

tung» derartiger Versuche wird vergeblich von Hrn. Arrhenius abzuschwächen versucht<sup>1)</sup>. Wird, auch nur für einen einzigen Nichtleiter, ganz insbesondere den Rohrzucker, die Inconstanz der Moleculardepression in verdünnten Lösungen bewiesen, so verliert die Dissociationstheorie absolut jegliche Berechtigung.

Meiner Ansicht nach ist der Beweis leicht zu führen, wenn man sich nur auf den Standpunkt stellt, dass der Versuch nicht durch vorgefasste Meinungen beeinflusst werden sollte.

Berlin, Technische Hochschule.

---

#### 498. J. Traube: Ueber die Capillaritätsconstanten von Salzen beim Schmelzpunkt.

(Eingegangen am 10. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vor Kurzem<sup>2)</sup> erschienenen Abhandlung zeigte ich, dass für wässrige Lösungen organischer Stoffe das Studium der Capillaritätsconstanten bei gleicher Temperatur zu recht eigenthümlichen Gesetzmässigkeiten führte. Für »isocapillare« Lösungen, d. h. für Lösungen von gleicher Capillarität, standen die Zahlen der gelösten Moleküle vielfach in einfachem rationalem Verhältniss; so für isomere Fettsäuren und Ester im Verhältniss 1:1, für Propyl-Allylverbindungen im Verhältniss 1:2, und in zahlreichen homologen Reihen im Verhältniss 1:3:3<sup>2</sup>...3<sup>n</sup>. Es ist dies ein Ergebniss, welches in Anbetracht anderer einfacher und in letzter Zeit viel besprochener Zahlenverhältnisse für Lösungen in mancher Richtung zu denken giebt.

Aber nicht nur nach Seiten der Lösung, sondern auch für die homogenen Flüssigkeiten, haben die Forschungen auf dem Capillaritätsgebiete zu beachtenswerthen Ergebnissen geführt. Ich denke hier vornehmlich an die schönen Ergebnisse der Arbeiten von R. Schiff<sup>3)</sup>.

Schiff hat die Capillaritätskonstante beim Siedepunkte untersucht; ich möchte nun heute zeigen, dass auch der Schmelzpunkt als Vergleichstemperatur Berechtigung hat.

Untersuchungen beim Schmelzpunkt sind übrigens schon vor mehr als 20 Jahren von Quincke<sup>4)</sup> ausgeführt worden.

Quincke gelangte zu dem Ergebniss, dass die Constante Poissons  $a^2 = \frac{2\alpha}{s} = \frac{2\gamma}{s}$ , sowohl bei Elementen, wie Salzen und organischen

<sup>1)</sup> Arrhenius, diese Berichte XXIV, 2256.

<sup>2)</sup> J. Traube, Ann. Chem. Pharm. 265, 27 (1891).

<sup>3)</sup> R. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 223, 47 (1884).

<sup>4)</sup> Quincke, Pogg. Ann. 134, 367 (1867); 135, 621 (1868) u. 138, 141 (1869).

Stoffen sich entweder durch den Werth 4.3 oder ein Multiplum dieses Werthes darstellen lässt.

Quincke bestimmte die Oberflächenspannung  $\gamma$  ( $= \alpha$ ) entweder wie bei den Metallen und Salzen, aus dem Gewichte der Tropfen, welche von Metalldrähten beim Erwärmen in einer geeigneten Flamme herabfielen, oder dem Gewichte der Tropfen, welche aus engen Glassröhren, in denen die Substanzen geschmolzen wurden, herausstropften, oder endlich er bestimmte die Constante  $\gamma$  nach bekannter Methode aus der Gestalt der Tropfen.

Die Constante  $a^2$  wurde aus der beobachteten Grösse  $\alpha$  durch Division durch das specifische Gewicht berechnet.

Ich kann nicht umhin, meine Bedenken gegen das von Quincke aufgestellte Gesetz auszusprechen, obwohl ich mich wegen der Unsicherheit in der Bestimmung von  $s$ , nur auf die Berechnung der Werthe  $\gamma$  beschränkt habe.

