

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

82. Chemiker-Kalender 1885. VI. Jahrgang, Nebst Beilage. Von Dr. R. Biedermann. Berlin 1885.
 85. Naturen. VIII. No. 8—10.
 92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Jahrg. IX, 1. Prag.
 144. Rivista di chimica medica e farmaceutica etc. Vol. II. No. 8 und 9. Torino.
 491. Vasey, George. The agricultural grasses of the United States.
 491. Richardson, Clifford. The chemical composition of American grasses. Washington 1884.
 1689. Mauro, Francesco, Raffaele Nasini e Augusto Piccini. Analisi chimica delle acque potabili della città di Roma. Roma 1884.
 1690. Guye, Philippe A. Action de l'acide jodhydrique sur quelques composés aromatiques. Dissert. Genève 1884.
 1691. Brügelmann, G. Ueber die Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen. Leipzig 1884.
 1692. Lerch, Jos. Ud. Untersuchung über Chelidonsäure.
 1693. Dafert, F. W. Ueber Mannit (I.).

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. Hofmann.	A. Pinner.

Mittheilungen.

517. J. Traube: Capillaritätsercheinungen in Beziehung zur Constitution und zum Molekulargewicht.

(Eingegangen am 14. August.)

Vergleichende Untersuchungen über das Verhalten organischer Flüssigkeiten in Capillaren sind schon vor mehreren Jahrzehnten von verschiedenen Forschern ausgeführt worden. Hervorzuheben sind die, nach dieser Richtung hin ausgedehnteren Untersuchungen von Mendelejeff¹⁾ und Wilhelmy²⁾. Aber auch diese Arbeiten haben verhältnissmässig geringe Erfolge erzielt. R. Schiff, der in neuester Zeit eine, mit grösster Genauigkeit ausgeführte, umfangreiche Arbeit über denselben Gegenstand veröffentlicht hat³⁾ findet gewiss mit Recht den Grund jenes theilweisen Misserfolges darin, dass einerseits Wilhelmy nicht auf

¹⁾ Mendelejeff, Chem. Centr. 1860, S. 177 u. 731.

²⁾ Wilhelmy, Pogg. Ann. Bd. 121, S. 44.

³⁾ R. Schiff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 223, S. 47.

die Vergleichbarkeit der auf einander bezogenen Verbindungen Rücksicht genommen hat, während Mendelejeff den Einfluss der Temperatur zu wenig beachtet, und für die Molekularcohesion einen Werth aufgestellt hat, der die Beziehungen des Capillaritätscoefficienten zum Molekulargewicht kaum wiedergeben dürfte. Der wesentlichste Uebelstand, mit welchem jene Forscher — gleich allen die ähnlich vorgehen — rechnen mussten, besteht darin, dass der Unterschied der Steighöhen, welcher im günstigsten Falle einige wenige Millimeter beträgt, zu gering ist, um stets sichere Schlüsse zu gestatten, zumal die verschiedensten Fehlerquellen in Betracht kommen. Dieser Uebelstand macht sich auch trotz der grossen Zuverlässigkeit der gefundenen Werthe in den Arbeiten von Schiff geltend. Doch hat sich Schiff dadurch, dass er seine Bestimmungen bei Siedepunkttemperatur ausführte, von den Fehlerquellen, die durch die Temperaturschwankungen und Oscillationen in den Capillaren herbeigeführt werden, frei zu machen gewusst, und namentlich hierdurch eine Genauigkeit in seinen (in Millimetern angegebenen) Werthen für die Steighöhen erzielt, die sich nach seinen Angaben bis auf die 2. und 3. Decimale erstreckt.

Durch die Arbeiten von Schiff überzeugt, dass eine directe Untersuchung der organischen Flüssigkeiten in den Capillaren, zum Zwecke der Feststellung von Beziehungen der Capillaritätsconstanten zur Constitution der Körper und ihrem Molekulargewicht, oft nur sehr unsichere Schlüsse ermöglicht, unternahm ich die Untersuchung organischer Flüssigkeiten in wässriger Lösung. Abgesehen davon, dass das Verhalten der Lösungen selbst von Interesse sein musste, nahm ich an, dass durch das Studium der Capillaritätserscheinungen von Lösungen Schlüsse ermöglicht würden in Bezug auf das Verhalten der gelösten Flüssigkeiten an sich. Der Vortheil, welcher in diesem Vorgehen lag, ist leicht zu erkennen. Das Wasser zeigt in einem Rohre von 0.34 mm Radius bei 20° eine Steighöhe von nahezu 41.5 mm, während die der meisten organischen Flüssigkeiten um etwa 25 mm tiefer liegt. Daher konnte ich erwarten, dass wässrige Lösungen und Mischungen bei gewissen Concentrationen grosse Differenzen in den Steighöhen zeigen würden.

Schon 1857 hat C. A. Valson¹⁾ Capillaritätsversuche mit wässrigen Lösungen von Alkohol und Essigsäure angestellt, ebenso 1864 C. Musculus²⁾. Diese Versuche zeigten in der That, dass jene gelösten Flüssigkeiten innerhalb gewisser Concentrationsgrenzen der Lösung eine sehr grosse Erniedrigung der Steighöhe des Wassers hervorriefen.

1) F. Zamminer, Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Phys. 1857, 2.

2) Chem. Centr. 1864, S. 922.

Musculus hat ausserdem eine grössere Anzahl von Lösungen untersucht, und macht auf die interessante Thatsache aufmerksam, dass viele Körper die Steighöhe des Wassers sehr bedeutend herabzudrücken vermögen, andere dagegen dieselbe nur wenig ändern. Er theilt nach diesem Verhalten die Körper in capillar-active und inactive. Inactiv sind nach ihm Eiweiss, Gummi, Salze, Extractivstoffe und Zuckerarten, activ Alkohol nebst seinen, in Wasser löslichen Derivaten, darunter zusammengesetzte Aether, wie auch ferner »die Seife und Galle«. Da Musculus nur die für Alkohol und Essigsäure gefundenen Werthe veröffentlicht, das Hauptinteresse derartiger Untersuchungen aber gerade in einem systematisch vergleichenden Studium der Capillarwirkungen von Lösungen verwandter Körper liegen musste, so habe ich geglaubt, meine Arbeiten ausführen zu dürfen.

