

tung» derartiger Versuche wird vergeblich von Hrn. Arrhenius abzuschwächen versucht¹⁾. Wird, auch nur für einen einzigen Nichtleiter, ganz insbesondere den Rohrzucker, die Inconstanz der Moleculardepression in verdünnten Lösungen bewiesen, so verliert die Dissoziationstheorie absolut jegliche Berechtigung.

Meiner Ansicht nach ist der Beweis leicht zu führen, wenn man sich nur auf den Standpunkt stellt, dass der Versuch nicht durch vor-gefasste Meinungen beeinflusst werden sollte.

Berlin, Technische Hochschule.

498. J. Traube: Ueber die Capillaritätsconstanten von Salzen beim Schmelzpunkt.

(Eingegangen am 10. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vor Kurzem²⁾ erschienenen Abhandlung zeigte ich, dass für wässrige Lösungen organischer Stoffe das Studium der Capillaritätsconstanten bei gleicher Temperatur zu recht eigenthümlichen Gesetzmässigkeiten führte. Für »isocapillare« Lösungen, d. h. für Lösungen von gleicher Capillarität, standen die Zahlen der gelösten Moleküle vielfach in einfachem rationalem Verhältniss; so für isomere Fettsäuren und Ester im Verhältniss 1:1, für Propyl-Allylverbindungen im Verhältniss 1:2, und in zahlreichen homologen Reihen im Verhältniss 1:3:3²...3ⁿ. Es ist dies ein Ergebniss, welches in Anbetracht anderer einfacher und in letzter Zeit viel besprochener Zahlenverhältnisse für Lösungen in mancher Richtung zu denken giebt.

Aber nicht nur nach Seiten der Lösung, sondern auch für die homogenen Flüssigkeiten, haben die Forschungen auf dem Capillaritätsgebiete zu beachtenswerthen Ergebnissen geführt. Ich denke hier vornehmlich an die schönen Ergebnisse der Arbeiten von R. Schiff³⁾.

Schiff hat die Capillaritätsconstante beim Siedepunkte untersucht; ich möchte nun heute zeigen, dass auch der Schmelzpunkt als Vergleichstemperatur Berechtigung hat.

Untersuchungen beim Schmelzpunkt sind übrigens schon vor mehr als 20 Jahren von Quincke⁴⁾ ausgeführt worden.

Quincke gelangte zu dem Ergebniss, dass die Constante Poissons $a^2 = \frac{2\alpha}{s} = \frac{2\gamma}{s}$, sowohl bei Elementen, wie Salzen und organischen

¹⁾ Arrhenius, diese Berichte XXIV, 2256.

²⁾ J. Traube, Ann. Chem. Pharm. 265, 27 (1891).

³⁾ R. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 223, 47 (1884).

⁴⁾ Quincke, Pogg. Ann. 134, 367 (1867); 135, 621 (1868) u. 138, 141 (1869)

Stoffen sich entweder durch den Werth 4.3 oder ein Multiplum dieses Werthes darstellen lässt.

Quincke bestimmte die Oberflächenspannung γ ($= \alpha$) entweder wie bei den Metallen und Salzen, aus dem Gewichte der Tropfen, welche von Metalldrähten beim Erwärmen in einer geeigneten Flamme herabfielen, oder dem Gewichte der Tropfen, welche aus engen Glasröhren, in denen die Substanzen geschmolzen wurden, heraustropften, oder endlich er bestimmte die Constante γ nach bekannter Methode aus der Gestalt der Tropfen.

Die Constante a^2 wurde aus der beobachteten Grösse α durch Division durch das specifische Gewicht berechnet.

Ich kann nicht umhin, meine Bedenken gegen das von Quincke aufgestellte Gesetz auszusprechen, obwohl ich mich wegen der Unsicherheit in der Bestimmung von s , nur auf die Berechnung der Werthe γ beschränkt habe.

