14. Ueber die Oberflächenspannung wässriger Lösungen; von Carl Forch.

(Hierzu Taf. VII, Fig. 1 u. 2 und Taf. VIII.)

Die genauen Messungen Volkmann's¹⁾ über die Oberflächenspannung des Wassers dürften für das Gebiet zwischen 6 und 30° C. auf lange Zeit gültige Zahlen geliefert haben. Es ist mithin möglich, mit Hülfe dieser Constanten als Grundlage die Oberflächenspannung wässriger Lösungen zu untersuchen. So reichhaltig das vorhandene Material auch sein mag, ausreichend ist es doch noch nicht, um ein abschliessendes Urtheil über das Verhalten der wässrigen Lösungen, besonders der stark verdünnten, zu gewähren.

Quinckes Arbeiten auf diesem Gebiete waren die ersten nach heutigen physikalisch-chemischen Begriffen genau durchgeführt. Aber auch sie ergeben, sofern man die nach der Steighöhenmethode beobachteten Zahlen mit den an den gleichen Lösungen nach der Methode der flachen Luftblasen gewonnenen vergleicht, meist recht bedeutende Abweichungen. Ausserdem ergaben sich bei einzelnen Lösungen offenbare Ungenauigkeiten; so z. B. CuSO_4 , wo bei den Beobachtungen nach der zweiten Methode einer Zunahme der Concentration zuerst eine Zunahme, dann eine Abnahme und hierauf wieder eine Zunahme der Oberflächenspannung entspricht. Es dürfte sich daher für manche der von Quincke untersuchten Salze eine Wiederholung der Messungen, und zwar nach verschiedenen Methoden, empfehlen.

Auf Grund des vorliegenden Zahlenmaterials lassen sich besonders zwei Fragen aufwerfen:

1. Inwieweit ist die für anorganische Salze gefundene Proportionalität zwischen der Veränderung der Oberflächenspannung und Concentration wirklich vorhanden und gilt dieselbe auch für bestimmte organische Salze?

2. Lässt sich die von Traube²⁾ für die Fettsäuren und für viele diesen verwandte Körper gefundene Zunahme der mole-

1) P. Volkmann, Wied. Ann. **53**. p. 633. 1894; **56**. p. 457. 1895.

2) J. Traube, Lieb. Ann. **265**. p. 27 ff. 1891.

cularen Erniedrigung der Oberflächenspannung (Oberflächenspannung des Wassers — Oberflächenspannung der Lösung dividirt durch die Concentration ausgedrückt in Gramm-äquivalenten), mit der Verdünnung auch auf noch nicht untersuchte Glieder dieser Reihe bez. auf der von Traube benutzten Methode nicht mehr zugänglichen Concentrationen ausdehnen?

Von den in Betracht kommenden Methoden schied die der Messung der capillaren Steighöhe wegen der experimentellen Schwierigkeit der Benetzung, da es sich im Nachstehenden darum handelte, die verschiedensten Lösungen in nur unter einander vergleichbaren, wenn auch nicht unmittelbar absoluten Maassgrössen zu erhalten, aus. Die Messung der Oberflächenspannung durch Oberflächenwellen nach Matthiessen¹⁾ konnte, da sie betr. der genauen Temperaturbestimmung Schwierigkeiten macht, ebenfalls nicht benutzt werden. Ebenso versprach, wenn man die betr. Messungen Quincke's verglich, die Verwendung flacher Luftblasen nicht den gewünschten Erfolg. Die Bestimmung des Tropfengewichtes hingegen, welche an Stelle aller Längenmessungen Wägungen setzt, schien am ersten die geforderten Bedingungen zu erfüllen. So wenig auch die Methode geeignet sein mag, absolute Werthe zu geben, so gut lässt sie sich zu relativen Messungen verwenden. Der Hauptwerth derselben liegt aber darin, dass sie noch Differenzen im Werth der Oberflächenspannung zu messen erlaubt, bei welchen die anderen versagen, und dass die Bestimmung der Temperatur sehr einfach ist.²⁾

Die einfachste Deutung des Coefficienten und der Oberflächenspannung, definirt nach dem Gewicht der aus einer Röhre fallenden Tropfen, setzt denselben proportional diesem Gewicht, indem sie dasselbe *cet. parib.* dem äusseren Umfang der Röhre proportional annimmt. Nun reisst aber der Tropfen nicht von einer Flüssigkeitssäule vom Radius der Röhre ab, sondern von einer von kleinerem Radius, und zwar ist derselbe, wenigstens für die benutzten Röhrendimensionen, ab-

1) A. Matthiessen, Wied. Ann. **38**. p. 118. 1889. Die Methode ist benutzt von N. Dorsey, Phil. Mag. (5) **44**. p. 369. 1897. Ueber die Genauigkeit vgl. daselbst p. 394 die Werthe von H_2O .

