ob manche der seltenen Elemente die ihnen bis jetzt zugeschriebenen Atomgewichte in der That besitzen. In einer folgenden Abhandlung sollen zunächst die in dieser Beziehung gemachten Beobachtungen über das Erbium mitgetheilt werden.

Zum Schlufs erfülle ich noch die angenehme Pflicht, den Assistenten am hiesigen Laboratorium, Herren Dr. Paul Kiesewetter und Karl Hofmann, für die ausgezeichnete Unterstützung zu danken, welche dieselben mir bei Ausführung obiger Untersuchung zu Theil werden liefsen.

Ueber die Capillaritätsconstanten organischer Stoffe in wässerigen Lösungen;

von J. Traube.

Bisher sind von den auf dem Gebiete der Capillarität thätigen Forschern, wie auch von mir in früheren Arbeiten, nur die Capillaritätsconstanten a^2 und α ($= \gamma$) in Betracht gezogen worden, Constanten, deren Gröfse durch die bekannten Capillaritätsgleichungen $a^2 \cos \vartheta = r h$ und $\alpha \cos \vartheta = \frac{r h s}{2}$ gegeben ist.

Diese Constanten bilden ein Mafs für die Cohäsion der gesammten Lösung. Es schien mir hier jedoch wünschenswerth, diejenige Methode, welche sich für andere physikalische Eigenschaften so fruchtbar erwiesen hat, auch auf die Capillarität auszudehnen, d. h. *molekulare* Lösungen zu untersuchen, und durch Subtraction der Constanten der Lösung von denjenigen des Wassers Constanten zu gewinnen, welche den Einflufs zeigen, den die *gelösten* Moleküle ihrer Qualität, Zahl und Gröfse nach auf die Capillarität ausüben.

Diese Betrachtungsweise schien mir um so mehr Berechtigung zu haben, als vom rein kinetischen Standpunkte aus die Gröfse der Capillaritätsconstante einer Lösung sich zusammensetzen würde aus den Druckgröfsen, welche durch die

Stöße der auf die Flächeneinheit in der Zeiteinheit anprallenden Moleküle von Lösungsmittel + gelöster Substanz gegeben sind.

Durch Aufstellung obiger Constanten (Lösungsmittel — Lösung) erhält man demnach ein Maß für die von den gelösten Molekülen ausgeübten Capillarkräfte. Sofern mit Aenderung der Concentration keine Dissociations- oder Associationsvorgänge verknüpft waren, d. h. die gelösten Moleküle von einheitlicher Größenordnung blieben, mußten, wie vorauszu- sehen war, jene von mir aufgestellten Capillaritätsconstanten $a_w^2 - a_1^2 = e^2$ und $\alpha_w - \alpha_1 = \varepsilon$ der Concentration c , d. h. der Anzahl der gelösten Moleküle, proportional wachsen, d. h. die aus Concentration und Capillarität gebildeten Producte $c \cdot e^2$ und $c \cdot \varepsilon$ mußten *constant* sein. Diese Constanz besagt nichts anderes als die Gültigkeit eines Gesetzes für verdünnte Lösungen, welches demjenigen von Boyle, für Basen entspricht. Mit zunehmender Concentration mußten, in dem Maße als eine Association der Ionen nach Arrhenius, bezw. der Moleküle zu größeren Complexen nach älterer Anschauung vor sich ging, auch die Constanten $c \cdot e^2$ bez. $c \cdot \varepsilon$ abnehmen; aus der Größe dieser Abnahme, sowie Feststellung derjenigen Verdünnung, bei welcher die Constanz des Ausdruckes $c \cdot e^2$ bez. $c \cdot \varepsilon$ eintritt, ließen sich Schlüsse erwarten, die für die Feststellung der Dissociations- oder Associationsvorgänge in Lösungen nicht ohne Bedeutung waren. Die Constanten $c \cdot e^2$ und $c \cdot \varepsilon$ *), welche vollständig den Werthen μ des molekularen Leitvermögens entsprechen, wurden von mir mit dem Namen der *specifischen* und *wirklichen Molekularcohesion* bezeichnet.

Bei meinen Versuchen bediente ich mich des Capillari-

*) Die Werthe e^2 und ε enthalten jedoch sehr wahrscheinlich noch eine vom Randwinkel ϑ abhängige Function, indem wir schwerlich berechtigt sind $\cos \vartheta = 1$ zu setzen. Vgl. meine früheren Arbeiten Journ. f. pract. Chem. N. F. **31**, 514, 1885 und **34**, 292 u. f. 1886.

meters *), seltener und nur zur Controle des Stalagmometers. Die früher erwähnten Vorsichtsmafsregeln **) wurden auf's sorgfältigste beobachtet. Jede Beobachtung der Steighöhe h wurde wenigstens dreimal wiederholt, Abweichungen von 0,3 mm wurden hierbei selten beobachtet. Ich beschränke mich auf Veröffentlichung der Mittelwerthe der Steighöhen. Zu sämmtlichen Beobachtungen diente dieselbe, sehr gleichmäfsige Röhre. Ihr Radius r wurde bestimmt (mittels Quecksilber) zu 0,1771 mm und 0,1769 mm, also 0,177 mm angenommen. Die specifischen Gewichte s wurden (nach der Formel $s = \frac{m}{w} (Q - \lambda) + \lambda$) mittelst des Sprengel'schen Pyknometers bestimmt.

Der besseren Uebersichtlichkeit halber finden sich unter δ die durch die gelösten Moleküle bewirkten specifischen Gewichtserhöhungen bzw. Erniedrigungen, bezogen auf Wasser.

Die Zimmertemperatur war sehr angenähert stets = 15° C., die Schwankungen bewegten sich innerhalb 0,5° C. (Maximalfehler auf $h = 0,1$ mm.

Für die Reinheit der von Kahlbaum Berlin bezogenen Substanzen bürgte in vielen Fällen die Bestimmung des specifischen Gewichtes, wie auch des electrolytischen Leitvermögens; die Concentrationen wurden selbstverständlich mit grofser Sorgfalt hergestellt. $c = 1, 2, 4, 8 \dots$ stellt Lösungen dar, welche 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8} \dots$ Gramm - Molekulargewichte im Liter der Lösung enthalten.

Wenn sich auch über die Gröfse des Gesamtfehlers bei meinen Versuchen nicht in allen Fällen etwas sicheres aussagen läfst, so sind die relativen Fehler doch höchst unbedeutend; die absoluten Werthe von a^2 , auf die es mir hier allerdings weniger ankam, wurden gegenüber meinen früheren Versuchen um 0,1 bis 0,2 mm zu klein gefunden.

*) Journ. f. pract. Chem. N. F. **31**, 177, 1885.

) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. **28, 26, 1888.

