

Über einige Kapillarerscheinungen

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1909.)

Wenn man sehr verdünnte Säuren oder Alkalien mit Reagenspapier prüft, sieht man neben der Zone, welche durch das Reagens gefärbt worden ist, noch eine zweite von der Färbung, die reines Wasser für sich auf dem Papier hervorruft. Diese »feuchte« Zone ist relativ um so größer, je verdünnter die geprüfte Lösung ist; bei konzentrierteren ist sie so klein, daß sie bei Versuchen der gewöhnlichen Anordnung nicht wahrzunehmen ist.

Diese Erscheinung, die schon Schönbein beobachtet hat, ist, wie ich durch mehrfache Umfragen erfahren habe, nicht allgemein bekannt; sie ist vor einiger Zeit von J. Holmgren¹ wieder beschrieben worden, der den glücklichen Gedanken hatte, sie zu einer kapillaranalytischen Bestimmung von Salzsäure zu verwerten.

Um diese auszuführen, zieht er auf Löschpapier Striche mit Congolösung, läßt dann in der Mitte aus einer kapillaren Pipette die zu untersuchende Säure ausfließen und mißt den Durchmesser der zwei Kreise, die nach einiger Zeit sich bleibend einstellen. Der innere Kreis hat den Congostrich gebläut, der feuchte Ring um diesen jedoch nicht und dessen äußere Begrenzung gibt die Strecke an, bis zu welcher das Wasser gedrungen ist, während der innere Ring angibt, bis wohin die Säure gedrungen ist.

¹ Zeitschrift für Kolloide, IV, 219; Biochem. Zeitschrift, 1908, Heft 3 und 4.

Holmgren hat für diese quantitative Bestimmung eine Formel aufgestellt: $P = \frac{r^2 k}{R^2 - r^2}$, nach welcher der gesuchte Prozentgehalt der Säure P gefunden wird, wenn man als r den Halbmesser des »sauen«, als R den Halbmesser des »feuchten« Kreises und als k eine Konstante der benutzten Papiersorte einsetzt, welche ermittelt wird, wenn man einen Versuch mit Säure von bekannter Konzentration ausführt.

Holmgren hat für solche Versuche auch Papiere benutzt, die mit dem Indikator getränkt sind, und sieht man unter diesen Umständen die Beschreibung sehr hübsch, indem sich um einen Kreis, der bei Congo blau ist, einen feuchten Ring von dunkler roter Färbung, der sich von dem blauen inneren Ring und der lichten roten Farbe des trockenen Papiers sehr gut abhebt.

Durch anderweitige Untersuchungen angeregt, habe ich die Versuche von Holmgren wiederholt und habe die meisten seiner Beobachtungen und Schlüsse bestätigt gefunden. Die von ihm empfohlene Methode der Messung hat mir aber übereinstimmende Resultate nicht ergeben, was gewiß zum großen Teile darauf zurückzuführen ist, daß mir die notwendige Übung und vielleicht auch ein genügend scharfes Auge fehlt. Derartige Messungen gehören ja zu den individuellsten Methoden.

Dabei habe ich nun zunächst gefunden, daß die schon von Holmgren versuchte Methode, die Adsorption in Längsstreifen von Indikatorpapier, ebensogut verwertet werden kann wie die von ihm empfohlene Methode, bei welcher die Adsorption von einem Punkte beginnt und im Kreise sich vollzieht. Wenn man nämlich nicht die Steighöhen, sondern die Quadrate derselben in Rechnung zieht, mit anderen Worten, die für die Absorption im Kreise von Holmgren aufgestellte Formel bei der Berechnung auch im Falle der linearen Adsorption anwendet, bekommt man Werte, die in beiden Fällen gut übereinstimmen. Ich will nur angeben, daß die Konstante für das Papier für $\frac{1}{5}$ -, $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{20}$ -Normalsalzsäure, nach Holmgren bestimmt, die Werte 0·20, 0·30 und 0·32 ergeben hat und bei der Absorption in Streifen die Werte 0·37, 0·30 und 0·44, welche leidlich übereinstimmen. Es sei bemerkt, daß Holmgren die Konstante des Papiers gerade für $\frac{1}{10}$ -Normal-

salzsäure mitgeteilt hat und daß gerade für diese Konzentration die zwei Werte sehr gut übereinstimmen.

Wie sich die Einsetzung der linearen Werte in die quadratische Formel theoretisch rechtfertigen läßt, ist eine andere Frage. Herr Kollege Lampa hatte die Güte, mich aufmerksam zu machen, daß möglicherweise die Übereinstimmung darin liegt, daß man sich beim Aufsaugen in einen Papierstreifen an dem eingetauchten Ende eine Reihe von Punkten denken kann, von welchem jedem die Adsorption nach denselben Gesetzen erfolgt wie vom Mittelpunkt eines Kreises. Sicher ist, daß diese Berechnungsweise auch bei anderen Säuren zu gut übereinstimmenden Zahlen geführt hat.

Bei diesen hat sich ein nicht erwartetes Resultat ergeben.

Holmgren hat angegeben, daß der Widerstand der Salpeter- und Schwefelsäure gegen das Eindringen in Papier ein anderer wie bei der Salzsäure ist.

Wenn man aber die genannten Säuren in äquivalenten Konzentrationen aufsteigen läßt, so beobachtet man so gut wie keinen Unterschied und ein solcher besteht überhaupt nicht bei stark dissoziierten Säuren.