Die Eintheilung der in Wasser löslichen Stoffe auf Grund ihres Capillarverhaltens in 2 Klassen fand ich bis zu einem gewissen Grade gerechtfertigt. Mehr als 30 von mir untersuchte sehr concentrirte wässrige Lösungen der verschiedenartigsten anorganischen Salze zeigten in einer Capillare von 0.3416 mm Radius eine Steighöhe, die höchstens 5 bis 6 mm unter derjenigen des reinen Wassers lag. Ebenso verhielten sich die Basen Kali und Ammoniak, und die anorganischen Säuren, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, welche in 20 bis 40procentigen Lösungen die Steighöhe des Wassers in obiger Capillare über 7 mm hinaus nicht zu erniedrigen vermögen. Von den untersuchten organischen Stoffen gehören hierher Weinsäure und Citronensäure, von denen 40procentige Lösungen nur eine Differenz von 5 bis 6 mm hervorbringen, ferner Oxalsäure, Leucin, Natriumacetat, die Blutlaugensalze, Seignettesalz, Harustoff und Rohrzucker. Diese sämtlichen organischen Stoffe haben die gemeinsame Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur fest zu sein.

Dem gegenüber gehören zu den von Musculus als activ bezeichneten Stoffen alle von mir untersuchten organischen Flüssigkeiten (gegen 50), mit Ausnahme der mehrsäurigen Alkohole und Oxysäuren, welche, ebenso wie die Chloressigsäuren, Bromessigsäure und Acetamid den Uebergang zwischen den als activ und inactive bezeichneten Körpern vermitteln. Es ist naturgemäss keine strenge Grenze zu ziehen zwischen jenen beiden Klassen von Körpern, und die Bezeichnungsweise von Musculus wohl auch nicht empfehlenswerth. Es ist aber höchst auffallend, dass der Aggregatzustand der zu lösenden Substanz das Capillarverhalten der Lösungen so wesentlich verschiedenartig beeinflusst.

Von allen untersuchten Lösungen organischer Flüssigkeiten wurde die Steighöhe in mehreren Concentrationen bestimmt, und es wurden meist Lösungen, welche gleiche Gewichte, theils aber auch solche, welche den Molekulargewichten entsprechende Mengen in gleichem

Volumen gelöst enthielten, mit einander in Beziehung gesetzt. Da in beiden Arten von Lösungen wesentlich dieselben Resultate erzielt wurden, und der mir in diesen Berichten bemessene Raum es nicht gestattet, alle gefundenen Werthe zu veröffentlichen, so seien in den folgenden Tabellen nur die Steighöhen von Lösungen der untersuchten Körper der Reihen der Alkohole, Aldehyde, Fettsäuren, Halogen-Essigsäuren und Säureester wiedergegeben, — soweit sie sich auf Lösungen beziehen, welche gleiche Gewichte in gleichem Volumen enthielten¹⁾.

In Col. I findet sich die Anzahl der in 100 ccm der Lösung von der Temperatur 23° C. enthaltenen Gramme Substanz. »h« bezeichnet die gefundenen Steighöhen, für welche der Meniscus nach dem üblichen Correctionsverfahren = $\frac{r}{3}$ in Rechnung gezogen ist. Unter »D« und »d« finden sich die Differenzen der Steighöhen der Lösungen von gleicher bez. verschiedener Concentration. Sämmtliche Werthe beziehen sich auf eine Capillare von 0,1557 mm Radius und wurden erhalten bei einer Zimmertemperatur von 22° C.

¹⁾ Es sei vorausgeschickt, dass naturgemäss bei meiner Bestimmungsmethode eine Genauigkeit, wie die, welche Schiff erzielte, nicht immer erreicht werden konnte. Auch ich fand, ähnlich wie Hagen, Frankenheim, Volkmann und andere Forscher (siehe Pogg. Ann. Bd. 67, S. 24; Bd. 37, S. 411; Bd. 101, S. 570 und Wiedemann Ann. N. F. 3 S. 191), dass durch die Schwankungen in den Capillaren beträchtliche Fehler entstehen können. Diese Schwankungen bestehen nach meinen Beobachtungen meist in allmählichen und plötzlichen Senkungen der Flüssigkeit, zuweilen aber auch in allmählichen Hebungen derselben. Ihre Grösse ist sehr verschieden, je nach der Natur der Lösung. Sie zeigte sich relativ gering in den Lösungen der Alkohole und Fettsäuren, sie war am grössten in der Reihe der Säureester. Die Angabe einiger Forscher, dass diese Schwankungen bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln, namentlich genügender Reinigung der Röhren zu vermeiden seien, fand ich nicht bestätigt. Durch mehrfache Wiederholung meiner sämmtlichen Beobachtungen, möglichst genauem Einhalten der Temperatur, und Anwendung enger Capillaren habe ich Werthe erzielt, die in Millimetern auf eine Capillare von 1 mm Radius berechnet, bis auf die 2. und 3. Decimale, und in den Lösungen der Ester bis auf die 1. und 2. richtig sein dürften. Volkmann's Vorschläge gemäss habe ich in Röhren verschiedener Weite gearbeitet, und die für dieselbe Lösung erhaltenen Werthe verglichen; ich fand jedoch die in der von mir benutzten engsten Röhre ($r = 0,1557$ mm) erhaltenen Resultate am zuverlässigsten, weshalb ich diese Werthe veröffentliche. Um Raum zu ersparen, sah ich mich genöthigt, die leicht mögliche Umrechnung auf ein Capillarrohr von 1 mm Radius nicht auszuführen.

Ueber den Bezug der zur Verwendung gelangten Präparate bemerke ich, dass dieselben fast sämmtlich aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen wurden, und stets da, wo mir grössere Mengen zur Verfügung standen, auf ihre Reinheit geprüft wurden.

