

Experimentelle Studien über kapillare Eigenschaften der wässerigen Lösungen von Fettsäuren.

Von

Bohdan von Szysskowski.

(Eingegangen am 7. 8. 08.)

Einleitung.

Nach einem längst von Willard Gibbs gezogenen Schlusse muss die Oberflächenschicht von Lösungen eine andere Zusammensetzung als die Flüssigkeit im ganzen aufweisen¹⁾. Dies sollte im Falle, wo kleine Mengen der gelösten Substanz eine starke Herunterdrückung der Oberflächenspannung des Lösungsmittels hervorrufen, einer experimentellen Prüfung zugänglich sein. Zur Prüfung dieses Satzes hat Prof. Ostwald Dr. v. Zawidzkis Untersuchungen über Verteilung von Fettsäuren zwischen dem Schaum und der Flüssigkeit angeregt, die später wiederholt wurden und den Gibbsschen Satz bestätigten.

Auf Anlass von Prof. Ostwald übernahm ich dann eine Untersuchung über Oberflächenspannung von Lösungen der Fettsäuren und hoffte, ein experimentelles Material für die Behandlung der oben erwähnten Frage liefern zu können oder wenigstens einen Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und irgend einen von bekannten Eigenschaften der Lösungen, wie z. B. Dampfspannung oder Zusammensetzung der Dampfphase u. a. zu finden. Es gelang mir aber nicht, und der anfängliche Behandlungsplan wurde aufgegeben, und in der Arbeit, die ich hier veröffentliche, wird bloss das experimentelle Material systematisch dargestellt und diskutiert.

Jedenfalls glaube ich behaupten zu können, dass jeder Versuch, den so spezifischen und ungeheuer grossen Einfluss, den die kleinsten Mengen von Fettsäuren, resp. Alkoholen auf die Oberflächenspannung des Wassers ausüben, durch irgend eine der bekannten Eigenschaften der Lösungen erklären zu wollen, als hoffnungslos betrachtet werden muss, da erstens alle Sätze der Gleichgewichtslehre ohne Rücksicht auf

¹⁾ Gibbs, Thermodynamische Studien. Leipzig (1892). S. 321—322.
Zeitschrift f. physik. Chemie. LXIV.

Oberflächenspannung entwickelt sind, und zweitens die Oberflächenspannungskurven der höhern Fettsäuren einen ganz charakteristischen und spezifischen Verlauf zeigen, der auf ein sehr kleines Konzentrationsintervall beschränkt ist. Für die Lösungen der Valeriansäure z. B. fällt die Oberflächenspannung (die des Wassers gleich 1000 gesetzt) von 1000 bis 500, also auf die Hälfte, im Konzentrationsintervall von 0- bis ca. 0.2-norm., während für das 50mal so grosse Intervall von 0.2- bis 10-norm., eine 4 mal kleinere Veränderlichkeit von 500 bis 375, d. i. 125, bleibt. Es ist auffallend, dass bloss das erste kleine Intervall den grössten Teil des Einflusses erfährt, während im zweiten die Schwankungen des Oberflächenspannungswertes verhältnismässig so klein sind, dass sie durch eine etwas modifizierte Mischungsregel immer wiedergegeben werden können und gar nichts über den steilen Teil der Kurve berichten. Beide Teile der Kurven sind scheinbar ganz verschiedenen Gesetzen unterworfen, und wenn Drucker den Zusammenhang zwischen der Konzentration und Oberflächenspannung der Nonylsäure nach einer modifizierten Mischungsregel berechnen wollte, so gelang es ihm nicht, und musste er erklären: „Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich vielleicht lösen, wenn man bedenkt, dass bei Stoffen, die einen so grossen kapillaren Effekt haben, wie Nonylsäure, die Konzentration der Oberflächenschicht möglicherweise stark von der Durchschnittskonzentration der Lösung abweicht“¹⁾. Diese Auffassung scheint mir die richtige zu sein und auf alle höhern Fettsäuren und Alkoholen Anwendung zu finden. Aus diesem Grunde habe ich jeden Versuch, die Oberflächenspannung der Lösung aus derjenigen des Wassers und der respektiven gelösten Säure abzuleiten, aufgegeben und nach einem rein empirischen Zusammenhange zwischen der Oberflächenspannung und Konzentration der Lösungen gesucht.

Ogleich diese Behandlungsart der Frage keine direkte Antwort über das Wesen der Oberflächenspannung von Lösungen gibt, liefert sie jedenfalls einen tiefern Einblick in die sehr eigentümlichen Verhältnisse höherer Fettsäuren, die einer wissenschaftlichen Verwertung fähig sind.

Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und elektrolytischer Dissociation der Lösungen.

Es ist eine bekannte Tatsache, dass die höhern Fettsäuren einen starken kapillaren Effekt auf Wasser ausüben, während ihre Salze eine kaum merkliche Wirkung zeigen. Dieses Verhalten wurde von Ostwald

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 52, 689 (1905).

in der Weise aufgefasst, dass bloss die nichtdissociierten Moleküle „in die Oberfläche gehen“, während die Ionen im Innern der Lösung bleiben. Dieser Satz kann wohl auch ganz allgemein in der Form ausgesprochen werden, dass die nichtdissociierten Moleküle die kapillare Depression der Oberflächenspannung des Wassers hervorrufen, während die Ionen sich in dieser Hinsicht neutral verhalten. Von diesem Standpunkte kann die kapillare Depression als Mass des nichtdissociierten Anteils der Säuren dienen in ganz analoger Weise, wie die Leitfähigkeit ein Mass des dissociierten Anteils liefert. Dieses Verhalten erstreckt sich wohl bloss auf eine besondere Klasse von Säuren und bildet also nur ein spezifisches Mass. Da es aber kaum eine direkte Methode der Messung des nichtdissociierten Anteils gibt, muss die erwähnte als ein Fortschritt in der Methodik der Messung des Dissociationszustandes betrachtet werden.

Hier möchte ich eine Illustration des erwähnten Satzes anführen.

In der Tabelle 1 sind unter C_s und $C_{1/2 Ba}$ die Konzentrationen der Isovaleriansäure und Baryumisovalerat gegeben, unter D_s und $D_{1/2 Ba}$, die durch diese Konzentrationen hervorgerufene kapillare Depression des Wassers, auf die kapillare Steighöhe des Wassers = 1000 reduziert ($\%_{100}$ Depressionen). Unter $C_s + C_{1/2 Ba}$ die respektiven Konzentrationen der Mischung der Isovaleriansäure und Baryumisovalerat, deren gesamte Konzentration immer konstant = 0.0256 normal bleibt. Unter $D_s + 1/2 Ba$ die beobachtete Depression der Mischung, unter D' die als Summe der $D_s + D_{1/2 Ba}$ -Werte berechnete Depression und endlich unter Δ die Differenz zwischen beobachteten und berechneten Werten.

Tabelle 1.

Kapillare Depression der Gemische von Isovaleriansäure und Baryumisovalerat.

	Isovaleriansäure		Baryumisovalerat		Gemisch		D'	Δ
	C_s	D_s	$C_{1/2 Ba}$	$D_{1/2 Ba}$	$C_s + C_{1/2 Ba}$ = 0.0256	$D_s + 1/2 Ba$		
1	0.0256	169.5	0	0	0.0256 + 0	169.5	169.5	—
2	0.0213	149	0.0043	1	0.0213 + 0.0043	153	150	+ 3 (2%)
3	0.0171	124.5	0.0085	5	0.0171 + 0.0085	132	129.5	+ 2.5 (2%)
4	0.0128	99.5	0.0128	7	0.0128 + 0.0128	108	106.5	+ 2.5 (2.4%)
5	0.0085	67.5	0.0171	8	0.0085 + 0.0171	78.5	75.5	+ 3 (4%)
6	0.0043	32.5	0.0213	9	0.0043 + 0.0213	44.5	41.5	+ 3 (7%)
7	0	0	0.0256	10	0 + 0.0256	10	10	—

Aus der Tabelle 1 ersieht man erstens, dass bei gleichen Konzentrationen die kapillare Depression der Säure diejenige des Salzes stark übertrifft. Und diese kleinen Depressionen des Salzes sind wohl durch die mittels Hydrolyse freigewordene Säure verursacht.

Die kapillare Depression der Mischung der Säure und des Salzes ist immer grösser als die Summe der Depressionen der einzelnen Komponenten, welches Verhalten durch die Zurückdrängung der Dissociation der freien Säure durch das gleichnamige Ion des Salzes erklärt werden kann, und wirklich wächst der relative Wert dieses Effektes, wie die letzte Kolumne der Tabelle zeigt, mit der Salzkonzentration.

Der Zusammenhang zwischen der kapillaren Depression und dem Dissociationszustande ist ganz auffallend, und die Hypothese, dass die kapillare Depression des Wassers bloss durch den nichtdissociierten Anteil der Säure verursacht wird, scheint vollständig berechtigt.

Von diesem Standpunkte bietet die sorgfältige Untersuchung der funktionellen Abhängigkeit zwischen der kapillaren Depression des Wassers und der Konzentration der gelösten Fettsäuren ein ganz spezielles Interesse.

Zur Methodik der kapillaren Messungen.

Der Apparat und die Messmethode ist in meiner Abhandlung über Kalibrierung von Kapillarröhren¹⁾ näher beschrieben. Die Steighöhen wurden in zwei Kapillaren beobachtet. In erster betrug die Steighöhe des Wassers 10.20 cm, in zweiter 9.58 cm bei 19°. Jede Versuchsreihe wurde mit Wasser angefangen und die Steighöhen der Fettsäurelösungen auf die Steighöhe des Wassers = 1000 reduziert. In dieser Weise ergaben die beiden Kapillaren denselben Wert. Die Steighöhen wurden immer an zwei verschiedenen Stellen der Kapillaren beobachtet. In dieser Weise stellte jeder gewonnene Wert jeder Versuchsreihe das Mittel aus vier Beobachtungen dar. Die Steighöhen wurden immer nach dem Fallen der Flüssigkeitssäule bestimmt.

