc + n'R}.$$

Es bezeichne t die Zeit, in der das Verhältnis des wahren Wertes von a_1 zu dem vom Gleichgewicht geforderten, übergehe vom m' , seinem ursprünglichen Wert, zu einem gewissen Werte m , der nahe $= 1$ sei. Dann sind die Koeffizienten n, n' beide bekannt. Außerdem sind P, Q, R homogen in bezug auf K_1, K_2 . Folglich kann die vorstehende Gleichung geschrieben werden:

$$e^{Rt} = \mathcal{O} \left(\frac{K_1}{K_2} \right),$$

da alle andern Größen als bekannt in \mathcal{O} eintreten. Ebenso würden wir für eine andere Kombination bekommen:

$$e^{R't'} = \mathcal{O}' \left(\frac{K_1'}{K_2'} \right),$$

woraus folgt:

$$\frac{t}{t'} = \frac{R'}{R} \cdot \frac{\log \mathcal{O} \left(\frac{K_1}{K_2} \right)}{\log \mathcal{O}' \left(\frac{K_1'}{K_2'} \right)}.$$

[441] Da das zweite Glied dieser Gleichung von den Verhältnissen der Affinitätskonstanten abhängt, ist es nach p. 436 vollständig bestimmt.

64. Für ein Beispiel dieser Untersuchung wollen wir annehmen, daß 1. die Zahl der Atome der Gesamtmenge jeder Basis b_1, b_2 , 2. die Zahl der Atome der Säure c , die gleiche ist. Wir haben dann

$$(31) \quad \frac{b_1}{\beta_1} = \frac{b_2}{\beta_2} = \frac{c}{\alpha}.$$

Da nun

$$P = K_1 b_1 + K_2 b_2$$

$$Qc = (K_1 \beta_1 - K_2 \beta_2) \frac{c}{\alpha} = K_1 b_1 - K_2 b_2$$

$$P + Qc = 2K_1 b_2$$

und

$$R^2 = (P + Qc)^2 - 4K_1 b_1 Qc = 4K_1 K_2 b_1 b_2$$

ist, bekommen wir durch Einsetzen dieser Werte in (28) nach einiger Reduktion:

$$(32) \quad \frac{a_1 \sqrt{K_2 b_2} + a_2 \sqrt{K_1 b_1}}{a_1 \sqrt{K_2 b_2} - a_2 \sqrt{K_1 b_1}} = \frac{a_1' \sqrt{K_2 b_2} + a_2' \sqrt{K_1 b_1}}{a_1' \sqrt{K_2 b_2} - a_2' \sqrt{K_1 b_1}} \cdot e^{2t \sqrt{K_1 K_2 b_1 b_2}}.$$

Setzen wir hier

$$(33) \quad a_1 = m a_2, \quad a_1' = m' a_2', \quad \sqrt{K_1 b_1} = n \sqrt{K_2 b_2}, \\ \sqrt{K_1 K_2 b_1 b_2} = p$$

so ergibt sich daraus

$$\frac{m+n}{m-n} = \frac{m'+n}{m'-n} \cdot e^{2pt}$$

und schließlich durch

$$m = in, \quad m' = i'n$$

$$(34) \quad i - 1 = \frac{(i + 1)(i' - 1)}{i' + 1} \cdot e^{-2pt}.$$

Die Bedingung für das Gleichgewicht, die

$$i - 1 = 0$$

ist, wird für keinen endlichen Wert von t erreicht; aber obgleich p sehr klein ist, wird $i - 1$ doch sehr schnell klein werden wegen des Faktors e^{-2pt} . Nun ist nach den Gleichungen (31)

$$p = \frac{c}{\alpha} \sqrt{K_1 K_2 \beta_1 \beta_2}.$$

[442] Dieser Wert kann nur klein werden, wenn c , K_1 oder K_2 klein wird. Die erste dieser Annahmen, zusammen mit der Proportionalität von c_1 , b_1 , b_2 , bedeutet, daß die ursprünglichen Lösungen sehr schwach waren. Die andern Annahmen bedeuten, daß wenigstens eine der Basen ein geringes Reaktionsvermögen hat.