L. Anzahl der in 100ccm ent- haltenen Gramme	Methylalkohol		Aethylalkohol		Propylalkohol		Butylalkohol		Isopropyl- alkohol		Isobutylalkohol		Isoamylalkohol	
	h	D	h	D	h	D	h	D	h	D	h	D	h	D
20	10.16	61.05	12.34	48.71	35.07	—	—	—	—	35.50	—	—	—	—
		12.25		60.96	8.58			8.56		44.06				
10	6.88	71.21	10.25	60.96	43.65	—	—	—	—	10.54	—	—	—	—
5	5.42	78.04	6.67	71.37	54.70	16.24	38.46	9.51	54.60	14.57	11.03	40.08	—	—
2.5	3.99	83.46	4.40	79.06	65.11	15.75	49.36	8.03	64.11	13.05	11.01	51.06	—	—
5/4	—	87.45	3.71	83.74	74.32	13.87	60.45	—	72.14	10.07	9.13	62.07	16.50	45.57
5/8	—	—	—	—	—	—	69.07	—	—	—	5.80	71.20	14.72	56.48
5/16	—	—	—	—	—	—	76.64	7.57	—	—	—	77.06	9.98	67.08

I. Anzahl der in 100ccm ent- haltenen Gramme	Ameisensäure		Essigsäure		Propionsäure		Buttersäure		Isobuttersäure		Isovalerian- säure		Capronsäure	
	h	D	h	D	h	D	h	D	h	D	h	D	h	D
20	6.46	72.70	7.93	60.68	7.21	46.55	10.34	3.57	36.21	—	—	—	—	—
10	5.31	79.16	7.45	68.61	9.31	53.76	13.98	8.68	39.78	38.92	—	—	—	—
5	2.44	84.47	5.39	76.06	7.49	63.07	14.61	8.69	48.46	46.75	—	—	—	—
2.5	2.14	86.91	3.65	81.45	7.00	70.56	13.41	9.92	57.15	54.66	12.79	41.87	—	—
5/4	—	89.05	—	85.10	—	77.56	10.49	7.49	67.07	64.57	11.51	53.06	—	—
5/8	—	—	—	—	—	—	—	5.54	74.56	72.56	10.79	61.77	13.22	48.55
5/16	—	—	—	—	—	—	—	6.02	80.10	78.58	8.13	70.45	11.86	58.59
													10.04	

L. Anzahl der in 100ccm ent- haltenen Gramme		Methylformiat		Aethylformiat		Propylformiat		Isobutylformiat		Isoamylformiat	
		d	h	D	h	D	h	D	h	D	h
20	d	17.75	45.13	—	—	—	—	—	—	—	—
10	d	11.18	62.88	—	—	—	—	—	—	—	—
5	d	6.88	74.06	13.50	60.56	—	—	—	—	—	—
2.5	d	4.82	80.94	11.77	69.17	—	—	—	—	—	—
5/4	d	2.98	85.76	6.71	79.05	15.91	63.14	—	—	—	—
5/8	d	—	88.74	4.76	83.98	9.62	74.36	10.01	10.70	64.35	—
5/16	d	—	—	—	—	—	82.11	7.06	8.39	75.05	61.02
5/32	d	—	—	—	—	—	—	—	8.39	10.09	71.11

I. Anzahl der in 100ccm ent- haltenen Gramme			Methylacetat			Aethylacetat			Propylacetat			Isobutylacetat	
			h	D		h	D		h	D		h	D
20			40.07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	d	13.45	53.52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	d	10.06	63.58	15.10	11.49	48.48	—	—	—	—	—	—	—
2.5	d	8.58	72.16	12.19	8.69	59.97	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{5}{4}$	d	7.01	79.17	10.51	6.99	68.66	13.22	—	55.44	—	—	—	—
$\frac{5}{8}$	d	—	—	—	5.52	75.65	10.00	10.21	65.65	—	—	—	—
$\frac{5}{16}$	d	—	—	—	—	81.17	7.77	7.75	73.40	8.84	—	—	64.56
$\frac{5}{32}$	d	—	—	—	—	—	—	7.01	80.41	8.74	7.11	—	71.67

I. Anzahl der in 100ccm ent- haltenen Gramme			Methyl- propionat			Aethyl- propionat			Propyl- propionat	
			h	D		h	D		h	D
2.5			60.97	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{5}{4}$	d	8.69	69.66	11.09	—	58.57	—	—	—	—
$\frac{5}{8}$	d	7.71	77.37	7.40	11.40	69.97	—	—	—	—
$\frac{5}{16}$	d	5.44	82.81	5.71	7.13	77.10	12.00	—	—	65.10
$\frac{5}{32}$	d	—	—	—	5.96	83.06	10.98	6.98	—	72.08

L. Anzahl der in 100ccm ent- haltenen Gramme			Methylbutyrat	D		Aethylbutyrat
			h			h
$\frac{5}{4}$	d	12.29	55.87	—	—	—
$\frac{5}{8}$	d	7.88	68.16	—	—	—
$\frac{5}{16}$	d	6.42	76.04	10.44	7.45	65.60
$\frac{5}{32}$			82.46	9.41		73.05

Aus den Tabellen ist zu folgern:

1. Die Steighöhe der Lösung eines Körpers nimmt ab mit wachsender Concentration, und zwar sind bei gleichartiger Zunahme derselben die Differenzen der Steighöhen nicht gleich: sie wachsen und nehmen wieder ab (sie bilden eine Curve mit einem Maximum).

2. In einer homologen Reihe nehmen die Steighöhen ab mit wachsendem Molekulargewicht. Die Differenzen der Steighöhen erreichen — mit wachsendem Molekulargewicht — in concentrirteren Lösungen früher die Maximalhöhe als in dem verdünnten.

3. Isomere Körper, auch von verwandter Constitution, haben in gleich concentrirten Lösungen nicht nothwendig gleiche Steighöhen.

Schon aus Mendelejeff's Arbeit folgt, dass einem gleichen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung nicht ein gleicher Unterschied der Steighöhen entspricht. Dasselbe gilt auch für Lösungen. Es verdient dies hervorgehoben zu werden, namentlich als hiernach zwischen Lösungen von Salzen und organischen Flüssigkeiten keine Analogie besteht, insofern das von C. A. Valson¹⁾ für die Salzlösungen aufgestellte »Modulgesetz« Gültigkeit hat.

R. Schiff hat in seiner oben citirten Arbeit eine grössere Zahl isomerer Substanzen, namentlich auch die Säureester, auf ihr Capillarverhalten untersucht. Er findet Beziehungen zwischen den Siedepunkten verwandter Isomeren und ihren Steighöhen; da aber die Abweichungen der Steighöhen jener isomeren Stoffe so gering sind, dass sie nicht die Fehlergrenze überschreiten, so stellt er als annäherungsweise gültig den Satz auf: »dass für isomere Substanzen die Anzahl der gehobenen

¹⁾ C. A. Valson, Compt. rend. 70, 1040.

Moleküle die gleiche sei«. Die Tabelle der von mir untersuchten Säureester zeigt, dass jenes Gesetz für Lösungen von Isomeren keine Gültigkeit hat.