Es wurden für jede Säure mehrere Versuchsreihen zu verschiedenen Zeiten im physikalisch-chemischen Institute zu Leipzig und im chemischen Laboratorium des University College zu London wiederholt; sie ergaben immer bis auf 0.2 mm übereinstimmende Werte. Da keine spezielle Rücksicht auf die Konstanz der Temperatur genommen und bei Zimmertemperatur (18 bis 20°) gearbeitet wurde, können die Resultate als sehr befriedigend betrachtet werden. Es ist auch leicht, aus den in der Arbeit Druckers: „Studien an wässerigen Lösungen aliphatischer Säuren“²⁾, enthaltenen Temperaturkoeffizienten zu ersehen, dass Schwankungen der Temperatur im Intervall von 1 bis 2° höchstens

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 201 (1908).

²⁾ Loc. cit. 648 bis 650.

einen Unterschied der Steighöhen von 0 bis 0.2 mm hervorrufen können. Für einige Säuren wurden auch Messungen bei 25 und 2—3° ausgeführt.

Als wichtiges, praktisches Resultat meiner Untersuchungen glaube ich behaupten zu können, dass, ganz entgegen der allgemein verbreiteten Ansicht, die kapillare Steighöhe des Wassers und Fettsäurelösungen fast unabhängig von zufälligen Verunreinigungen ist. So wurden in erster Linie mehrere Versuche mit Wasser von verschiedener Reinheit wiederholt, und es ergab sich, dass das gewöhnliche destillierte Wasser, Leitfähigkeitswasser, dann nach allen chemischen Methoden gereinigtes Wasser und sogar das Leitungswasser (dies wurde im Polytechnikum zu Kiew konstatiert) bis auf 0.1 mm dieselbe Steighöhe ergeben.

Dasselbe gilt für die Fettsäurelösungen und wurde besonders an der Valeriansäure geprüft. Das kapillare Verdünnungsgesetz der Isobuttersäure kann durch eine exponentielle Formel ganz streng wiedergegeben werden. Von dieser Formel zeigen alle andern Fettsäuren ganz regelmässige Abweichungen. Es wurde anfangs vermutet, dass sie durch die Verunreinigungen der Säuren verursacht sind, aber wiederholte Fraktionierung und Destillation mit Wasser änderte den Verlauf der Verdünnungskurven von Säuren fast gar nicht. Dieses Verhalten scheint der Methode ein grosses Vertrauen zu verleihen.

Ganz Analoges wurde bezüglich der Kapillarröhren konstatiert. Man braucht sich gar nicht besonders vor Verunreinigungen mit Schmutz und Staub zu schützen. Das Durchsaugen von Chromatmischung reicht vollständig aus, um ganz schmutzige Röhren brauchbar zu machen. Nach monatelangem Stehen ohne jede Schutzvorrichtung im chemischen Laboratorium des University College zu London, wo alles schon nach einigen Tagen sich mit einer Schicht von fettigem Russ bedeckt, war der Apparat nach einer Reinigung mit Chromatmischung zu den genauesten Messungen brauchbar.

Wenn man weiter berücksichtigt, dass bei kapillaren Untersuchungen von Fettsäuren für ziemlich enge Grenzen der Konzentration ein Spielraum von mehr als 50% der Steighöhe des Wassers dargeboten wird, was für Kapillaren von 0.25 bis 0.30 mm Durchmesser 5 bis 6 cm, also, weil man 0.1 mm leicht ablesen kann, wenigstens 500 bis 600 Einheiten darstellt, so überzeugt man sich, dass kapillare Messungen nach Empfindlichkeit, Handlichkeit, Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Methode den Leitfähigkeitsbestimmungen sehr wenig nachstehen.

Versuchsmaterial und Darstellungsmethode der Resultate.

Meine Untersuchungen beziehen sich ganz besonders auf sechs Säuren:

Normalbuttersäure,	Isobuttersäure,
Normalvaleriansäure,	Isovaleriansäure,
Normalcapronsäure,	Isocapronsäure.

Es ist wohl eine bekannte Tatsache, dass die Fettsäuren auf Wasser eine um so stärkere kapillare Depression ausüben, je höher sie in der homologen Reihe stehen. Die Wirkungen der normalen und Isosäuren liegen sehr nahe aneinander; es sind aber keine konstitutive Regelmässigkeiten vorhanden, vielmehr besteht in dieser Beziehung eine vollständige Regellosigkeit; während bei Buttersäure die Kurve der Isosäure unter derjenigen der normalen verläuft, was bedeutet, dass die Isosäure stärker wirkt, verläuft bei Valeriansäure die normale Kurve unter der Isokurve, und bei Capronsäure kreuzen sich die normale und Isokurve in der Mitte. Also kommen bei den drei untersuchten Paaren alle möglichen Fälle vor.

Ich suchte nach einem kapillaren Verdünnungsgesetze. Die sechs angeführten Säuren wurden als massgebendes Versuchsmaterial gewählt, weil bei ihnen das spezifische Volumen im untersuchten Intervalle als konstant angesehen werden konnte. In dieser Weise genügten sie dem einzigen sichern Kriterium der verdünnten Lösungen, welches aussagt, dass eine verdünnte Lösung bei weiterer Verdünnung ihr spezifisches Volumen additiv ändern soll.

Ausser den einfachern Verhältnissen, die bei verdünnten Lösungen herrschen, gibt es noch einen andern Grund, sie zu bevorzugen. Es ist nämlich eine unentschiedene Frage, ob die Oberflächenspannung oder die kapillare Steighöhe in direktem Zusammenhange mit der Konzentration steht. Auf Grund des Gesetzes von Lord Kelvin hängt die Dampfdruckverminderung über einer kapillaren Säule von ihrer Höhe und nicht von der Oberflächenspannung ab, und da die Dampfdrucke der Lösungen so innig und rein thermodynamisch mit der Konzentration verbunden sind, würde man geneigt sein, die kapillare Steighöhe anstatt der Oberflächenspannung als unabhängige Variable zu wählen. Um auf so einen unerforschten Grund mich nicht stützen zu müssen, habe ich vorgezogen, die Frage zu eliminieren und die Verhältnisse so zu wählen, dass die kapillaren Steighöhen und Oberflächenspannungen linear voneinander abhängen.

Bei der Darstellung des Versuchsmaterials bleibt das Steighöhenintervall (y -Achse) für alle Säuren konstant, ungefähr 500‰ des Wasserwertes, während das Konzentrationsintervall (x -Achse) sehr stark von

einer Säure zur andern variiert. So z. B. erstreckt es sich für Isobuttersäure von 0- bis 1-norm., für Isocaprinsäure nur von 0- bis 0.09-norm.

Es wurde für Isobuttersäurelösungen ein streng gültiges empirisches Gesetz gefunden von der Form:

$$y = f(a, x),$$

wo a eine Konstante, die die kapillare Wirkung der Säuren misst, darstellt. Im Falle, dass alle Säuren diesem Gesetze folgen sollten, würde die Vergleichung einzelner Kurven einfach in der Ausrechnung der Konstante a bestehen. Da andere Säuren aber dem Verdünnungsgesetze der Isobuttersäure bloss angenähert folgen, ändert sich bei ihnen die Konstante a mit der Konzentration x , und muss man ihren mittlern Wert in Betracht ziehen. Ausser diesem mittlern Werte, welcher die mittlere kapillare Wirkung einzelner Säuren misst, muss man noch die Divergenz der beobachteten Kurve von der theoretischen mit gleicher Konstante bestimmen. Zu diesem Zwecke wird der mittlere Wert der Konstante so gewählt, dass sich alle (x, y) -Kurven mit der theoretischen, resp. der Isobuttersäurekurve bei der Ordinate $y = 750$ schneiden. In dieser Weise wird die grösste Symmetrie erreicht, und die Abweichungen der beobachteten y -Werte von den berechneten, oberhalb und unterhalb $y = 750$, liefern ein genaues Mass der Divergenz der untersuchten Kurven vom angenommenen Gesetze.

Bei der Aufsuchung von Gesetzmässigkeiten im Verlaufe der Kurven muss man diese Methode der graphischen vorziehen.

Kapillares Verdünnungsgesetz von Fettsäurelösungen.

1. Isobuttersäure.

In allen hier angeführten Tabellen bedeutet:

x = die Säurekonzentration (Mol/Liter);

H_1 = die in 0.1 mm ausgedrückte kapillare Steighöhe in der Kapillare I;

H_2 = " " 0.1 " " " " " " II;

H_0 = " " 0.1 " " " " des Wassers;

$y = \frac{H_1 \text{ resp. } H_2}{H_0}$, die Steighöhe auf Wasser = 1000 reduziert;

$y_{\text{beob.}}$ = das Mittel aus $\frac{H_1}{H_0}$ und $\frac{H_2}{H_0}$;

$y_{\text{ber.}}$ = der nach der unten gegebenen Formel berechnete y -Wert;

Δ = die Abweichung dieses Wertes vom beobachteten y ;

a = die Kapillarkonstante.

Die nach der Formel (1) berechneten y -Werte und die Konstante a beziehen sich auf die auf Wasser = 1 reduzierten Steighöhen. In den Tabellen sind sie wegen Vermeidung von Dezimalstellen in Promille angegeben, also mit 1000 multipliziert.

Tabelle 2.