Ich halte jedoch die Fehler in den von Quincke berechneten Werthen s für zu gross, desgleichen auch glaube ich auf Grund der Arbeiten von Guthrie und mir¹⁾, über die Abhängigkeit der Tropfengrössen, von äusseren Einflüssen, dass in vielen Fällen die Werthe α mit zu erheblichen Fehlern verknüpft sein müssen, als dass es nicht gewagt erschiene, auf Grund der vorliegenden Beobachtungen, einen Satz, wie denjenigen Quincke's, auszusprechen.

Mir scheint es vielmehr, dass die Gesetzmässigkeiten in ganz anderer Richtung zu finden sind, wie Quincke annimmt.

Ich beschränke mich heute nur auf die Beschreibung meiner Versuche bei einer Anzahl Kalium- und Natriumsalze.

Nach früheren Arbeiten von mir²⁾ gilt für das Tropfengewicht G keineswegs in allen Fällen die Beziehung $\frac{G}{2r\pi} = \gamma$, wohl aber sind die Tropfengewichte verschiedener Flüssigkeiten proportional den Oberflächenspannungen, also $\frac{G}{G'} = \frac{\gamma}{\gamma'}$ ³⁾, wenn die ebene kreisförmige Abtropffläche stets gleich gross und so gewählt wird, dass die Benetzung vollständig, aber kein Heraufziehen der Flüssigkeit am seitlichen Rande erfolgt.

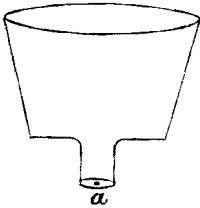
Dementsprechend benutzte ich zu meinen Versuchen verschiedene tiegelförmige Gefässe von beistehender Form. Der Tropfen bildete

¹⁾ Guthrie, Proc. Roy. Soc. 8, 444 (1864) und J. Traube, Journ. für prakt. Chem. N. F. 34, 293 (1886); ferner diese Berichte XIX, 1679.

²⁾ J. Traube, Journ. für prakt. Chem. N. F. 34, 306 (1886).

³⁾ Ueberall, wo ich in der Abhandlung die Constante γ gebrauche, ist eigentlich das Product $\gamma \cdot \cos \vartheta$ zu setzen, denn nach meinen bisherigen Arbeiten (vergl. u. a. Journ. für prakt. Chem. N. F. 31, 515 [1885]) ist der Randwinkel ϑ keinesfalls = 0.

sich an der in der Mitte durchbohrten kreisförmigen Endfläche α . Ich benutzte je nach der Substanz und der Grösse ihres grösstmöglichen Tropfens vier verschiedene Tiegel,



2 aus Platin I und II mit dem Durchmesser der Abtropfflächen 10 mm bzw. 9.5 mm und 2 Tiegel aus Porzellan III und IV mit dem Durchmesser 4.5 mm bzw. 3 mm. Versuche mit derselben Substanz und Wasser an den verschiedenen Tiegeln überzeugten mich, dass ich jedenfalls keinen Fehler von über 5—6 pCt. beging, wenn ich das Verhältniss des Tropfengewichtes von Substanz : Wasser für die verschiedenen Abtropfflächen constant setzte.

Die Substanzen wurden derart in diesen Tiegeln mittelst der Gas- oder Gebläseflamme erhitzt, dass möglichst die Flamme den Tropfen nicht berührte; nur bei sehr hochschmelzenden Stoffen war dies erforderlich, da sich grosse Abweichungen zeigten, sobald der Tropfen nicht vollständig klar, sondern schon theilweise erstarrt war. Andererseits durfte aber die Schmelzpunkttemperatur keinesfalls zu weit überschritten werden. Es gelangten daher, besonders bei den leichter schmelzbaren Stoffen, von einer grösseren Anzahl sich nach einander loslösender Tropfen niemals die ersten Tropfen, sondern immer nur solche Tropfen zur Wägung, welche sich zuletzt, aber noch vollständig klar, abtrennten. Stets wurde auf vollständige Benetzung der Abtropffläche geachtet, und zwar gelangten fast immer eine grössere Anzahl von Tropfen zur Wägung.