Sämmtliche Formiate haben in den concentrirteren Lösungen niedrigere Steighöhen wie die ihnen isomeren Ester. Dieser Unterschied ist namentlich in den concentrirtesten Lösungen so ausserordentlich gross, dass er die Fehlergrenze bei Weitem überschreitet und eine bequeme Unterscheidung jener Isomeren ermöglicht. So liegt beispielsweise für eine 10procentige Lösung von Aethylformiat die Steighöhe in Bezug auf eine Capillare von 0.1557 mm Radius gegen 12 mm tiefer wie die des Methylacetats. Augenscheinlich steht jene Eigenschaft der Formiate in innigstem Zusammenhange mit ihrer schwereren Löslichkeit in Wasser. Nach meinen Bestimmungen ist das Aethylformiat löslich in 9 Theilen Wasser von 22° C.; dagegen Methylacetat schon in 3 Theilen; Propylformiat löst sich in 46 Theilen, Aethylacetat und Methylpropionat in 17—20 Theilen; Isobutylformiat ist löslich in 99 Theilen, Propylacetat, Aethylpropionat und Methylbutyrat in 55 bis 65 Theilen; Isoamylformiat endlich löst sich in 325 Theilen, dagegen Isobutylacetat, Propylacetat und Aethylbutyrat in 190—210 Theilen. Ein solcher Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Capillaritätsconstanten wurde gleichfalls nachgewiesen für Lösungen von Propylaldehyd und Aceton, Buttersäure und Isobuttersäure, für normalen Butylalkohol, Isobutylalkohol und Trimethylcarbinol, wie auch für Isoamylalkohol und Dimethyläthylcarbinol.

Danach ist es mir sehr wahrscheinlich, dass in gleich concentrirten Lösungen verwandter Isomeren (wie auch homologer Körper) stets Löslichkeit der gelösten Substanz und Cohäsion der Lösung in direktem Verhältnisse zu einander stehen, — ein Satz, der an sich nichts Auffallendes hat und wohl auch noch der Verallgemeinerung fähig ist.

Es ist erlaubt, an Stelle der Steighöhe das Produkt aus Steighöhe und specifischem Gewichte zu setzen, welches nach der üblichen Anschauung der Grösse der Cohäsion entspricht, denn die Unterschiede der specifischen Gewichte der hier in Betracht kommenden Lösungen sind zu gering, als dass durch die Multiplikation die Relation der Steighöhen wesentlich geändert würde.

Die in obigen Tabellen angeführten Werthe beziehen sich auf Lösungen, welche gleiche Gewichte in gleichem Volumen gelöst enthalten. Es giebt daher — für dieselbe Concentration — das Verhältniss der Steighöhen gleichzeitig das Verhältniss der gehobenen Gewichte der gelösten Substanzen an. Wird das Verhältniss der gehobenen Gewichte der gelösten Körper für die verschiedenen Concen-

trationen gesucht, so wird es nur erforderlich sein, eine, etwa die stärkste Concentration = 1 zu setzen, und die für die übrigen Concentrationen erhaltenen Steighöhen durch den Grad der Verdünnung zu dividiren.

Auch wird durch die für die Steighöhen angegebenen Zahlen meist sehr annähernd das relative Gewicht der capillar gehobenen Flüssigkeitsvolumina bezeichnet, welches als Maass der inneren Flüssigkeitscohesion betrachtet zu werden pflegt. Obwohl ich die specifischen Gewichte fast sämtlicher von mir untersuchter Lösungen genommen habe, sehe ich von einer Publikation aller dieser Werthe ab, zumal, wie erwähnt, das Verhältniss der Grössen h . s von dem der Steighöhen h meist nicht sehr abweicht. Es möge genügen, wenn ich nur für die Lösungen der Halogen-Essigsäuren die Werthe der Capillaritätscoefficienten h . s veröffentliche, da hier die relativ grösste Differenz zwischen h und h . s stattfindet. Die Werthe h und s beziehen sich auf Lösungen von 5 Gewichtstheilen im Vol. 100. Die specifischen Gewichte wurden bei 22° genommen und auf Wasser von 4° bezogen.

	h	s	h . s
Monochloressigsäure . . .	80.11	1.0152	81.33
Dichloressigsäure	75.15	1.0201	76.66
Trichloressigsäure	75.76	1.0224	77.46
Monobromessigsäure . . .	81.48	1.0245	83.48

Wesentlicher Zweck meiner Untersuchungen war die Feststellung von Beziehungen der Capillaritätsphänomene zur Constitution der Verbindungen. Ich stelle in folgender Uebersicht die Ergebnisse der nach dieser Richtung hin gemachten Versuche zusammen, soweit dieselben nicht schon in den Tabellen S. 2298 bis 2303 gegeben wurden. Die angegebenen Werthe gelten hier für die genannte Capillare von 0.1557 mm R.; die Beobachtungstemperatur war 22° C. In Col. I findet sich die Anzahl der in 1 Liter der Lösung (Temp. = 23° C.) enthaltenen Gramme Substanz:

I. 1 L Lösung enthält in Grammen	h	I. 1 L Lösung enthält in Grammen	h
100	Propionsäure 53.76	50	Acetaldehyd . . 75.50
100	Milchsäure 71.51	50	Paraldehyd . . . 58.36
100	Buttersäure 39.78	50	Propylaldehyd . 62.52
100	Isobuttersäure 38.92	50	Aceton 71.47
100	Oxyisobuttersäure . . . 68.11	50	Allylalkohol . . 66.46
100	Aethylalkohol 60.96	12.5	Propylalkohol . 74.32
100	Aethylenalkohol 85.84	12.5	Allylalkohol . . 81.57
100	Propylalkohol 43.65	12.5	Propylacetat . . 55.44
100	Isopropylalkohol 44.06	12.5	Allylacetat . . . 64.25
100	Glycerin 90.03	40	Diäthylamin . . 56.73
12.5	Norm. Butylalkohol . . 60.45	40	Triäthylamin . . 41.26
12.5	Isobutylalkohol 62.07	40	Propionitril . . . 63.19
12.5	Trimethylcarbinol . . . 68.11	40	Aethyläther . . . 53.33
12.5	Isoamylalkohol 45.57	20	Oxaläther 64.27
12.5	Dimethyläthylcarbinol . 60.02	5	Mercaptan 85.30
		20	Anilin 66.45
		2.5	Benzaldehyd . . . 83.33

Es ergibt sich aus obiger Zusammenstellung zunächst, dass die Atomverkettung auf die Steighöhen einen sehr bedeutenden Einfluss ausübt.