Bezeichnet t die Zeit, in der i von seinem ursprünglichen Wert zu irgend einem andern übergeht, so ist offenbar

$$t \propto \frac{1}{p}.$$

Das kann man wie folgt ausdrücken: Die Säureverteilung, die sich der für das Gleichgewicht erforderlichen Verteilung in beliebigem Grade nähert, wird erreicht in einer Zeit, die umgekehrt proportional ist: 1. Der Konzentration der Lösung, 2. Der Quadratwurzel aus der Affinität jeder Basis, 3. Der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht jeder Basis, und die direkt proportional ist dem Atomgewicht der Säure.

Macht man eine zweite Kombination, welche der ersten in allen Punkten gleicht, nur daß die zweite Basis durch eine dritte ersetzt wird, so ist, wenn t' die zur annähernden Einstellung des Gleichgewichts benötigte Zeit bedeutet,

$$t : t' = \sqrt{K_3} : \sqrt{K_2}.$$

Nimmt man eine Basis als Vergleichssubstanz, und ist K das Reaktionsvermögen einer andern mit ihr zusammengebrachten Basis, so gilt

$$Kt^2 = \text{konst.},$$

wenn tt' wieder die zur annähernden Einstellung des Gleichgewichtes benötigte Zeit ist.

Bei den von uns untersuchten Fällen waren die Basen 1. Chinin und Codein. 2. Chinin und Brucin. 3. Brucin und Codein, und die Zeiten verhielten sich ungefähr wie die Zahlen

$$100 : 151 : 196 .$$

65. Die Ergebnisse der allgemeinen Untersuchung werden sehr vereinfacht, wenn die Reaktionskonstanten der zwei Basen in umgekehrtem Verhältnis zu ihren Atomgewichten stehen. Denn dann bekommen wir

$$Q = K_1 \beta_1 - K_2 \beta_2 = 0 .$$

[443] Die allgemeine Gleichung (26) wird deshalb

$$\frac{d a_1}{d t} = K_1 b_1 c - P a_1$$

was durch Integration ergibt:

$$\frac{K_1 b_1 c - P a_1}{K_1 b_1 c - P a_1'} = e^{-P t} .$$

Diese Gleichung kann auf folgende sehr symmetrische Form gebracht werden.

Es seien n_1, n_2 die Anzahl Atome jeder Basis. Ebenso seien ν_1, ν_2 die Anzahl Atome der Säuremengen a_1, a_2 , die mit diesen Basen nach der Zeit t verbunden sind, und ν'_1, ν'_2 seien diese Werte zu Beginn der Bewegung.

Dann kann die vorige Gleichung auf diese Form gebracht werden:

$$\frac{\frac{\nu_1}{n_1} - \frac{\nu_2}{n_2}}{\frac{\nu'_1}{n_1} - \frac{\nu'_2}{n_2}} = e^{-P t} .$$

66. Wenden wir die in diesem Abschnitt aufgestellten Sätze auf das in Abschnitt IV und V besprochene Problem an, so werden wir Grund zur Vermutung finden, daß einige der dort erhaltenen Ergebnisse nur als annähernd genau betrachtet werden können.

Wenn eine Basis mit einer Säure mehr als eine Verbindung bilden kann, wurde angenommen, daß bei allmählichem

Säurezusatz die Bildung des niedrigeren sauren Salzes vollendet ist, ehe die des höheren beginnt.

Es werde z. B. Schwefelsäure in kleinen aufeinanderfolgenden Mengen zu einer Chininlösung gesetzt, so nehmen wir — in Übereinstimmung mit der gewöhnlichen Auffassung — an, daß die Bildung des gewöhnlichen Sulfates, ob es nun neutral oder basisch genannt werden mag, vollendet ist, ehe irgendwelche Menge des zweiten Sulfates gebildet ist.

Aber aus dem Verteilungsprinzip für eine Säure zwischen zwei Basen ist es klar, daß diese Annahme nicht mathematisch genau ist. Denn, da sich das gewöhnliche Sulfat selbst mit Schwefelsäure zu vereinigen vermag, müssen wir es als Basis ansehen. Wenn wir deshalb zu einer Mischung von Chinin und Chininsulfat eine kleine Menge Schwefelsäure geben, so wird notwendigerweise eine Teilung stattfinden. [444] Ein Teil der Säure vereinigt sich mit dem Chinin zur Bildung des gewöhnlichen Sulfates, ein zweiter mit dem Chininsulfat zur Bildung des Bisulfates.