		Isobuttersäure.		$a = 0.0450.$		$T = 18^\circ.$		
Wasser $H_0 = 1022.$				958				
x	H_1	$y = \frac{H_1}{H_2}$	H_1	$y = \frac{H_2}{H_0}$	y beob.	y ber.	Δ	
1	1.20	432	423					
2	1.00	455	445	428	448	446.5	439	(+ 7.5)
3	0.80	490	479.5	459	479	479	477	+ 2
4	0.60	536	525	503	525	525	525	0
5	0.50	570	558	533.5	557	557.5	556	+ 1.5
6	0.40	607	594	568	593	593.5	591	+ 2.5
7	0.30	648.5	635	608	635	635	636.5	- 1.5
8	0.25	675	660	634.5	662	661	664.5	- 3.5
9	0.20	711	696	669	698	697	698	- 1
10	0.15	749	733	704	735	734	738	- 4
11	0.125	776.5	760	730.5	762	761	763	- 2
12	0.100	806.5	789	758.5	792	790.5	791	0
13	0.075	839	821	788	822	821.5	825	- 3.5
14	0.050	885	866	832	868	867	867	0
15	0.0375	909	890	854	891	890.5	892	- 1.5
16	0.0250	942	922	884.5	923	922.5	921	+ 1.5
17	0.0187	961	940	902	941	940.5	938	+ 2.5

Die Untersuchung der Kurve (x, y) ergab die empirische Formel:

$$y = 1 - b \log\left(\frac{x}{a} + 1\right). \quad (1)$$

Die Konstanten b und a lassen sich folgenderweise berechnen. In der Tabelle 3 unter y schreiten die reduzierten Steighöhen mit einem konstanten Intervall $d = 50$ fort, unter x sind die aus der Tabelle 2 interpolierten entsprechenden Werte der Konzentrationen angegeben, unter Δ die Differenzen von je zwei nacheinander folgenden Konzentrationen und unter $\frac{\Delta_{n+1}}{\Delta_n}$ das Verhältnis von je zwei nacheinander folgenden Differenzen, die, den ersten Wert ausgenommen, in hinreichenden Grenzen konstant bleiben.

Tabelle 3.

n	y	x	d	$\frac{d_{n+1}}{d_n}$
11	450	0.995		
10	500	0.705	290	(1.57)
9	550	0.521	184	1.33
8	600	0.383	138	1.28
7	650	0.275	108	1.35
6	700	0.195	80	1.35
5	750	0.136	59	1.37
4	800	0.093	43	1.30
3	850	0.060	33	1.32
2	900	0.035	25	1.25
1	950	0.015	20	1.33
0	1000	0.000	15	$e = 1.322$

Mittels e rechnen sich die Konstanten b und a aus:

$$b = \frac{1 - y_n}{n \log e} = \frac{nd}{n \log e} = 0.411, \tag{2}$$

$$a = \frac{1}{n} \sum_{n=n}^{n=1} \frac{x_n}{e^n - 1} = 0.0450. \tag{3}$$

Wenn man Gleichung (1) in der Form schreibt:

$$\frac{1 - y}{b} = \log\left(\frac{x}{a} + 1\right),$$

so bemerkt man leicht, dass die Konstante b linear mit der Ordinate verbunden ist; sie drückt eigentlich den Massstab der y -Achse aus, und, falls dieser festgestellt wird, muss sie für alle Stoffe konstant bleiben. Und es wurde wirklich gefunden, dass für alle untersuchten Säuren die Konstante b ihren Wert 0.411 beibehält. Sie würde sich ändern, wenn man anstatt der Steighöhen die Oberflächenspannungen als Ordinate wählte, d. i. den Massstab der y -Achse änderte. Sie kann also hier als eine absolute Konstante betrachtet werden, die von der chemischen Natur des gelösten Stoffes nicht abhängt. In dieser Weise enthält Gleichung (1) eigentlich nur eine massgebende Konstante a , deren reziproker Wert, wie leicht aus der Gleichung nachzusehen ist, dem kapillaren Effekte der Säure proportional ist.

Für kleine Werte von $\frac{x}{a}$ kann die Reihenentwicklung des Logarithmus mit dem Gliede der ersten Potenz abgebrochen werden, dann geht die Gleichung (1) der Kurve in diejenige einer Geraden über:

$$bx + ay - a = 0$$

oder umgeformt:

$$\frac{1-y}{x} = \frac{b}{a},$$

auf Grund deren die Tangente des Neigungswinkels $\frac{b}{a}$ durch die spezifische kapillare Depression $\frac{1-y}{x}$ gemessen wird. Je kleiner a ist, desto steiler verläuft die Kurve.

In Tabellen 4 und 5 sind die beobachteten und berechneten Kurven der Isobuttersäure bei 25° und 2 bis 3° angeführt. In Tabelle 6 sind Druckers Daten nach der Formel (1) ausgerechnet.

	x	y beob.	y ber.	Δ
1	0.949	451.5	451	+ 0.5
2	0.633	516.5	519.5	- 3
3	0.422	582	586	- 4
4	0.281	648	650	- 2
5	0.187	708	710.5	- 2.5
6	0.125	766	765.5	+ 0.5
7	0.0833	816.5	815.5	+ 1
8	0.0555	861	859	+ 2
9	0.0370	898	894.5	+ 3.5
10	0.0250	929	933	- 4

	x	y beob.	y ber.	Δ
1	0.950	470	452	(+ 18)
2	0.475	565.5	568.5	- 3
3	0.2375	677	674	+ 3
4	0.1185	770	771.5	- 1.5
5	0.0592	848	851.5	- 3.5
6	0.0296	911	909.5	+ 1.5

$T = 25^\circ$ $a = 0.0460$.				$T = 35^\circ$ $a = 0.0470$.			
	x	y beob.	y ber.	Δ	y beob.	y ber.	Δ
1	0.6415	518	517.5	+ 0.5	518	520.5	- 2.5
2	0.2175	689	688.5	+ 0.5	693	691.5	+ 1.5
3	0.08656	811	811	0	817	813.5	+ 3.5
4	0.04906	869	870.5	- 1.5	873	872.5	+ 0.5
5	0.01191	967	959	(+ 8)	966	960	(+ 6)

Die Übereinstimmung der beobachteten und nach Formel (1) berechneten Werte für die Isobuttersäure bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Beobachtern ist vortrefflich. Die in Klammern stehenden Δ -Werte beziehen sich auf Konzentrationen, bei welchen das Verdünnungsgesetz nicht mehr gilt. Bei 25° scheint sein Geltungsbereich sich in der Richtung der zunehmenden Konzentrationen zu erweitern. Bei 18° erstreckt er sich nur bis 0.8-norm., bei 25° bis auf 1-norm.

¹⁾ Loc. cit. S. 649.

Bei sehr kleinen Konzentrationen wird, wie aus Druckers Zahlen leicht zu ersehen ist (Tabelle 6, Nr. 5) die beobachtete Depression $(1 - y)$ viel kleiner, als die berechnete. Die Abweichungen sind zu gross, um der elektrolytischen Dissociation zugeschrieben werden zu können; wahrscheinlich fällt bei sehr kleinen Mengen der Säure oder richtiger bei kleinen $\frac{x}{a}$ -Werten die Verteilung der gelösten Substanz zwischen dem Ganzen der Lösung und ihrer Oberfläche (oder dem kapillaren Raume) anders aus, als wenn die Konzentration eine gewisse Grenze erreicht hat; dasselbe gilt, wenn die Grenze überschritten wird (vgl. Tabelle 2. Nr. 2). Wie aus der Vergleichung der Tabelle 2, Nr. 2 mit Tabelle 4, Nr. 1 und Tabelle 5, Nr. 1 folgt, scheint das Intervall zwischen der untern und der obern Grenze eine Funktion der Temperatur zu sein.

Da bei 25° meine und Druckers Zahlen vollständig übereinstimmen und dieselbe Konstante $a = 0.0460$ ergeben, kann man aus ihnen auf den Einfluss der Temperatur auf die spezifische kapillare Depression schliessen.

Tabelle 7.

T	2.5°	18°	25°	35°
a	0.0455	0.0450	0.0460	0.0470

Die Konstante a , die den reziproken Wert der spezifischen Depression ausdrückt, hat zwischen 2.5 und 18° ein Minimum. In diesem Intervalle liegt die Temperatur, bei welcher die Isobuttersäure die stärkste Wirkung auf die Oberflächenspannung des Wassers ausübt.

Die kapillare Depression ist eine Funktion der Oberflächenspannung des Wassers und der Säure, sowie der Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung des Wassers und der Lösung, und es ist ganz merkwürdig, dass so eine zusammengesetzte Funktion in einem ziemlich weiten Intervalle der Konzentration und der Temperatur in sehr einfacher und genauer Form ausgedrückt werden kann.

2. Normalbuttersäure.

Tabelle 8.

Normalbuttersäure.		$a = 0.0510.$		$T = 18-19°.$				
Wasser H_0	1021	957		y beob.	y ber.	Δ		
x	H_1	$y = \frac{H_1}{H_0}$	H_2				$y = \frac{H_2}{H_0}$	
1	0.931	480	470	451	471	470.5	472.5	— 2
2	0.6205	546.5	535	513	536	535.5	540	— 4.5
3	0.414	615	602	576	602	602	605.5	— 3.5
4	0.276	680	666	637.5	666	666	668.5	— 2.5

	x	H_1	$y = \frac{H_1}{H_0}$	H_2	$y = \frac{H_2}{H_0}$	y beob.	y ber.	Δ
5	0.184	739	724	695.5	726.5	725.5	727	- 1.5
6	0.122	797.5	781	750.5	784	782.5	782	+ 0.5
7	0.0817	849	831	798	833	832	829.5	+ 2.5
8	0.0545	893	875	839.5	877	876	870	+ 6
9	0.0363	929.5	910	873.5	911	910.5	904	+ 6.5
10	0.0242	960	940	901	940	940	931	+ 9

Tabelle 9.

Normalbuttersäure. $\alpha = 0.0508$.
 $T = 25^\circ$.

	x	y beob.	y ber.	Δ
1	0.877	479	481.5	- 2.5
2	0.4385	591	596	- 5
3	0.2193	698.5	702	- 3.5
4	0.1098	798	794.5	+ 3.5
5	0.05499	874	869	+ 5
6	0.0275	933	923	+ 10

Tabelle 10.

Normalbuttersäure. $\alpha = 0.0512$.
 $T = 2-3^\circ$.

	x	y beob.	y ber.	Δ
1	0.748	513.5	509.5	+ 4
2	0.364	626	626.5	- 0.5
3	0.182	727	729.5	- 2.5
4	0.091	815	817.5	- 2.5

Tabelle 11.

Normalbuttersäure nach Drucker¹⁾.