2) Die Litteratur und die geschichtliche Entwicklung der Methode siehe bei J. Traube, Journ. f. prakt. Chem. **34**. p. 297. 1886.

hängig von der Geschwindigkeit, mit welcher sich die Tropfen folgen, und der Oberflächenspannung selbst. Je langsamer die Flüssigkeit nachströmt, um so kleiner wird das Gewicht der Tropfen. Für „Tropfzeiten“ (= Zeiten zwischen zwei Tropfen) von 3—6 Secunden ist das Gewicht fast linear von der Zeit abhängig. Für grössere Geschwindigkeiten nimmt es etwas beschleunigt zu. Ich beobachtete für jede Lösung bei 4 bis 6 verschiedenen Geschwindigkeiten — meistens zwischen 3,5 und 6,5 Secunden — und berechnete nach einer linearen Gleichung das Tropfengewicht für fünf Secunden. Diese Gewichte wurden dann unter einander verglichen.

Der mittlere Fehler einer einzelnen Beobachtung war in ca. 70 Proc. aller Messungen kleiner als 1 pro mille des beobachteten Werthes, der wahrscheinliche Fehler des Mittelwerthes also etwa 0,3 pro mille. Es ist natürlich nicht erlaubt, diesen geringen errechneten Fehler ohne weiteres für die Messungen anzunehmen, denn die Möglichkeit ist wenigstens nicht ausgeschlossen, dass der zweite oben erwähnte Umstand das Endresultat in einzelnen Fällen mehr fälscht. Ueber diese Schwierigkeit konnte nur eine directe Vergleichung der aus der Tropfmethode gewonnenen Werthe mit solchen aus der Steighöhe hinweghelfen. Am geeignetsten erschienen hierzu die Zahlen von J. Traube für Fettsäuren, da letztere für verschiedene Concentrationen möglichst genau untersucht waren. Stellt man graphisch die Messungen von Traube an Ameisen-, Essig- und Buttersäure, welche nach der Methode der capillaren Steighöhe erhalten sind, mit den meinigen zusammen, indem man als Ordinaten die weiter unten definirten Werthe und als Abscissen $\sqrt[3]{m}$ einträgt, so erhält man für verdünnte Lösungen gute Uebereinstimmung; für die stärkeren Lösungen scheint die Steighöhenmethode etwas geringere Werthe in ω zu ergeben; der Charakter der Curve — und darauf kommt es nur an — ist in beiden Fällen derselbe. Im Folgenden sind zu dem gleichen Zweck die Werthe für NaCl, NaNO₃ und Na₂SO₄ nach Beobachtungen von Quincke¹⁾ und Volkmann²⁾ mit denen, welche die Tropfmethode ergab, zusammengestellt. Bei

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 371. 1877.

2) P. Volkmann, Wied. Ann. 17. p. 353. 1882.

den beiden ersten Arbeiten sind hierbei die Concentrationen y definirt als Gehalt an Aequivalenten des Salzes auf 100 Aequivalente Wasser.

Tabelle I.

Q		V		F		Q		V		F	
y	ω/y	y	ω/y	m	ω/m	y	ω/y	y	ω/y	m	ω/m
NaCl						NaNO ₃					
5,779	0,187					8,990	0,106				
		5,262	0,180					8,490	0,109		
		4,200	0,176					4,763	0,110		
4,033	0,187			4,0	0,163	3,947	0,106			4,5	0,114
3,940	0,181			3,2	0,167					3,6	0,113
		2,588	0,166					1,924	0,128	2,7	0,114
2,042	0,185			2,0	0,162					1,8	0,113
		1,732	0,161					0,839	0,142	1,3	0,122
				1,6	0,162					0,45	0,138
				1,2	0,163					0,224	0,147
		0,853	0,175								
				0,8	0,154						
				0,4	0,180						

Q		V		F	
y	ω/y	y	ω/y	m	ω/m
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$					
2,516	0,136	1,732	0,149		
				1,35	0,113
		1,185	0,151		
				1,08	0,123
				0,81	0,129
0,776	0,238				
				0,54	0,137
		0,486	0,164		
				0,27	0,149
				0,13	0,157

Die Lösungen.

Untersucht wurden: NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 ; Zucker; Ameisen-, Essig-, n-Butter-, n-Valerian-, n-Capron-, n-Heptyl-, n-Octyl- und n-Nonylsäure; die Natriumsalze von Ameisen-, Essig-, Butter- und Valeriansäure. Die benutzten Chemikalien waren von E. Merck bezogene purissima bez. — wo solche nicht vorhanden — pura. Die Concentration der Ausgangslösung wurde in den meisten Fällen durch das spezifische Gewicht mit einem Sprengel'schen Pyknometer bestimmt; nur wenn in der Literatur keine genaueren Angaben vorlagen, begnügte man sich mit der Bestimmung durch eine genaue Mohr'sche Waage. Für einige Lösungen (Natr. formic., Natr. acet.; Natr. valer., etc.) wurde der Gehalt aus der Leitfähigkeit bestimmt. Bei der Nonylsäure wurde eine gewogene Menge in einem gemessenen Wasserquantum gelöst. — Die Verdünnungen erfolgten mittels Messkolben und Pipette. — Die Gehalte m bezeichnen die im Liter der Lösung bei 18° enthaltenen Grammäquivalente. — Zur Berechnung dienten die von F. Kohlrausch und L. Holborn in: „Das Leitvermögen der Elektrolyte, insbesondere der Lösungen“ gegebenen Zahlen.