R. Schiff hat höchst auffallende Beziehungen zwischen der von ihm aufgestellten Capillaritätsconstanten $N = 1000 \frac{a^2 s}{m} \cdot 1$) und der empirischen Molekularformel gefunden, derart, dass er aus dieser Formel die Grösse jener Constanten annähernd berechnen kann, ohne auf die innere Constitution des Körpers wesentliche Rücksicht nehmen zu müssen. Es würden demnach hier nicht sehr abweichende Gesetzmässigkeiten gelten von denen, welche uns für Molekularvolumen und Brechungsvermögen durch die Entdeckungen von Kopp bez. Landolt bekannt geworden sind. Zumal die Steighöhen der von Schiff untersuchten

1) a^2 bezeichnet die Steighöhe in einem Rohre von 1mm R.; s das spezifische Gewicht und m das Molekulargewicht.

isomeren Verbindungen meist nur sehr geringe Differenzen zeigen, so schliesst Schiff aus seinen Versuchen, dass die Atomverkettung auf die Grösse der Constanten N einen nur untergeordneten Einfluss habe. Sollte sich bei dem weiteren Studium jener Gesetzmässigkeiten von Seiten Schiff's diese Folgerung als haltbar erweisen, so würde es allerdings als höchst bemerkenswerth bezeichnet werden müssen, dass die Atomverkettung in Bezug auf das Capillarverhalten von Lösungen eine grosse Rolle spielt, dagegen auf das der gelösten Stoffe bezogen, nur untergeordnet wirkt. Es scheint mir aber, dass jene Folgerung Schiff's ein wenig zu weit gehend ist, und dass die Lagerungs- und Bindungsverhältnisse der Atome mindestens eben so sehr in Betracht kommen wie in den Gesetzen über Molekularvolumen und Brechungsvermögen.

Die wesentlichsten Folgerungen, welche ich aus meinen bisherigen Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen Capillaritätserscheinungen und Constitution glaube ziehen zu dürfen, fasse ich kurz zusammen. Eine Erhöhung der Steighöhe findet statt:

1. beim Uebergange von der Reihe der Alkohole zu der der Aldehyde und der Fettsäurereihe;
2. von den Fettsäuren zu den Oxysäuren;
3. von den einsäurigen zu den 2- und 3säurigen Alkoholen;
4. von den normalen und Isoalkoholen zu den tertiären Alkoholen;
5. von den Estern der Ameisensäure zu den isomeren Estern der höheren Fettsäuren;
6. von den Verbindungen der Propylreihe zu denen der Allylreihe.

Das Capillarverhalten des Propylaldehyds zum Aceton macht es wahrscheinlich, dass die Aldehyde allgemein niedrigere Steighöhen haben wie die isomeren Ketone. Ebenso folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dem Capillarverhalten der untersuchten halogenirten Essigsäure, dass stets eine Erhöhung der Steighöhe stattfindet beim Eintritt eines Atoms der Halogene in die Kohlenwasserstoffgruppe der Fettsäuren. Einigermassen auffällig erscheint es jedoch, dass der Eintritt des 2ten und 3ten Chloratoms in die Methylgruppe der Essigsäure eine beträchtliche Erniedrigung hervorbringt, die aber bei der Dichlor-essigsäure ein wenig grösser ist wie bei der Trichlor-essigsäure. Die Aldehyde zeigen in den concentrirteren Lösungen eine niedrigere Steighöhe wie die entsprechenden Fettsäuren, dagegen liegt in den verdünnten Lösungen ein umgekehrtes Verhalten vor. Ebenso ist die Steighöhe der normalen Alkohole — wenigstens in den concentrirteren Lösungen — geringer als die der Isoalkohole. Während in den

untersuchten Concentrationen die Werthe für die Steighöhe des Isobutylalkohols sämmtlich grösser sind wie die des normalen Butylalkohols, gilt dies — wie 5 Versuchsreihen übereinstimmend ergeben haben — für die Propylalkohole nur in den grösseren Concentrationen. Schliesslich sei noch hervorgehoben der relativ hohe Werth für die Steighöhen der Lösungen von Anilin und Benzaldehyd.

Dass die Steighöhen zu den Molekulargewichten in naher Beziehung stehen, konnte mir gleich beim Beginn meiner Untersuchungen nicht entgehen. Zur näheren Feststellung derselben theilte ich die Steighöhen durch die Molekulargewichte und erhielt so Werthe: $\frac{h}{m}$, welche der von Schiff mit so grossem Erfolge aufgestellten Constanten $N = 1000 \frac{a^2 s}{m}$ im Wesentlichen entsprachen. Wie jene Constanten N , so geben auch — bei derselben Concentration — die Werthe $\frac{h}{m}$ das Verhältniss an zwischen der Anzahl der gehobenen Moleküle der gelösten Substanzen.

In der folgenden Zusammenstellung gebe ich die Werthe $\frac{h}{m}$ für die Lösungen wesentlich derjenigen Körper, deren Steighöhen ich in den Tabellen S. 2298 bis 2303 veröffentlicht habe. Unter »D« finden sich die Differenzen dieser Werthe für die horizontal nebeneinander gestellten Lösungen (siehe Tabellen S. 2309. u. f.).

Vergleicht man die angegebenen Differenzen in horizontaler Richtung mit einander, so zeigen sich beträchtliche Unterschiede in ihrer Grösse, derart, dass in einer homologen Reihe eine Abnahme mit steigendem Molekulargewicht erfolgt. Dagegen sind die Differenzen für die Lösungen je zweier Körper in den angegebenen verschiedenen Concentrationen gleich oder nahezu gleich; in anderen Worten: diese Differenzen bilden eine Curve, die wegen ihrer ausserordentlich geringen Krümmung in der Nähe ihres Maximums als gerade Linie angesehen werden darf.

Es gilt daher für Lösungen homologer, und — wie die Tabellen lehren — auch vieler anderen verwandten Körper innerhalb gewisser Concentrationen das Gesetz:

Die Differenz der Quotienten aus Steighöhe und Molekulargewicht ist für die Lösungen je zweier Körper eine nur von der relativen Grösse der Concentrationen abhängige Constante.