In folgenden Tabellen findet sich unter A das Gewicht eines Tropfens in mg aus der Wägung einer grösseren Anzahl berechnet. M bezeichnet die Mittelwerthe aus diesen Zahlen. Die römischen Ziffern I, II, III und IV bezeichnen die Tiegel, auf welche sich die Beobachtungen beziehen. Unter T befindet sich die aus M berechnete Tropfengrösse, bezogen auf den Wassertropfen bei $0^{\circ} = 100$ mg. Setzen wir die Constante der Oberflächenspannung für Wasser von 0° $\gamma = 7.6$, so besteht zwischen γ und T die Beziehung $\gamma = \frac{7.6 T}{100}$. Ich habe mich jedoch mit der Aufstellung der specifischen Constanten T begnügt. Unter $T_{na} - T_k$ finden sich die Differenzen der entsprechenden Werthe T für die entsprechenden Natrium- und Kaliumsalze.

Das Gewicht eines Wassertropfens bei 0° wurde gefunden:

für Tiegel	I	=	128, 128, 128	im Mittel	128	mg,
»	»	II	=	134, 134, 135, 133	»	»
»	»	III	=	57.7, 58.2, 59.2, 57.8, 59.2, 58.3,	»	»	58.6
»	»	IV ¹⁾	=	40.0, 38.1, 35.0, 41.0, 36.1, 37.5,	»	»	37.9

¹⁾ Damit bei Tiegel III und IV der Wassertropfen sich nicht am seitlichen Rande hochzog, war ein vorsichtiges Fetten erforderlich.

	A	M	T
Kaliumchlorid, KCl	170, 167, 169, 168	168.5	132
Kaliumbromid, KBr	157, 158, 154, 154	155.7	122
Kaliumjodid, KJ	140, 144, 146, 142	143.0	112
Kaliumnitrat, KNO ₃	183, 179, 185, 180, 186	182.6	143
Kaliumnitrit, KNO ₂	195, 190, 194, 195, 192, 191	192.8	144
Kaliumchlorat, KClO ₃	154, 152, 156, 158	155.0	116
Kaliumbromat, KBrO ₃	165, 169, 169, 165, 169	167.4	125
Kaliumcyanid, KCN	167, 178, 176, 173, 173	173.4	129
Kaliumcyanat, KCNO	211, 207, 215, 213, 207	210.6	157
Kaliumsulfocyanat, KCNS	183, 188, 184, 191	186.5	139
Kaliumselenocyanat, KCNSe	25, 25, 30, 29	27.2	46
Kaliumformiat, CHKO ₂	128, 127, 120, 127	125.5	94
Kaliumacetat, C ₂ H ₃ KO ₂	{ 67, 70, 75, 77 33, 34, 35, 34	{ 72.2 34.0	{ 54 58
Kaliummonochromat, K ₂ CrO ₄	228, 236, 242, 246	238.0	178
Kaliumbichromat, K ₂ Cr ₂ O ₇	240, 242, 233, 232, 244, 232, 235	236.9	177
Kaliumtrichromat, K ₂ Cr ₃ O ₁₀	229, 236, 223, 236	231.0	172
Kaliumsilicat, K ₂ SiO ₃	225	225	168
Kaliumcarbonat, K ₂ CO ₃	295, 292, 295, 294, 297	294.6	220
Kaliummolybdänat, K ₂ MoO ₄	262, 271, 265, 266	266.0	198
Kaliumwolframat, K ₂ WO ₄	229, 226, 228	227.7	170
Kaliummetaphosphat, K ₂ P ₂ O ₆	249, 245, 247, 246	246.7	184
Kaliummetaarseniat, K ₂ As ₂ O ₆	265, 267, 265, 263	265.0	198
Kaliumfluorid, K ₂ F ₂	249, 253, 255, 248, 246, 257	251.3	187
Kaliumpyrophosphat, K ₄ P ₂ O ₇	300, 313, 315	309.3	231