Der Apparat.

Derselbe war in einem möglichst erschütterungsfreien Raume unterirdisch aufgestellt, da die geringsten Bewegungen in der Nähe desselben die Tropfen stark beeinflussten, sodass von einem stetigen Loslösen derselben von dem zurückbleibenden Meniscus dann keine Rede sein konnte. Er bestand aus einem 5 Liter enthaltenden Gefäß, in dessen Boden ein Stück ausgeschnitten war; hier war nach oben eine cylinderförmige, unten offene Büchse mit Deckel eingelöthet. In dieser war die Tropfröhre eingekittet; dieselbe war 5,5 mm weit, aus dünnwandigem Glas, oben stark verengt, und endete — nach oben hin — in

einen ca. 40 cm³ grossen Glasbehälter. In dem äusseren Gefäss, dass allseitig mit Filz bekleidet war, befand sich Wasser als Bad. In den Glasbehälter kam die zu untersuchende Flüssigkeit, welche aus der unten glatt abgeschliffenen Tropfröhre langsam abtropfte. Drehbar aufgestellte Glasgefässe konnten von aussen unter die Tropfröhre gebracht werden. Der cylinderförmige Hohlraum, in welchem das Abtropfen erfolgte, war nach oben und seitlich durch das Wasserbad, nach unten während der Beobachtung durch eine mit Filz bekleidete Zinkplatte gegen Wärmeverluste geschützt. Durch geeignet angebrachte Fenster konnte die Tropfröhre beobachtet werden. Die ersten Versuche — an anorganischen Salze — wurden mit einem in unwesentlichem etwas anders construirten Apparat angestellt.

Die Beobachtung.

Nachdem Glasbehälter und Tropfröhre hinreichend vorgespült waren, wurde das Wasserbad entsprechend gefüllt und kräftig gerührt. Die Tropfgefässe wurden in den cylinderförmigen Raum gebracht und dieser durch Anpressen der Zinkplatte gegen den Boden des Bades unter Zwischenlage dünner Filzstreifen nach aussen hin abgedichtet. Nach einiger Zeit — 6—10 Minuten —, wenn die Temperatur ausgeglichen und die in dem cylinderförmigen Hohlraum befindliche Atmosphäre durch die in denselben getropfte Flüssigkeit hinreichend mit Dampf gesättigt war, wurden in jedem der fünf Gefässe 30 Tropfen der Flüssigkeit aufgefangen und die Tropfzeit bestimmt. Die Temperatur wurde zwischen der Beobachtung an je zwei Gefässen, sowie zu Anfang und nach Ende des ganzen Versuches nach Rühren des Badwassers abgelesen. — Die durch Glasstöpsel rasch verschlossenen Gefässe wurden auf Milligramm genau gewogen.

Die äusserste Verdünnung wurde bei den verschiedenen Substanzen verschieden gewählt, und zwar oft so, dass die Differenz-Oberflächenspannung der Lösung — der des reinen Wassers nur noch etwa das Acht- bis Zwölffache des wahrscheinlichen Fehlers des Mittelwerthes betrug. Es war also dann die äusserste der Messung noch zugängliche Grenze erreicht. Procentisch ist demgemäss die Genauigkeit in w für

die verdünntesten Lösungen gering; aber selbst diese letzten Zahlen schliessen sich graphisch dargestellt, den übrigen in vielen Fällen besser als erwartet an; vgl. Fig. 1 u. 2, Taf. VII.

Die unmittelbar gefundenen Tropfgewichte — Correction auf das Vacuum ist bei der Berechnungsweise des Schluss-ergebnisses unnöthig — wurden mit $[\alpha_{t/R}]$ bezeichnet, da sie sich auf die gerade herrschende Temperatur t und die Tropfzeit R beziehen. Aus ihnen wurden für jede Concentration nach der Gleichung $[\alpha_{t/R}] = A - BR$ nach der Methode der kleinsten Quadrate die wahrscheinlichsten Werthe für die Constanten A und B und alsdann $[\alpha_{t/5}]$ berechnet. Durch Reduction mit dem Temperaturcoefficienten $d\alpha$ wurde dann der Werth $[\alpha_{18/5}]$ erhalten. Um absolute Werthe zu erlangen, diente der von Volkmann angegebene Werth α für reines Wasser bei 18° ; derselbe ist gleich 7,432 mg/mm. Es wurde hierbei der nominelle Werth der Oberflächenspannung eingeführt, weil die übrigen zum Vergleich herangezogenen Zahlen anderer Beobachter sich auch auf diesen Werth beziehen. Mithin erhält man den absoluten Betrag der Oberflächenspannung der betr. Lösung als

$$\alpha = \frac{[\alpha_{18/5}] \text{ Lösung}}{[\alpha_{18/5}] \text{ Wasser}} 7,432.$$

Unter ω versteht man die Differenz α Lösung — α Wasser und mit der molecularen Erhöhung bez. Erniedrigung der Oberflächenspannung ist der Werth ω/m bezeichnet, die Molecularcohesion Traube's.

