Über die Capillaritätsconstanten nichtwässriger Lösungen

Dr. **Gustav Jäger.**

Aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1892.)

In der Abhandlung »Über die Verdampfungswärme«¹ habe ich darauf aufmerksam gemacht, wie wichtig es für die Erforschung verschiedener Eigenschaften der Flüssigkeiten wäre, die Capillaritätsconstanten von Lösungen nichtflüchtiger Substanzen in den bewussten Flüssigkeiten zu kennen. Zum Schlusse hatte ich auch in Aussicht gestellt, derartige Untersuchungen nebst Bestimmungen der Verdampfungswärme von Lösungen vornehmen zu wollen. Es gelang mir verhältnissmässig leicht, das erstere Versprechen einzulösen, jedoch zur Messung der Verdampfungswärme konnte ich keine Methode ausfindig machen, welche die nöthige Genauigkeit besessen hätte, so geringe Abweichungen, wie sie zwischen den Verdampfungswärmen des Lösungsmittels und einer verdünnten Lösung bestehen, mit Sicherheit nachweisen zu können. Ich verzichte darauf, all die Schwierigkeiten mitzutheilen, welche sich dabei in den Weg legen, da ich ohnedies nicht in der Lage bin, publicationsfähige Resultate aufzuweisen. Doch will ich wenigstens erwähnen, dass man es hier immer mit variabler Concentration zu thun hat, indem durch die Verdampfung des Lösungsmittels die Lösung immer concentrirter wird. Nun ist aber die Wärmetönung, welche bei der Concentrationsänderung eintritt, von derselben Grössenordnung, wie die Änderung der Verdampfungswärme, welche durch den Zusatz der gelösten

¹ Wiener Berichte, C, S. 1122—1131.

Substanz nach der Theorie hervorgebracht werden soll; in der Regel überwiegt jene sogar bei weitem diese. Es entziehen sich daher diese beiden Grössen der unmittelbaren Beobachtung, so dass man erst durch indirecte Versuche entscheiden muss, in wie weit der eine oder der andere Factor die Verdampfungswärme beeinflusst.

Dadurch erreichen die Fehlergrenzen eine Ausdehnung, welche eine experimentelle Bestätigung jener Schlüsse, die ich in oben genannter Abhandlung über die Verdampfungswärme von Lösungen gezogen habe, vorderhand unmöglich macht. Ich will mich daher begnügen, über die Resultate meiner Messungen der Capillaritätsconstanten nichtwässeriger Lösungen und über einige Folgerungen daraus zu berichten.

Zur Bestimmung der Capillaritätsconstanten benützte ich denselben Apparat, mit welchem ich schon früher verschiedene Flüssigkeiten und wässrige Lösungen¹ untersuchte. Die Einrichtung und den Gebrauch desselben habe ich bereits damals näher beschrieben. Bei den jetzigen Untersuchungen wurden in der Regel drei Messungen an jeder Lösung vorgenommen und der Mittelwerth zur Rechnung benützt. Sämmtliche Versuche wurden nahe bei 17° gemacht und sodann auf diese Temperatur reducirt.

Im Folgenden habe ich das gesammte Beobachtungsmaterial zusammengestellt. Dabei bedeutet h den Höhenunterschied der beiden Enden der Capillarröhren in einem willkürlichen Maasse, M das Moleculargewicht des Gelösten, s das specifische Gewicht, v das specifische Volumen der Lösung, A ist die Zahl der Grammmolekeln an gelöster Substanz im Liter, α die Capillaritätsconstante (c.-g.-s.). Als Lösungsmittel gilt immer jene Flüssigkeit, welche am Kopfe einer jeden Abtheilung angeführt ist.

Äther.

h	
16·30	$s = 0·734$
16·32	$v = 1·366$
16·30	$\alpha = 18·64 (16^{\circ}1)$
Mittel... $\underbrace{16·31}_{(16^{\circ}1)}$	$\alpha = 18·53 (17^{\circ}).$

¹ Wiener Berichte, C, S. 245 ff. und 493 ff.