$T = 25^\circ$ $\alpha = 0.0475$.				$T = 35^\circ$ $\alpha = 0.0480$.			
	x	y beob.	y ber.	Δ	y beob.	y ber.	Δ
1	0.9802	456	451.5	+ 4.5	457	453	+ 4
2	0.4353	577	586	- 9	580	588	- 8
3	0.2675	659	662	- 3	663	664	- 1
4	0.1187	778	776.5	+ 1.5	782	778	+ 4
5	0.08247	828	820.5	+ 7.5	829	821.5	+ 7.5
6	0.03561	900	900	0	906	901	+ 5
7	0.01583	963	949	+ 14	965	949	+ 16

Bei der Normalbuttersäure ist die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte nicht so gut. Wie man leicht aus den Tabellen 8 und 9 ersieht, kreuzt sich die experimentelle Kurve mit der theoretischen bei $y = 750$. Für die Temperatur $2-3^\circ$ (Tabelle 10) fehlt wenigstens noch eine Beobachtung in der Gegend von $y = 900$, um die Konstante α mit derselben Genauigkeit wie bei $18-19$ und 25° festzustellen. Man bemerkt, dass der Einfluss der Temperatur auf die Konstante kaum wahrnehmbar ist. Im Mittel kann $\alpha = 0.0510$ angenommen werden. Die spezifische Depression ist also kleiner für die normale, als für die Isosäure.

Der Gültigkeitsbereich des Verdünnungsgesetzes erstreckt sich bloss auf die zwischen 470 und 800 liegenden y -Werte, im Vergleiche zur Isosäure wird es also verengt.

¹⁾ Loc. cit S. 649.

Die Zahlen Druckers (Tabelle 11) ergeben einen viel niedrigeren Wert der Konstante $a = 0.0475$. Aus diesem Verhalten muss man schliessen, dass wir mit Präparaten von verschiedener Reinheit zu tun hatten. Während meiner Untersuchungen habe ich keine spezielle Rücksicht auf die Reinheit der Säure genommen und direkt das fraktionierte Kahlbaumsche Präparat verwandt, darum kann ich keinen Anspruch auf die unbedingte Gültigkeit meiner Konstante erheben. Man weiss, wie schwer es ist, die normalen Fettsäuren in absolut reinem Zustande zu gewinnen, und da Drucker nichts Näheres über die Bezugsquelle oder Reinigungsmethode seiner Buttersäure berichtet, ist es wohl möglich, dass wir beide mit nicht absolut reinen Präparaten gearbeitet haben. Wäre aber Druckers Konstante richtig, dann sollte meine Säure mit niedrigeren Fettsäuren, wie Propion- oder Essigsäure verunreinigt sein, während, wenn meine Konstante richtig ist, die Verunreinigungen der Säure Druckers aus Isobuttersäure oder Spuren höherer Säuren, wie Valerian- oder Propionsäure bestehen.

Man kann jedenfalls bemerken, dass bei Drucker¹⁾ die Dissoziationskonstante der Normalbuttersäure um $0.16 \cdot 10^{-5}$ diejenige der Isosäure übersteigt, während bei Franke²⁾, der mit Präparaten von besonderer Reinheit gearbeitet hat, die Differenz nur $0.09 \cdot 10^{-5}$ beträgt.

	<i>Drucker</i>	<i>Franke</i>
Normalbuttersäure	$1.75 \cdot 10^{-5}$	$1.52 \cdot 10^{-5}$
Isobuttersäure	$1.59 \cdot 10^{-5}$	$1.43 \cdot 10^{-5}$

Es ist auffallend, dass im Falle der Verunreinigung der normalen durch die Isosäure oder höhere Fettsäuren der Dissociationsgrad des Gemisches grösser wird als der reinen Säure desselben Titers, und dass demgemäss eine höhere Dissociationskonstante berechnet wird.

Die Abweichungen der Konstante Druckers von der Frankes könnten also auf die Verunreinigung der normalen Säure bei Drucker durch oben erwähnte Säuren zurückgeführt werden.

Man muss jedenfalls betonen, dass in diesem Falle, sowie im Falle anderer Fettsäuren die Ermittlung ihrer Dissociationskonstanten kein hinreichendes Kriterium der Reinheit darstellt. Alle diese Konstanten liegen zu nahe aneinander, um eine eindeutige Auskunft über eine gegenseitige Verunreinigung der Fettsäuren zu geben. In dieser Hinsicht können, wie später dargelegt wird, kapillare Verdünnungskurven viel bessere Dienste leisten.

¹⁾ Loc. cit. S. 642—643.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 16, 477 (1895)

3. Isovaleriansäure.

Tabelle 12.

Isovaleriansäure¹⁾. $a = 0.0158$. $T = 19^\circ$.

Wasser H_0		1020				
x	H_1	$y = \frac{H_1}{H_0}$	y ber.	Δ	a	
1	0.204	539	528	530	— 2	0.0156
2	0.170	571	559	560	— 1	0.0157
3	0.102	653	640	642	— 2	0.0156
4	0.085	681	667	669	— 2	0.0156
5	0.068	715	701	702	— 1	0.0157
6	0.051	756	741	740	+ 1	0.0158
7	0.0425	783	768	767	+ 1	0.0158
8	0.034	812	796	795	+ 1	0.0159
9	0.0256	848	831	828	+ 3	
10	0.0212	870	853	848	+ 5	
11	0.0170	895	877	870	+ 7	
12	0.0128	920	902	894	+ 8	
13	0.0085	952	933	923	+ 10	
14	0.00425	987	967	958	+ 9	

Tabelle 13.

Isovaleriansäure nach Drucker²⁾.

$T = 25^\circ$		$a = 0.0146$			$T = 35^\circ$		$a = 0.0153$	
x	y beob.	y ber.	Δ	y beob.	y ber.	Δ		
1	0.2490	480	483.5	— 3.5	478	491	— 13	
2	0.1013	629	630	— 1	625	637.5	— 12.5	
3	0.03335	790	788	+ 2	799	793.5	+ 5.5	
4	0.01422	885	878.5	+ 7.5	892	883	+ 9	

Die Isovaleriansäure übt im Mittel auf Wasser eine $\frac{0.0450}{0.0158} = 2.86$ mal stärkere Wirkung als Isobuttersäure aus.

Die theoretische und experimentelle Kurve kreuzt sich zwischen 700 und 800. Die Abweichungen im höhern Teile sind viel grösser als im niedrigeren.

Die Kurve Druckers bei 25° schneidet die theoretische in der Gegend von 750 und zeigt ungefähr dieselben Abweichungen wie meine, die Konstante Druckers ist aber kleiner als meine. Obgleich der Unterschied der Temperaturen, bei welchen unsere Messungen ausgeführt wurden, 6° beträgt, kann er einen so grossen Unterschied der Konstanten nicht erklären, umso mehr als nach Analogie mit Iso- und Normalbuttersäure meine Konstanten eigentlich von $20-25^\circ$ wachsen und

¹⁾ Die Daten für die Kapillare II sind verloren gegangen.

²⁾ Loc. cit. S. 650.

noch einen grössern Unterschied gegen Druckers Messungen ergeben sollte. Muss man also wieder, wie bei der Buttersäure, schliessen, dass Drucker und ich mit Säuren von verschiedener Reinheit zu tun hatten. Hier liegt ein weiterer Beweis, dass für die Beurteilung der Reinheit einer Fettsäure die kapillare Messung das schärfste von allen Kriterien darstellt.

4. Normalvaleriansäure.

In der Tabelle 14 sind die Zahlen für zweimal fraktionierte und zweimal mit Wasser destillierte Kahlbaumsche Valeriansäure angeführt.

Tabelle 14.

Normalvaleriansäure I.			$a = 0.0143.$		$T = 18-19^\circ.$		
Wasser H_0	1021		957.5				
x	H_1	$y = \frac{H_1}{H_0}$	H_2	$y = \frac{H_2}{H_0}$	y beob.	y ber.	Δ
1	0.1995	514	503.5	482.5	504	517.5	- 13.5
2	0.1333	587	575	549.5	574	583.5	- 9
3	0.0884	655.5	642	614	641.5	648.5	- 6.5
4	0.0589	721	706	678	708	707	- 1
5	0.0393	781	765	735	767.5	766	+ 1
6	0.0262	839.5	822	788.5	824	823	+ 8
7	0.0175	890	872	835	872	857	+ 15
8	0.0116	931	912	872	911	891.5	+ 20
9	0.0078	961	941	901	941	922	+ 19
10	0.0052	981	961	920	961	946.5	+ 14.5

Die in Tabelle 14 verwandte Fraktion wurde noch zweimal fraktioniert und mit Wasser destilliert und dann die in Tabelle 15 angeführten Werte gefunden.

Tabelle 15.

Normalvaleriansäure II.			$a = 0.0146.$		$T = 17.5^\circ.$		
Wasser H_0	1022.5		959				
x	H_1	$y = \frac{H_1}{H_0}$	H_2	$y = \frac{H_2}{H_0}$	y beob.	y ber.	Δ
1	0.240	483	473	456	474	490	- 16
2	0.160	557	545	522	544.5	557	- 12.5
3	0.107	628	614	588	613	613.5	- 8
4	0.071	695.5	681	652.5	680	680.5	- 3.5
5	0.0475	756.5	740	711	740	741.5	- 1.5
6	0.0315	819	802	768	801	801.5	+ 6
7	0.0210	870	852	816	851	851.5	+ 10
8	0.0140	915.5	897	858	895	896	+ 16
9	0.0093	950	930	891.5	930	912	+ 18

Wie man aus Vergleich der Tabellen 14 und 15 ersieht, kreuzen sich die beiden Kurven mit der theoretischen bei ca. 750 und zeigen

denselben Verlauf. Die fraktionierte Destillation hat bloss die Konstante a sehr unbedeutend erhöht. Die beiden Kurven können also als fast identisch aufgefasst werden.

Tabelle 16.

Normalvaleriansäure nach Drucker¹⁾.