Die Beobachtungen wurden entweder sehr nahe bei 18° angestellt, oder es wurde bei zwei ziemlich symmetrisch zu 18° liegenden Temperaturen je ein ganzer Beobachtungssatz ausgeführt und hieraus der Temperaturcoefficient gewonnen. Es ergab sich für Wasser:

$$d\alpha = \frac{[\alpha_{t_2/R}] - [\alpha_{t_1/R}]}{\frac{1}{2}([\alpha_{t_2/R}] + [\alpha_{t_1/R}])(t_2 - t_1)}$$

im Mittel zu 0,0022. Für die meisten Substanzen wurde bei mindestens einer Concentration $d\alpha$ bestimmt und für die anderen Gehalte dann durch Rechnung ein solches abgeleitet, da die ganzen Beträge der Temperaturcorrection sehr gering sind, und die verschiedenen $d\alpha$ zwischen etwa 2,2 und 1,2

pro mille nur variiren. Bei einigen der Fettsäuren unterblieb die Bestimmung von $d\alpha$; es wurde alsdann ein der Concentration entsprechendes $d\alpha$ zwischen obigen Grenzwerten angenommen; es konnte dies unbeanstandet geschehen, da bei allen Fettsäuren, bei welchen $d\alpha$ bestimmt wurde, für gleiche Ober- spannung fast gleiche Werthe des Temperaturcoefficienten gefunden wurden.

Die Tropfröhren wurden wiederholt, im ganzen ca. 20 mal, mit Wasser geaicht. Es zeigten sich manchmal bei ein und derselben Röhre im Laufe der Zeit geringe Aenderungen des Tropfgewichtes für reines Wasser. Quincke¹⁾ vermuthet bei analogen Erscheinungen in Capillaren, dass dieselbe Flüssigkeit verschiedene Cohäsion zeigen könne: . . . „ich neige zu der letzteren Ansicht hin, da auch dasselbe Metall (als harter oder weicher Draht), verschiedene Elasticität besitzt.“ Nach allgemeiner Ansicht ist ein Metall, je nachdem es hart oder weich ist, eine physikalisch verschiedene Substanz. Während aber diese Aenderungen nicht nur bei der Elasticität, sondern auch bei den anderen physikalischen Eigenschaften, z. B. dem Leitvermögen, auftreten, haben Lösungen bez. chemisch genau definirte Flüssigkeiten hierin allenthalben gleiche Werthe, so- dass ja gerade diese gleichen physikalischen Eigenschaften als Erkennungszeichen für die Reinheit der Substanz bei Lösungen dienen. Bei der leichten Beweglichkeit der Flüssigkeitsmole- cüle dürften wechselnde physicalische Eigenschaften ohne Aende- rung der Temperatur und des Druckes undenkbar sein.²⁾ Ich glaube, ohne eine solche Annahme auskommen zu können und vermthe viel eher, dass die von mir gefundene Aenderung des Tropfgewichtes auf Rechnung einer geringen Corrosion des Röhrenrandes zu setzen sei, da dieselbe stets auch bei Wie- derholung der Messung an einer bereits früher beobachteten Lösung mit dem gleichen Betrag wie bei reinem Wasser zu constatiren war.

Von einem Einfetten des Aeusseren der Röhre, um ein Hinaufziehen der Flüssigkeit zu vermeiden, wie es Traube anwendet, glaubte ich absehen zu müssen, da Körper, die

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **160**. p. 566. Anm. 1877.

2) Vgl. hierzu: P. Volkmann, Wied. Ann. **17**. p. 377. 1882.

für gewöhnlich als in H_2O unlöslich bezeichnet werden, noch die Oberflächenspannung des Wassers beeinflussen, also die etwa benutzten Mittel möglicherweise nicht einwandfrei sein konnten. So hat z. B. eine „concentrirte Lösung“ von Stearinsäure in Wasser noch deutlich eine von Wasser verschiedene Oberflächenspannung (ca. 0,020 mg/mm).

Nachstehend ist als Beispiel für die Methode eine Beobachtungsreihe ganz angegeben, und zwar eine beliebige gewählte von mittlerer Genauigkeit.

Tabelle II.

n-Octylsäure.

<i>m</i>	<i>t</i>	<i>n</i>	$R_I - R_V$	$A \cdot 10^2$	$B \cdot 10^4$	$A \cdot 10^5$	$[\alpha_5]$	$d\alpha$	$[\alpha_{18^\circ/5}]$
0,00424	18,65	5	3,8—4,8	3 941	1,59	6,0	0,03861		0,03864
0,001407	18,54	5	3,4—4,6	6,163	5,14	5,8	0,05906		0,05910
0,000848	16,20	5	4,3—6,4	6,852	2,72	0,5	0,06716	0,00138	0,06698
0,000848	21,40	4	4,7—5,9	6,850	3,73	8,7	0,06664		—
0,000702	18,44	5	4,1—5,0	7,513	10,46	8,9	0,06988		0,06993
0,000422	18,07	4	4,6—6,0	8,073	4,94	3,4	0,07790		0,07791
0,000211	15,75	5	3,4—5,2	8,914	6,42	15,1	0,08593	0,00185	0,08556
0,000211	21,35	5	3,1—5,1	8,801	5,94	11,8	0,08504		—
0,000106	18,04	5	4,0—5,1	8,959	4,35	3,9	0,08742		0,08743