Ich halte jedoch die Fehler in den von Quincke berechneten Werthen  $s$  für zu gross, desgleichen auch glaube ich auf Grund der Arbeiten von Guthrie und mir<sup>1)</sup>, über die Abhängigkeit der Tropfengrössen, von äusseren Einflüssen, dass in vielen Fällen die Werthe  $\alpha$  mit zu erheblichen Fehlern verknüpft sein müssen, als dass es nicht gewagt erschiene, auf Grund der vorliegenden Beobachtungen, einen Satz, wie denjenigen Quincke's, auszusprechen.

Mir scheint es vielmehr, dass die Gesetzmässigkeiten in ganz anderer Richtung zu finden sind, wie Quincke annimmt.

Ich beschränke mich heute nur auf die Beschreibung meiner Versuche bei einer Anzahl Kalium- und Natriumsalze.

Nach früheren Arbeiten von mir<sup>2)</sup> gilt für das Tropfengewicht  $G$  keineswegs in allen Fällen die Beziehung  $\frac{G}{2\pi r \alpha} = \gamma$ , wohl aber sind die Tropfengewichte verschiedener Flüssigkeiten proportional den Oberflächenspannungen, also  $\frac{G}{G'} = \frac{\gamma}{\gamma'}$ <sup>3)</sup>, wenn die ebene kreisförmige Abtropffläche stets gleich gross und so gewählt wird, dass die Benutzung vollständig, aber kein Heraufziehen der Flüssigkeit am seitlichen Rande erfolgt.

Dementsprechend benutzte ich zu meinen Versuchen verschiedene tiegelförmige Gefässe von beistehender Form. Der Tropfen bildete

<sup>1)</sup> Guthrie, Proc. Roy. Soc. 8, 444 (1864) und J. Traube, Journ. für prakt. Chem. N. F. 34, 293 (1886); ferner diese Berichte XIX, 1679.

<sup>2)</sup> J. Traube, Journ. für prakt. Chem. N. F. 34, 306 (1886).

<sup>3)</sup> Ueberall, wo ich in der Abhandlung die Constante  $\gamma$  gebrauche, ist eigentlich das Product  $\gamma \cdot \cos \vartheta$  zu setzen, denn nach meinen bisherigen Arbeiten (vergl. u. a. Journ. für prakt. Chem. N. F. 31, 515 [1885]) ist der Randwinkel  $\vartheta$  keinesfalls = 0.

sich an der in der Mitte durchbohrten kreisförmigen Endfläche  $\alpha$ . Ich benutzte je nach der Substanz und der Grösse ihres grösstmöglichen Tropfens vier verschiedene Tiegel, 2 aus Platin I und II mit dem Durchmesser der Abtropfflächen 10 mm bzw. 9.5 mm und 2 Tiegel aus Porzellan III und IV mit dem Durchmesser 4.5 mm bzw. 3 mm. Versuche mit derselben Substanz und Wasser an den verschiedenen Tiegeln überzeugten mich, dass ich jedenfalls keinen Fehler von über 5—6 pCt. beging,

wenn ich das Verhältniss des Tropfengewichtes von Substanz : Wasser für die verschiedenen Abtropfflächen constant setzte.

Die Substanzen wurden derart in diesen Tiegeln mittelst der Gas- oder Gebläseflamme erhitzt, dass möglichst die Flamme den Tropfen nicht berührte; nur bei sehr hochschmelzenden Stoffen war dies erforderlich, da sich grosse Abweichungen zeigten, sobald der Tropfen nicht vollständig klar, sondern schon theilweise erstarrt war. Andererseits durfte aber die Schmelzpunktstemperatur keinesfalls zu weit überschritten werden. Es gelangten daher, besonders bei den leichter schmelzbaren Stoffen, von einer grösseren Anzahl sich nach einander loslösender Tropfen niemals die ersten Tropfen, sondern immer nur solche Tropfen zur Wägung, welche sich zuletzt, aber noch vollständig klar, abtrennten. Stets wurde auf vollständige Benetzung der Abtropffläche geachtet, und zwar gelangten fast immer eine grössere Anzahl von Tropfen zur Wägung.

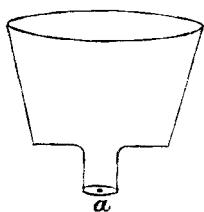
In folgenden Tabellen findet sich unter A das Gewicht eines Tropfens in mg aus der Wägung einer grösseren Anzahl berechnet. M bezeichnet die Mittelwerthe aus diesen Zahlen. Die römischen Ziffern I, II, III und IV bezeichnen die Tiegel, auf welche sich die Beobachtungen beziehen. Unter T befindet sich die aus M berechnete Tropfengrösse, bezogen auf den Wassertropfen bei  $0^\circ = 100$  mg. Setzen wir die Constante der Oberflächenspannung für Wasser von  $0^\circ$   $\gamma = 7.6$ , so besteht zwischen  $\gamma$  und T die Beziehung  $\gamma = \frac{7.6 T}{100}$ .