Benzoësäure, $M = 122$.

	h	$A = 1 \cdot 42$
	16·26	$s = 0 \cdot 8099$
	16·27	$v = 1 \cdot 235$
	16·29	$\alpha = 20 \cdot 32 \quad (16^\circ 3)$
Mittel.	$\underbrace{16 \cdot 27}_{(16^\circ 3)}$	$\alpha = 20 \cdot 22 \quad (17^\circ)$
		$A = 0 \cdot 71$
	16·17	$s = 0 \cdot 7734$
	16·19	$v = 1 \cdot 295$
	16·23	$\alpha = 19 \cdot 41 \quad (16^\circ 2)$
Mittel.	$\underbrace{16 \cdot 20}_{(16^\circ 2)}$	$\alpha = 19 \cdot 31 \quad (17^\circ)$.

Kampfer, $M = 152$.

	h	$A = 1 \cdot 09$
	16·63	$s = 0 \cdot 7762$
	16·58	$v = 1 \cdot 289$
	16·60	$\alpha = 19 \cdot 97 \quad (16^\circ 3)$
Mittel.	$\underbrace{16 \cdot 60}_{(16^\circ 3)}$	$\alpha = 19 \cdot 86 \quad (17^\circ)$.
		$A = 0 \cdot 55$
	16·45	$s = 0 \cdot 7556$
	16·47	$v = 1 \cdot 323$
	16·50	$\alpha = 19 \cdot 36 \quad (16^\circ 6)$
Mittel.	$\underbrace{16 \cdot 47}_{(16^\circ 6)}$	$\alpha = 19 \cdot 29 \quad (17^\circ)$.

Naphthalin, $M = 128$.

	h	$A = 1 \cdot 32$
	16·96	$s = 0 \cdot 7889$
	17·00	$v = 1 \cdot 268$
	16·97	$\alpha = 20 \cdot 73 \quad (16^\circ 5)$
Mittel.	$\underbrace{16 \cdot 98}_{(16^\circ 5)}$	$\alpha = 20 \cdot 64 \quad (17^\circ)$.
		$A = 0 \cdot 66$
	16·78	$s = 0 \cdot 7625$
	16·83	$v = 1 \cdot 311$
	16·80	$\alpha = 19 \cdot 91 \quad (16^\circ 7)$
Mittel.	$\underbrace{16 \cdot 80}_{(16^\circ 7)}$	$\alpha = 19 \cdot 86 \quad (17^\circ)$.

Anilin, $M = 93$.

	h	$A = 1.83$
	16.87	$s = 0.793$
	16.89	$v = 1.263$
	16.89	$\alpha = 20.66 (18^\circ)$
Mittel.	$\underbrace{16.88}_{(18^\circ)}$	$\alpha = 20.80 (17^\circ).$

		$A = 0.89$
	16.57	$s = 0.765$
	16.55	$v = 1.309$
	16.54	$\alpha = 19.64 (17^\circ).$
Mittel.	$\underbrace{16.55}_{(17^\circ)}$	

Äthylalkohol.

	h	
	18.83	$s = 0.7985$
	18.82	$v = 1.253$
	18.82	$\alpha = 23.21 (18^\circ 4)$
Mittel.	$\underbrace{18.82}_{(18^\circ 4)}$	$\alpha = 23.33 (17^\circ).$

Benzoësäure, $M = 122$.

	h	$A = 1.16$
	18.89	$s = 0.8588$
	18.89	$v = 1.164$
	18.91	$\alpha = 24.83 (18^\circ 2)$
Mittel.	$\underbrace{18.90}_{(18^\circ 2)}$	$\alpha = 24.94 (17^\circ).$

		$A = 0.73$
	18.93	$s = 0.8298$
	18.92	$v = 1.205$
	18.94	$\alpha = 24.13 (18^\circ 2)$
Mittel.	$\underbrace{18.93}_{(18^\circ 2)}$	$\alpha = 24.24 (17^\circ).$

