

Zum Vergleich wurden auch noch dieselben Reaktionen mit der Gallussäure ausgeführt: Mit FeCl_3 : schwarzblau, beständig; mit FeSO_4 : tief lasurblau, bald auf-tretend; mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$: dichter, hell grünblauer Niederschlag, dessen Farbe nach längerem Stehen in graublau übergang.

p-Oxy-benzoesäure, die infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser beim Umkrystallisieren hätte gefunden werden müssen, konnte nicht beobachtet werden. Auch nur eine teilweise Wanderung des Carboxyls aus der *o*- in die *p*-Stellung bei der Kalischmelze ist daher nicht anzunehmen.

57. Constantin Belcot: Über die Oberflächenspannung an der Grenzschicht zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten. (II. Mitteil.)

(Eingegangen am 5. Dezember 1927.)

Dank der außerordentlichen Empfindlichkeit des Donnanschen Phänomens¹⁾ ist es möglich, den Wasserstoff-Exponenten einer verdünnten alkalischen Lösung genau zu bestimmen. R. Romann und ich²⁾ haben dann für eine bestimmte OH-Ionen-Konzentration eine entsprechende Veränderung der Oberflächenspannung festgestellt. Die Oberflächenspannung kann man, wie bekannt, nach verschiedenen Verfahren bestimmen; doch schien es uns von Interesse zu sein, hierfür ausschließlich die Methode des Tropfengewichts zu verwenden.

Donnan hat, wie erinnerlich sein wird, beobachtet, daß beim Einfließen einer bestimmten Menge Öl in alkalische Lösungen eine viel größere Anzahl von Tropfen entsteht als in destilliertem Wasser. Da diese Erscheinung sich nicht bei neutralen Ölen zeigt, schloß Donnan, daß die Erniedrigung der Oberflächenspannung dem Gehalt der Öle an Säuren zuzuschreiben ist, die dann mit der alkalischen Lösung Seifen bilden. Dieselben Resultate erzielte er mit Lösungen von Fettsäuren in Benzol.

Über die Flüssigkeitstropfen sind zahlreiche Arbeiten veröffentlicht worden. Die Form dieser Tropfen ist von etwa 30 Physikern untersucht worden; die wohl bedeutendsten Arbeiten über diesen Gegenstand, die von Duclaux³⁾ herrühren, haben zu wichtigen Anwendungen des Verfahrens bei der Messung der Oberflächenspannung und in der Analyse geführt.

H. Ollivier⁴⁾, der im Februar 1907 in Paris seine Dissertation über die Capillarität veröffentlichte, in welcher er auch andere Eigenschaften der Tropfen studiert hat, zeigte, daß es von Vorteil ist, kleine statt großer Tropfen zu verwenden, da in diesem Fall die Kräfte der Oberflächenspannung überwiegen, während z. B. die der Schwere eine viel weniger wichtige Rolle spielen.

Gewicht der Tropfen: Das klassische „Gesetz“ von Tate⁵⁾ drückt aus, daß das Gewicht P eines an einer Röhre vom Halbmesser r frei hängenden

¹⁾ Donnan, Ztschr. physikal. Chem. **31**, 42 [1899]; Dubrisay, Bull. Soc. chim. France [4] **13**, 657 [1913]. **37**, 996 [1925].

²⁾ R. Romann und C. Belcot, Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 685 [1924].

³⁾ Duclaux, Ann. Chim. Phys. [4] **21**, 378 [1870].

⁴⁾ H. Ollivier, Untersuchungen über die Capillarität (Gauthier-Villars, 1907).

⁵⁾ Tate, Philos. Magazine [4] **27**, 176 [1864].

Tropfens gleich der Oberflächenspannung T ist, welche sich auf den Kreis der Tropfen-Einschnürung auswirkt. Hat der Kreis den Halbmesser r , so ist:

$$(1) P = 2 \pi \cdot r \cdot T.$$

Diese Formel ist vom theoretischen Gesichtspunkt aus ungenau, denn sie vernachlässigt den hydrostatischen und den hydrodynamischen Druck.