Da diese Folgerung richtig ist — welches auch die Menge der zuerst zugesetzten Säure gewesen ist —, müssen wir theoretisch die Bildung beider Salze als zur selben Zeit beginnend und auch zur selben Zeit beendet ansehen.

Experimentell jedoch haben wir keinen deutlichen Beweis für die Richtigkeit dieses Ergebnisses. Bei dem p. 402 angeführten Experimente scheinen die Werte der Quotienten in der 3. Spalte anzuzeigen, daß die Bildung des niederen Salzes vollendet ist, ehe die des höheren beginnt, da diese Werte deutlich konstant bleiben, bis die Zahl der Säureatome gleich der der Basis ist. Und wie wir p. 401 sahen, bedeutet das Auftreten einer Unstetigkeit in dem dort beschriebenen geometrischen Orte bei oder nahe dem Punkte, wo diese Gleichheit erreicht wird, daß bei oder nahe diesem Punkte eine bestimmte chemische Verbindung gebildet worden ist.

Es besteht jedoch kein wirklicher Gegensatz zwischen Theorie und Experiment betreffs dieser Frage. Die Erklärung des anscheinenden Widerspruches ist ganz ähnlich der, die schon p. 427 für die Mischung der Lösungen einer organischen und einer anorganischen Basis gegeben wurde. Das niedere Salz ist als eine Basis zu betrachten, deren Affinitätskonstante im Vergleich zum Alkaloid selbst sehr klein ist. Fügen wir demnach Säure zu einer Lösung, die gleichzeitig das Alkaloid und das niedere Salz enthält, so wird die Wirkung gleich der

sein beim Säurezusatz zur Lösung, die Alkaloid und anorganische Basis enthält, wie Kaliumhydroxyd oder Ammoniak. In beiden Fällen wird scheinbar die starke Basis alle Säure beanspruchen, bis genug zu ihrer Überführung in ein Salz zugesetzt ist. Wir sahen p. 427, daß dies eine notwendige Folge des Gesetzes der Verteilung einer Säure zwischen zwei sehr ungleich starken Basen ist.

Tabelle I.

Drehungsvermögen verschiedener Substanzen.

Name der Substanz	Lösungsmittel	Drehungsvermögen		Temperatur
		links	rechts	
Pflanzenalkaloide				
A. Chiningruppe				
Chinin	norm. Alkoh.		2,97	62
Chinin	rekt. Alkoh.		3,65	62
Cinchonin	rekt. Alkoh.	3,98		59
Cinchonin	abs. Alkoh.	3,81		59
Chinidin	rekt. Alkoh.	4,69		64
Cinchonidin	norm. Alkoh.		2,96	55
B. Morphingruppe				
Morphin	norm. Alkoh.		2,68	64
Morphin	rekt. Alkoh.		2,59	58
Codein	norm. Alkoh.		2,63	62
Codein	Wasser		2,85	62
Narcotin	rekt. Alkoh.		2,19	—
Narcotin	Chloroform		3,75	58
Thebain	rekt. Alkoh.		2,84	—
Papaveracin	rekt. Alkoh.	unsicher	unsicher	
C. Strychningruppe				
Strychnin	norm. Alkoh.		1,84	62
Strychnin	rekt. Alkoh.		2,04	57
Bruzin	norm. Alkoh.		1,66	62
Bruzin	rekt. Alkoh.		1,69	61
D. Verschiedene				
Aconitin	norm. Alkoh.		0,32	56