I. Anzahl der in 100 cem enthaltenen Gramme	Methyl- alkohol		Aethyl- alkohol		Propyl- alkohol		Butyl- alkohol		Isopropyl- alkohol		Isobutyl- alkohol		Isoamyl- alkohol	
	h	m	h	m	h	m	h	m	h	m	h	m	h	m
20	1.908	0.849	1.059	0.475	0.584	—	—	—	0.592	—	—	—	—	—
10	2.225	0.900	1.325	0.597	0.728	—	—	—	0.734	—	—	—	—	—
5	2.439	0.888	1.551	0.639	0.912	0.392	0.520	0.541	0.910	0.369	0.541	—	—	—
2.5	2.608	0.889	1.719	0.634	1.085	0.418	0.667	0.690	1.069	0.379	0.690	—	—	—
5/4	2.733	0.913	1.820	0.581	1.239	0.422	0.817	0.839	1.202	0.363	0.839	0.321	0.518	—
5/8	—	—	—	—	—	—	0.933	0.962	—	—	0.962	0.320	0.642	—
5/16	—	—	—	—	—	—	1.036	1.041	—	—	1.041	0.279	0.762	—

I. Anzahl der in 100 cem enthaltenen Gramme	Ameisen- säure		Essig- säure		Propion- säure		Butter- säure		Isobutter- säure		Isovalerian- säure		Capron- säure	
	h	m	h	m	h	m	h	m	h	m	h	m	h	m
20	1.580	0.569	1.011	0.382	0.629	0.218	0.411	—	—	—	—	—	—	—
10	1.721	0.577	1.144	0.418	0.726	0.274	0.452	0.010	0.442	—	—	—	—	—
5	1.836	0.568	1.268	0.416	0.852	0.301	0.551	0.020	0.531	—	—	—	—	—
2.5	1.889	0.531	1.358	0.404	0.954	0.305	0.649	0.038	0.621	0.211	0.410	—	—	—
5/4	1.936	0.518	1.418	0.370	1.048	0.286	0.762	0.028	0.734	0.214	0.520	—	—	—
5/8	—	—	—	—	—	—	0.847	0.022	0.825	0.219	0.606	0.195	9.411	—
5/16	—	—	—	—	—	—	0.910	0.017	0.893	0.202	0.691	0.192	0.499	—

I. Anzahl der in 100 ccm enthaltenen Gramme	Methyl- formiat		Aethyl- formiat		Propyl- formiat		Iso- butyl- formiat		Isoamyl- formiat
	$\frac{h}{m}$	D	$\frac{h}{m}$	D	$\frac{h}{m}$	D	$\frac{h}{m}$	D	
20	0.752	—	—	—	—	—	—	—	—
10	1.048	—	—	—	—	—	—	—	—
5	1.234	0.416	0.818	—	—	—	—	—	—
2.5	1.349	0.414	0.935	—	—	—	—	—	—
$5_{,4}$	1.429	0.361	1.068	0.351	0.717	—	—	—	—
$5_{,8}$	1.479	0.344	1.135	0.290	0.845	0.214	0.631	—	—
$5_{,16}$	—	—	—	—	0.933	0.197	0.736	0.219	0.517
$5_{,32}$	—	—	—	—	—	—	0.818	0.215	0.603

I. Anzahl der in 100 ccm enthaltenen Gramme	Methyl- acetat		Aethyl- acetat		Propyl- acetat		Isobutyl- acetat	
	$\frac{h}{m}$	D	$\frac{h}{m}$	D	$\frac{h}{m}$	D	$\frac{h}{m}$	D
20	0.541	—	—	—	—	—	—	—
10	0.723	—	—	—	—	—	—	—
5	0.859	0.308	0.551	—	—	—	—	—
2.5	0.975	0.294	0.681	—	—	—	—	—
$5_{,4}$	1.070	0.290	0.780	0.236	0.544	—	—	—
$5_{,8}$	—	—	0.860	0.216	0.644	—	—	—
$5_{,16}$	—	—	0.922	0.222	0.720	0.173	0.547	—
$5_{,32}$	—	—	—	—	0.788	0.181	0.607	—

I. Anzahl der in 100 ccm enthaltenen Gramme	Methyl- propionat		Aethyl- propionat		Propyl- propionat	
	$\frac{h}{m}$	D	$\frac{h}{m}$	D	$\frac{h}{m}$	D
2.5	0.693	—	—	—	—	—
$5_{,4}$	0.792	0.218	0.574	—	—	—
$5_{,8}$	0.879	0.193	0.686	—	—	—
$5_{,16}$	0.941	0.185	0.756	0.204	0.552	—
$5_{,32}$	—	—	0.814	0.203	0.611	—

I. Anzahl der in 100 cem enthaltenen Gramme	Methyl- butyrat $\frac{h}{m}$	D	Aethyl- butyrat $\frac{h}{m}$
$\frac{5}{4}$	0.548	—	—
$\frac{5}{8}$	0.668	—	—
$\frac{5}{16}$	0.745	0.189	0.556
$\frac{5}{32}$	0.808	0.189	0.619

Die Grenzen der Concentration, innerhalb deren dies Gesetz annähernd gilt, sind im Allgemeinen die, in welchen die Lösungen die grösste capillare Aktivität besitzen, d. h. in welchem die Unterschiede der Steighöhen am beträchtlichsten sind. Genauere Gültigkeit kann das Gesetz nur innerhalb engerer Grenzen beanspruchen. Diese letzteren Grenzen hängen ab in erster Linie von dem Molekulargewichte des gelösten Körpers; und zwar nimmt der Concentrationsgrad, innerhalb dessen das Gesetz am genauesten gilt, für Lösungen von Körpern einer Reihe ab mit wachsendem Molekulargewicht.

So ist aus der Tabelle ersichtlich, dass das Maximum der Gültigkeit liegt: für aufeinander bezogene Werthe von Ameisensäure und Essigsäurelösungen innerhalb 20—5 procentiger, für Essigsäure und Propionsäurelösungen innerhalb 10—2.5 procentiger Concentration, für Propionsäure und Buttersäurelösungen sind die ungefähren Concentrationsgrenzen 5—2.5 pCt., für Isobuttersäure und Isovaleriansäurelösungen 2.5— $\frac{5}{8}$ pCt., und endlich für Isovaleriansäure und Capronsäurelösungen $\frac{5}{8}$ — $\frac{5}{16}$ pCt.