Fettsäuren. $t = 15^\circ$.

	c	s_{15}	$\delta \cdot 10^{-5}$	h_{15}^{mm}	$\frac{r^2 h}{a^2 \cos \vartheta}$	$\frac{r^2 h s}{2} = \alpha \cos \vartheta$	$e^2 - (10^{-3})^2$	$\varepsilon - (10^{-3})^2$	$e \cdot e^2 - 10^6 \cdot \varepsilon - 10$
Wasser	—	0,99915	0	82,5	14,602	7,295	0	0	0
Ameisensäure CH_2O_2	1	1,01174	+	76,3	13,505	6,832	109,7	46,3	4,6
	2	1,00545		78,7	13,930	7,003	67,2	29,2	5,8
	4	1,00237		80,45	14,240	7,137	36,2	15,8	6,3
	8	1,00086		81,2	14,372	7,192	23,0	10,3	8,2
Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	1	1,00817	+	67,7	11,983	6,040	261,9	125,5	12,5
	2	1,00365		72,65	12,859	6,453	174,3	84,2	16,8
	4	1,00156		76,8	13,594	6,808	100,8	48,7	19,5
	8	1,00036		79,3	14,036	7,020	56,6	27,5	22,0
	16	—	—	80,7	14,284	7,140	31,8	15,5	24,8
Propionsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	1	1,00660	+	54,1	9,576	4,820	502,6	247,5	24,8
	2	1,00283		62,1	10,992	5,511	361,0	178,4	35,7
	4	1,00100		69,2	12,248	6,130	235,4	116,5	46,6
	8	1,00014		74,2	13,133	6,567	146,9	72,8	58,2
	16	—	—	77,75	13,762	6,879	84,0	41,6	66,6
	32	—	—	79,9	14,142	7,066	46,0	22,9	73,3
	64	—	—	81,2	14,372	7,181	23,0	11,4	73,0

Buttersäure $C_4H_8O_2$	1	1,00441	+	526	37,2	6,584	3,307	801,8	338,8	80,2	39,9
	2	1,00165		250	46,05	8,151	4,082	645,1	321,3	129,0	64,3
	4	1,00053		138	55,22	9,774	4,887	482,8	240,6	193,1	96,2
	8	0,99989		74	63,42	11,225	5,612	337,7	168,3	270,2	134,6
	16	—	—	—	70,9	12,549	6,274	205,3	102,1	328,5	163,4
	32	—	—	—	75,8	13,417	6,705	118,5	59,0	379,2	188,9
	64	—	—	—	79,05	13,992	6,991	61,0	30,4	390,4	194,6
	128	—	—	—	80,5	14,266	7,127	33,6	16,8	430,1	215,0
Isobuttersäure $C_4H_8O_2$	1	1,00394	+	479	36,6	6,478	3,252	812,4	404,3	81,2	40,4
	2	1,00132		217	45,6	8,071	4,041	653,1	325,4	130,6	65,1
	4	1,00028		113	54,5	9,646	4,824	495,6	247,1	198,2	98,8
	8	0,99967		52	62,6	11,080	5,538	352,2	175,7	281,8	140,6
	16	—	—	—	69,75	12,346	6,170	225,6	112,5	361,0	180,0
	32	—	—	—	75,2	13,310	6,650	129,2	64,5	413,4	206,4
	64	—	—	—	78,7	13,930	6,960	67,2	33,5	430,1	214,4
	128	—	—	—	80,6	14,266	7,127	33,6	16,8	430,1	215,0
Isovaleriansäure $C_5H_{10}O_2$	4	1,00058	+	143	40,25	7,124	3,564	747,8	373,1	299,1	149,2
	8	0,99966		51	49,65	8,788	4,392	581,4	290,3	465,1	232,2
	16	—	—	—	58,43	10,342	5,168	426,0	212,7	681,6	340,3
	32	—	—	—	66,3	11,735	5,863	286,7	143,2	917,4	458,2
	64	—	—	—	72,95	12,912	6,450	169,0	84,5	1081,6	540,8
	128	—	—	—	77,70	13,753	6,822	84,9	47,3	1086,7	605,4
	256	—	—	—	(80,02)	(14,164)	(7,076)	(43,8)	(21,9)	(1121,3)	(560,6)

Alkohole, $C_nH_{2n+2}O$, $t = 15^\circ C$.

	c	ϵ_{15}	$\delta \cdot 10^{-5}$	h_{16}^{mm}	$\frac{r h}{a^2 \cos \vartheta} = \frac{r h s}{2 a \cos \vartheta}$	$e^2 - (10^{-3}) \epsilon$	$\epsilon - (10^{-3}) c \cdot e^2 - 10 c \cdot \epsilon - 10$
Wasser	—	0,99915	0	82,5	14,602	0	0
Methylalkohol CH_4O	1	0,99333	—	74,6	13,204	139,8	14,0
	2	0,99605	—	78,2	13,841	76,1	15,2
	4	0,99759	—	79,9	14,142	46,0	18,4
	8	0,99833	—	81,1	14,354	24,8	19,8
Aethylalkohol C_2H_6O	1	0,99089	—	64,65	11,443	315,9	31,6
	2	0,99477	—	71,5	12,655	194,7	38,9
	4	0,99691	—	76,2	13,487	111,5	44,6
	8	0,99803	—	78,7	13,930	67,2	53,8
	16	—	—	80,43	14,236	36,6	58,6
Propylalkohol C_3H_8O	1	0,99005	—	49,35	8,735	586,7	58,7
	2	0,99423	—	58,55	10,363	423,9	84,8
	4	0,99644	—	66,75	11,815	278,7	111,5
	8	0,99772	—	73,1	12,939	166,3	133,0
	16	—	—	77,05	13,638	96,4	154,2
	32	—	—	79,4	14,054	54,8	175,4

Isopropylalkohol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	1	0,98954	—	961	52,75	9,337	4,620	526,5	267,5	52,7	26,7
	2	0,99405	—	510	60,5	10,708	5,322	389,4	197,3	77,9	39,5
	4	0,99644	—	271	67,9	12,018	5,988	258,5	130,7	103,3	52,3
	8	0,99769	—	146	73,25	12,965	6,468	163,7	82,7	131,0	66,2
	16	—	—	—	76,95	13,620	6,800	98,2	49,5	157,1	79,2
	32	—	—	—	79,4	14,054	7,019	54,8	27,6	175,4	88,3
Isobutylalkohol $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	1	0,98849	—	1066	30,85	5,460	2,699	914,2	459,6	91,4	46,0
	2	0,99352	—	563	40,95	7,248	3,601	735,8	369,4	147,2	73,9
	4	0,99621	—	294	50,95	9,018	4,492	558,4	280,3	223,4	112,1
	8	0,99756	—	159	60,95	10,788	5,381	381,4	191,4	305,1	153,1
	16	—	—	—	67,95	12,027	6,003	257,5	129,2	412,0	206,7
	32	—	—	—	74,4	13,169	6,576	143,3	71,9	458,6	230,1
Isoamylalkohol $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	4	0,99583	—	332	34,6	6,124	3,050	847,8	424,5	389,1	169,8
	8	0,99744	—	171	44,45	7,868	3,924	673,4	337,1	538,7	269,7
	16	—	—	—	54,6	9,664	4,824	493,8	247,1	790,1	495,4
	32	—	—	—	62,8	11,116	5,551	348,6	174,4	1115,5	558,1
	64	—	—	—	70,6	12,496	6,241	210,6	105,4	1347,8	674,6
	128	—	—	—	76,0	13,452	6,719	115,0	57,6	1472,0	737,3