Es gelten hierfür folgende Bezeichnungen: *m* = Äquivalentgehalt in Gramm im Liter der Lösung bei 18° C.; *t* = Beobachtungstemperatur; *n* = Anzahl der Beobachtungen zu je 30 Tropfen (*n* = 4, 5 oder 6); $R_I - R_V$ = kleinste bez. grösste Tropfzeit; *A* und *B* = Constanten; *A* = mittlerer Fehler einer einzelnen Beobachtung; $d\alpha$ = Temperaturcoefficient in Theilen von $[\alpha_{t/5}]$; $[\alpha_{t/5}]$ = Gewicht eines Tropfens bei der Temperatur *t*° reducirt auf 5 Secunden Tropfzeit; α = Oberflächenspannung in mg/mm für 18° C.; ω = Erhöhung bez. Erniedrigung der Oberflächenspannung der betr. Substanz bei 18° gegen reines Wasser.

Im Folgenden sind die gesammten Versuchsergebnisse aufgeführt, und zwar Concentration, Temperatur bei der Beobachtung, Oberflächenspannung α , deren Erhöhung (bez. Erniedrigung) und die moleculare Aenderung ω/m die drei letzten Grössen auf 18° reducirt.

Tabelle III.

m	t^0	α_{18^0}	ω_{18^0}	ω/m	m	t^0	α_{18^0}	ω_{18^0}	ω/m
NaCl.					$\frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4$.				
4,008	15,87	8,083	0,651	0,163	16,58	18,32	7,751	0,319	0,0192
4,008	21,73	($d\alpha = 0,00054$)			10,38	18,21	7,621	0,189	0,0182
3,200	19,11	7,965	0,533	0,167	6,227	13,33	7,545	0,113	0,0181
1,999	15,43	7,756	0,324	0,162	6,227	22,52	($d\alpha = 0,00166$)		
1,999	23,73	($d\alpha = 0,00179$)			3,113	13,20	7,486	0,054	0,017
1,600	18,60	7,691	0,259	0,162	3,113	24,91	($d\alpha = 0,00209$)		
1,1972	17,80	7,627	0,195	0,163	1,556	17,96	7,463	0,031	0,020
0,7984	18,37	7,555	0,123	0,154	0,949	18,20	7,448	0,016	0,017
0,3987	14,55	7,504	0,072	0,180	0,308	17,74	7,440	0,008	0,030
0,3987	21,52	($d\alpha = 0,00204$)			0,129	18,64	7,440	0,008	0,06
$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$.					HNO_3 .				
1,350	14,95	7,585	0,153	0,113	6,99	18,00	6,747	— 0,685	— 0,098
1,350	19,87	($d\alpha = 0,00195$)			2,32	18,28	7,199	— 0,233	— 0,100
1,078	18,30	7,565	0,133	0,123	1,40	14,88	7,275	— 0,157	— 0,112
0,808	14,81	7,536	0,104	0,129	1,40	23,06	($d\alpha = 0,00170$)		
0,808	19,78	($d\alpha = 0,00203$)			0,834	18,52	7,332	— 0,100	— 0,119
0,539	20,20	7,506	0,074	0,137	0,417	16,17	7,385	— 0,047	— 0,113
0,2689	20,23	7,472	0,040	0,149	0,417	19,16	($d\alpha = 0,00158$)		
0,1343	17,25	7,453	0,021	0,157	Ameisensäure.				
NaNO_3 .					16,05	18,14	4,623	— 2,809	— 0,175
4,5	13,95	7,947	0,515	0,114	3,187	17,95	6,169	— 1,263	— 0,393
4,5	21,28	($d\alpha = 0,00182$)			0,956	18,25	6,873	— 0,559	— 0,584
3,593	17,55	7,836	0,404	0,113	0,3818	15,41	7,179	— 0,253	— 0,662
2,693	13,92	7,738	0,306	0,114	0,3818	20,93	($d\alpha = 0,00195$)		
2,693	22,83	($d\alpha = 0,00174$)			0,1905	17,97	7,297	— 0,135	— 0,707
1,797	17,98	7,637	0,205	0,113	0,0290	18,05	7,417	— 0,015	— 0,56
1,344	15,49	7,595	0,163	0,122	Essigsäure.				
1,344	21,02	($d\alpha = 0,00207$)			10,78	17,60	3,703	— 3,729	— 0,346
0,4477	14,11	7,494	0,062	0,138	3,58	18,11	4,775	— 2,657	— 0,742
0,4477	20,88	($d\alpha = 0,00203$)			1,075	15,92	5,954	— 1,478	— 1,375
0,2237	13,97	7,465	0,033	0,147	1,075	20,21	($d\alpha = 0,00130$)		
0,2237	22,37	($d\alpha = 0,00196$)			0,177	18,12	7,040	— 0,392	— 2,21
Rohrzucker					0,0450	18,33	7,314	— 0,118	— 2,62
0,53	18,00	7,497	0,065	0,0123	0,00268	18,05	7,422	— 0,010	— 3,73
0,265	18,25	7,466	0,034	0,0129					
0,132	13,00	7,451	0,019	0,0144					
0,132	21,50	($d\alpha = 0,00174$)							