Ich habe mich jedoch mit der Aufstellung der specifischen Constanten T begnügt. Unter  $T_{na} - T_k$  finden sich die Differenzen der entsprechenden Werthe T für die entsprechenden Natrium- und Kaliumsalze.

Das Gewicht eines Wassertropfens bei  $0^\circ$  wurde gefunden:

für Tiegel I = 128, 128, 128 . . . . .	im Mittel 128 mg,
» » II = 134, 134, 135, 133 . . . . .	» 134 »
» » III = 57.7, 58.2, 59.2, 57.8, 59.2, 58.3, » » 58.6 »	
» » IV <sup>1)</sup> = 40.0, 38.1, 35.0, 41.0, 36.1, 37.5, » » 37.9 »	

<sup>1)</sup> Damit bei Tiegel III und IV der Wassertropfen sich nicht am seitlichen Rande hochzog, war ein vorsichtiges Fetten erforderlich.



			A	M	T
Kaliumchlorid, KCl . . . . .	I	170, 167, 169, 168 . . . . .		168,5	132
Kaliumbromid, KBr . . . . .	I	157, 158, 154, 154 . . . . .		155,7	122
Kalijodid, KJ . . . . .	I	140, 144, 146, 142 . . . . .		143,0	112
Kalumnitrat, KNO <sub>3</sub> . . . . .	I	183, 179, 185, 180, 186 . . . . .		182,6	143
Kalumnitrit, KNO <sub>2</sub> . . . . .	II	195, 190, 194, 195, 192, 191 . . . . .		192,8	144
Kalumchlorat, KClO <sub>3</sub> . . . . .	II	154, 152, 156, 158 . . . . .		155,0	116
Kalumbromat, KBrO <sub>3</sub> . . . . .	II	165, 169, 169, 165, 169 . . . . .		167,4	125
Kalumeyanid, KCN . . . . .	II	167, 178, 176, 173, 173 . . . . .		173,4	129
Kalumeyanat, KCNO . . . . .	II	211, 207, 215, 213, 207 . . . . .		210,6	157
Kalumsulfocyanat, KCNS . . . . .	II	183, 188, 184, 191 . . . . .		186,5	139
Kalumselenocyanat, KCNSe . . . . .	III	25, 25, 30, 29 . . . . .		27,2	46
Kalumformiat, CHKO <sub>2</sub> . . . . .	II	128, 127, 120, 127 . . . . .		125,5	94
Kalumacetat, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> KO <sub>2</sub> . . . . .	{ II	67, 70, 75, 77 . . . . .	{	72,2	{ 54
Kalummonechromat, K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> . . . . .	{ III	33, 34, 35, 34 . . . . .	{	34,0	{ 58
Kalumbichromat, K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	II	228, 236, 242, 246 . . . . .		238,0	178
Kalumtrichromat, K <sub>2</sub> Cr <sub>3</sub> O <sub>10</sub> . . . . .	II	240, 242, 233, 232, 244, 232, 235 . . . . .		236,9	177
Kalumsilikat, K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> . . . . .	II	229, 236, 223, 236 . . . . .		231,0	172
Kalumcarbonat, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	II	225 . . . . .		225	168
Kalummolybdinat, K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> . . . . .	II	295, 292, 295, 294, 297 . . . . .		294,6	220
Kalumwolframat, K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> . . . . .	II	262, 271, 265, 266 . . . . .		266,0	198
Kalummetaphosphat, K <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . .	II	229, 226, 228 . . . . .		227,7	170
Kalummetaarseniat, K <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . .	II	249, 245, 247, 246 . . . . .		246,7	184
Kalumfluorid, K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> . . . . .	II	265, 267, 265, 263 . . . . .		265,0	198
Kalumpyrophosphat, K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	II	249, 253, 255, 248, 246, 257 . . . . .		251,3	187
	II	300, 313, 315 . . . . .		309,3	231