Methylpropionat $C_4H_8O_2$	2	0,99965	+	50	46,65	8,257	4,127	634,5	316,8	126,9	63,4
	4	0,99933	+	18	57,5	10,178	5,086	442,4	220,9	176,9	88,4
	8	0,99919	+	4	65,5	11,594	5,792	300,8	150,3	240,6	120,2
	16	—	—	—	71,65	12,682	6,335	192,0	96,0	307,2	153,6
	32	—	—	—	76,0	13,452	6,720	115,0	57,5	368,0	184,0
	64	—	—	—	78,85	13,956	6,972	64,6	32,3	413,4	206,7
Propylacetat $C_5H_{10}O_2$	128	—	—	—	80,45	14,240	7,114	36,2	18,1	463,4	231,7
	8	0,99880	—	35	50,25	8,894	4,442	570,8	285,3	456,6	228,2
	16	—	—	—	59,15	10,470	5,230	413,2	206,5	661,1	330,4
	32	—	—	—	66,5	11,770	5,885	288,2	141,0	906,2	451,2
	64	—	—	—	72,1	12,762	6,375	184,0	92,0	1177,6	588,8
	128	—	—	—	76,5	13,541	6,765	106,1	53,0	1358,1	678,4
Aethylpropionat $C_5H_{10}O_2$	256	—	—	—	79,15	14,009	6,999	59,3	29,6	1518,1	757,8
	8	0,99888	—	27	52,5	9,293	4,641	530,9	265,4	424,7	212,3
	16	0,99897	—	18	61,35	10,859	5,424	374,3	187,1	598,9	299,4
	32	—	—	—	67,9	12,018	6,004	258,4	129,1	826,9	413,1
	64	—	—	—	73,05	12,930	6,465	167,2	83,0	1070,1	531,2
	128	—	—	—	77,05	13,638	6,813	96,4	48,2	1233,9	617,0
Propylpropionat $C_6H_{12}O_2$	256	—	—	—	79,5	14,071	7,030	53,1	26,5	1359,4	678,4
	32	0,99886	—	29	56,6	10,018	5,004	458,4	229,1	1466,9	733,1
	64	—	—	—	64,3	11,381	5,685	322,1	161,0	2061,4	1030,4
	128	—	—	—	70,5	12,479	6,234	212,3	106,1	2717,4	1358,1
	256	—	—	—	75,2	13,310	6,649	129,2	64,6	3307,5	1654,0
	512	—	—	—	78,5	13,895	6,942	70,7	35,3	3619,8	1807,4
3 *	024	—	—	—	80,4	14,231	7,110	37,1	18,5	3799,0	1894,4

*) Die für Lösungen von Methyl- und Aethylformiat bestimmten Werthe der Capillarkonstanten habe ich nicht veröffentlicht, da zu schnell Konzentrationsänderungen eintreten, und keine Constanz der Steighöhe zu erlangen war. Hier hätte das Stalagmometer vielleicht zum Ziele geführt.

Allylverbindungen. $t = 15^\circ$.

	c	s_{15}	$\delta \cdot 10^{-5}$	h_{15}^{mm}	$\frac{r_h}{= a^2 \cos \theta}$	$\frac{r h s}{2} = \alpha \cos \theta$	$e^2 - (10^{-2}) \epsilon$	$\epsilon - (10^{-2})$	$c \cdot e^2 - 10 c \cdot \epsilon - 10$
Wasser	0	0,99915	0	82,5	14,602	7,295	0	0	0
Allylacetat $C_5H_8O_2$	8	0,99943	+	58,05	10,275	5,135	432,7	216,0	346,2
	16	—	—	66,5	11,770	5,881	283,2	141,4	453,1
	32	—	—	72,45	12,824	6,407	177,8	88,8	569,0
	64	—	—	76,6	13,558	6,773	104,4	52,2	668,2
	128	—	—	79,1	14,001	6,995	60,1	30,0	769,3
	256	—	—	80,55	14,257	7,123	34,5	17,2	883,2
Allylalkohol C_3H_6O	1	0,99399	—	58,05	10,275	5,107	432,7	218,8	43,3
	2	0,99636	—	66,45	11,762	5,860	284,0	143,5	56,8
	4	0,99766	—	72,95	12,912	6,441	169,0	85,4	67,6
	8	0,99839	—	77,15	13,656	6,817	94,6	47,8	75,7
	16	—	—	79,5	14,072	7,027	53,0	26,8	84,8
	32	—	—	(81,1)	(14,355)	(7,170)	(24,7)	(12,5)	(79,0)
Allylamin C_3H_7N	1	0,99069	—	61,3	10,850	5,374	375,2	192,1	37,5
	2	0,99485	—	67,5	11,948	5,943	265,4	135,2	53,1
	4	0,99692	—	73,0	12,921	6,441	168,1	85,4	67,2
	8	0,99804	—	76,95	13,620	6,797	98,2	49,8	78,6
	16	—	—	79,5	14,072	7,026	53,0	26,9	84,8
	32	—	—	80,8	14,302	7,143	30,0	15,2	96,0

Propylamin $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	1	0,98705	—	1210	53,0	9,381	4,630	522,1	266,5	52,2	26,7
	2	0,99304	—	611	59,85	10,593	5,260	400,9	203,5	80,2	40,7
	4	0,99618	—	297	67,0	11,859	5,907	274,3	138,8	109,7	55,5
	8	0,99767	—	146	72,0	12,744	6,357	185,8	93,8	148,6	75,0
	16	—	—	—	76,75	13,585	6,787	101,7	50,8	162,7	81,3
	32	—	—	—	79,0	13,983	6,982	61,9	31,3	198,1	100,2
Butylaldehyd *) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	2	0,99733	—	182	48,25	8,540	4,259	606,2	303,6	121,2	60,7
	4	0,99822	—	93	57,95	10,257	5,119	434,5	217,6	173,8	87,0
	8	0,99869	—	46	67,05	11,868	5,926	273,4	136,9	218,7	109,5
	16	—	—	—	73,55	13,018	6,502	158,4	79,3	253,4	126,9
	32	—	—	—	77,45	13,709	6,848	89,3	44,7	285,8	143,0
	64	—	—	—	80,05	14,169	7,078	43,3	21,7	277,1	138,9
Oxyisobuttersäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$	2	1,00832	+	917	67,65	11,974	6,037	262,8	125,8	52,6	25,2
	4	1,00369	+	454	72,65	12,859	6,453	174,3	84,2	69,7	33,7
	8	1,00141	+	226	76,6	13,558	6,789	104,4	50,6	83,5	40,5
	16	—	—	—	79,1	14,001	7,002	60,1	29,3	96,2	46,9
	32	—	—	—	80,8	14,302	7,149	30,0	14,6	96,0	46,7