Obiges Gesetz bezieht sich nicht nur auf Lösungen, welche in der Volumeinheit gleiche Gewichtsmengen enthalten. Vielfache Versuche haben festgestellt, dass es stets dann Gültigkeit hat, wenn in den in Beziehung gesetzten Lösungen das Verhältniss der in der Raumeinheit befindlichen beliebigen Gewichte beim Wechsel der Concentration bewahrt bleibt. Nehme ich beispielsweise die Steighöhen von Lösungen, in deren jeder beliebige Gewichte homologer Substanzen gelöst sind, so wird die Differenz der Quotienten aus Steighöhe und Molekulargewicht gleich oder nahezu gleich sein dem entsprechenden Werthe, welcher erhalten wird bei gleicher Vermehrung oder Verminderung der Concentration jener Lösungen.

Die Grösse jener Differenzen ist — insofern es sich um Lösungen handelt, welche gleiche Gewichte in gleichem Volumen gelöst enthalten, fast ausschliesslich abhängig von der Natur der Lösung, vielleicht

auch nur von der der gelösten Substanz. Sie ist innerhalb der angegebenen Grenzen unabhängig von der absoluten Concentration und wird nur sehr minimal oder gar nicht beeinflusst von der Temperatur. Sie scheint mir aus diesen Gründen geeignet zu sein, als Capillaritätsconstante aufgestellt zu werden. Ich würde vorschlagen, die Werthe $\frac{h}{m}$ auf den Werth des ersten Gliedes einer homologen Körperreihe zu beziehen und die so erhaltenen Differenzen, auf eine Capillare von 1 mm Radius berechnet, als »specifische Capillaritätsconstante« zu bezeichnen.

Die Umrechnung dieser Constanten auf ein Normalrohr von 1 mm Radius ist sehr einfach.

Sind h und h' die Steighöhen gleich concentrirter Lösungen von homologen Körpern mit den bezüglichen Molekulargewichten m und m' in einem Rohre von r Millimeter Radius, H und H' die Steighöhen derselben Lösungen in einem Rohre von R mm Radius, sind c und C die bezüglichen Differenzen der Quotienten aus Steighöhe und Molekulargewicht, so gelten die Gleichungen:

$$\frac{h}{m} - \frac{h'}{m} = c \quad \text{und} \quad \frac{H}{m} - \frac{H'}{m} = C.$$

Aus der Combination dieser Gleichungen mit den Gleichungen:

$$\frac{h}{H} = \frac{h'}{H'} = \frac{R}{r} \quad \text{folgt leicht: } C : c = r : R \text{ d. h.}$$

Jene Constanten verhalten sich umgekehrt wie die Radien. Durch Versuche wurde die Gleichung, wie zu erwarten war, bestätigt gefunden.

Wird die stärkste Concentration = 1 gesetzt und die Werthe $\frac{h}{m}$ der übrigen Concentrationen durch den Grad der Verdünnung dividirt, so erhält man Zahlen, welche das Verhältniss angeben zwischen den gehobenen Molekülen sowohl derselben als auch der verschiedenen gelösten Stoffe beim Wechsel der Concentration. Es ist leicht einzusehen, dass die Differenzen der so erhaltenen Werthe $\frac{h}{m}, \frac{h}{2m}, \frac{h}{4m} \dots$ und $\frac{h'}{m}, \frac{h'}{2m}, \frac{h'}{4m} \dots$ sich verhalten wie $1 : 1/2 : 1/4 \dots$. Von obigem Gesetz ist daher der Specialfall abzuleiten:

Die Differenzen der gehobenen Molekülzahlen der gelösten Stoffe verhalten sich wie die Concentrationen der Lösung.

Die Discussion der Gleichung $\frac{h}{m} - \frac{h'}{m} = c$ giebt uns Aufschluss über die Abhängigkeit der Grösse c von Steighöhe und Molekulargewicht.

Diese Grösse c kann eliminirt werden.

Sind h_α und h_α' die Steighöhen der Lösungen eines Körpers, dessen Molekulargewicht $= m$ ist, in verschiedenen Concentrationen, h_β und h_β' die Steighöhen der Lösungen eines ihm verwandten Körpers mit dem Molekulargewicht m' , in denselben Concentrationen, so gilt, vorausgesetzt, dass auf diese Lösungen das Gesetz S. 2308 anwendbar ist, die Gleichung:

$$\frac{h_\alpha}{m} - \frac{h_\alpha'}{m'} = \frac{h_\beta}{m} - \frac{h_\beta'}{m'}, \text{ aus welcher folgt:}$$

$$\frac{h_\alpha - h_\alpha'}{h_\beta - h_\beta'} = \frac{m}{m'}, \text{ in Worten:}$$

Die Steighöhenunterschiede der Lösungen je eines Körpers in verschiedenen, aber entsprechend gleichen Concentrationen verhalten sich wie die Molekulargewichte der gelösten Körper.

Dieser Satz ermöglicht es, das Molekulargewicht eines Körpers zu berechnen aus dem Molekulargewichte eines ihm homologen oder verwandten Körpers und den Steighöhen der Lösungen beider Körper.

Die Tabellen S. 2298 bis 2303 zeigen, dass innerhalb derjenigen Concentrationen, für welche das Gesetz Seite 2308 gilt, obige Proportion erfüllt wird.

In der folgenden Uebersicht gebe ich als Beispiel die Werthe für die berechneten Molekulargewichte der Fettsäuren mit Hülfe der in den Tabellen S. 2299 angegebenen Differenzen d . In Columnne I findet sich diejenige Concentration, innerhalb deren das Gesetz S. 2308 die genaueste Gültigkeit hat.

I. Concentrations-
grad:

20 — 5	pCt.	Ameisensäure, Essigsäure,	{ Mol.-Gew. d. Essigsäure 60, ber. 60.
10 — 5	»	Essigsäure, Propionsäure,	{ Mol.-Gew. d. Propionsäure 74, ber. 75.
5 — 2,5	»	Propionsäure, Buttersäure,	{ Mol.-Gew. d. Buttersäure 88, ber. 86.
2,5 — $\frac{5}{8}$	»	Isobuttersäure, Isovaleriansäure,	{ Mol.-Gew. d. Isovaleriansäure 102, ber. 98.
$\frac{5}{8}$ — $\frac{5}{16}$	»	Isovaleriansäure, Capronsäure,	{ Mol.-Gew. d. Capronsäure 118, ber. 118.