Name der Substanz	Lösungsmittel	Drehungsvermögen		Temperatur
		rechts	links	
Atropin	norm. Alkoh.		0,17	61
Coffein	rekt. Alkoh.	unsicher	unsicher	
Digitalin	norm. Alkoh.		0,52	68
Piperidin	rekt. Alkoh.	unsicher	unsicher	—
Solanin	Chloroform	unsicher	unsicher	
Veratrin	norm. Alkoh.	spurenw.		
Nicotin	rekt. Alkoh.		2,68	54
Salicin	norm. Alkoh.		1	60
Salicin	Wasser		1,42	60
Arbutin	norm. Alkoh.		1,20	64
Helenin	norm. Alkoh.	3,40		64
Jalapin	norm. Alkoh.		0,49	60
Phloridzin	rekt. Alkoh.		1,18	—
Picrotoxin	rekt. Alkoh.		0,71	52
Santonin	rekt. Alkoh.		3,42	57
Convolvulin	rekt. Alkoh.		0,59	—
Cholesterin	rekt. Alkoh.		0,57	—

Tabelle II.

Konstanten der Saccharimetrie.

(A.)

Werte des Koeffizienten K (Gl. (6) p. 389) als Temperaturfunktion

K	Temperatur
0,4051	43°
0,3549	61
0,2686	92

Diese Werte lassen sich durch die Formel ausdrücken

$$K = 0,5249 - 0,002786 \cdot t.$$

(B.)

Wert des Koeffizienten K' (Gleichung (6) p. 389).

K'	Temperatur
0,712	64°

Tabelle III.

Tafel der Werte von

$$N = \frac{\text{Drehvermögen des Salzes}}{\text{Drehvermögen der Basis}}$$

Basis	Säure	N.	Temperatur	Lösungen
Chinin . . .	Salzsäure	1,344	60°	norm. Alkoh.
Brucein . . .	„	0,291	60°	„
Strychnin. . .	„	0,295	60°	„
Codein . . .	„	0,909	62°	„
Morphin . . .	„	0,929	60°	„
Atropin . . .	„	1,149	60°	„
Nicotin. . .	„	-0,138	52°	rekt. Alkoh.

Tabelle IV.

Werte der Konstanten *A*, *B* (p. 416).

Säure: Salzsäure. — Temperatur 60°.

A.

	Chinin	Brucein	Codein	Morphin	Atropin
Chinin	—	0,5938	0,1810	0,1074	-0,0266
Brucein	0,4062	—	-0,1781	-0,897	-0,0174
Codein	0,8190	1,178	—	-1,196	0,1050
Morphin	0,8926	1,089	2,196	—	0,1773
Atropin	1,026	1,017	0,8950	0,8227	—

Tabelle IV.

B.

	Chinin	Brucein	Codein	Morphin	Atropin
Chinin	—	0,0476	0,0960	0,1047	0,1143
Brucein	-0,0476	—	-0,0945	-0,0810	-0,0788
Codein	-0,0960	0,0945	—	-1,1659	-0,4750
Morphin	-0,1047	0,0810	0,1166	—	-0,8019
Atropin	-0,1143	0,0788	0,4750	0,8019	—

Aus den allgemeinen Ausdrücken für diese Konstanten geht klar hervor, daß der Wert von A unabhängig von der jeweilig im Polarimeter benutzten Kompensationsflüssigkeit und der Länge der Röhre ist, und nur von den Verhältnissen der Drehungsvermögen der einzelnen Substanzen abhängt. Dagegen ändert sich B , als Funktion der absoluten Drehungsvermögen mit der Natur der Kompensationsflüssigkeit und mit der Länge der Röhre.

Es bedeute r die Skalenablesung für irgend eine Normalsubstanz in der Röhre des Polarimeters. Werden dann — unter sonst gleichbleibenden Bedingungen, — Kompensationsflüssigkeit und Röhrenlänge geändert, so ist offenbar

$$B \propto \frac{1}{r}.$$

Bei Eintragung der Werte für B habe ich deshalb jeden dieser mit der Skalenablesung (in Zoll) für eine Lösung von Salicin in Normalalkohol, die im Kubikzoll 10 grains enthielt, multipliziert. Ehe man also diese Werte auf irgend ein Experiment anwendet, muß man die Röhre des benutzten Instrumentes mit einer gleichen Lösung füllen und die in der Tafel enthaltenen Werte durch die Ablesung dividieren.

Anmerkungen.