	$T = 25^\circ$ $a = 0.0115.$				$T = 35^\circ$ $a = 0.0115.$			
	x	y beob.	y ber.	Δ	y beob.	y ber.	Δ	
1	0.2292	446	457	- 11	446	457	- 11	
2	0.08143	583	627	- 44	587	627	- 40	
3	0.03681	743	744	- 1	739	744	- 5	
4	0.02147	815	812	+ 3	815	812	+ 3	
5	0.01104	902	880	+ 22	906	880	+ 26	

Es kann kein Zweifel bestehen, dass Drucker und ich mit ganz verschiedenen Präparaten von Valeriansäure gearbeitet haben. Bei Drucker ist die Konstante um 20% kleiner, als bei mir, und die Abweichungen der experimentellen von der theoretischen Kurve sind bei ihm sehr bedeutend und unregelmässig.

Es ist unmöglich, zu entscheiden, welches von beiden Präparaten reiner war. Jedenfalls änderte sich mein Präparat bei weiterer Fraktionierung nicht, wie aus Tabellen 14 und 15 folgt.

Von allen von uns beiden untersuchten Säuren stimmten bloss die Kurven der Isobuttersäure überein, alle andern Säuren ergeben bedeutend abweichende Werte der Konstanten.

Die Konstante der Isobuttersäure kann als sicher festgestellt angesehen werden, da sie von zwei unabhängigen Beobachtern zu verschiedenen Zeiten identisch bestimmt wurde. Für die andern hier untersuchten Säuren würde es sich lohnen, die kapillaren Messungen mit Säuren von bekannter Reinheit, in Kapillaren von bestimmtem Radius²⁾, z. B. 0.10 bis 0.12 mm, bei bestimmter Temperatur wie bei Leitfähigkeitsmessungen zu wiederholen.

Es ist wohl möglich, dass bis jetzt einige Fettsäuren, und besonders die normalen Säuren, noch nicht in chemisch reinem Zustande dargestellt worden sind. Die kapillaren Messungen könnten dann bei der Wahl der Reinigungsmethoden als ein sehr geeignetes und scharfes Kriterium dienen; sie stellen gewiss die genaueste und empfindlichste physikalische Charakteristik der Fettsäuren dar.

¹⁾ Loc. cit. 649.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 207 (1908).

5. Isocaprinsäure.

Tabelle 17.

Wasser H_0		Isocaprinsäure I.		$\alpha = 0.00430.$		$T = 17.5^\circ.$		
x	H_1	$y = \frac{H_1}{H_0}$	H_2	$y = \frac{H_2}{H_0}$	y beob.	y ber.	Δ	
1	0.0924	430	421	401.5	419	420	444.5	- 24.5
2	0.0711	479	469	448.5	468	468.5	488.5	- 30
3	0.0547	524	513	491	512	512.5	533.5	- 21
4	0.0421	571	559	534.5	557	558	575.5	- 17.5
5	0.0324	615	602	576	601	601.5	617.5	- 16
6	0.0249	661	647	620.5	647	647	658	- 11
7	0.0192	707.5	692	662.5	691	691.5	703.5	- 12
8	0.0147	751	735	704	734	734.5	735	- 0.5
9	0.0113	791	774	742	774	774	770	+ 4
10	0.0087	831.5	813	779.5	813	813	802.5	+ 10.5
11	0.0067	868.5	850	812	847	848.5	832.5	+ 16
12	0.0052	903	884	846	882	883	858.5	+ 24.5
13	0.0040	931	911	871	908	909.5	882.5	+ 27
14	0.0031	952.5	932	892	929	930.5	903	+ 27.5
15	0.0024	971	950	910.5	949	949.5	917.5	+ 32
16	0.0018	984	963	922	961	962	937.5	+ 24.5

Tabelle 18.

Wasser H_0		Isocaprinsäure II.		$\alpha = 0.00430.$		$T = 18 \text{ bis } 19^\circ.$		
x	H_1	$y = \frac{H_1}{H_0}$	H_2	$y = \frac{H_2}{H_0}$	y beob.	y ber.	Δ	
1	0.0924	428	420	400.5	419	419.5	444.5	- 25
2	0.0616	501.5	491	470.5	491	491	513	- 22
3	0.0411	574	563	539	563	563	579	- 16
4	0.0274	642.5	630	602	629	629.5	643.5	- 14
5	0.0183	711	697	668	697	697	704	- 7
6	0.0122	780	765	731	764	764.5	760	+ 4.5
7	0.0081	840.5	824	789	824	824	811	+ 13
8	0.0054	896	878	840.5	877	877.5	855	+ 22.5
9	0.0036	941	923	881	920	921.5	891.5	+ 30
10	0.0024	971	952	910.5	950	951	921	+ 30
11	0.0016	990.5	970	928.5	969	969.5	943.5	+ 26

Die beiden Versuchsreihen I und II wurden zu verschiedenen Zeiten mit demselben Präparate ausgeführt. Ihre vollständige Übereinstimmung liefert einen neuen Beweis der Zuverlässigkeit der Methode. Die beiden Kurven schneiden sich mit der theoretischen bei ca. 750 und zeigen auf beiden Seiten von ihren Schnittpunkten dieselben Abweichungen.

6. Normalcapronsäure.

Tabelle 19.

Normalcapronsäure ¹⁾ .		$a = 0.00430.$		$T = 19^\circ.$	
Wasser H_0	1020				
x	H_1	$y = \frac{H_1}{H_0}$	y ber.	Δ	
1	0.085	432	423.5	458.5	— 35
2	0.068	477	468	496	— 28
3	0.051	522.5	512	544	— 32
4	0.0425	558	547	574	— 27
5	0.0340	600	588	610	— 22
6	0.0256	656	643	654	— 11
7	0.0212	687	674	682	— 8
8	0.0170	724	710	714.5	— 4.5
9	0.0128	777	762	755	+ 7
10	0.0085	843	826	805.5	+ 20.5
11	0.0064	883.5	866	837	+ 29
12	0.00425	931	913	877	+ 36
13	0.00212	978	959	928.5	+ 30.5

Die Kurve der Normalcapronsäure schneidet sich mit der theoretischen und derjenigen der Isocapronsäure in der Gegend von 750. Die Konstante a ist gleich derjenigen der Isocapronsäure, die Abweichungen Δ sind aber grösser. Es gibt keine Grundlage, um über den Grad der Reinheit der Säure zu entscheiden. Da aber die Normalvaleriansäure sich von der Säure Druckers verschieden ergab und die Vermutung erweckte, dass beide Präparate nicht rein waren, so ist die Reinheit der hier untersuchten Normalcapronsäure sehr zweifelhaft.

7. Propionsäure.

Um mich zu überzeugen, in welchem Masse das Verdünnungsgesetz:

$$y = 1 - b \log\left(\frac{x}{a} + 1\right)$$

für niedrigere Fettsäuren gilt, habe ich Druckers Daten für Propionsäure nach der angeführten Formel berechnet. Unter y sind die mit spezifischem Gewichte multiplizierten reduzierten Steighöhen angegeben.

Tabelle 20.

Propionsäure nach Drucker²⁾. $T = 25^\circ$ $a = 0.165.$

	x	y beob.	y ber.	Δ
1	2.932	513	477	(+ 36)
2	1.327	614	607	+ 7

¹⁾ Die Daten für die Kapillare II sind verloren gegangen.

²⁾ Loc. cit. 649.

	x	y beob.	y ber.	Δ
3	0.7891	684.5	687	— 2.5
4	0.2586	831.5	832	— 0.5
5	0.1335	896	895	+ 1
	$a = 35^\circ$	$a = 0.170.$		
1	2.932	514	482	(+ 32)
2	1.327	615	612	+ 3
3	0.7891	691	691	0
4	0.2586	835	835	0
5	0.1335	900	897	— 3

Wie man sieht, scheint die Propionsäure im Intervalle von 600 bis 900 dem kapillaren Verdünnungsgesetze zu folgen. Die erste Zahl kann wegen zu hoher Konzentration wohl nicht in Betracht gezogen werden.

Propionsäure wirkt bei 25° $\frac{0.165}{0.0460} = 3.66$ mal schwächer als Isobuttersäure.

Für Essigsäure folgen entweder die Steighöhen oder die Oberflächenspannungen dem Verdünnungsgesetze nicht. Dies wird selbstverständlich, wenn man die starke Änderung des spezifischen Volumens mit der Konzentration berücksichtigt.

Systematik der kapillaren Eigenschaften von Fettsäurenlösungen.

Es wurden durch die vorstehenden Beobachtungen grosse Bedenken bezüglich der Reinheit der üblichen „chemischreinen“ Präparate der meisten Fettsäuren erweckt. Die gewonnenen kapillaren Konstanten der Fettsäuren können also nicht als einwandfrei betrachtet werden. Eine Ausnahme bildet die Isobuttersäure, deren Konstante festgestellt wurde, und die einem strengen kapillaren Verdünnungsgesetze folgt. Die Propionsäure scheint sich diesem zu nähern; die Normalbuttersäure und die Isovaleriansäure weichen nur wenig davon ab.

Im allgemeinen können alle untersuchten Säuren in zwei Klassen geteilt werden: die Iso- und Normalsäuren. Für beide Klassen wachsen die Abweichungen der beobachteten y -Werte vom Verdünnungsgesetze mit wachsendem Verbindungsgewichte. Bei gleichen Verbindungsgewichten sind die Abweichungen der normalen Säuren stets grösser, als die der Isosäuren.

In der Tabelle 21 sind die Abweichungen für alle Säuren zusammengestellt. Unter y schreiten die reduzierten Steighöhen mit einem konstanten Intervalle 50 fort. Bei 750 sind die Abweichungen ungefähr gleich Null, d. h. dort schneidet sich die experimentelle Kurve mit der theoretischen. Links sind die Abweichungen für die Iso-, rechts für

normalen Säuren angegeben. Kleine Verschiebungen der Schnittpunkte der Kurven beiderseits von 750 haben keinen Einfluss auf die Symmetrie des Kurvenverlaufes. In den letzten zwei Zeilen sind die Konstanten a und ihre reziproken Werte $\frac{1}{a}$ auf Isobuttersäure = 1 reduziert, angeführt. Diese Werte sind dem kapillaren Effekte der Säuren proportional.