Es sei bemerkt, dass auch in den anderen Reihen relativ genaue Zahlen erhalten werden. Doch ist diese Berechnung nur ausführbar innerhalb der Concentrationsgrenzen, in welchen das Gesetz S. 2308 die genaueste Gültigkeit hat. Es ist hier zu bedenken, dass durch die Multiplication mit m eine erhebliche Vergrösserung der Fehler in den Differenzen der Steighöhen eintritt.

Die Diskussion der Gleichung $\frac{m}{m_1} = \frac{h_\alpha - h_{\alpha'}}{h_\beta - h_{\beta'}}$ giebt uns die Steighöhen als Funktionen der Molekulargewichte. Für verwandte Isomere sind die Differenzen der Steighöhen gleich gross. Dass dies zutrifft, ist namentlich ersichtlich aus der Tabelle der Ester. Doch sind die Formiate aus den oben besprochenen Gründen auszunehmen.

Wenn h_{α_u} und h_{β_u} die Steighöhen bei einer 3. Concentration bezeichnen, so gilt die Gleichung: $\frac{h_\alpha - h_{\alpha'}}{h_\beta - h_{\beta'}} = \frac{h_{\alpha_u} - h_{\alpha'_u}}{h_{\beta_u} - h_{\beta'_u}}$, eine Gleichung, deren Sinn leicht verständlich ist.

Es sei mir schliesslich gestattet, auf die praktische Seite meiner Versuche hinzudeuten.

Schon Valson und Musculus machen darauf aufmerksam, dass das »Capillarimeter« sehr wohl Anwendung in der Alkoholometrie finden könne. Demgemäss construirte Reynolds¹⁾ einen von ihm als »Lignometer« bezeichneten Apparat, der im wesentlichen aus einer Capillare bestand, welche die empirisch berechneten Alkoholprocente angab. Durch eigene Versuche fand ich bestätigt, dass namentlich in alkoholarmen Flüssigkeiten, wie in den Weinen, mittelst einer Capillarröhre weit genauere Resultate erzielt werden wie mit Aräometern, specifischen Wagen und Vaporimetern. Da man direkt, worauf schon Musculus aufmerksam machte, ohne wesentliche Fehler zu begehen, die Alkoholbestimmung im Weine selbst vornehmen kann, so ist auch die Zeitdauer einer Alkoholbestimmung mittelst Capillarröhre weit geringer als die, welche bei der Anwendung der übrigen Methoden erforderlich ist.

Wie in den Alkohollösungen, so ist auch in den Lösungen aller anderen »aktiven Stoffe« leicht mittelst des Capillarimeters der Procentgehalt an gelöster Substanz zu bestimmen, und ich zweifle nicht, dass es viele Fälle in der analytischen Chemie giebt, wo das Capillarrohr nach dieser Richtung hin in quantitativer Beziehung wesentliche Dienste leisten könnte. Ueber die Empfindlichkeit der Methode wurden Versuche angestellt mit wässrigen Lösungen von Isobutylbutyrat und Isoamylisovalerianat. In einer Capillare von 0.34 mm Radius war

¹⁾ Jahresber. d. Chemie von Will 1867, S. 14.

ersterer Körper noch in $\frac{1}{15000}$, letzterer in $\frac{1}{60000}$ Verdünnung mit grösster Sicherheit nachweisbar.

Auch qualitativ ermöglicht die Steighöhe leicht eine Erkennung organischer Körper, von denen man weiss, welcher Reihe sie angehören. So zeigte beispielsweise eine Flüssigkeit, deren Geruch stark an Buttersäure erinnerte, in der Capillare nahezu die Steighöhe der Ameisensäure. Durch die Siedepunktscontrolle erwies sie sich als Ameisensäure, der geringe Mengen Buttersäure beigemischt waren. Es ist in solchen Fällen stets leicht möglich, mittelst der Capillarröhre über den Grad der Reinheit eines Präparats zu entscheiden. Doch wird die Capillarimetrie nach dieser Richtung hin wegen der meist besser ausführbaren Siedepunktsbestimmungen nur eine zweite Rolle spielen können. Dagegen möchte ich da, wo etwa Mangel an Substanz eine Siedepunktsbestimmung unmöglich macht, besonders aber in den vielen Fällen, wo die Siedepunktsbestimmung keine Entscheidung liefern kann, auf die vorzügliche Anwendbarkeit des Capillarrohres aufmerksam machen. Ich denke hierbei namentlich an die vielen Isomeren, deren Siedepunkt gleich oder nahezu gleich ist. So sind beispielsweise die Formiate mit Leichtigkeit zu unterscheiden von den isomeren Estern, und zwar ist dies Verhalten in der Capillare ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal dieser isomeren Ester.

Schliesslich sei noch erwähnt die Anwendbarkeit der Capillarröhre zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten und Affinitätsconstanten. Es soll ein wesentlicher Theil meiner Aufgabe sein, meine Arbeiten nach dieser Richtung hin fortzusetzen. Zunächst jedoch werde ich meine Versuche ausdehnen auf wässrige Salzlösungen und Lösungen organischer Substanzen in verdünnten Alkoholen, wobei ich namentlich auf die isomeren Verhältnisse in der aromatischen Reihe Rücksicht nehmen werde¹⁾.

Bonn, Laboratorium des Hrn. Prof. Freytag.

¹⁾ Es muss hier noch eine Arbeit von Duclaux (Ann. chim. et phys. 1878) Erwähnung finden, die mir leider nicht rechtzeitig zu Gebote stand, um sie in meiner Arbeit berücksichtigen zu können.

Duclaux hat mittelst der hier nicht näher zu beschreibenden Methode des »Tropfenzählens« wässrige Lösungen von Alkoholen und Fettsäuren in einer grossen Zahl von Concentrationen in Bezug auf ihre Oberflächenspannung untersucht. Indem er auch die specifischen Gewichte der Lösungen bestimmt, erhält er Zahlen, welche in direktem Verhältnisse zu dem Capillaritätscoefficienten $h \cdot s$ stehen. Werden diese für die Oberflächenspannung von Lösungen einer Substanz in verschiedenen Concentrationen erhaltenen Werthe als Ordinaten genommen, während die zugehörigen Abscissen die Volunprocente an gelöster Substanz bezeichnen, so erhält man nach Duclaux Exponentialcurven,