Die Arbeiten über diese Frage können in zwei Kategorien eingeteilt werden⁶⁾: a) Die, in denen versucht wird, die Formel von Tate so abzuändern, daß sie für die meisten Flüssigkeiten und die gebräuchlichen Durchmesser der Ausflußröhren anwendbar wird (Traube, Duclaux, Rayleigh, Guye und Perrot, Lohnstein, Kohlrausch, Harkins), b) die, in denen die Bedingungen der Tropfenbildung so begrenzt werden, daß die Formel von Tate ohne Veränderung für solche speziellen Bedingungen anwendbar wird (Antonow, Ollivier, Morgan; die Arbeit von Guglielmo gehört zu beiden Kategorien).

Alle Ursachen der Komplikationen des Phänomens verschwinden aber bei der Anwendung kleiner Tropfen. Wir haben bei allen unseren Versuchen selbst mit bloßem Auge sichtbare Zusammenstöße zwischen den einzelnen Tröpfchen bemerkt; es würde interessant sein, diese Erscheinung kinomatographisch mit der Zeitlupe zu studieren.

Einfluß der Temperatur-Änderungen: Die angewandten Druck-Änderungen sind zu unbedeutend, um eine merkliche thermische Änderung hervorzubringen (Ollivier).

Einfluß der Ausflußgeschwindigkeit der Tropfen: Wenn die Ausflußgeschwindigkeit sich vergrößert, verkleinert sich die Masse der Tropfen (Ollivier).

Anwendung auf wäßrige Lösungen: Die Empfindlichkeit dieser Methode setzt uns in stand, in den Fällen, wo man statische Methoden nicht anwenden kann, wie beim Aufsteigen in Haarröhren, gute Resultate zu erhalten; so bei allen Kolloiden.

Bei Anwendung der statischen Methode findet man, daß die Oberflächenspannung gewisser Flüssigkeiten, z. B. von Na-Oleat-Lösungen, sehr schnell ungefähr auf ein Drittel ihres Wertes fällt⁷⁾ und sich dann bei allen Konzentrationen auf dieser Höhe hält. Bei Anwendung der dynamischen Methode dagegen beobachtet man, daß die Oberflächenspannung langsam, ohne plötzlichen Fall und ohne Asymptote, geringer wird, wenn die Konzentration ansteigt. Es bildet sich an der Oberfläche der der Luft ausgesetzten Lösung schnell ein Häutchen mit schwacher Oberflächenspannung; deshalb ist es absolut nötig, ständig erneuerte Oberflächen zu benutzen.

Um das Donnansche Phänomen zu erklären, haben Romann und ich. (l. c.) folgende Hypothese aufgestellt: Die OH-Ionen bewirken das Sinken der Oberflächenspannung; wenn man mit alkalischen Lösungen von verschiedener Gesamt-Konzentration, aber mit derselben Ionen-Konzentration arbeitet, muß folglich die Oberflächenspannung dieselbe bleiben, oder mit anderen Worten, man muß praktisch dieselbe Tropfenzahl erhalten.

Berechnung der Lösungen gleicher Ionen-Verdünnung.

Um die den verschiedenen Ionen-Verdünnungen entsprechenden Gesamtverdünnungen (v) zu erhalten, d. h., um Lösungen gleicher OH-Ionen-

⁶⁾ F. L. Perrot, Journ. Chim. Phys. **15**, 164 [1917].

⁷⁾ Auf diesen Fehler hat bereits Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **47**, 281 [1890], aufmerksam gemacht.

Konzentration anwenden zu können, haben wir unseren Berechnungen die elektrische Leitfähigkeit zugrunde gelegt.

Die Beziehung:

$$(2) \gamma_v = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$$

des tatsächlichen äquivalenten Leitvermögens (Verdünnung v Liter) zum äquivalenten Grenzleitvermögen (unendliche Verdünnung) gibt den Ionsations-Koeffizienten (oder die elektrolytische Dissoziation) des gelösten Körpers, also denjenigen Teil, der ionisiert ist: γ kann mithin zwischen 0 und 1 schwanken:

Die Beziehung:

$$(3) \frac{v}{\gamma}$$

ist die Ionen-Verdünnung.