John Hewitt Jellett wurde am 25. Dezember 1817 zu Cashel in Irland geboren. Seine Familie war hugenottischen Ursprungs. Er erhielt seine Erziehung auf dem »Trinity College« in Dublin, wo er auch 1843 sein Examen als »Master of Arts« bestand. Nachdem er schon 1847 eine Professur für Naturwissenschaften an demselben College erhalten hatte, legte er noch 1866 eine Prüfung als »Bachelor of Divinity« ab, um sich dem geistlichen Berufe zu widmen.

Auf dem Gebiete der exakten Wissenschaften wandte sich Jellett zuerst der Mathematik und Physik zu, später der Chemie. Neben vielen kleineren Abhandlungen mathematischen und naturwissenschaftlichen Inhalts sind zu erwähnen seine »Variationsrechnung« [Dublin 1850] (übers. von Schnuse, Braunsch. 1859), eine Abhandlung über unausdehbare Flächen und die »Theorie der Reibung« [London 1872].

Von größerer Bedeutung jedoch war die Konstruktion seines in dieser Abhandlung beschriebenen Prismas, das auf dem bis dahin unbekanntem Prinzip des sogenannten Halbschattens beruht.

Mit Hilfe dieses Instrumentes begann er dann die optisch-chemischen Untersuchungen, in deren Verlauf er zu dem Problem geführt wurde, das hier behandelt ist.

Seine Arbeiten finden sich alle — soweit sie nicht in Buchform erschienen — in den Schriften der Irischen Akademie, deren Präsident er von 1869—74 war, und zu deren hervorragendsten Mitgliedern er gezählt werden darf. Er starb am 19. Februar 1888 zu Dublin.

Frank.

Erläuterungen.

Die vorliegende Arbeit Jelletts enthält eine, wie es scheint, ganz unabhängige und jedenfalls in vielen Punkten durchaus originelle Entwicklung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung, und zwar hauptsächlich in seiner Anwendung auf die chemische Statik; doch werden zugleich auch die Prinzipien der chemischen Kinetik klar und folgerichtig dargelegt (vgl. besonders Gl. (25) S. 69).

Die Priorität der Entdeckung des obigen Fundamentalgesetzes besitzen bekanntlich Guldberg und Waage (vgl. Ostwalds Klassiker Nr. 104); die Arbeit von Jellett reiht sich jedoch, besonders was die Anwendung auf spezielle Fälle und die experimentelle Durchführung anlangt, den Arbeiten der beiden skandinavischen Forscher würdig an und bekundet so zweifellos einen wichtigen Fortschritt in der Entwicklung der theoretischen Chemie. So wird die Lektüre dieser Schrift dadurch auch heute noch einen besonderen Reiz bieten, daß zur Prüfung einer weitgehenden allgemeinen Theorie mit seltenem Glück ein ausgezeichnetes Beispiel ausfindig gemacht und mit großem konstruktiven und experimentellen Geschick erfolgreich bearbeitet wird. Stets wird der von Jellett untersuchte Fall der Verteilung einer Säure zwischen zwei Basen zu den klassischen Beispielen auf dem Gebiete des chemischen Gleichgewichts gehören; die Resultate wurden in der vorliegenden Studie dadurch besonders durchsichtig, daß als Lösungsmittel Alkohol diente und so die Komplikation der elektrolytischen Dissoziation vermieden wurde.

Im einzelnen sei Folgendes bemerkt:

1) S. 8. Das beschriebene Prisma ist als »Jellettsches Prisma« vielfach benutzt worden.

2) S. 28. Die hier mitgeteilten Methoden sind ein völliges

Analogon zu den Versuchen Thomsens (1869), nur daß dieser Forscher die Wärmeerscheinungen anstatt der Änderungen des Drehungsvermögens verfolgte (Thermochem. Unters. Bd. I.).

3) S. 58. Die Bemerkung des Autors, daß man sich bei Anwendungen des Gesetzes der Massenwirkung nicht auf Prüfung der »Konstanz« beschränken, sondern vielmehr stets rückwärts aus dem Mittelwert der Konstanten die Beobachtungen berechnen solle, verdient auch heute noch, beherzigt zu werden.