*) Das Butylaldehyd scheint nicht völlig rein gewesen zu sein. Ich veröffentliche diese Werthe mit Vorbehalt.

t = 15°.

	c	s ₁₅	$\phi \cdot 10^{-5}$	h_{15}^{mm}	$\frac{r_h}{= a^2 \cos \theta}$	$\frac{r_h s}{= a \cos \theta}$	$e^2 - (10^{-2})$	$\varepsilon - (10^{-2})$	c · e ² — 10	c · ε — 10
Wasser	—	0,99915	0	82,5	14,602	7,295	0	0	0	0
Aceton	1	0,99185	730	62,85	11,124	5,517	347,8	177,8	34,8	17,8
C ₃ H ₆ O	2	0,99532	383	68,75	12,169	6,056	243,3	123,9	48,7	24,8
	4	0,99721	194	73,4	12,992	6,478	161,9	81,7	64,4	32,7
	8	0,99813	102	76,9	13,611	6,793	99,1	50,2	79,3	40,2
	16	—	—	79,05	13,992	6,986	61,0	30,9	97,6	49,4
	32	—	—	80,5	14,248	7,115	35,4	18,0	113,3	57,6
Dimethyläthylcar-	2	0,99352	563	41,25	7,301	3,627	730,1	366,8	146,0	73,4
binol C ₈ H ₁₂ O	4	0,99609	306	49,35	8,735	4,350	586,7	294,5	234,7	117,8
	8	0,99753	162	56,8	10,054	5,014	454,8	228,1	363,8	182,5
	16	—	—	63,9	11,310	5,645	329,2	165,0	526,7	264,0
	32	—	—	69,85	12,363	6,173	223,9	112,2	716,5	359,0
	64	—	—	74,75	13,231	6,609	137,1	68,6	877,4	439,0
	128	—	—	78,0	13,806	6,897	79,6	39,8	1018,9	509,4
	256	—	—	80,1	14,178	7,083	42,4	21,2	1085,4	542,7
Paraldehyd	2	1,00411	496	48,2	8,531	4,283	607,1	301,2	121,4	60,2
C ₆ H ₁₂ O ₃	4	1,00150	235	57,6	10,195	5,105	440,7	219,0	176,3	87,6
	8	1,00031	116	65,47	11,588	5,796	301,4	149,9	241,1	119,9
	16	—	—	71,5	12,656	6,326	194,6	96,9	311,4	155,0
	32	—	—	75,85	13,425	6,709	117,7	58,6	376,6	187,5
	64	—	—	78,7	13,930	6,960	67,2	33,5	430,1	214,4

Aethylenalkohol $C_2H_6O_2$	1	1,00702	+	787	78,95	13,974	7,036	62,8	25,9	6,3	2,6
	2	1,00306	+	391	80,85	14,310	7,177	29,2	11,8	5,8	2,4
	4	1,00109	+	194	81,75	14,470	7,243	13,2	5,2	5,3	2,1
	8	1,00019	+	104	82,1	14,532	7,267	7,0	2,8	5,6	2,2
Acetamid C_3H_5ON	1	1,00344	+	429	77,95	13,797	6,922	80,5	37,4	8,1	3,7
	2	1,00120	+	205	80,15	14,187	7,102	41,7	19,3	8,3	3,9
	4	1,00013	+	98	81,35	14,399	7,200	20,3	9,5	8,1	3,8
	8	0,99960	+	45	81,9	14,496	7,245	10,6	5,0	8,5	4,0
Oxalsäure $C_2H_2O_4$	4	0,01277	+	1362	80,8	14,302	7,242	30,0	5,3	12,0	2,1
	8	—	—	—	81,5	14,426	—	17,6	—	14,1	—
Methyloxalat $C_4H_6O_4$	8	1,00310	+	395	78,05	13,815	6,929	78,7	36,6	63,0	29,3
	16	1,00113	+	198	80,1	14,178	7,097	42,4	19,8	67,8	31,7
	32	1,00006	+	91	81,15	14,364	7,182	23,8	11,3	76,2	36,2
Malonsäure $C_3H_4O_4$	4	1,00849	+	934	79,2	14,018	7,069	58,4	22,6	23,4	9,0
	8	1,00377	+	462	80,5	14,248	7,151	35,4	14,4	28,3	11,5
Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$	4	1,00825	+	910	77,3	13,682	6,897	92,0	39,8	36,8	15,9
	8	1,00358	+	443	79,7	14,106	7,078	49,6	21,7	39,7	17,4

	c	s_{15}	$\delta \cdot 10^{-5}$	h_{15}^{mm}	$\frac{r^h}{a^2 \cos \vartheta}$	$\frac{r^h s}{2 \cos \vartheta} = \alpha \cos \vartheta$	$e^2 - (10^{-2}) \varepsilon - (10^{-2})$	$\varepsilon - (10^{-2})$	$e \cdot e^2 - 10 c \cdot \varepsilon - 10$
Maleinsäure $C_4H_4O_4$	4	1,00913	+	998	14,098	7,113	50,4	18,2	20,2
	8	1,00431	+	516	14,337	7,199	26,5	9,6	21,2
	16	1,00171	+	256	14,461	7,243	14,1	5,2	22,6
	32	1,00045	+	130	14,532	7,269	7,0	2,6	22,4
Fumarsäure $C_4H_4O_4$	32	1,00032	+	117	14,514	7,259	9,2	3,6	29,4
Asparaginsäure $C_4H_7NO_4$	32	1,00100	+	185	14,602	7,308	—	0,1	—
Aepfelsäure $C_4H_6O_5$	4	1,01119	+	1204	14,178	7,168	42,4	12,7	17,0
	8	1,00523	+	608	14,364	7,220	23,8	7,5	19,0
Weinsäure $C_4H_6O_6$	1	1,06583	+	6668	13,638	7,268	96,4	2,7	9,6
	2	1,03284	+	3369	14,089	7,276	51,3	1,9	10,3
	4	1,01615	+	1700	14,337	7,284	26,5	1,1	10,6
	8	1,00775	+	860	14,461	7,287	14,1	0,8	11,3

Die Betrachtungen, welche wir einleitend vorausschickten, sollen uns bei der Besprechung der Beobachtungsergebnisse leiten. Wir wollen hierbei als willkommene Ergänzung die Ergebnisse älterer Arbeiten *) von Valson, Quincke, Volckmann u. s. w. über Salzlösungen heranziehen.