Gleichung (2) ist die am meisten gebräuchliche zur Berechnung des Dissoziationsgrades aus den für die Leitfähigkeit gegebenen Größen. Nach der Art, wie sie aufgestellt wurde, ist diese Gleichung nur gültig für Lösungen, in denen die beiden Ionen sich mit derselben Geschwindigkeit wie bei unendlicher Verdünnung bewegen können. In den Fällen, in denen die obige Bedingung nicht erfüllt ist, sind Versuche gemacht worden, die Wirkung des Reibungswiderstandes zu korrigieren, wobei man die Annahme machte, daß für diesen Fall das Gesetz von Stokes Geltung habe. Man kommt so zu der Gleichung⁸⁾:

$$(4) \gamma_v = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} \cdot \frac{\eta}{\eta_0}$$

Die Beziehung zwischen den gemessenen Werten zweier Variablen kann in irgendeinem Intervall immer durch eine empirische mathematische Beziehung ausgedrückt werden.

Mehrere funktionelle Gleichungen sind vorgeschlagen worden, um die Beziehung zwischen der Leitfähigkeit und der Konzentration von starken Elektrolyten auszudrücken. Keine von ihnen ist zwar für alle Konzentrationen gültig, aber jede kann benutzt werden, um in dem betreffenden Bereich zu interpolieren, z. B. die von Kraus⁹⁾ vorgeschlagene und von Kraus und Bray geprüfte Gleichung. Die Gefrierpunkts-Methode kann häufig angewandt werden, um einen angenäherten Wert für γ für einen einwertigen Elektrolyten zu berechnen, da sich in diesem Fall die Fehlerquellen teilweise kompensieren¹⁰⁾.

Ich habe die Werte von Λ bei G. Bredig¹¹⁾ gefunden; weil aber diese Größen nur zwischen $v = 8$ und $v = 256$ liegen, so habe ich die von Ostwald, die man im Landolt¹²⁾ findet, verwendet. Alle Koeffizienten sind in $\text{cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$ berechnet.

⁸⁾ Clark, Dissertation (Univ. Illinois, 1915).

⁹⁾ Washburn, Prinzipien der physikalischen Chemie [1921], S. 276.

¹⁰⁾ Noyes und Falk, Journ. Amer. chem. Soc. **34**, 488 [1912].

¹¹⁾ G. Bredig: „Über die Affinitäts-Größen der Basen“, Ztschr. physikal. Chem. **13**, 294 [1894].

¹²⁾ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, V. Aufl., 1923; Noyes und Falk, Journ. Amer. chem. Soc. **34**, 479 [1912].

Ich habe die Werte bei 25° benutzt; einige andere, bei nur 18° bestimmte sind nach der Formel:

$$(5) A^{25} = A^{18} (1 + 7\alpha)$$

korrigiert, in welcher $\alpha = \frac{1}{k^{18}} = \frac{dK}{dt} = 0.0208$ oder aber: $A^{25} = A^{18} \times 1.1456$ ist.

Der Temperatur-Koeffizient ist unter anderen von Bates, Washburn und Kohlrausch untersucht worden. Kohlrausch gibt auch die folgende Formel¹³⁾:

$$(6) \alpha = 0.0136 + \frac{0.67}{18.5 + u} \text{ (I),}$$

$$(7) \alpha = \frac{0.0348}{\log u + 0.207} \text{ (II),}$$

$$(8) \alpha = 0.0134 + 0.64 \left(\frac{1}{u}\right) - 6.94 \left(\frac{1}{u}\right)^2 \text{ (III).}$$

Ferner habe ich auch die Kurven konstruiert, indem ich auf der X-Achse die Werte von v und auf der y-Achse die Werte $\frac{v}{\gamma}$ abtrug, desgleichen die logarithmischen Kurven.