	A	M	T	$T_{\text{na}} - T_k$
Natriumchlorid, NaCl . . . . .	I 196, 195, 194, . . . . .	. . . . .	194.7	152
Natriumbromid, NaBr . . . . .	II 180, 189, 190, 185, . . . . .	. . . . .	185.0	138
Natriumnitrat, NaNO <sub>3</sub> . . . . .	I 192, 197, 190, 197 . . . . .	. . . . .	194.0	152
Natriumnitrit, NaNO <sub>2</sub> . . . . .	II 218, 217, 212, 215 . . . . .	. . . . .	215.5	161
Natriumchlorat, NaClO <sub>3</sub> . . . . .	II 162, 165, 164, 167 . . . . .	. . . . .	164.5	123
Natriumcyanid, NaCN . . . . .	II 194, 190, 190, 194 . . . . .	. . . . .	192.0	143
Natriumformiat, CHNaO <sub>2</sub> . . . . .	II 132, 144, 142, 136, 135 . . . . .	. . . . .	136.0	101
Natriumacetat, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NaO <sub>2</sub> . . . . .	III 30, 30, 31, 31 . . . . .	. . . . .	30.5	52
Natriumpropionat, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NaO <sub>2</sub> . . . . .	{ III 17, 17, 18, 16 . . . . .	{ . . . . .	{ 17.0	{ 29
Natriumvalerianat, C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NaO <sub>2</sub> . . . . .	IV 12, 12, 12 . . . . .	{ . . . . .	{ 12	{ 31.6
Natriumstearinat, C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NaO <sub>2</sub> . . . . .	IV 7, 7, 7, 7 . . . . .	. . . . .	7	18.2
Natriummonochromat, Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> . . . . .	III 10, 12, 11, 11 . . . . .	. . . . .	11	18.8
Natriumbichromat, Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	II 325, 334, 330, 324 . . . . .	. . . . .	328.2	245
Natriumsulfat, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	II 259, 265 . . . . .	. . . . .	262.0	195
Natriumcarbonat, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	II 307, 314, 310, 314, 307 . . . . .	. . . . .	310.4	242
Natriumcarbonat, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	II 368, 368, 376, 372, 366 . . . . .	. . . . .	370	276
Natriumtetraborat, Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	II 314, 314 . . . . .	. . . . .	314	234
Natriummolybdänat, Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> . . . . .	II 308, 312, 312, 314 . . . . .	. . . . .	311.5	232
Natriumwolframat, Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> . . . . .	II 343, 350, 343, 351 . . . . .	. . . . .	346.7	259
Natriumbiwolframat, Na <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	II 251, 255 . . . . .	. . . . .	253.0	189
Natriummethaphosphat, Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . .	II 292, 291, 292, 321, 305 . . . . .	. . . . .	305.8	228
Natriumarseniat, Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> . . . . .	II 324, 325, 339 . . . . .	. . . . .	329.3	246
Natriumvanadinitat, Na <sub>3</sub> VdO <sub>4</sub> . . . . .	II 350, 345, 344 . . . . .	. . . . .	346.3	258
Natriumpyrophosphat, Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	II 436, 440, 434 . . . . .	. . . . .	436.2	325
				94

Was zunächst die Reinheit der angewandten Salze<sup>1)</sup> betrifft, so ist es klar, dass vor Allem in manchen Fällen bei der hohen Temperatur, insbesondere durch die Berührung mit den Flammengasen, eine geringe Zersetzung nicht zu umgehen war. Dies gilt besonders für das Kaliumcyanat, auch vielleicht für die Cyanide der Alkalien, ebenso waren in den Chloraten der beiden Metalle und besonders des Kaliumbromats geringe Mengen der Halogenmetalle nicht zu vermeiden, auch bei den beiden Monochromaten waren die Tropfen nie klar zu erhalten. Das Kaliumsilicat griff so stark das Platin an, dass ich mich mit einer einzigen Beobachtung begnügte. Immerhin lassen sich aus den erhaltenen Zahlen mit genügender Sicherheit einige beachtenswerthe Schlüsse ziehen.

1. Es fällt uns die ausserordentlich kleine Capillaritätsconstante bei einigen der organischen Salze auf. Die Constante nimmt schnell ab in der Reihe der fettsauren Salze mit wachsendem Kohlenstoffgehalt. Die Capillaritätsconstanten von Natriumvalerianat und Natriumpyrophosphat verhalten sich etwa wie 1:18<sup>2)</sup>.