Tabelle 21.

Zusammenstellung der Abweichungen der untersuchten Fettsäuren vom kapillaren Verdünnungsgesetze.

1	2	3	y	3'	2'	1'	I
i. But.	i. Val.	i. Capr.		n. Capr.	n. Val.	n. But.	Prop. 35°
0	-2	-20	500	-30	-14	-3	—
+1	-1.5	-17	550	-30	-11	-4	—
+2	-1.5	-15	600	-20	-8	-3.5	+5
-2	-2	-11	650	-11	-7	-2.5	+1
-3	-1	-7	700	-6	-2	-2	—
-1	+1	+1	750	+5	0	0	0
-1	+1	+10	800	+18	+6	+1.5	—
-1	+5	+17	850	+27	+10	+4	-1
0	+8	+25	900	+23	+16	+6	-3
+3	+9	+30	950	+30	+18	+9	—
$\alpha_{18-20} = 0.0450$							
$\frac{1}{a}$ (i. B. = 1)							
1	2.85	10.47	—	10.47	3.10	0.88	0.265

Die systematische Regelmässigkeit des Wachsens der Abweichungen vom kapillaren Verdünnungsgesetze beim Übergang von niedrigeren zu höheren Säuren und von Iso- zu normalen Säuren scheint den Beweis zu liefern, dass diese Abweichungen im allgemeinen eine physikalische Charakteristik der Fettsäuren darstellen und nicht auf zufällige Verunreinigungen zurückgeführt werden können. Jedenfalls muss man aus der Vergleichung meiner Daten mit denjenigen Druckers schliessen, dass der Verlauf der Verdünnungskurven noch nicht ganz frei von zufälligen Störungen ermittelt worden ist, da er bei Verwendung von verschiedenen Präparaten ein und derselben Säure ziemlich grosse Schwankungen aufweist. Die angeführten Zahlen, Isobuttersäure ausgenommen, müssen also als nur angenähert betrachtet werden. Die Aufstellung genauer Werte wird erst mit der Darstellung von Fettsäuren in ganz reinem Zustande möglich, und die kapillaren Messungen können ihrerseits bei der Auswahl der Darstellungs- und Reinigungsmethoden gute Dienste leisten.

Gemische von Fettsäurenlösungen.

Die Frage, ob die kapillare Depression eine additive Eigenschaft der Fettsäuren darstellt, kann nicht von vornherein beantwortet werden. Das Experiment bietet hier das einzige Kriterium dar, und zu diesem Zwecke wurden einige Versuche ausgeführt, die auf eine strenge Additivität hinweisen und für Säuregemische, die dem kapillaren Gesetze angenähert folgen, wie z. B. für Isobutter- und Isovaleriansäure, als analytische Methode für die Konzentrationsbestimmung dieser Säuren verwandt werden können.

Es wird also auf diesem Grunde bei weitem Betrachtungen von dem Postulate der Additivität der kapillaren Depressionen von Fettsäuren ausgegangen und experimentell geprüft werden, in welchem Grade diese Auffassung der Wirklichkeit nahe kommt.

Zunächst wollen wir solche Paare von Fettsäurelösungen betrachten, die dem Verdünnungsgesetze wenigstens in gewissen Grenzen folgen, und zu diesem Zwecke wählen wir Isobutter- und Isovaleriansäure.

8. Isobutter- und Isovaleriansäure.

Wenn man zwei Lösungen verschiedener Fettsäuren von gleicher kapillaren Steighöhe in beliebigen Verhältnissen mischt, sollte sich die kapillare Steighöhe der Mischung nicht ändern.

Die kapillaren Eigenschaften der Lösung erleiden keine Änderung, wenn eine Säure durch kapillaräquivalente Menge einer andern teilweise oder vollständig ersetzt wird. Das kapillare Äquivalent wird durch das Verhältnis $\frac{x}{a}$ der Konzentration x zur kapillaren Konstante a ausgedrückt. So z. B. kann in der Lösung Isobuttersäure (Index 1) durch Isovaleriansäure (Index 2) im Verhältnis $\frac{x_1}{0.0450} : \frac{x_2}{0.0158}$ ersetzt werden.

Lösungen, die dieselbe Steighöhe zeigen und dem Verdünnungsgesetze folgen, wollen wir isotatisch nennen. Die kapillare Steighöhe aller Gemische von isotatischen Lösungen bleibt konstant und gleich der Steighöhe der Ausgangslösungen.

Als Ausgangslösungen wurden 0.581-norm. Isobuttersäure und 0.199-norm. Isovaleriansäure hergestellt. Beide Lösungen waren isotatisch, und ihre reduzierte Steighöhe betrug $y = 532.5$. Sie wurden in Verhältnissen 1:1, 1:2 und 1:3 gemischt und alle Mischungen ergaben dieselbe reduzierte Steighöhe 532.

Es folgt daraus, dass der kapillare Zustand der isotatischen Lösungen vor und nach der Vermischung derselbe bleibt und durch den Mischungs-

vorgang kapillare Arbeit weder verbraucht, noch gewonnen werden kann. Da weiter bei Mischung von Säurelösungen in verschiedenen Verhältnissen das Volumen der Säuren in weiten Grenzen variiert wird, muss man schliessen, dass die Oberflächenenergie isotatischer Lösungen vom Volumen der gelösten Stoffe unabhängig ist.

Die Isotatie der Lösungen lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\frac{x_1}{a_1} = \frac{x_2}{a_2} = \frac{x_{12}}{a_{12}} \quad (4)$$

$$\frac{x_1}{a_1} = \alpha \frac{x_1}{a_1} + (1 - \alpha) \frac{x_2}{a_2}, \quad (5)$$

wo $\frac{\alpha}{1 - \alpha}$ das Verhältnis, in welchem die beiden Lösungen gemischt sind, bezeichnet, und die einfach indizierten Grössen sich auf die Lösungen der Komponenten, die doppelt indizierten auf die Lösung des Gemisches beziehen. Diese beiden Gleichungen mit Gleichung (1) vereinigt:

$$y = 1 - b \log \left(\frac{x}{a} + 1 \right) \quad (1)$$

ergeben denselben Wert der reduzierten kapillaren Steighöhe y für die beiden Komponenten und deren Mischung:

$$y_1 = y_2 = y_{12} \quad (6)$$

und lassen ausserdem die Unabhängigkeit der a -Werte von der Konzentration, resp. dem Volumen erkennen. Auf Grund von (1) und (5) sollen a_1 und a_2 konstant für alle αx_1 und $(1 - \alpha)x_2$ bleiben, welche Werte die Konzentration, resp. das Volumen ausdrücken und sich mit α ändern.

Wegen der Identität des kapillaren Zustandes vor und nach der Vermischung und der gegenseitigen Vertretbarkeit verschiedener Fettsäuren in kapillar äquivalenten Verhältnissen muss die Verdünnungskurve des Gemisches von zwei isotatischen Lösungen denselben Verlauf wie die Kurven der einzelnen Komponenten aufweisen. So muss z. B. die Verdünnungskurve des Gemisches von 0.581-norm. Isobuttersäure und 0.199-norm. Isovaleriansäure mit derjenigen der Isobuttersäure mit der Anfangskonzentration 0.581-norm. oder der Isovaleriansäure mit der Anfangskonzentration 0.199 zusammenfallen.

Auf Grund von Gleichung (4) kann die kapillare Konstante a eines solchen Gemisches aus den Konstanten der Komponenten berechnet werden.

Die angeführten Ausgangslösungen von Isobutter- und Isovaleriansäure wurden erstens in gleichen Verhältnissen gemischt. Die Kon-

zentration der Mischung betrug $x_{12} = \frac{0.581 + 0.199}{2} = 0.3905$. Aus ihr wurde die Konstante a_{12} berechnet.

1. Aus Isobuttersäure: $\frac{0.581}{0.0450} = \frac{0.3905}{a_{12}} \quad a_{12} = 0.0303$.

2. Aus Isovaleriansäure: $\frac{0.199}{0.0157} = \frac{0.3905}{a_{12}} \quad a_{12} = 0.0308$.

Da Isovaleriansäure dem kapillaren Verdünnungsgesetze nicht im ganzen Bereiche genau folgt, so unterscheiden sich die aus beiden Säuren berechneten Konstanten ein wenig. Die in Tabelle 22 angeführte Kurve ergab die Konstante $a_{12} = 0.0303$. Unter Δ_2 sind die den beobachteten y -Werten entsprechenden Abweichungen der Isovaleriansäure (vgl. Tabelle 12) angegeben.

Tabelle 22.

Gemisch in gleichen Verhältnissen von:

0.581-norm. Isobuttersäure $y = 532 \quad a_1 = 0.0450$

0.199-norm. Isovaleriansäure $y = 532 \quad a_2 = 0.0157$

Konzentration des Gemisches $x_{12} = 0.3905 \quad a_{12} = 0.0303 \quad T = 18-19^\circ$

Prozentgehalt: an Isobuttersäure 74.52%; Isovaleriansäure 25.48%

	Wasser H_0	1021	959						
	x	H_1	$y = \frac{H_1}{H_0}$	H_2	$y = \frac{H_2}{H_0}$	y beob.	y ber.	Δ_{12}	Δ_2
1	0.3905	542.5	531.5	511	533	532	530.5	+ 1.5	- 2
2	0.2603	609	596.5	572	596.5	596.5	596.5	0	- 1
3	0.1732	672	658	632	659	658.5	660	- 1.5	- 2
4	0.1153	732	717	690	719	718	720	- 2	- 0.5
5	0.0768	790.5	774	742.5	774	774	774.5	- 0.5	+ 1
6	0.0513	841	824	791	825	824.5	823	+ 1.5	+ 3
7	0.0341	883	865	832	868	866.5	865.5	+ 1	+ 6
8	0.0227	923	904	869.5	907	905.5	900.5	+ 5	+ 8
9	0.0152	953	933.5	896.5	935	934	928	+ 6	+ 10
10	0.0101	976	956	915.5	954.5	955	948.5	+ 6.5	

Die Konstante des Gemisches a_{12} lässt sich auch nach der Mischungsregel, also additiv, aus den Konstanten a_1 und a_2 der Komponenten ausrechnen:

$$a_{12} = \frac{a_1 + a_2}{2} = 0.03035.$$

Dasselbe gilt für Tabelle 23:

$$a_{12} = \frac{a_1 + 2a_2}{3} = 0.02546.$$

Tabelle 23.