Tabelle III (Fortsetzung).

m	t^0	α_{18^0}	ω_{18^0}	ω/m	m	t^0	α_{18^0}	ω_{18^0}	ω/m
<i>n</i> -Buttersäure.					<i>n</i> -Octylsäure ($\alpha = 2,51$).				
0,11	18,22	3,904	— 3,528	— 5,78	0,000848	16,20	5,608	— 1,824	— 2150
0,1215	17,08	5,728	— 1,704	— 14,02	0,000848	21,40	($d\alpha = 0,00138$)		
0,0607	18,50	6,362	— 1,070	— 17,63	0,000702	18,44	5,855	— 1,577	— 2245
0,0306	18,05	6,840	— 0,598	— 19,53	0,000422	18,07	6,524	— 0,908	— 2151
0,00600	17,61	7,310	— 0,122	— 20,33	0,000211	15,75	7,164	— 0,268	— 1270
0,00199	18,60	7,388	— 0,044	— 22,08	0,000211	21,35	($d\alpha = 0,00185$)		
					0,000106	18,04	7,321	— 0,109	— 1047
<i>n</i> -Valeriansäure.					<i>n</i> -Nonylsäure.				
0,227	18,37	3,164	— 4,268	— 18,80	0,000791	18,70	3,957	— 3,455	— 4370
0,0567	18,38	4,358	— 2,574	— 45,40	0,000593	17,93	4,388	— 3,044	— 5130
0,01133	18,38	6,532	— 0,900	— 79,46	0,000370	18,20	5,511	— 1,921	— 5200
0,00227	18,24	7,261	— 0,171	— 75,33	0,000297	18,96	5,948	— 1,484	— 4990
0,00142	18,55	7,334	— 0,098	— 69,00	0,000158	18,21	6,943	— 0,489	— 3095
0,00095	18,32	7,378	— 0,054	— 57,00	0,000074	18,50	7,305	— 0,127	— 1720
<i>n</i> -Capronsäure ($\alpha = 2,52$).					0,000040	18,18	7,389	— 0,043	— 1050
0,0312	16,44	3,938	— 3,494	— 112	0,0000185	18,40	7,423	— 0,009	— 500
0,0312	24,36	($d\alpha = 0,00150$)			Ameisensaures Natrium.				
0,01034	18,23	5,282	— 2,150	— 208	1,25	18,00	7,602	+ 0,170	+ 0,137
0,00468	18,28	6,195	— 1,237	— 264	Essigsaures Natrium.				
0,00372	18,06	6,386	— 1,046	— 281	2,026	18,00	7,461	+ 0,029	+ 0,014
0,00261	17,68	6,692	— 0,740	— 284	Buttersaures Natrium.				
0,000945	18,06	7,222	— 0,210	— 222	0,907	18,40	6,875	— 0,557	— 0,61
0,000307	18,64	7,385	— 0,047	— 153	0,362	12,60	7,208	— 0,224	— 0,62
0,000153	18,43	7,414	— 0,018	— 118	0,362	23,70	($d\alpha = 0,00204$)		
<i>n</i> -Heptylsäure ($\alpha = 2,50$).					0,181	18,35	7,334	— 0,098	— 0,54
0,00807	17,91	4,185	— 3,247	— 402	0,108	17,83	7,369	— 0,063	— 0,59
0,00268	18,00	5,644	— 1,788	— 668	Valeriansaures Natrium.				
0,001608	17,00	6,210	— 1,222	— 760	0,350	17,90	4,587	— 2,845	— 8,1
0,000678	18,82	7,041	— 0,391	— 577	0,223	18,00	5,364	— 2,068	— 9,3
0,000360	18,44	7,276	— 0,156	— 486	0,0835	18,13	6,457	— 0,965	— 11,6
0,000132	18,43	7,393	— 0,039	— 299	0,0127	18,11	7,320	— 0,112	— 8,8
<i>n</i> -Octylsäure ($\alpha = 2,51$).					0,00689	18,38	7,866	— 0,066	— 9,6
0,00424	18,65	3,235	— 4,197	— 990	0,00344	18,43	7,396	— 0,036	— 10,5
0,001407	18,54	4,949	— 2,483	— 1765					

Resultate.

Für die anorganischen Salze (NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3), für Phosphorsäure und Zucker ist ω/m fast constant und positiv;

ob die bei zunehmender Verdünnung auftretende geringe Zunahme in ω/m wirklich richtig ist, lässt sich auch nach dieser Methode nicht sicher behaupten, da die alsdann geringen Werthe von ω nicht mehr hinreichend verbürgt werden können, doch lässt es sich wenigstens für NaNO_3 und Na_2SO_4 aus der Uebereinstimmung mit den Zahlen Volkmann's als sehr wahrscheinlich annehmen.