Kampfer, $M = 152$.

	h	$A = 1.09$
	19.13	$s = 0.8250$
	19.13	$v = 1.212$
	19.14	$\alpha = 24.28 (18^\circ 8)$
Mittel.	$\underbrace{19.13}_{(18^\circ 8)}$	$\alpha = 24.44 (17^\circ).$

	h	$A = 0.55$
	19.02	$s = 0.8136$
	19.04	$v = 1.228$
	19.02	$\alpha = 23.89 \quad (17^{\circ}3)$
Mittel.	$\underbrace{19.03}_{(17^{\circ}3)}$	$\alpha = 23.91 \quad (17^{\circ})$

Anilin, $M = 93$.

	h	$A = 1.82$
	19.67	$s = 0.8412$
	19.70	$v = 1.189$
	19.65	$\alpha = 25.38 \quad (17^{\circ}8)$
Mittel.	$\underbrace{19.67}_{(17^{\circ}8)}$	$\alpha = 25.46 \quad (17^{\circ})$

		$A = 0.91$
	19.27	$s = 0.8219$
	19.23	$v = 1.217$
	19.30	$\alpha = 24.37 \quad (17^{\circ}2)$
Mittel.	$\underbrace{19.27}_{(17^{\circ}2)}$	$\alpha = 24.39 \quad (17^{\circ})$

Methylalkohol.

	h	
	19.01	$s = 0.7956$
	19.02	$= 1.257$
	19.05	$\alpha = 23.40 \quad (17^{\circ})$
Mittel.	$\underbrace{19.03}_{(17^{\circ})}$	

Benzoësäure, $M = 122$.

	h	$A = 1.41$
	19.11	$s = 0.8585$
	19.09	$v = 1.165$
	19.08	$\alpha = 25.07 \quad (15^{\circ}8)$
Mittel.	$\underbrace{19.09}_{(15^{\circ}8)}$	$\alpha = 24.95 \quad (17^{\circ})$

		$A = 0.70$
	18.91	$s = 0.8283$
	19.00	$v = 1.209$
	18.91	$\alpha = 24.15 \quad (16^{\circ})$
Mittel.	$\underbrace{18.94}_{(16^{\circ})}$	$\alpha = 24.06 \quad (17^{\circ})$

Kampfer, $M = 152$.

	h	$A = 1.09$
	19.24	$s = 0.8254$
	19.28	$v = 1.211$
	19.20	$\alpha = 24.44 \quad (17^\circ 5)$
Mittel.	$\underbrace{19.24}_{(17^\circ 5)}$	$\alpha = 24.49 \quad (17^\circ)$
		$A = 0.54$
	19.11	$s = 0.8024$
	19.13	$v = 1.247$
	19.19	$\alpha = 23.69 \quad (17^\circ 3)$
Mittel.	$\underbrace{19.14}_{(17^\circ 3)}$	$\alpha = 23.72 \quad (17^\circ)$

Anilin, $M = 93$.

	h	$A = 1.82$
	19.89	$s = 0.8405$
	19.89	$v = 1.190$
	19.87	$\alpha = 25.63 \quad (17^\circ 2)$
Mittel.	$\underbrace{19.88}_{(17^\circ 2)}$	$\alpha = 25.65 \quad (17^\circ)$
		$A = 0.92$
	19.30	$s = 0.8209$
	19.23	$v = 1.218$
	19.29	$\alpha = 24.35 \quad (17^\circ 2)$
Mittel.	$\underbrace{19.27}_{(17^\circ 2)}$	$\alpha = 24.37 \quad (17^\circ)$

Chloroform.

	h	
	12.51	$s = 1.409$
	12.47	$v = 0.709$
	12.47	$\alpha = 24.72 \quad (17^\circ 3)$
Mittel.	$\underbrace{12.48}_{(17^\circ 3)}$	$\alpha = 24.76 \quad (17^\circ)$

Benzoësäure, $M = 122$.