Wenn wir vornehmlich die Werthe der Molekularcohesion $c \epsilon$ im Auge behalten, so ergibt sich in der That, daß diese Werthe mit zunehmender Verdünnung mehr und mehr zunehmen, um sich in hinreichenden Verdünnungen einem constanten Endwerthe zu nähern. Je nach der Natur des gelösten Stoffes tritt diese mehr oder weniger angenäherte Constanz in größeren oder geringeren Concentrationen ein. Für die meisten Salzlösungen wurde bereits, früher von Buliginski, Quincke und Volckmann festgestellt, daß der Quotient aus den Werthen $c \epsilon$ für Lösungen desselben Stoffes sich schon für die Concentrationen $c = 1$ zu $c = \infty$ sehr der Einheit nähert. Ein Blick auf die Tabellen, soweit dieselben sich auf die Körper der Oxalsäurereihe, Acetamid, Aethylenalkohol beziehen, zeigt, wie auch für diese Lösungen nahezu dasselbe gilt, wie für die Lösungen der Salze. Das Boyle'sche Gesetz gilt angenähert hier bereits für höhere Concentrationen. Nehmen wir aber die Reihe der gewöhnlichen Alkohole, Fettsäuren, Ester, so ergibt sich, daß wir, namentlich je größer der Kohlenstoffgehalt, zu um so größeren Verdünnungen übergehen müssen, bis das Verhältniß der Werthe $c \epsilon$ sich der Einheit nähert. Die Verdünnung bei *allen* Stoffen so weit zu treiben, bis die Constanz der Werthe $c \epsilon$ ersichtlich wird, haben wir unterlassen, weil namentlich beim Capillarimeter **) bei Ver-

*) Vgl. Valson, Compt. rend. **74**, 103, 1872; Quincke, Pogg. Ann. **160**, 337 und 560, 1877; Volckmann, Wied. Ann. **17**, 353, 1882 und J. Traube, Journ. f. pract. Chem. N. F. **31**, 206, 1885.

**) Das Stalagmometer wäre für die äußersten Verdünnungen geeigneter gewesen.

dünnungen, welche weniger als 1 bis 2 mm Steighöhenerniedrigung ergeben, gröfsere Beobachtungsfehler nur schwierig zu vermeiden sind. Die Werthe der Fettsäuren, Allylalkohol, Butylaldehyd, Oxyisobuttersäure *) u. s. w. deuten jedoch, wie mir scheint, auch bei diesen Stoffen genügend auf die Gültigkeit des Boyle'schen Gesetzes in hinreichend grofsen Verdünnungen hin.

Wir finden hier bei der Capillarität in dem Anwachsen der entsprechenden Constanten $c \epsilon$ mit der Verdünnung gröfstentheils analoge Verhältnisse wieder wie beim electrolytischen Leitvermögen. Wenn auch von einer Gleichheit oder Proportionalität der entsprechenden Quotienten $c \epsilon$ bzw. μ aus leicht erklärlichen Gründen nicht die Rede sein kann, so ergaben sich doch nicht nur in den Reihen der Salze, sondern auch der organischen Stoffe sehr nahe Beziehungen der beiden Eigenschaften.

Ostwald's**) Arbeiten über das Leitvermögen wässeriger Lösungen der Fettsäuren, wie der Körper der Oxalsäurereihe und verwandter Säuren führten in Bezug auf den Einfluss der Concentration auf meist analoge Beziehungen wie in vorstehenden Tabellen, und eigene vorläufige Bestimmungen des Leitvermögens auch indifferenten Stoffe lassen keinen Zweifel darüber aufkommen, dafs die Abnahme des Leitvermögens und der Molekularcohesion mit der Concentration jedenfalls in derselben Ursache begründet ist.

Ja, die Beziehungen des Leitvermögens und der Capillarität erstrecken sich keineswegs nur auf den analogen Einfluss der Concentration. Mit demselben Recht oder Unrecht, mit welchem man electrolytisch active und inactive Stoffe unter-

*) Interessant ist das Anwachsen der Molekularcohesion mit wachsender Concentration bei Lösungen von Aethylenalkohol vgl. die analogen kryoscopischen Beobachtungen, Zeitschr. physik. Chem. **2**, 498, 1888 und **4**, 497, 1889.

) Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. **3, 170, 241, 369, 1889.

scheidet, konnte Musculus*) bereits von capillar inactiven und activen Stoffen reden.

Je mehr ein Stoff capillar activ ist, d. h. je mehr er die Steighöhe des Wassers herabdrückt, um so weniger leitet im allgemeinen seine Lösung die Elektrizität. Salze sind capillar inactiv, und electrolytisch activ; die meisten oder viele organische Stoffe capillar activ, electrolytisch inactiv. Je größer im allgemeinen die Capillarität der Lösung ist um so größer ist auch das Leitvermögen, wenn gleich die indifferenten organischen Stoffe vielfach eine Ausnahme von dieser Regel bilden. Der Eintritt der verschiedensten Gruppen, wie CH_2 , OH , H_2 , Cl , C_6H_5 u. s. w. wirkt jedoch auch hier auf beide Constanten in gleichem Sinne. Dabei treten bei den Constanten der Capillarität oft kaum minder gewaltige Unterschiede auf, wie bei den Werthen des Leitvermögens. $\frac{1}{100}$ und $\frac{1}{1000}$ mancher organischen Stoffe üben auf die Steighöhe des Wassers einen größeren Einfluss aus, als ganze Procente der Salze**).

Bei dem electrolytischen Leitvermögen führen nun Arrhenius und Ostwald die Abnahme der Werthe μ mit zunehmender Concentration auf ganz bestimmte Dissociationsvorgänge zurück. Es ist hier nicht der Ort, auf die Dissociationshypothese näher einzugehen. Soviel aber steht fest, dass dieselbe Annahme, welche dem Verhalten der Stoffe in Bezug auf die Elektrizitätsleitung zu Grunde gelegt wird, bei der nahen Beziehung der Capillarität und des Leitvermögens auch für ihr Verhalten in capillarar Hinsicht in Betracht kommt.

*) Musculus, Chem. Centrbl. 1864 S. 922.

**) Hierin liegt, nebenbei bemerkt, die erhebliche Bedeutung der Capillaritätsconstanten für die analytische und speciell organische Chemie, die umsomehr hervorzuheben ist, als gerade diejenigen Stoffe, deren Lösungen ein nur schwaches electrolytisches Leitvermögen besitzen, meist große Empfindlichkeit im Capillarimeter zeigen, sodass electrolytisches Leitvermögen und Capillarität vor allem berufen zu sein scheinen, einander ergänzend, in der analytischen und organischen Chemie eine Rolle zu spielen.

Nehmen wir eine Spaltung der Salze in Ionen an, so werden wir gezwungen, in den Lösungen der organischen Stoffe, schwimmende Radicale CH_3 , C_2H_5 , OH , SH , NH_2 , u. s. w. und Atome H , O , S , N anzunehmen. Diese widersinnige Annahme wird gehoben durch die *Associationshypothese**), d. h. diejenige Hypothese, welche die Abnahme des Leitvermögens und der Capillarität mit zunehmender Concentration auf eine Zunahme der Complexbildung zurückführt, ja die folgenden Betrachtungen werden uns zeigen, dafs uns die Capillaritätsconstanten sogar ein Mittel an die Hand geben, würden in vielen Fällen die Associationsvorgänge zahlenmäfsig festzustellen.