Für die anderen Säuren — HNO_3 und Fettsäuren — ist im Gegensatze zu den vorstehend genannten ω negativ; ω/m nimmt bei den Fettsäuren mit zunehmender Verdünnung stark zu. Für die Concentrationen, in welchen dieselben bis zur Buttersäure einschliesslich der Messung zugänglich sind, steigen die Werthe von ω/m immer noch; bei den höheren Gliedern dieser Reihe aber bis zur *n*-Nonylsäure einschliesslich erreicht ω/m ein *Maximum* und nimmt alsdann wieder ab. Es tritt also hier *kein constanter Werth der Molecularcohesion*, wie ihn Traube¹⁾ *vermuthet*, auf, und durch Analogie lässt sich auch für die Anfangsglieder der Reihe dasselbe annehmen, nur entzieht sich dies wegen des alsdann sehr klein werdenden Werthes von w der Beobachtung.

Geringe Spuren einer Fettsäure dem Wasser beigefügt ergeben mithin anfangs nur eine geringe Abnahme der Oberflächenspannung, ebenso wie geringe Spuren Wasser einer Fettsäure beigefügt, deren Oberflächenspannung nur wenig erhöhen. Stellt man die Verhältnisse graphisch dar, so verläuft die Curve, deren Ordinate ω , deren Abscisse $\sqrt[3]{m}$ ist, gegen den Werth der Oberflächenspannung des reinen Wassers bez. der reinen Säure nahe parallel der Abscissenaxe. (Taf. VII, Fig. 1 u. 2.) Der Wendepunkt der Krümmung der Curve rückt mit wachsendem Kohlenstoffgehalt zu immer geringeren Werthen von m hin. Berücksichtigt man, dass die höheren Säuren dieser Reihe (Capron-, Heptyl-, Octyl-, Nonylsäure) Oberflächenspannungen von etwa $\alpha=2,6$ bis 2,5 haben, so findet man das überraschende Resultat, dass die Oberflächenspannung einer Lösung von etwa 0,005 bis 0,001-normal sich nicht mehr stark von der der reinen Säure unterscheidet. Die äusserst geringe Löslichkeit dieser Säuren bei der Versuchstemperatur — die an-

1) J. Traube, Liebig's Ann. 265. p. 45. 1891.

geführten Gehalte entsprechen etwa concentrirten Lösungen! — verhindert leider, diese Beziehungen weiter zu verfolgen.

Wählt man zur Abscisse wieder $\sqrt[3]{m}$, zur Ordinate aber ω/m und zwar für die verschiedenen Säuren in der Reihenfolge: Nonyl-, Octyl-, Heptyl-, Capron-, Valeriansäure ω/m bez. 3 ω/m bez. 9 ω/m , 27 ω/m , 81 ω/m , so erhält man die in Taf. VIII dargestellten Curven. Wie man sieht, gilt die von Traube (l. c.) für die Fettsäuren bis einschl. der Valeriansäure gefundene Gesetzmässigkeit, dass die Einführung einer CH_2 -Gruppe ω/m verdreifacht, auch für die höheren Glieder jedenfalls nicht weniger genau, als die Versuchsbedingungen — speciell die Konzentrationsbestimmung — erwarten lassen. Andererseits spricht sich die maximale Molecularcohesion hier sehr deutlich aus. Dieses Maximum tritt hier auf:

bei Nonylsäure	für $m = 0,00042$,
bei Octylsäure	für $m = 0,00061$,
bei Heptylsäure	für $m = 0,00156$,
bei Capronsäure	für $m = 0,00305$,
bei Valeriansäure	für $m = 0,00583$.

Ameisen- und essigsäures Natrium ergaben nur ein sehr geringes ω bez. ω/m und wurden deshalb als weniger aussichtsvoll nicht weiter behandelt. Butter- und valeriansäures Natrium zeigen zwar grössere Werthe in ω und ω/m , aber auffallender Weise speciell das letztere einen eigenartigen Gang in ω/m ; da selbst nur minimale Spuren der freien Säuren, welche den Salzen etwa noch anhaften können, die Werthe sehr stark fälschen mussten, so dürfte die Annahme, dass solche noch vorhanden waren, nicht von der Hand zu weisen sein.

In Taf. VIII sind vier Beobachtungen an Caprinsäure eingetragen; sie zeigen auffallende Abweichung von denen an allen anderen Säuren, und zwar stärkere, als die Beobachtungsmethode bei der ausserordentlich geringen Löslichkeit der Substanz erwarten liess. Stichproben mit einer noch höher stehenden Säure — Laurinsäure — ergaben ähnliche Werthe. Irgend welche Schlüsse dürften sich aus diesen Thatsachen wohl kaum einwandfrei ziehen lassen, da einerseits die Bestimmung der Concentration sehr schwierig bez. ungenau ist und andererseits wohl auch äusserste Reinheit der Substanz nicht mehr gewährleistet ist. Was Fehler der ersten Art

anlangt, so könnten diese das Resultat allerdings wohl kaum in der Weise, wie hier geschehen, beeinflussen, sie könnten die Curve nur verschieben, nicht aber in ihrer Krümmung völlig umkehren.