	h	$A = 1.40$
	13.53	$s = 1.375$
	13.47	$v = 0.727$
	13.49	$\alpha = 25.61 \quad (17^\circ 2)$
Mittel.	$\underbrace{13.50}_{(17^\circ 2)}$	$\alpha = 25.64 \quad (17^\circ)$

	h	$A = 0.70$
	12.95	$s = 1.392$
	13.01	$v = 0.718$
	12.95	$\alpha = 25.42 (17^{\circ}2)$
Mittel.	$\underbrace{12.97}_{(17^{\circ}2)}$	$\alpha = 25.46 (17^{\circ}).$

Kampfer, $M = 152.$

	h	$A = 1.09$
	13.57	$s = 1.326$
	13.54	$v = 0.753$
	13.55	$\alpha = 25.58 (19^{\circ}6)$
Mittel.	$\underbrace{13.55}_{(19^{\circ}6)}$	$\alpha = 25.90 (17^{\circ}).$

		$A = 0.54$
	12.84	$s = 1.369$
	12.90	$v = 0.731$
	12.93	$\alpha = 24.93 (18^{\circ}5)$
Mittel.	$\underbrace{12.89}_{(18^{\circ}5)}$	$\alpha = 25.10 (17^{\circ})$

Naphthalin, $M = 128.$

	h	$A = 1.31$
	13.60	$s = 1.349$
	13.54	$v = 0.741$
	13.52	$\alpha = 25.92 (17^{\circ}4)$
Mittel.	$\underbrace{13.55}_{(17^{\circ}4)}$	$\alpha = 25.97 (17^{\circ}).$

		$A = 0.66$
	13.03	$s = 1.377$
	13.06	$v = 0.726$
	13.03	$\alpha = 25.35 (17^{\circ}6)$
Mittel.	$\underbrace{13.04}_{(17^{\circ}6)}$	$\alpha = 25.42 (17^{\circ}).$

Anilin, $M = 93.$

	h	$A = 1.83$
	13.74	$s = 1.346$
	13.81	$= 0.730$
	13.82	$\alpha = 26.68 (17^{\circ}8)$
Mittel.	$\underbrace{13.79}_{(17^{\circ}8)}$	$\alpha = 26.78 (17^{\circ}).$

	h	
	13·06	$A = 0·91$
	13·12	$s = 1·378$
	13·15	$v = 0·726$
	$\underbrace{13·11}$	$\alpha = 25·49 (17^\circ)$
Mittel.	$13·11 (17^\circ)$	

Aceton.

	h	
	19·65	$s = 0·8027$
	19·58	$v = 1·244$
	19·61	$\alpha = 24·33 (17^\circ 6)$
	$\underbrace{19·61}$	$\alpha = 24·40 (17^\circ)$
Mittel.	$19·61 (17^\circ 6)$	

Benzoësäure, $M = 122$.

	h	
	19·87	$A = 1·42$
	19·90	$s = 0·8656$
	19·88	$v = 1·155$
	$\underbrace{19·88}$	$\alpha = 26·30 (13^\circ 8)$
Mittel.	$19·88 (13^\circ 8)$	$\alpha = 25·90 (17^\circ)$

	19·78	$A = 0·71$
	19·79	$s = 0·8380$
	19·80	$v = 1·194$
	$\underbrace{19·80}$	$\alpha = 25·43 (14^\circ 7)$
Mittel.	$19·79 (14^\circ 7)$	$\alpha = 25·15 (17^\circ)$

Kampfer, $M = 152$.

	h	
	19·81	$A = 1·09$
	19·76	$s = 0·8327$
	19·82	$v = 1·201$
	$\underbrace{19·80}$	$\alpha = 25·32 (18^\circ 5)$
Mittel.	$19·80 (18^\circ 5)$	$\alpha = 25·51 (17^\circ)$

	19·93	$A = 0·55$
	19·93	$s = 0·8198$
	19·92	$v = 1·220$
	$\underbrace{19·93}$	$\alpha = 25·15 (17^\circ)$
Mittel.	$19·93 (17^\circ)$	