Wenn wir nämlich die von der Dissociation unabhängigen constanten Endwerthe **) der Molekularcohesion für verdünnteste Lösungen betrachten, so ergeben sich höchst auffallende Zahlenbeziehungen.

Die folgende Tabelle enthält die entsprechenden Werthe für die Fettsäuren, Alkohole und Säureester, unter Q die Quotienten aus zwei benachbarten Werthen.

	$c \text{ } \epsilon \text{ } (-10)$	Q
Ameisensäure	8,2	3,0
Essigsäure	24,8	3,0
Propionsäure	73,2	2,9
Buttersäure	215,0	1,0
Isobuttersäure	215,0	2,8
Isovaleriansäure	605,4	
Methylalkohol	10,4	2,9
Aethylalkohol	29,9	3,0
Propylalkohol	88,6	1,0
Isopropylalkohol	88,3	3,1
Isobutylalkohol	272,6	2,7
Isoamylalkohol	737,6	

*) Vgl. meine inzwischen erfolgte Veröffentlichung, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3582, 1890.

**) Als solche sind angenähert die Werthe zu betrachten, bei welchen die Steighöhenerniedrigung circa 3 bis 4 mm beträgt. Diese Werthe sind genauer, als diejenigen für gröfsere Verdünnungen.

	c ε (-10)	Q
Methylacetat	79,0	3,2
Aethylacetat	254,7	3,0
Propylacetat	757,8	3,3
Methylpropionat	231,7	2,9
Aethylpropionat	678,4	2,8
Propylpropionat	1894,4	

Aus den Tabellen ergibt sich mit grofser Annäherung der Satz :

In homologen Reihen capillar activer Stoffe verhalten sich die constanten Endwerthe der Molekularcohesionen für hinreichend verdünnte Lösungen wie $1 : 3 : 3^2 : 3^3 \dots$ oder :

Der Druck, welchen die auf die Einheit der Fläche wirkenden gelösten Moleküle ausüben, wächst in homologen Reihen capillar activer Stoffe beim Eintritt einer CH_2 gruppe im Verhältnifs $1 : 3 : 3^2 : 3^3 \dots$

Dieser Satz ist gewifs höchst auffallend; ich will mich an dieser Stelle nicht in Vermuthungen über die Bedeutung desselben ergehen. Ich zweifle nicht, dafs bei peinlichster Wiederholung der Versuche die nur wenig Abweichungen bei den letzten Gliedern der untersuchten 3 Reihen wegfallen werden; gerade hier können kleine Abweichungen in der Concentration, sowie geringe Unreinheiten der Substanz grofse Fehler veranlassen. Bei den bedeutenden Unterschieden der Werthe c. ε kann an der sehr angenäherten Gültigkeit des Satzes kein Zweifel sein.

Beim Leitungsvermögen hat sich ergeben, dafs gewisse Sätze $\left(\frac{\mu^2}{\mu_1^2} = \frac{v}{v_1}\right)$ nur für die organischen Stoffe mit geringem Leitvermögen Geltung haben. Auch hier finden wir dasselbe. Obiger Satz gilt nur für die capillar activen Stoffe. Für die Oxalsäurereihe gilt er nicht, wenngleich auch hier — bei den

Lösungen mit hohem spec. Gewicht vermuthlich einfache Zahlenbeziehungen nur deshalb nicht zum Vorschein kommen, weil hier secundäre Einflüsse, wie der Druck der durch das kleine Molekularvolumen der gelösten Stoffe in der Raumeinheit vorhandenen Ueberzahl von Wassertheilchen in Rechnung zu ziehen sind *).

Für die Associationstheorie sehr bedeutungsvoll scheinen mir die folgenden Erweiterungen des obigen Satzes zu sein :

Wenn wir durch graphische Interpolation, wie dies zuerst für die Capillaritätsconstanten von Duclaux geschehen ist, aus den Concentrationen c und den Werthen ε **) die Concentrationen für gleichen capillaren Druck, also für „isocapillare“ Lösungen berechnen, so erhalten wir Werthe, wie solche in den folgenden Tabellen veröffentlicht wurden. m bezeichnet die gelöste Molekülzahl für isocapillare Lösungen; Q ist der Quotient aus den Werthen m .

*) Ich weiß, daß ich mich mit den in dieser Abhandlung kurz angedeuteten Ideen über das Wesen der Capillarität bzw. Oberflächenspannung mit den herrschenden Theorien nicht überall im Einklang befinde. Ich glaube aber, daß sich gerade hier mit kinetischen Vorstellungen viel erreichen läßt, und hoffe, in späteren Abhandlungen Gelegenheit zu haben, auf diesen Punkt zurückzukommen.

**) Ich hätte ebenso die Constante e^2 , oder $c e^2$ bzw. $c \varepsilon$ wählen können. Die Ergebnisse wären dieselben gewesen.

$\varepsilon - (10^{-3})$	Ameisensäure m	Essigsäure m	Propionsäure m	Buttersäure m	Isobuttersäure m	Isovaleriansäure m
10	31,2	3,5	2,6	3,2	1,1	1,0
20	34,5	3,8	3,2	2,9	2,4	1,0
30	133,0	3,7	3,3	2,8	3,8	1,0
40	210,0	4,0	3,4	3,0	5,1	1,0
50	—	—	3,3	3,0	6,7	1,1
60	—	—	3,3	3,0	8,3	1,1
70	—	—	3,3	3,0	10,0	1,1
80	—	—	3,3	3,1	11,9	1,2
90	—	—	3,2	3,1	13,8	1,2
100	—	—	3,4	3,2	15,7	1,1
120	—	—	3,6	3,4	20,0	1,1
140	—	—	—	3,5	24,7	1,1
160	—	—	—	3,6	29,8	1,1
180	—	—	—	3,6	36,1	1,1
200	—	—	—	3,6	44,0	1,1
240	—	—	—	3,7	63,5	1,1
280	—	—	—	—	91,2	1,1
320	—	—	—	—	126,7	1,0
360	—	—	—	—	178,6	1,0