Fehlerquellen: 1. Ich habe die Zahlen abgerundet; 2. Irrtümer bei der Interpolation bei den zu großen Intervallen; 3. Temperatur-Korrektur; 4. Interpolation zwischen verschiedenen Werten von v je nach den letr. Autoren (besonders Förster¹⁴⁾, der bei 18° gearbeitet hat).

Ich habe ferner folgende Bemerkung beachtet¹⁵⁾: „Die Zahlen bedeuten den bei der Umrechnung auf $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ angewandten Faktor, welcher größtenteils empirisch ermittelt werden mußte (1.07)“ und auch die Untersuchung über das Wasser von E. Doumer¹⁶⁾ berücksichtigt.

1. $\text{NH}_4\text{.OH}$ bei 25°.

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
A	1.56	2.24	3.21	4.55	6.53	9.29	13.4	19.0	27.5	39.4

2. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2(\text{OH})$ bei 25° (Bredig).

v	8	16	32	64	128	256
A	19.1	26.9	37.1	50.3	67.1	86.6
$A \times 1.07$..	20.44	28.8	39.7	53.8	71.8	92.6

(Bredig; in der 3. Kolonne finden sich die Zahlen mit der Korrektur von Kohlrausch und Holborn.)

3. NaOH bei 25°.

Bei Landolt, S. 1082, finden sich folgende Werte (nach W. Förster¹⁴⁾) bei 18°:

v	1	2	10	20	33.3	100	166	500
A_{18}	157	174.1	195.4	199.0	201.2	203.4	204.2	204.5
A_{25}	179.9	199.4	223.9	228.0	230.5	233.0	233.9	234.3

$$A_{\infty} \text{ bei } 25^{\circ}.$$

$$(A_{\infty} = l_A + l_K).$$

¹³⁾ Nernst, Theoretische Chemie, 7.—10. Aufl., 1921.

¹⁴⁾ W. Förster, Phys. Rev. 8, 257 [1899].

¹⁵⁾ F. Kohlrausch und L. Holborn: „Das Leitvermögen der Elektrolyte“, Leipzig 1916, S. 145.

¹⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 33, 49 [1923].

	Kohlrausch	Bredig	Bredig mit Korrektur (1.07)
NH ₄ .OH [(NH ₄) + (OH')]	269.8	237	—
(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ .OH	—	203	217.2
NaOH [(Na ⁺) + (OH')]	246.8	—	—

Berechnung von γ bei 25°: $\log \gamma = \log A + (1 - \log A_x)$; Berechnung von $\frac{v}{\gamma}$ bei 25°: $\log v - \log \gamma = \log v + (1 - \log \gamma)$.

Ionen-Verdünnung (OH') $\left(\frac{v}{\gamma}\right)$	Gesamtverdünnung (v/Liter)		
	NH ₄ .OH Mol.-Gew. 35.05	(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ .OH Mol.-Gew. 91.114	NaOH Mol.-Gew. 40.008

I. Aus den Kurven.

50	—	1.5	47.5
100	—	10.1	94.3
200	—	41.0	189.0
300	—	83.2	284.0
400	2.71	135.0	381.0
500	4.4	192.5	476.0
600	6.25	256.0	571.8

II. Durch Interpolation.

50	—	—	49.15
100	—	11.3	94.4
200	—	41.6	189.5
300	1.1	84.8	284.2
400	2.79	135.8	379.4
500	4.37	196.0	474.4
600	6.46	256.0	569.5

Die NaOH-Lösung habe ich mir mit Hilfe von metallischem Natrium hergestellt; aus dieser bereitete ich mir dann eine Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol. im Liter, deren Stärke mit einer Lösung von $\frac{1}{10} \frac{\text{Mol}}{2 \text{ l}} \text{H}_2\text{SO}_4$ titriert wurde.