So wurde gefunden, daß bei Anwendung von Lackmus- oder Congopapier nach sehr gut übereinstimmenden Versuchen die Steighöhe, bis zu welcher Farbenänderung eingetreten ist, wenn das Wasser 100 *mm* aufgestiegen ist, beträgt bei:

	Normal	$\frac{1}{5}$ - normal	$\frac{1}{10}$ - normal	$\frac{1}{20}$ - normal	$\frac{1}{100}$ - normal
Salzsäure	95	81	70	55	19
Bromwasserstoffsäure ..	—	—	75	57	21
Jodwasserstoffsäure	—	—	67	54	21
Salpetersäure	96	—	68	54	21
Schwefelsäure	97	—	65	56	19

Es sei noch zugefügt, daß die kleine Abweichung, die bei Normalschwefelsäure gefunden wurde, vielleicht nicht auf einem Zufall beruht. Dieselbe Differenz wurde bei Adsorptionen auf 200 *mm* wieder gefunden.

	Normal-	Steighöhe der Säure
Salzsäure		194
Salpetersäure		195
Schwefelsäure		197

Darüber müssen spätere Messungen Auskunft bringen. Anders ist es bei Alkalien.

Starke Elektrolyte verhalten sich bei größerer Konzentration so wie die starken Säuren, bei geringeren aber sind die Steighöhen größer.

	Normal	$\frac{1}{10}$ normal	$\frac{1}{20}$ normal	$\frac{1}{100}$ normal
NaOH	94	75	66	50
KOH	97	73	63	48

Wieder anders verhalten sich schwache Elektrolyte, und zwar sowohl Säuren als Ammoniak und Äthylamin. Die Steighöhen dieser sind im allgemeinen größer als bei äquivalenten Lösungen starker Elektrolyte.

In die Tabelle ist zum Vergleich die Salzsäure, beziehlich die Natronlauge aufgenommen.

	Normal	$\frac{1}{10}$ normal	$\frac{1}{20}$ normal	$\frac{1}{100}$ normal
Salzsäure	95	70	55	19
Oxalsäure	94	70	53	18
Ameisensäure	—	—	—	—
Essigsäure	—	87	75	39
Propionsäure	—	88	75	37
Valeriansäure	—	85	—	—
Bernsteinsäure	—	90	87	53
Zitronensäure	—	89	72	39
Weinsäure	—	79	65	23
NaOH	—	75	66	50
Ammoniak	—	78	85	50
Äthylamin	—	87	83	59

Ob die ermittelten Differenzen, die bei vielen anderen organischen Säuren ebenfalls auftraten, in einfacher Beziehung zum Dissoziationsgrad stehen, ist vorläufig unsicher, daß aber eine Abhängigkeit überhaupt besteht, ist sicher.

Es wurden schließlich auch noch Salze untersucht. Vorläufig haben wir nur solche von Schwermetallen vollendet, und zwar Kupfersulfat und Bleiacetat.

Bei diesen hat sich gezeigt, daß auch die Hydrolyse nachzuweisen und vielleicht sogar zu messen ist.

Auch hier werden die Farbenveränderungen angegeben, die bei 100 *mm* Steighöhe des Wassers an Lackmuspapier sich zeigen.

	Normal	$\frac{1}{10}$ normal	$\frac{1}{20}$ normal	$\frac{1}{100}$ normal
Kupfersulfat	—	79	—	35
Bleiacetat sauer	0	80	70	33
basisch	0	59	45	13

Beim Bleiacetat zeigt sich aber noch eine andere Erscheinung. Unter der »feuchten« Zone ist eine »saure« und unter dieser eine deutlich »basische« wahrzunehmen, welche in ziemlich gleich bleibender Breite aufsaugen. Die saure Zone enthält kein Blei, wohl aber die basische, wie sich beim Eintauchen in Schwefelwasserstoffgas zeigt, und fällt das Ende der Braunfärbung mit dem Ende der Blaufärbung fast vollkommen zusammen. Es ist also Hydrolyse eingetreten und ist dieses wohl der einfachste und schlagendste Vorlesungsversuch, die mit der Verdünnung fortschreitende Hydrolyse zu zeigen.

Auch beim Kupfervitriol ist eine solche wahrzunehmen, wenn man die Streifen mit gasförmigem Schwefelwasserstoff behandelt. Die Höhe der geschwärzten Papierfläche ist hier aber nur um wenig geringer als die der sauer gefärbten. Bei der $\frac{1}{10}$ -Lösung reichte sie bis 78, bei der $\frac{1}{100}$ bis 22.

Wie Nichtelektrolyte, wie Zucker, sich verhalten, konnte bisher nicht festgestellt werden, weil es bisher nicht gelungen ist, Farbenercheinungen aufzufinden, die ein Maß des Auf-

saugens der gelösten Substanz bieten. Es scheint aber, daß die Schwierigkeiten zu überwinden sind.

Nach den Ferien soll über alle Beobachtungen eingehender berichtet werden.

Bei dieser Gelegenheit soll die Technik der beschriebenen Versuche sowie die mannigfachen Fehlerquellen derselben beschrieben und auch verschiedene eigentümliche Erscheinungen qualitativer Art mitgeteilt werden, die zum Teil schon bei den einfachsten Versuchen auftreten.

Schließlich danke ich den Herren v. Biehler und Krause, welche mich bei Ausführung der Messungen kontrolliert und einen Teil allein vorgenommen haben.