Naphthalin, $M = 128$.

	h	$A = 1.32$
	20.09	$s = 0.8468$
	20.11	$v = 1.181$
	20.06	$\alpha = 26.08 \quad (17^\circ)$.
Mittel.	$\underbrace{20.09}_{(17^\circ)}$	

		$A = 0.66$
	19.94	$s = 0.8275$
	20.00	$v = 1.208$
	20.00	$\alpha = 25.43 \quad (16^\circ 6)$
Mittel.	$\underbrace{19.98}_{(16^\circ 6)}$	$\alpha = 25.38 \quad (17^\circ)$.

Anilin, $M = 93$.

	h	$A = 1.82$
	20.39	$s = 0.8459$
	20.35	$v = 1.182$
	20.30	$\alpha = 26.40 \quad (18^\circ 5)$
Mittel.	$\underbrace{20.35}_{(18^\circ 5)}$	$\alpha = 26.59 \quad (17^\circ)$.

		$A = 0.91$
	20.15	$s = 0.8298$
	20.21	$v = 1.205$
	20.12	$\alpha = 25.72 \quad (16^\circ 8)$
Mittel.	$\underbrace{20.16}_{(16^\circ 8)}$	$\alpha = 25.69 \quad (17^\circ)$.

In der Abhandlung »Das Gesetz der Oberflächenspannung von Lösungen«¹ habe ich den Satz abgeleitet: »Die Capillaritätsconstante α' einer Lösung wächst proportional der Concentration, und es ist in ein und demselben Lösungsmittel die moleculare Zunahme der Capillaritätsconstanten für alle gelösten Substanzen eine constante Grösse.« Wenn wir daher mit μ eine Constante und mit q die Zahl der im Liter gelösten Grammolekeln bezeichnen, so

$$\alpha' = \alpha + \mu q.$$

Allerdings sind unsere Lösungen noch lange nicht so verdünnt, dass wir von ihnen die volle Giltigkeit dieser Gleichung erwarten

¹ Wiener Berichte, C, S. 496.

könnten. Wir müssen uns daher im Folgenden auch immer mit angenäherten Resultaten begnügen. Es wäre natürlich sehr schwer zu entscheiden, welche Concentration zur Bestimmung der molecularen Zunahme am geeignetsten ist. Je verdünnter nämlich die Lösung, desto grösser die Beobachtungsfehler, je grösser die Concentration, desto grösser die Abweichung der thatsächlichen Capillaritätsconstanten von der theoretischen. Ich begnügte mich, die theoretisch gefundene Gleichung als gültig anzunehmen und einen Mittelwerth μ aus den verschiedenen Messungen zu berechnen, wobei der grösseren Concentration immer das doppelte Gewicht der geringeren gegeben wurde.

Die Ergebnisse enthält folgende Tabelle.

	Benzoësäure	Kampfer	Naphthalin	Anilin
Äther	1 16	1·27	1·74	1·24
Äthylalkohol	1·28	1·03	—	1 17
Methylalkohol.	1·05	0·86	—	1 17
Chloroform	0·75	0·91	0·91	1·00
Aceton	1·06	1 13	1·34	1·27

Als wichtiges Resultat zeigt sich vor Allem deutlich, dass die Capillaritätsconstante der Lösung immer grösser ist, als die des Lösungsmittels. Was die Übereinstimmung der einzelnen μ anbelangt, so macht nur das Naphthalin in ätherischer Lösung eine grössere Abweichung. Ich will nicht entscheiden, worin der Grund hievon liegt, da bei diesen Untersuchungen die idealen Resultate, sei es durch zu grosse Concentration, durch Dissociation oder andere Vorgänge, sehr leicht gestört werden können. In den folgenden Rechnungen erlaubte ich mir jedoch den Werth des μ , welchen das Naphthalin im Äther ergab, wegzulassen. Als Mittelwerth der molecularen Änderung der Capillaritätsconstanten ergibt sich sodann:

	μ
Äther	1·22
Äthylalkohol	1 16
Methylalkohol.	1·03
Chloroform	0·89
Aceton	1·20.