Gemisch von:

10 ccm 0.581-norm. Isobuttersäure $y = 532$ $a_1 = 0.0450$
 20 ccm 0.199-norm. Isovaleriansäure $y = 532$ $a_2 = 0.0157$

Konzentration des Gemisches $x_{12} = 0.3262$ $a_{12} = 0.0253$ $T = 18-19^\circ$
 Prozentgehalt an Isobuttersäure 59.34%; Isovaleriansäure 40.66%.

	Wasser H_0 1021			959			Δ_{12}	Δ_2	
	x_{12}	H_1	$y = \frac{H_1}{H_0}$	H_2	$y = \frac{H_2}{H_0}$	$y_{\text{beob.}}$			$y_{\text{ber.}}$
1	0.3262	543.5	532	511.5	533	532.5	530.5	+ 2	- 2
2	0.2174	611	598	572	596.5	597	596.5	+ 0.5	- 1
3	0.1449	673	659	632.5	659.5	659	660.5	- 1.5	- 2
4	0.0967	732	717	690	719	718	719	- 1	- 0.5
5	0.0645	789.5	773	742.5	774	773.5	774.5	- 1	+ 1
6	0.0430	841	824	791.5	825	824.5	823	+ 1.5	+ 3
7	0.0286	889	871	833.5	869	870	864.5	+ 5.5	+ 7
8	0.0184	824.5	904	870	907	905.5	902.5	+ 3	+ 8
9	0.0128	952.5	933	896	934	933.5	927	+ 6.5	+ 10
10	0.0084	974	954	914.5	953.5	954	949	+ 5	-

Die beiden Verdünnungskurven (Tabelle 22 und 23) sind identisch, wie aus der Betrachtung der y -Werte folgt; der Kurvenverlauf ist also unabhängig vom Verhältnisse, in welchem isotatische Lösungen gemischt wurden. Aus denselben Tabellen ersieht man weiter, dass die beobachteten und berechneten Werte bis $y = 850$ sehr gut übereinstimmen; von diesem Werte ab sind, wie der Vergleich von Δ_{12} mit Δ_2 zeigt, die Abweichungen der Gemische kleiner als die der Isovaleriansäure, und folglich liegen sie zwischen denen der Isovaleriansäure und der Isobuttersäure, die mit der theoretischen Kurve zusammenfällt. Das Verhalten der Abweichungen weist also deutlich auf eine Additivität der kapillaren Eigenschaften sogar in Bereichen hin, wo das kapillare Verdünnungsgesetz bloss angenähert gilt.

Ein Gemisch von zwei Lösungen von verschiedenen kapillaren Steighöhen bildet eine Lösung, deren kapillare Steighöhe zwischen denjenigen der Ausgangslösungen liegt und bei weiterer Verdünnung dem Verdünnungsgesetze folgt. (Tabelle 24.)

Die Konstante a wurde aus der Konzentration des Gemisches ermittelt. Die Kurve des Gemisches ist mit der theoretischen fast identisch. Dieses Verhalten muss der überwiegenden Konzentration der Isobuttersäure zugeschrieben werden. Die Vergleichung der Abweichungen Δ_{12} für die drei untersuchten Paare lässt dies leicht erkennen. (Tabelle 25.)

Tabelle 24.

Gemisch von:

16 ccm 0.581-norm. Isobuttersäure $y = 532$

16 ccm 0.0278-norm. Isovaleriansäure $y = 817$

Konzentration des Gemisches:

$x_{12} = 0.304$ $y_{12} = 622.5$ $a_{12} = 0.0415$ $T = 17^\circ$

Prozentgehalt an Isobuttersäure 95.54%; Isovaleriansäure 4.46%

	Wasser H_0 1023			961			Δ_{12}	Δ_2	
	x_{12}	H_1	$y = \frac{H_1}{H_0}$	H_2	$y = \frac{H_2}{H_0}$	y beob.			y ber.
1	0.304	635	621	600	624	622.5	622	+ 0.5	- 2
2	0.203	698	683	657.5	684	683.5	683.5	0	- 2
3	0.135	757	740	712	741	740.5	741.5	- 1	+ 1
4	0.0901	811	793	762.5	794	793.5	794	- 0.5	+ 1
5	0.060	860.5	842	810	843	842.5	840.5	+ 2	+ 4
6	0.040	901	881	848.5	883	882	879.5	+ 2.5	+ 7
7	0.0267	935	914	880.5	916	915	911.5	+ 3.5	+ 9
3	0.0178	962	941	902	939	940	936.5	+ 3.5	-

In der Tabelle 25 bedeutet $\frac{x_1}{x_2}$ das Verhältnis der Isobuttersäure zur Isovaleriansäure, Δ_{12} aus den Tabellen 22 bis 24 entnommene und interpolierte Abweichungen, Δ_2 aus der Tabelle 21 entnommene Abweichungen der Isovaleriansäure.

Tabelle 25.

$\frac{x_1}{x_2} =$	y	Δ_2	Δ_{12}		
			1.460	2.925	21.42
550		- 1.5	+ 2	+ 2	-
600		- 1.5	0	0	+ 0.5
650		- 2	- 1	- 1.5	0
700		- 1	- 1	- 1.5	- 0.5
750		+ 1	- 1	- 0.5	- 0.5
800		+ 1	0	+ 0.5	0
850		+ 5	+ 4	+ 1	+ 2
900		+ 8	+ 4	+ 4	+ 3
950		+ 9	+ 6	+ 6	+ 3.5

Bei beträchtlichen Mengen von Isovaleriansäure zeigt die Kurve von 850 ab ziemlich grosse und schwer voneinander unterscheidbare Abweichungen (3. und 4. Kolumne), bei kleinen Mengen von Isovaleriansäure (letzte Kolumne) sind die Abweichungen viel kleiner. Dieses Verhalten stellt einen neuen Beweis für die Additivität der kapillaren Eigenschaften der Fettsäurelösungen dar.

Analytisches Verfahren.

Das hier beschriebene Verhalten von Mischungen der Isobutter- und Isovaleriansäure kann für die Konzentrationsbestimmung dieser Säuren in ihren Mischungen verwertet werden.

Nach ganz elementaren Betrachtungen berechnet sich die Konzentration der beiden Komponenten der Mischung (Indizes: Isobuttersäure 1, Isovaleriansäure 2, Mischung 12) aus den kapillaren Konstanten der Komponenten a_1 , a_2 , und der Mischung a_{12} und der gesamten Säurekonzentration x_{12} folgendermassen:

$$\text{Isobuttersäure } x_1 = x_{12} \cdot \frac{a_1}{a_{12}} \cdot \frac{a_{12} - a_2}{a_1 - a_2}, \quad (7)$$

$$\text{Isovaleriansäure } x_2 = x_{12} \cdot \frac{a_2}{a_{12}} \cdot \frac{a_{12} - a_2}{a_1 - a_2}; \quad (8)$$

in Prozenten ausgedrückt:

$$\% \text{ Isobuttersäure} = 100 \cdot \frac{a_1}{a_{12}} \cdot \frac{a_{12} - a_2}{a_1 - a_2}, \quad (9)$$

$$\% \text{ Isovaleriansäure} = 100 \left(1 - \frac{a_1}{a_{12}} \cdot \frac{a_{12} - a_2}{a_1 - a_2} \right). \quad (10)$$

Für analytische Zwecke darf bloss der ganz regelmässig verlaufende Teil der Kurve zwischen 500 und 800 oder noch besser zwischen 550 und 750 verwandt werden. In diesem Intervalle wird die Konstante a etwas anders als für die ganze Kurve ausfallen. Für Isovaleriansäure wird sie, wie aus Tabelle 12 folgt, $a = 0.0157$, für das Gemisch der ersten Versuchsreihe (Tabelle 22) 0.0302 bis 0.0303. Da der Versuchsfehler bei Steighöhenbestimmungen zwischen ± 1 und ± 2 liegt, sind die Konstanten a mit einer Genauigkeit von $\pm 0.3\%$ bestimmt, und da die Konstanten den respektiven Konzentrationen proportional sind, werden die Konzentrationsbestimmungen mit einem gleichen Versuchsfehler behaftet.

Die Methode kann also nicht als sehr scharf betrachtet werden. Da es aber für Bestimmungen der Komponenten einer Säuremischung keine andere gibt, kann sie gute Dienste leisten. Jedenfalls wird der mittlere Fehler der Konzentrationsbestimmung bedeutend heruntergedrückt, wenn man die mittlere Konstante aus mehreren Messungen bei verschiedenen Steighöhen ermittelt.

Die drei Versuchsreihen (Tabellen 22 bis 24) liessen folgende Konzentrationen der Isobuttersäure ausrechnen.

Tabelle 26.

$a_1 =$	I (Tabelle 22)	II (Tabelle 23) 0.0157	III (Tabelle 24)
$a_{12} =$	0.0303	0.0253	0.0415
x_1 beob.	74.52%	59.34%	95.54%
x_1 ber.	74.01%	59.48%	95.48%
x_1 beob. — x_1 ber.	+ 0.51%	— 0.14%	+ 0.06%

Da bei isotatischen Lösungen die Konstanten a den respektiven Konzentrationen x' proportional sind, können sie durch die letzte in den Formeln (9) und (10) ersetzt werden. Es werden also sämtliche a durch x' ersetzt und die Indices behalten. So z. B. entspricht der Steighöhe 532 des Gemisches (Tabelle 22), die aus Tabelle 2 interpolierte Isobuttersäurekonzentration $x'_1 = 0.590$ und aus Tabelle 12 interpolierte Isovaleriansäurekonzentration $x'_2 = 0.199$, und die aus diesem Versuche berechnete Isobuttersäurekonzentration des Gemisches ergibt sich zu:

$$100 \cdot \frac{x'_1}{x'_{12}} \cdot \frac{x'_{12} - x'_2}{x'_1 - x'_2} = 100 \cdot \frac{0.590}{0.3905} \cdot \frac{0.3905 - 0.199}{0.590 - 0.199} = 73.99\%$$

Die Ausrechnung des Prozentgehaltes der Komponenten aus den Konzentrationen hat den Nachteil, dass sie eine sehr sorgfältige Zeichnung der Isobutter- und Isovaleriansäurekurven erfordert; hat man aber einmal die Kurven der beiden Säuren genau aufgetragen, so ergibt sich aus ihnen der gesuchte Prozentgehalt der Mischung unmittelbar.