2. Sehen wir von den organischen Salzen mit kleiner Capillaritätsconstante ab, so liegen die Constanten T:

für die einbasischen Kaliumsalze zwischen den Grenzen 112—157,  
für die zwei- und mehrbasischen Kaliumsalze zwischen den Grenzen 168—231,

für die einbasischen Natriumsalze zwischen den Grenzen 123—161,  
für die zwei- und mehrbasischen Natriumsalze zwischen den Grenzen 189—325.

Die Capillaritätsconstante T bzw.  $\gamma$  ist daher in hohem Maasse abhängig von der Basicität der Säuren. Sie wächst mit der Zahl der im Molekül vorhandenen Aequivalente Kalium oder Natrium. Doch ist auch ein grosser Einfluss der Natur des Säureradicals unverkennbar.

3. Die Capillaritätseonstante T nimmt zu von Kalium zu Natrium.

Die Differenz  $T_{\text{Na}} - T_k$  wächst mit der Zahl der Aequivalente der Metalle.

Für die einbasischen Salze liegt diese Differenz zwischen den Grenzen 7 und 20.

Für die mehrbasischen Salze zwischen 18 und 94.

4. In der Grösse der Capillaritätsconstante T, und den Differenzen  $T_{\text{Na}} - T_k$  haben wir daher zwei verschiedene

---

<sup>1)</sup> Die Salze waren bezogen aus den Fabriken von F. Kahlbaum, Berlin und Th. Schuchardt, Görlitz.

<sup>2)</sup> Die grösstmöglichen Tropfen beider Salze stehen etwa im Verhältniss von 1:100.

Methoden, um einbasische von mehrbasischen Säuren zu unterscheiden. Ob man 3- und 4basische Säuren in allen Fällen mit Sicherheit von 2basischen Säuren unterscheiden kann, ist zweifelhaft, da anscheinend zuweilen der Einfluss der Natur der Säure den Einfluss der Basicität verdecken kann.

Das Fluorkalium hat die Zusammensetzung  $K_2F_2$ , das Kalium und Natriummetaphosphat die Formel  $K_2P_2O_6$  bzw.  $Na_2P_2O_5$ , ebenso das Kaliummetaarseniat die Formel  $K_2As_2O_6$ . Für diese Formeln sprechen bekanntlich auch die verschiedenartigsten sonstigen Gründe<sup>1)</sup>.

5. Es scheint, dass für den flüssigen Aggregatzustand, (an den Grenzen des festen) die Molekulargewichte durch die bisher gebräuchlichen Molecularformeln wiedergegeben werden. Hätte das Chlorkalium die Formel  $K_2Cl_2$ <sup>2)</sup>, so wäre schwer einzusehen, warum es sich in Bezug auf sein capillares Verhalten von anderen 2basischen Salzen unterschiede. (Doch ist es auch nicht unmöglich, dass die etwaige Polymerisation der Moleküle im proportionalem Verhältniss steht zu der Anzahl der im Molekül enthaltenen Aequivalente des Metalls<sup>3)</sup>). Die Bestimmung der Capillaritätsconstanten beim Schmelzpunkt liefert uns die erste Methode, welche uns Schlüsse über das Molekulargewicht homogener flüssiger Stoffe gestattet.

6. Die Capillarität erweist sich auch hier als eine »kolligative« Eigenschaft<sup>4)</sup>, d. h. die Moleküle der Salze bestehen in Bezug auf die Capillarität nicht aus einer Summe von Atomen, sondern aus einer Summe von Atomen und Atomcomplexen.

Die vorliegenden Untersuchungen werden fortgesetzt.

Berlin, Technische Hochschule.

<sup>1)</sup> Vergl. u. a. Z. Walden, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 58 u. f. 1888. Während die verschiedensten Gründe für die 2. Basicität der Fluorwasserstoffsäure sprechen, spricht nur das elektrolytische Leitvermögen dagegen. Doch handelt es sich in diesem Falle um Lösungen.

<sup>2)</sup> Jedenfalls ist die Formel  $Cl-K-K-Cl$  ausgeschlossen.

<sup>3)</sup> Galitzine, Zeitschr. für physik. Chemie 4, 426, 1889.

<sup>4)</sup> J. Traube, Ann. Chem. Pharm. 265, 55, 1891.