In der bereits erwähnten Abhandlung: »Das Gesetz der Oberflächenspannung von Lösungen« habe ich nun weiter gezeigt, wie man aus der molecularen Zunahme der Capillaritätsconstanten und dem osmotischen Drucke einer Lösung auf den gegenseitigen Abstand der Molekeln des Lösungsmittels schliessen könne. Es ergab sich dafür die Gleichung:

$$\delta = \frac{2(\alpha' - \alpha)}{p},$$

wenn unter α' die Capillaritätsconstante der Lösung, unter α jene des Lösungsmittels und unter p der osmotische Druck der Lösung verstanden wird.

Beziehen wir alles auf eine Normallösung, welche eine Grammmolekel im Liter gelöst enthält, so

$$\delta = \frac{2\mu}{p}.$$

Da der osmotische Druck dem Drucke eines Gases in jeder Beziehung entspricht, so können wir die Grösse p leicht finden. Sie ist in absolutem Maasse (c.-g.-s.) ausgedrückt gleich $226 \cdot 10^5$, daher:

$$\delta = \frac{2\mu}{226 \cdot 10^5} \text{ cm.}$$

Nehmen wir an, die Flüssigkeitsmolekeln liegen dicht aneinander, so können wir δ direct als den Durchmesser einer Molekel auffassen. Wir erhalten so für die verschiedenen Flüssigkeiten:

	δ
Äther	.108 · 10 ⁻⁹ cm
Äthylalkohol	.103
Methylalkohol.	91
Chloroform	79
Aceton	.106

Ohne mich auf weitere Angaben einzulassen, will ich nur erwähnen, dass unsere Resultate mit jenen Werthen, welche andere Methoden ergaben, soweit man es bei derartigen Rechnungen verlangen kann, sehr gut übereinstimmen. Im Folgenden

werden wir sehen, dass wir nach einer ganz anderen Methode vollständig analoge Grössen erhalten.

Wie ich in der Abhandlung: »Über die Verdampfungswärme«¹ ausgeführt habe, lässt sich die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit durch die Gleichung:

$$r = a + b + c$$

darstellen, wobei a die zu leistende äussere Arbeit, b die Arbeit zur Überwindung der Capillarkräfte und c die Arbeit bei der Änderung der Constitution der Molekeln bedeutet, wenn die Flüssigkeit in Dampfform übergeht. Ferner wissen wir aus der schon mehrfach erwähnten Abhandlung über die Oberflächenspannung von Lösungen, dass sich die Capillaritätsconstante der Lösung darstellen lässt durch die Gleichung:

$$\alpha' = \alpha(1 + \kappa q),$$

die moleculare Erniedrigung der Dampfspannung dagegen ist gegeben durch:

$$\frac{d-d'}{d} = q(\kappa - \lambda)k.$$

κ , λ und k sind Constanten, die sich aus den Dampfspannungen und Capillaritätsconstanten der Lösungen finden lassen. Ich halte es für überflüssig, den dabei einzuschlagenden Weg noch einmal zu wiederholen und verweise diesbezüglich auf die schon öfter erwähnten Abhandlungen.

Kennt man nun die Grössen κ und $\kappa - \lambda$, so ist es leicht, die Grösse b der Verdampfungswärme r zu finden, indem:

$$b = \frac{\kappa - \lambda}{\kappa} r$$

ist. Weiters wurde gezeigt, dass, wenn ρ die Dichte der Flüssigkeit ist, der innere Druck derselben durch die Gleichung:

$$A = \frac{b\rho}{2}$$

¹ Wiener Berichte, C, S. 1123.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1892

Band/Volume: [101_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Jäger Gustav

Artikel/Article: [Über die Capillaritätsconstanten nichtwässriger Lösungen. 158-170](#)