$\epsilon - (10^{-3})$	Methylacetat		Aethylacetat		Propylacetat		Methylpropionat		Aethylpropionat		Propylpropionat	
	m	Q	m	Q	m	Q	m	Q	m	Q	m	Q
10	3,0	3,0	1,0	2,5	0,4	2,7	1,1	2,7	0,4	3,1	0,13	—
20	6,2	3,1	2,0	2,9	0,7	3,1	2,2	2,7	0,8	3,1	0,26	—
30	10,0	3,0	3,3	3,3	1,0	3,5	3,5	3,2	1,1	2,8	0,4	—
40	14,4	3,3	4,4	3,1	1,4	3,5	5,0	2,9	1,7	3,1	0,55	—
50	19,3	3,3	5,8	3,1	1,9	3,6	6,9	3,3	2,1	3,0	0,7	—
60	24,2	3,4	7,2	3,3	2,5	3,4	8,6	3,2	2,7	3,0	0,9	—
70	29,9	3,3	9,0	3,1	2,9	3,5	10,2	3,1	3,3	3,0	1,1	—
80	36,7	3,4	10,8	3,3	3,3	3,8	12,5	3,2	3,9	3,0	1,3	—
90	43,0	3,3	13,0	3,3	3,9	3,8	14,7	3,3	4,5	2,8	1,6	—
100	50,3	3,3	15,5	3,4	4,5	3,8	17,1	3,3	5,2	2,9	1,8	—
120	66,8	3,2	20,6	3,4	6,0	3,7	22,4	3,2	7,0	2,9	2,4	—
140	84,5	3,2	26,3	3,3	7,9	3,6	28,5	3,0	9,4	3,0	3,1	—
160	106,5	3,2	33,8	3,4	10,0	3,6	35,8	3,0	12,0	3,0	4,0	—
180	129,9	3,0	42,8	3,5	12,3	3,6	43,9	2,9	15,0	3,0	5,0	—
200	157,2	3,0	52,0	3,5	15,0	3,6	53,5	2,9	18,3	3,0	6,0	—
240	220,0	2,9	74,8	3,4	22,0	3,4	75,4	2,9	26,0	—	—	—
280	—	—	106,0	3,5	30,5	3,3	102,2	—	—	—	—	—

Von einigen Unregelmäßigkeiten namentlich in den höheren Concentrationen einiger Stoffe absehend, ergeben sich die folgenden für die untersuchten Concentrationen gültigen Sätze:

1) *In homologen Reihen capillar activer Stoffe ist das Verhältniß der Molekülzahlen, welche gleichen Druck auf die Flächeneinheit ausüben, von der Anzahl der aufgelösten Moleküle nahezu unabhängig und constant.* 2) *In isocapillaren Lösungen verhalten sich bei einem Unterschiede von $n \cdot \text{CH}_2$ die relativen Molekülzahlen des gelösten Körpers wie $1 : 3^n$.*

Duc laux*) hat nach einer allerdings nicht einwandfreien Ausführung der Tropfmethode für Lösungen von gleichem Capillardruck die Capillaritätsconstanten aufgestellt. Er fand, daß das Verhältniß der Concentrationen bei gleichem Capillardruck mehr oder weniger angenähert constant war; er bezog jedoch diese Constanz fälschlich auf Gewichtsprocente, und unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß an Stelle der Constanz der relativen Gewichtsprocente die Quotienten aus dem gelösten Molekulargewicht zu setzen sind. Einfache Zahlenverhältnisse konnten sich in Folge der Fehler der Methode bei den Versuchen Duc laux' nicht ergeben.

Nehmen wir an, daß mit zunehmender Concentration eine Associirung der Moleküle zu Aggregaten stattfindet, so läßt der Umstand, daß der Seite 45 ausgesprochene Satz auch für höhere Concentrationen Gültigkeit behält, kaum eine andere Deutung zu als die, welche in dem folgenden Satze ihren Ausdruck erhält.

Für solche (isocapillare) Lösungen verschiedener zunächst homologer Stoffe, welche auf die Einheit der Flüssigkeitsoberfläche einen gleich großen Druck ausüben, erfolgt die Association von Molekülen zu Molekülaggregaten proportional den in der Lösung vorhandenen einfachen Molekülzahlen;

*) Duc laux, Ann. Chim. Phys. [5] 8, 76. 1878.

in isocapillaren Lösungen ist das Verhältniß der complexeren Moleküle gleich dem der einfachen Moleküle.

Diesem allerdings hyeothetischen, aber wie mir scheint sehr wahrscheinlichen Salze *) würde sich ein zweiter Satz an die Seite stellen.

Für die *verdünntesten* Lösungen von beisp. Isobutylalkohol oder Buttersäure gilt das Boyle'sche Gesetz; d. h. eine Verdoppelung der Molekülzahl bewirkt eine Verdoppelung der Steighöhenerniedrigung; in den *höheren* Concentrationen von $c = 1$ bis 8 finden wir nun für Buttersäurelösungen die Steighöhen 37,2 mm, 46,05 mm, 55,22 mm und 63,42 mm; für Lösungen von Isobutylalkohol 30,85 mm, 40,95 mm, 50,95 mm und 60,95 mm; in der höheren Concentration bewirkt also eine Verdoppelung der Molekülzahl keine Verdoppelung der Steighöhenerniedrigung, sondern einen *gleich* grossen Zuwachs derselben. Die Curve wächst in grossen Verdünnungen *geometrisch*, in grossen Concentrationen *arithmetisch*. Diese Beobachtung, welche wohl für die capillaractiven Stoffe in entsprechend grossen Concentrationen allgemein zutreffen dürfte, würde, die Richtigkeit der Associationshypothese vorausgesetzt, zu dem Satze führen :

Mit zunehmender Concentration einer Lösung erfolgt die Association der Moleküle proportional der Zahl der gelösten Moleküle.

Die Capillarität würde demnach hier zu weit einfacheren Zahlenbeziehungen bezüglich der in Lösungen erfolgenden Dissociationsvorgänge, führen als das electrolytische Leitvermögen aus welchem man zu weitgehende Schlüsse über die gezogen hat.

Unser Zahlenmaterial erlaubt uns, die Beziehung der

*) Osmotischer Druck und Leitvermögen führen anscheinend zu demselben Salze.

Capillarität zur Constitution aufser auf die CH_2 -Gruppe auch auf einige andere Gruppen auszudehnen.

Die Capillaritätsconstanten von Lösungen isomerer Fettsäureester und Fettsäuren sind angenähert gleich grofs.

Die folgende Tabelle zeigt das Verhältnifs der Molekölzahlen für gleiche Capillarität.

$\epsilon - (10^{-2})$	<i>Propionsäure</i>	<i>Buttersäure</i>	<i>Methylpropionat</i>	<i>Propylformiat</i>
	Methylacetat	Aethylacetat	Aethylacetat	Methylpropionat
	Q	Q	Q	Q
10	1,2	1,1	1,1	1,0
20	1,1	1,2	1,1	1,0
30	1,1	1,2	1,1	1,0
40	1,1	1,2	1,1	1,1
50	1,0	1,2	1,2	1,1
60	1,0	1,2	1,2	1,1
70	1,0	1,1	1,1	1,1
80	1,0	1,1	1,2	1,1
90	1,0	1,1	1,1	1,0
100	1,0	1,0	1,1	1,0
120	1,0	1,0	1,1	1,0
140	1,0	0,9	1,1	1,0
160	1,0	0,9	1,1	1,0
180	1,0	0,8	1,0	1,0
200	1,0	0,9	1,0	0,9
240	1,1	0,9	1,0	0,8

Es ist gewifs beachtenswerth, dafs isomere Ester und Säuren gleiche Capillarität zeigen, dennoch scheint die Verkettung der Atome bei manchen Isomeren auch in verdünnten Lösungen eine Rolle zu spielen.