4) S. 66 u. 67. Die Gleichung (20) dürfte Bedenken unterliegen, wie überhaupt die theoretischen Beobachtungen S. 61 ff., auch wenn sie zu einem richtigen Endergebnis führen, kaum sehr einleuchten; hingegen sind die Gleichungen (22), worin die K -Werte die Geschwindigkeitskoeffizienten bedeuten, durch aus im Einklang mit der modernen Auffassung und liefern einen sehr einfachen Beweis für die wichtige Beziehung

$$(23) V' \cdot V'' \cdot V''' = 1.$$

Diese letztere Gleichung, die Jellet kinetisch ableitet, hat später van't Hoff (Chem. Dynamik, zweite Aufl., bearbeitet von Cohen, S. 279) thermodynamisch bewiesen; einen lediglich mit den Prinzipien der chemischen Statik operierenden Beweis habe ich in meiner »Theoret. Chemie.« Buch 3. Kap. II gegeben.

Der vom Autor häufig gebrauchte Ausdruck »Atome einer Basis« u. dgl. wurde in der Übersetzung beibehalten, obwohl man heute dafür »Äquivalente« sagen würde; »chemical power« wurde mit »Affinität« übersetzt; das Zeichen ∞ (S. 73 u. 81) bedeutet »ungefähr gleich«.

Nernst.

Inhalt.

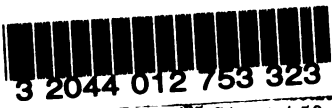
Chemisch-optische Untersuchungen.

	Seite
I. Beschreibung der angewandten Instrumente.	5
Der Analysator.	7
Der Kompensator.	11
Das Polarimeter.	12
Die Bürette.	15
II. Definitionen und Gesetze des Drehvermögens. — Allgemeine Meßmethoden.	16
III. Saccharimetrie.	20
IV. Über die Veränderung im Drehungsvermögen der organischen Alkaloide durch Zusatz von Säure.	24
V. Anwendung der optischen Methode zur Bestimmung der verschiedenen Verbindungen, die eine Basis mit einer Säure zu bilden vermag.	28
VI. Das Problem des chemischen Gleichgewichts.	40
Theoretische Betrachtungen. Über die Natur der chemischen Verbindung.	61
Anmerkungen.	81
Erläuterungen.	82