	A	M	T	$T_{na} - T_k$
Natriumchlorid, NaCl	196, 195, 194, 194	194.7	152	20
Natriumbromid, NaBr	180, 189, 190, 185, 183, 184	185.0	138	16
Natriumnitrat, NaNO ₃	192, 197, 190, 197	194.0	152	9
Natriumnitrit, NaNO ₂	218, 217, 212, 215	215.5	161	17
Natriumchlorat, NaClO ₃	162, 165, 164, 167	164.5	123	7
Natriumcyanid, NaCN	194, 190, 190, 194	192.0	143	14
Natriumformiat, CHNaO ₂	132, 144, 142, 136, 135	136.0	101	7
Natriumacetat, C ₃ H ₅ NaO ₂	30, 30, 31, 31	30.5	52	-4
Natriumpropionat, C ₃ H ₅ NaO ₂	17, 17, 18, 16	{ 17.0	{ 29	-
Natriumvalerianat, C ₅ H ₉ NaO ₂	12, 12, 12	{ 12	{ 31.6	-
Natriumvalerianat, C ₅ H ₉ NaO ₂	7, 7, 7, 7, 7	7	18.2	-
Natriumstearinat, C ₁₈ H ₃₅ NaO ₂	10, 12, 11, 11	11	18.8	-
Natriummonochromat, Na ₂ CrO ₄	325, 334, 330, 324	328.2	245	67
Natriumbichromat, Na ₂ Cr ₂ O ₇	259, 265	262.0	195	18
Natriumsulfat, Na ₂ SO ₄	307, 314, 310, 314, 307	310.4	242	-
Natriumcarbonat, Na ₂ CO ₃	368, 368, 376, 372, 366	370	276	56
Natriumtetraborat, Na ₂ B ₄ O ₇	314, 314	314	234	-
Natriummolybdänat, Na ₂ MoO ₄	308, 312, 312, 314	311.5	232	34
Natriumwolframmat, Na ₂ WO ₄	343, 350, 343, 351	346.7	259	89
Natriumbiwolframmat, Na ₂ W ₂ O ₇	251, 255	253.0	189	-
Natriummetaphosphat, Na ₂ P ₂ O ₆	292, 319, 292, 321, 305	305.8	228	44
Natriumarseniat, Na ₃ AsO ₄	324, 325, 339	329.3	246	-
Natriumvanadinat, Na ₃ VdO ₄	350, 345, 344	346.3	258	-
Natriumpyrophosphat, Na ₄ P ₂ O ₇	435, 436, 440, 434	436.2	325	94

Was zunächst die Reinheit der angewandten Salze ¹⁾ betrifft, so ist es klar, dass vor Allem in manchen Fällen bei der hohen Temperatur, insbesondere durch die Berührung mit den Flammgasen, eine geringe Zersetzung nicht zu umgehen war. Dies gilt besonders für das Kaliumcyanat, auch vielleicht für die Cyanide der Alkalien, ebenso waren in den Chloraten der beiden Metalle und besonders des Kaliumbromats geringe Mengen der Halogenmetalle nicht zu vermeiden, auch bei den beiden Monochromaten waren die Tropfen nie klar zu erhalten. Das Kaliumsilicat griff so stark das Platin an, dass ich mich mit einer einzigen Beobachtung begnügte. Immerhin lassen sich aus den erhaltenen Zahlen mit genügender Sicherheit einige beachtenswerthe Schlüsse ziehen.

1. Es fällt uns die ausserordentlich kleine Capillaritätsconstante bei einigen der organischen Salze auf. Die Constante nimmt schnell ab in der Reihe der fettsauren Salze mit wachsendem Kohlenstoffgehalt. Die Capillaritätsconstanten von Natriumvalerianat und Natriumpyrophosphat verhalten sich etwa wie 1 : 18 ²⁾.