Gesetzmässigkeit für die Constante B ergaben die Versuche nicht. Für verschiedene Lösungen einer Substanz ergab sich nur in wenigen Fällen eine Veränderung derselben in constanter Richtung.

Die vorstehende Methode dürfte, da sie die Concentrationen der betreffenden Fettsäuren, speciell der höheren, sehr genau *relativ* zu bestimmen erlaubt, sich eignen, die Löslichkeitsverhältnisse für verschiedene Temperaturen bequem zu untersuchen.

M. Gregor und E. H. Archibald¹⁾ leiten die Eigenschaften einer Lösung unter Zuhülfenahme des Dissociationsgrades und der Concentration aus der gleichen Eigenschaft des Lösungsmittels ab. Sie setzen:

$$S = S_w + k(1 - \alpha)m + l\alpha m,$$

worin S bez. S_w Eigenschaften — spezifisches Gewicht, Oberflächenspannung etc. — der Lösung bez. des Wassers, α der Dissociationsgrad, m die Concentration, k und l rechnerisch bestimmte Constanten sind. Formt man die Gleichung auf die vorstehend benutzten Bezeichnungen um, so folgt:

$$\omega/m = K + L\alpha.$$

Die für Ameisen- und Essigsäure durchgeführten Rechnungen ergaben die nachstehend aufgeführten Constanten K und L und die so berechneten Werthe von ω/m , denen zum Vergleiche die beobachteten beigelegt sind.

Ameisensäure		Essigsäure	
$(\omega/m = 0,411 + 3,642 \alpha)$		$(\omega/m = 0,770 + 97 \alpha)$	
beob.	ber.	beob.	ber.
$\omega/m = 0,18$	0,41	0,35	0,78
0,39	0,44	0,74	0,91
0,58	0,46	1,38	1,13
0,66	0,50	2,21	1,73
0,71	0,54	2,62	2,57
0,56	0,73	3,73	3,97

1) M. Gregor u. E. H. Archibald, Transact. Nov. Scot. Inst. Sc. 9. p. 101. 219 u. 307. 1898.

So überraschend gute Resultate die oben erwähnte Formel für die stark dissociirten Salze und deren Gemische giebt, so wenig scheint sie andererseits für die äusserst gering dissociirten Fettsäuren zu gelten. Den für die höheren Glieder dieser Reihe gefundenen Werthen entspricht sie noch weniger, man müsste denn gerade einen für diese Säuren durch nichts erwiesenen Wendepunkt im Gange der Dissociation annehmen.

Es soll natürlich keineswegs weder die Möglichkeit noch sogar die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenhanges zwischen Dissociationsgrad und Molecularcohesion ω/m bestritten werden. Nur dürften die Beziehungen nicht so einfache sein, wie sie die obige Gleichung voraussetzt, denn sie giebt für die Fettsäuren auch nicht annähernd die Wirklichkeit wieder. Bei den anorganischen Salzen, für welche sie allerdings auch in erster Linie wohl aufgestellt ist, sind Dissociationsgrad und Oberflächenspannungserhöhung bei den in Betracht kommenden Gehalten fast constant, jedenfalls aber sehr genähert linear von der Concentration abhängig; in diesem Falle war eine lineare Verwandtschaft jener beiden Grössen untereinander vorauszusehen. Anders hier, wo die elektrolytische Dissociation gerade in dem vorliegenden Gebiete stark beschleunigt zunimmt.

Andererseits ist für die verschiedenen Substanzen die Reihenfolge, je nachdem man sie nach der Dissociation bez. nach der Oberflächenspannung ordnet, eine so vollkommen verschiedene, dass eine *directe* Beziehung beider Grössen unwahrscheinlich ist. So geben eine Erniedrigung der Oberflächenspannung die stark dissociirte Salpeter- und Salzsäure ebenso wie die schwach dissociirten Fettsäuren und andere organische Säuren der verschiedensten Reihen; andererseits erhöhen die Oberflächenspannung Phosphorsäure, Zucker und die anorganischen Salze, während die Na-Salze der Fettsäurereihe mit zunehmendem C-Gehalte von der einen auf die andere Seite wandern, dies allerdings entsprechend der Abnahme der Dissociation. Schwefelsäure bedarf noch einer eingehenden Untersuchung und zwar in mehreren Concentrationen, da bei ihr die Verhältnisse besonders verwickelt sind. Sie ergiebt mit zunehmender Concentration anfangs eine Erhöhung

der Oberflächenspannung¹⁾, erreicht ein Maximum und ergiebt für concentrirte Säure wieder geringere Werthe sogar als Wasser.

Da die nach der Tropfmethode gewonnenen Resultate noch nicht völlig befriedigten, so sind dieselben in die oben gegebene Zusammenstellung der Versuchsergebnisse vorläufig noch nicht eingereiht.

Darmstadt, Physikal. Inst. der Techn. Hochschule.

1) P. Volkmann, Wied. Ann. 17. p. 374. 1882; G. Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 372. 1877; H. Röntgen u. J. Schneider, Wied. Ann. 29. p. 165. 1886.

(Eingegangen 17. Juni 1899.)