- Nr. 75. **Axel Gadolin**, Abhandl. über die Herleitung aller kristallograph. Systeme mit ihren Unterabteilungen aus einem einzigen Prinzip. (Gelesen den 19. März 1867.) Deutsch herausgeg. von P. Groth. Mit 26 Textfiguren und 3 Tafeln. (92 S.) *M* 1.50.
- 86. **Michael Faraday**, Experimental-Untersuchungen über Elektrizität. III. bis V. Reihe. Elektrolyse. (1833.) Mit 15 Figuren im Text. Herausg. von A. J. von Oettingen. (104 S.) *M* 1.60.
- 87. ——— VI. bis VIII. Reihe. Elektrolyse. (1834.) Herausg. von A. v. Oettingen. Mit 48 Figuren im Text. (180 S.) *M* 2.60.
- 88. **Joh. Friedr. Christian Hessel**, Kristallometrie oder Kristallonomie und Kristallographie, auf eigentümliche Weise und mit Zugrundelegung neuer allgemeiner Lehren der reinen Gestaltenkunde, sowie mit vollständiger Berücksichtigung der wichtigsten Arbeiten und Methoden anderer Kristallographen. (1830.) I. Bändchen. Mit 8 Tafeln. Herausgeg. von E. Hess. (192 S.) *M* 3.—.
- 89. ——— (1830.) II. Bändchen. Mit 3 Tafeln. Herausg. von E. Hess. (165 S.) *M* 2.80.
- 92. **H. Kolbe**, Über den natürlichen Zusammenhang der organ. mit den unorganisch. Verbindungen, die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemäßen Klassifikation der organ. chemischen Körper. (1859.) Herausgegeben von Ernst v. Meyer. (42 S.) *M* —.70.
- 94. **E. Mitscherlich**, Über das Verhältnis zwischen der chemischen Zusammensetzung u. der Kristallform arseniksaurer und phosphorsaurer Salze. (1821.) Herausgeg. von P. Groth. Mit 35 Figuren im Text. (59 S.) *M* 1.—.
- 98. ——— Über das Benzin und die Verbindungen desselben. (1834.) Herausgegeben von J. Wislicenus. (39 S.) *M* —.70.
- 100. **G. Kirchhoff**, Emission u. Absorption: 1. Fraunhofersche Linien. (1859.) — 2. Zusammenhang zwischen Emiss. u. Absorption. (1859.) — 3. Verhältnis zwischen Emiss.- u. Absorptionsvermögen der Körper für Wärme u. Licht. (1860—1862.) Herausg. v. Max Planck. Mit dem Bildniss von G. Kirchhoff u. 5 Textfiguren. (41 S.) *M* 1.—.
- 104. **C. M. Guldberg** und **P. Waage**, Untersuch. über die chemischen Affinitäten. Abhandl. aus den Jahren 1864, 1867, 1879. Übersetzt und herausg. von R. A. Begg. Mit 18 Tafeln. (182 S.) *M* 3.—.
- 114. **Alessandro Volta**, Briefe über tierische Elektrizität. (1792.) Herausg. von A. J. von Oettingen. (162 S.) *M* 2.50.
- 118. ——— Untersuch. über den Galvanismus. (1796—1800.) Herausgeg. von A. J. von Oettingen. (99 S.) *M* 1.60.
- 124. **H. Helmholtz**, Abhandlungen zur Thermodynamik. Herausgegeben von Dr. Max Planck. (84 S.) *M* 1.40.
- 125. **John Mayow**, Untersuch. üb. d. Salpeter u. d. salpetrigen Luftgeist. d. Brennen u. das Atmen. Hrsg. v. F. G. Donnan. (56 S.) *M* 1.—.
- 132. **Thomas Andrews**, Kontinuität der gasförmigen und flüssigen Zustände der Materie und über den gasförmigen Zustand der Materie. Herausg. von A. v. Oettingen und Kenji Tsuruta aus Japan. Mit 12 Textfiguren. (82 S.) *M* 1.40.
- 134. **Michael Faraday**, Experim.-Unters. Hrsg. v. A. J. v. Oettingen. XVI. u. XVII. Reihe. Gegen Contacttheorie. Mit 18 Textfig. (103 S.) *M* 1.60.
- 136. ——— XVIII. u. XIX. Reihe. Drehg. d. Polaris.-Ebene. Mit 11 Textfig. (58 S.) *M* 1.20.
- 137. **August Horstmann**, Abhandl. zur Thermodynamik chem. Vorgänge. Herausg. v. I. H. van't Hoff. Mit 4 Textfiguren. (72 S.) *M* 1.20.

Nr.139. **C. M. Guldberg**, Thermo
u. chemische Gleichgew.
1867, 1868, 1870, 1874
herausg. von R. Abegg.



mit 5 Textfiguren. (86 S.) M 1.50.

- 145. **August Kekulé**, Über die Konstitution u. die Metamorphosen der chem. Verbindungen u. über die chem. Natur d. Kohlenstoffs. Untersuchung über aromatische Verbindungen. Herausgeg. von A. Ladenburg. Mit 2 Textfiguren u. einer Tafel. (89 S.) M 1.40.
- 150. **Joseph Fraunhofer**, Bestimmung des Brechungs- und Farbenzerstreuungs-Vermögens verschied. Glasarten in bezug auf die Vervollkommnung achromatischer Fernröhre. Herausgegeben von A. v. Oettingen. Mit einem Bildnis, 6 Figuren im Text und 2 Figuren auf einer Tafel. (36 S.) M 1.50.
- 152. **Theodor von Groth**
Herausgegeben von R. Abegg.
Bildnis und 5 Textfiguren.
- 155. **Quintino Sella**, Abhandlung über die chemische Analyse.
von F. Zambonini.
- 160. **Svante Arrhenius**, Über die Ionen der Elektrolyte. Herausgegeben von L. Frank. (153 S.) M 2.50.
- 163. **J. H. Jellet**, Chemische Thermodynamik.
L. Frank. Herausgegeben von R. Abegg.
(84 S.) M 1.60.