9. Isobuttersäure und Isocaprönsäure.

Da der Verlauf der Isocaprönsäure grosse Abweichungen vom Gesetze der Isobuttersäure aufweist, bilden beide Säurelösungen von gleicher Oberflächenspannung eine Mischung, deren kapillare Steighöhe verschieden von derjenigen der Komponenten ausfällt. Lösungen von gleicher Oberflächenspannung sind also hier nicht isotatisch, sie sind aber einander kapillar gleichwertig, und das kapillare Äquivalent jeder Lösung wird wie bevor durch $\frac{x}{a}$ ausgedrückt. Da aber für Isocaprönsäure die Konstante a bloss einen Mittelwert darstellt und folglich sich mit der Konzentration ändert, was aus Tabelle 17 und 18 leicht zu ersehen ist, so ist das kapillare Äquivalent der Isocaprönsäure eine Funktion des Volumens, bzw. der Konzentration der Lösung.

Es ergibt sich aus der Betrachtung der Gleichungen der Isotatie (4) und (5), dass die Vermischung der beiden obenerwähnten Ausgangslösungen die Konzentration der Isocaprönsäure von x_1 auf $(1 - \alpha)x_2$ herunterbringt, und wegen der Abhängigkeit der kapillaren Konstante

von der Konzentration wird sich diese von a_2 zu a'_2 ändern, und Gleichung (5) in die Ungleichung übergehen:

$$\frac{x_1}{a_1} = \alpha \frac{x_1}{a_1} + (1 - \alpha) \frac{x_2}{a'_2} \quad (5')$$

Diese Ungleichung in Gleichung (1) eingeführt und mit Gleichung (4) verglichen, welche jetzt in die Ungleichung:

$$\frac{x_1}{a_1} = \frac{x_2}{a_2} = \frac{x_{12}}{a'_{12}} \quad (4')$$

übergeht, ergibt für das Gemisch einen andern y -Wert, als für die Komponenten:

$$y_1 = y_2 = y_{12} \quad (6')$$

Nichtsdestoweniger herrscht auch für dieses Paar von Säuren eine vollständige Additivität der kapillaren Eigenschaften.

Alle diese Verhältnisse werden durch die Tabellen 27 und 28 erläutert.

Tabelle 27.

Gemisch von:									
		16 ccm 0.561-norm. Isobuttersäure				$y = 538.5$			
		16 ccm 0.0481-norm. Isocaprnsäure				$y = 538.5$			
Konzentration des Gemisches:									
		$x_{12} = 0.3045$		$y_{12} = 543$		$a_{12} = 0.0256$		$T = 18-19^\circ$	
		Prozentgehalt an Isobuttersäure 92.10 %;				Isocaprnsäure 7.90 %.			
Wasser H_0		1021		957.5					
	x_{12}	H_1	$y = \frac{H_1}{H_0}$	H_2	$y = \frac{H_2}{H_0}$	y beob.	y ber.	Δ_{12}	Δ_2
1	0.3045	555	543	520.5	542.5	543	544	-1	-18
2	0.203	620.5	607	580.5	605	606	609	-3	-15
3	0.135	687	672	643.5	671	671.5	672	-0.5	-10
4	0.090	745.5	729	700.5	730	729.5	730.5	-1	-3
5	0.060	805.5	788	757.5	789	788.5	784.5	+4	+7
6	0.040	859	841	807	841	841	830	+11	+23
7	0.0267	900	881	845.5	881	881	872	+9	+23
8	0.0178	936	916	878	915	915.5	906	+9.5	+28

Tabelle 28.

Gemisch von:									
		10 ccm 0.561-norm. Isobuttersäure				$y = 538.5$			
		20 ccm 0.0481-norm. Isocaprnsäure				$y = 538.5$			
Konzentration des Gemisches:									
		$x_{12} = 0.219$		$y_{12} = 543$		$a_{12} = 0.0192$		$T = 18-19^\circ$	
		Prozentgehalt an Isobuttersäure 85.37 %;				Isocaprnsäure 14.64 %.			
Wasser H_0		1021		957					
	x_{12}	H_1	$y = \frac{H_1}{H_0}$	H_2	$y = \frac{H_2}{H_0}$	y beob.	y ber.	Δ_{12}	Δ_2
1	0.219	554	542.5	520	543.5	543	551	-8	-18
2	0.146	624	611	584.5	611	611	616	-5	-15

	$x_{1,2}$	H_1	$y = \frac{H_1}{H_0}$	H_2	$y = \frac{H_2}{H_0}$	y beob.	y ber.	$\Delta_{1,2}$	Δ_2
3	0.0973	687	673	645.5	674.5	674	678	— 4	— 10
4	0.0649	749	733.5	705	736.5	735	736.5	— 1.5	— 2
5	0.04325	810	793.5	760	794	794	789.5	+ 5.5	+ 9
6	0.0288	864.5	847	811	847.5	847	836	+ 11	+ 17
7	0.01923	907	888.5	852	889.5	889	876	+ 13	+ 24
8	0.0128	944	924.5	885	924.5	924.5	909	+ 15.5	+ 30

Man sieht deutlich, dass die Kurven des Gemisches zwischen denjenigen der Komponenten verlaufen und mit wachsendem Capronsäuregehalte sich der Capronsäurekurve nähern. Dieses Verhalten weist, wie oben erwähnt, auf die Additivität der kapillaren Eigenschaften der Komponenten der Lösung hin. Die gelösten Fettsäuren üben keine kapillare Wechselwirkung aufeinander aus.

Es mag hier noch bemerkt werden, dass bei Isovaleriansäure- wie Isocapronsäuregemischen der Verlauf der Kurven sich bei höhern y -Werten (von 750 bis 1000) mehr vom theoretischen, als bei niedrigeren y -Werten (von 500 bis 750) entfernt. Bei kleinem Prozentgehalte der zweiten Komponente fällt der niedrigere Ast der Kurve, wie aus den Tabellen 24 und 27 folgt, fast mit der theoretischen Kurve zusammen, im höhern Aste lassen sich aber die Abweichungen deutlich erkennen. Hieraus darf man wohl schliessen, dass bei normaler Buttersäure und Isovaleriansäure (Tabelle 8 und 12), deren Kurven bis 800 regelmässig verlaufen und bloss zwischen 800 und 1000 Abweichungen vom theoretischen Verlaufe zeigen, diese wahrscheinlich durch Verunreinigungen verursacht werden. Der verschiedene Verlauf dieser beiden Kurven bei Drucker und mir scheint diese Vermutung zu bestätigen.

10. Isoamyalkohol.

Um mich zu überzeugen, ob die Alkohole demselben Verdünnungsgesetze wie die Fettsäuren folgen, habe ich Isoamylalkohol untersucht.

Tabelle 29.

		Isoamylalkohol		$a = 0.00626$		$T = 25^\circ$			
Wasser	H_0	1005	942.5						
x	H_1	$y = \frac{H_1}{H_0}$	H_2	$y = \frac{H_2}{H_0}$	y beob.	y ber.	Δ	Δ i. c.	
1	0.0966	472.5	470	443	470	470	500	— 30	— 20
2	0.0644	550	547	515.5	547	547	567.5	— 20.5	— 19
3	0.0429	622.5	619	586	622	620.5	632	— 11.5	— 14
4	0.0286	687.5	684	646	685	684.5	693.5	— 9	— 9
5	0.0191	753	750	709	752	751	750.5	+ 0.5	+ 1.5
6	0.0127	817	813	769	816	814.5	802	+ 12.5	+ 10.5

	x	H_1	$y = \frac{H_1}{H_0}$	H_2	$y = \frac{H_2}{H_0}$	y beob.	y ber.	Δ	Δ i. c.
7	0.00848	870	866	817.5	867	866.5	849.5	+ 17	+ 18
8	0.00565	911	907	855	907	907	885	+ 22	+ 26
9	0.00377	944	939	885.5	939	939	916	+ 23	+ 27
10	0.00251	963.5	959	903	958	958.5	939.5	+ 19	+ 24
11	0.00167	979	974	916.5	972	973	958	+ 15	

Die Konstante a des Isoamylalkohols ist von derselben Grössenordnung wie die der Isocaprinsäure, deren Radikal dieselbe Zahl von Kohlenstoffatomen enthält, und ist ungefähr anderthalbfach grösser. Der Alkohol übt also eine schwächere kapillare Depression, als die entsprechende Säure aus.

In der letzten Kolumne sind unter Δ i. c. die Abweichungen der Isocaprinsäure angeführt. Aus der Vergleichung von Δ mit Δ i. c. ersieht man leicht, dass, mit Ausnahme des ersten Wertes, die Kurve des Alkohols mit derjenigen der Säure sehr angenähert zusammenfällt, und man kann schliessen, dass die Alkohole demselben Verdünnungsgesetze wie die Säuren folgen. Das Zusammenfallen der beiden Kurven scheint weiter einen indirekten Beweis zu liefern, dass die Abweichung der kapillaren Verdünnungskurve der Isocaprinsäure von derjenigen der Isobuttersäure dem chemischen Charakter der Säure und nicht etwaigen Verunreinigungen zugeschrieben werden muss.

An dieser Stelle ergreife ich die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Wilhelm Ostwald und Sir William Ramsay, meinen wärmsten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die stete wissenschaftliche Unterstützung während meiner Studienjahre auszusprechen.

Leipzig-London-Kiew.