2. Sehen wir von den organischen Salzen mit kleiner Capillaritätsconstante ab, so liegen die Constanten T:

für die einbasischen Kaliumsalze zwischen den Grenzen 112—157,

für die zwei- und mehrbasischen Kaliumsalze zwischen den Grenzen 168—231,

für die einbasischen Natriumsalze zwischen den Grenzen 123—161,

für die zwei- und mehrbasischen Natriumsalze zwischen den Grenzen 189—325.

Die Capillaritätsconstante T bzw. γ ist daher in hohem Maasse abhängig von der Basicität der Säuren. Sie wächst mit der Zahl der im Molekül vorhandenen Aequivalente Kalium oder Natrium. Doch ist auch ein grosser Einfluss der Natur des Säureradicals unverkennbar.

3. Die Capillaritätsconstante T nimmt zu von Kalium zu Natrium.

Die Differenz $T_{Na} - T_K$ wächst mit der Zahl der Aequivalente der Metalle.

Für die einbasischen Salze liegt diese Differenz zwischen den Grenzen 7 und 20.

Für die mehrbasischen Salze zwischen 18 und 94.

4. In der Grösse der Capillaritätsconstante T, und den Differenzen $T_{Na} - T_K$ haben wir daher zwei verschiedene

¹⁾ Die Salze waren bezogen aus den Fabriken von F. Kahlbaum, Berlin und Th. Schuchardt, Görlitz.

²⁾ Die grösstmöglichen Tropfen beider Salze stehen etwa im Verhältniss von 1 : 100.

Methoden, um einbasische von mehrbasischen Säuren zu unterscheiden. Ob man 3- und 4basische Säuren in allen Fällen mit Sicherheit von 2basischen Säuren unterscheiden kann, ist zweifelhaft, da anscheinend zuweilen der Einfluss der Natur der Säure den Einfluss der Basicität verdecken kann.

Das Fluorkalium hat die Zusammensetzung K_2F_2 , das Kalium und Natriummetaphosphat die Formel $K_2P_2O_6$ bzw. $Na_2P_2O_5$, ebenso das Kaliummetaarseniat die Formel $K_2As_2O_6$. Für diese Formeln sprechen bekanntlich auch die verschiedenartigsten sonstigen Gründe ¹⁾.

5. Es scheint, dass für den flüssigen Aggregatzustand, (an den Grenzen des festen) die Moleculargewichte durch die bisher gebräuchlichen Molecularformeln wiedergegeben werden. Hätte das Chlorkalium die Formel K_2Cl_2 ²⁾, so wäre schwer einzusehen, warum es sich in Bezug auf sein capillares Verhalten von anderen 2basischen Salzen unterschiede. (Doch ist es auch nicht unmöglich, dass die etwaige Polymerisation der Moleküle im proportionalem Verhältniss steht zu der Anzahl der im Molekül enthaltenen Aequivalente des Metalls ³⁾). Die Bestimmung der Capillaritätsconstanten beim Schmelzpunkt liefert uns die erste Methode, welche uns Schlüsse über das Moleculargewicht homogener flüssiger Stoffe gestattet.

6. Die Capillarität erweist sich auch hier als eine »kolligative« Eigenschaft ⁴⁾, d. h. die Moleküle der Salze bestehen in Bezug auf die Capillarität nicht aus einer Summe von Atomen, sondern aus einer Summe von Atomen und Atomcomplexen.

Die vorliegenden Untersuchungen werden fortgesetzt.

Berlin, Technische Hochschule.

¹⁾ Vergl. u. a. Z. Walden, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 58 u. f. 1888. Während die verschiedensten Gründe für die 2. Basicität der Fluorwasserstoffsäure sprechen, spricht nur das elektrolytische Leitvermögen dagegen. Doch handelt es sich in diesem Falle um Lösungen.

²⁾ Jedenfalls ist die Formel $Cl-K-K-Cl$ ausgeschlossen.

³⁾ Galitzine, Zeitschr. für physik. Chemie 4, 426, 1889.

⁴⁾ J. Traube, Ann. Chem. Pharm. 265, 55, 1891.