So zeigen zwar die beiden Propylalkohole und Buttersäuren, desgleichen in den verdünnten Lösungen Aceton und Allylalkohol sehr angenähert gleiche Capillarität; dagegen aber verlaufen die Curven bei Isoamylalkohol und Dimethyläthylcarbinol sehr verschieden, wenigstens ist für $c = 256$ noch keine Uebereinstimmung erreicht.

Die folgende Tabelle zeigt für isocapillare Lösungen

einiger Propyl- und Allylverbindungen die gelösten Molekülnzahlen m und den Quotienten Q .

$\epsilon - (10^{-9})$	Allyl- acetat		Propyl- acetat		Allyl- alkohol		Propyl- alkohol		Allyl- amin		Propyl- amin	
	m	Q	m		m	Q	m		m	Q	m	
10	0,6	1,5	0,4		6,2	2,2	2,8		5,3	1,7	3,2	
20	1,2	1,7	0,7		12,0	2,2	5,5		11,3	2,2	5,0	
30	2,0	2,0	1,0		18,0	2,0	9,0		18,6	2,4	7,8	
40	2,9	2,1	1,4		25,8	2,0	12,9		25,5	2,2	11,3	
50	3,9	2,0	1,9		33,5	2,0	16,5		32,2	2,0	15,9	
60	4,7	2,1	2,5		41,9	2,0	21,2		41,0	2,1	19,4	
70	5,8	2,0	2,9		50,6	2,0	25,7		49,8	2,2	23,0	
80	7,0	2,1	3,3		59,6	2,0	30,2		59,1	2,2	26,5	
90	8,1	2,1	3,9		68,8	—	—		69,9	2,3	30,8	
100	9,5	2,1	4,5		78,4	1,9	40,3		81,0	2,2	36,0	
120	12,5	2,1	6,0		100,0	2,0	51,2		106,2	2,1	49,8	
140	15,9	2,0	7,9		124,0	2,0	63,5		137,0	2,1	65,0	
160	19,7	2,0	10,0		150,0	1,9	77,5		177,3	2,1	84,0	
180	24,0	1,9	12,3		181,0	1,9	94,5		223,0	2,1	103,8	
200	28,2	1,9	15,0		216,0	1,9	113,3		—	—	—	

Die Molekülnzahlen der Propyl- und Allylverbindungen stehen in isocapillaren Lösungen im Verhältniß 1 : 2.

Von sonstigen Verbindungen, welche sich um 2 Wasserstoffatome unterscheiden, wurden untersucht Butylaldehyd — Isobutylalkohol, Propylalkohol — Aceton, Bernsteinsäure — Maleinsäure und Aethylenalkohol — Essigsäure.

Bei den ersten 3 Paaren von Verbindungen zeigt sich in der That wenigstens für die verdünnten Lösungen sehr annähert das obige Molekularverhältniß 1 : 2 bei gleicher Capillarität. Dagegen hat Aethylenalkohol, obwohl wasserstoffreicher als Essigsäure, eine erheblich größere Capillaritätsconstante. Allerdings dürfen Stoffe mit derart hohen Capillaritätsconstanten wie Aethylenalkohol in Bezug auf die hier gefundenen Regelmäßigkeiten zunächst eben so wenig in Betracht gezogen werden, als für die electrolytisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten, um so weniger, als der Sauerstoff in Hy-

droxylgruppen sich zweifellos anders verhält als einfach gebundener Sauerstoff.

Für das Sauerstoffatom konnten zunächst bei dem vorliegenden Material keine besonderen Regelmäßigkeiten beobachtet werden, aufser dafs der Eintritt einer Hydroxylgruppe in allen beobachteten Fällen eine Erhöhung der Capillarität zur Folge hat.

Dieselbe ist aber verschieden sowohl von Bernsteinsäure — Aepfelsäure und Aepfelsäure — Weinsäure, wie von Aethylalkohol — Aethylenalkohol und Buttersäure — Oxyisobuttersäure. Ebenso ergiebt der Vergleich von Butylaldehyd — Buttersäure, Propionsäure — Aceton, Propylpropionat — Paraldehyd keine regelmässigen Beziehungen.

Bemerkenswerth ist der übereinstimmende Curvenverlauf für Allylamin — Allylalkohol, Propylamin — Propylalkohol, doch übt keineswegs die Amidogruppe allgemein den gleichen Einfluss wie die Hydroxylgruppe auf die Capillarität aus, wie das Verhalten des (allerdings capillar inactiven) Acetamids zu Essigsäure zeigt.

Mit dem Eintritt eines Kohlenstoffatoms finden wir bei den capillar activen Stoffen stets eine Erniedrigung der Capillarität verbunden. Für Buttersäure — Allylacetat, wie Aethylalkohol oder Aceton — Allylalkohol haben wir das ungefähre Verhältnifs 1 : 1,6 bis 1,7, für Propionsäure — Butylaldehyd 1 : 2, dagegen sind die Werthe e^2 für Propionsäure etwa 20 mal so gering wie die des Aethylenalkohols, und ebenso unregelmässig verhält sich Maleïnsäure — Malonsäure zu einander.

Alles in allem betrachtet, lassen sich zur Zeit noch wenig sichere Schlüsse über die Beziehungen der Capillarität zur Constitution der Verbindungen ziehen. Die vorhandenen Regelmäßigkeiten in den Reihen der capillar activen Stoffe deuten aber auf recht eigenthümliche Verhältnisse hin. Es dürfte sich lohnen, denselben weiter nachzuforschen, wobei namen-

lich der größeren Einfachheit halber in capillarer Hinsicht hervorragend active Stoffe heranzuziehen wären. Anscheinend gehört die Capillarität, um mich eines Ausdrucks von Ostwald *) zu bedienen, zu den „*colligativen*“ Eigenschaften, d. h. solchen Eigenschaften, bei denen der Zahlenwerth für gewisse Atomcomplexe gleich groß ist. Diese Annahme würde auch am ehesten unseren Anschauungen über das Wesen der Capillarität entsprechen.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität
Halle a./S.

Zum Nachweis des Arsens;
von Joh. Thiele **).

1) *Unterphosphorige Säure als Reagens auf Arsen.*

Bereits früher ist beobachtet worden ***), dafs Arsen durch unterphosphorige Säure beim Einkochen metallisch niedergeschlagen werde. Wie ich gefunden habe, geht diese Reduction in salzsaurer Lösung auch ohne einzukochen und mit nicht sehr concentrirter unterphosphoriger Säure leicht von statten; sie giebt daher ein bequemes Mittel, Arsen auch in Gegenwart von Antimon und Zinn rasch nachzuweisen. Zur Ausführung der Reaction wird die zu prüfende Lösung, welche das Arsen als Arsensäure oder arsenige Säure enthalten kann, mit Salzsäure stark sauer gemacht und auf je

*) Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. **3**, 414, 1889.

**) Aus des Verf. Inauguraldissertation. Halle a./S. 1890.

***) Gmelin-Kraut's Handb. **2**, 671.