Die Schwefelsäure habe ich als BaSO₄ und durch Titration bestimmt (Methylorange als Indicator). Durch Verdünnen dieser Lösungen habe ich mir dann die Lösungen von bestimmter Ionen-Verdünnung: $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{200}$ usw. hergestellt. Um den Fehler zu verringern, wurden zu gleicher Zeit 2 l Lösung in geeichten Glaskolben „Bodin“ hergestellt. Diese Glaskolben sind auf 17.5° geeicht; zwar habe ich mir meine Lösungen bei 25° bereitet, aber nach R. Romann¹⁷⁾ sind die Fehler durch den Luftdruck und durch die andere Eichung des Kolbens einander entgegengesetzt und kompensieren sich praktisch. Dies ergibt sich auch aus folgenden Berechnungen.

I. Einfluß des Luftdrucks.

Es gilt sehr genau:

$$m g - \frac{m}{d} a g = m' g - \frac{m'}{\delta} a. g$$

$$m \left(1 - \frac{a}{d}\right) = m' \left(1 - \frac{a}{\delta}\right)$$

¹⁷⁾ R. Romann: „Beitrag zum Studium der Gleichgewichte in verdünnten Lösungen“, Nancy 1914, S. 29.

$$m = m' \frac{1 - \frac{a}{\delta}}{1 - \frac{a}{d}}$$

m = Masse des Körpers

m' = scheinbare Masse des Körpers in der Luft (abgelesen)

d = spezifisches Gewicht des Körpers

δ = spezifisches Gewicht der Gewichtsstücke

a = Masse der Volumeinheit in der Luft

g = Schwerkraft.

Wenn man Zähler und Nenner des Bruches mit $1 + \frac{a}{d}$ multipliziert und das Glied mit a^2 vernachlässigt, so ergibt sich:

$$m = m' \left(1 - \frac{a}{\delta} + \frac{a}{d} \right).$$

Setzt man in dieser Gleichung $\frac{a}{d} - \frac{a}{\delta} = \frac{K}{1000}$, so bekommt man:

$$m = m' \left(1 + \frac{K}{1000} \right).$$

Daraus folgt: Um eine Masse von m gr zu haben, muß man in der Luft eine Masse von m' gr wägen:

$$m' \text{ gr} = m \text{ gr} - m' K_{\text{mg}},$$

oder praktisch

$$m' \text{ gr} = m \text{ gr} - m K_{\text{mg}} = m \left(1 - \frac{K}{1000} \right) \text{ gr}.$$

Wenn, umgekehrt, die scheinbare Masse eines Körpers m' gr ist, so ist die wirkliche Masse m durch die Beziehung: $m = m' + m' \frac{k}{1000} = m' \left(1 + \frac{K}{1000} \right)$ gegeben.

Wenn man mit Messinggewichten wägt, so ist k in Tabellen als Funktion der Dichte der Substanzen gegeben (s. Treadwell: „Quantitative Analyse“).

2. Einfluß der Temperatur der Eichung.

Nimmt man mit Treadwell an, daß die verdünnte, wäßrige Lösung sich wie reines Wasser ausdehnt, d. h.: 1000 ccm bei 15° zu 1001.9 ccm bei 25° werden, so folgt, daß man um mit dem erwähnten Kolben eine genaue Lösung bei 18° herzustellen, wägen muß:

$$\text{Im luftleeren Raum: } \frac{1}{n} \text{ M } 1.0005 \text{ g.}$$

$$\text{In Luft: } \frac{1}{n} \text{ M } 1.0005 \left(1 - \frac{0.75}{1000} \right) = \frac{1}{n} \text{ M } \times 1.001 \text{ g.}$$

Wenn man also $\frac{1}{n}$ Mgr in der Luft gewogene Substanz auflöst und bei 17.5° in einem bei 17.5° geeichten Kolben zum Liter verdünnt, so erhält man eine Lösung, deren Konzentration bei 25° etwa 0.1 % weniger als $\frac{1}{n}$ Mgr ist.

Ich halte die angenäherte Berechnung für genügend, werde aber in weiteren Veröffentlichungen hierauf noch zurückkommen.

Chem.-techn. Institut der Universität Bukarest.