

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

- Eichhorn. Ueber die Einwirkung humusreicher Erden auf Salze, besonders phosphorsauren Kalk. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)
 Chr. Rump. Studien über die Benzoë und einige damit verwandte Harze. Hannover 1878. (Vom Verf.)
 O. G. Landgrebe. Ueber Verbindungen des Cyans mit organischen Basen. Inaug.-Dissert. Berlin 1878. (Vom Verf.)
 O. Jacobsen. Beiträge zur Chemie des Meerwassers. (Vom Verf.)
 Alf. Cossa. Ricerche chimiche su minerali e rocce dell' isola di Vulcano. Sep.-Abdr. Roma 1878. (Vom Verf.)
 L. Roesler. Mittheilungen der k. k. chemisch-physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg. Heft II. Beiträge zur Klärung und Conservirung des Weines von L. Weigert. Wien 1878. (Vom Herausgeber.)

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

204. A. Ladenburg: Untersuchungen über den absoluten Siedepunkt.

(Eingegangen am 24. April; vorgetr. in der Sitzung vom Verfasser.)

I. Vorlesungsversuche.

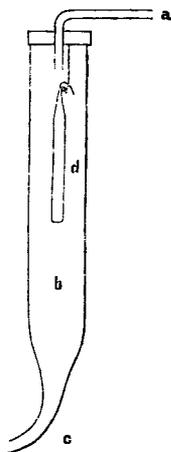
Oggleich die Versuche von Cagniard Latour, Drion, Wolf, Mendelejeff und Andrews von grosser Wichtigkeit für das Verständniss der Beziehungen zwischen Dampf- und Flüssigkeitszustand sind, so scheinen sie doch von den Chemikern kaum beachtet worden zu sein. Da es nun aber sehr wünschenswerth ist, in die Vorlesungen über allgemeine Chemie die wichtigsten Sätze der kinetischen Gastheorie aufzunehmen, so wird man nicht umbin können, die Beziehungen zwischen Volum und Druck bei Gasen und Dämpfen eingehend zu behandeln. Man wird sich nicht mit dem Mariotte'schen oder besser Boyle'schen Gesetze begnügen, man wird die Bedeutung der Isothermen auseinandersetzen und dann also auch Andrews interessante Versuche besprechen müssen, was nothwendig die Behandlung der Erscheinungen beim kritischen Punkt oder absoluten Siedepunkt mit sich bringt.

Bekanntlich sind über diese Erscheinungen verschiedene Ansichten ausgesprochen worden, was es doppelt wünschenswerth macht, eine einfache und ungefährliche Methode zur Beobachtung derselben zu besitzen und solches wurde mit den einfachsten Mitteln erreicht¹⁾. Die

¹⁾ In der Sitzung machte mich Hr. A. W. Hofmann auf von Lenoir angefertigte Röhren aufmerksam, welche theilweise mit flüssiger Kohlensäure gefüllt sind und auch zu Vorlesungszwecken benutzt werden können.

folgenden Versuche sind gemeinschaftlich mit stud. Wundt ausgeführt und ich glaube, dass jeder, der dieselben wiederholt, über die Deutung der hauptsächlichsten Erscheinungen nicht mehr in Zweifel sein kann.

Wir benutzten zu unseren Versuchen Glasröhren von etwa 2—3 Mm. Glasstärke und 1—4 Mm. lichter Weite. Dieselben wurden zum vierten Theil bis zur Hälfte mit niedrig siedenden Flüssigkeiten wie SO_2 , NO_2 , Cl_2 und Aether gefüllt, dann oben zugeschmolzen, nachdem die Luft durch Kochen möglichst ausgetrieben war. Das Erhitzen geschah meist im Anilindampf und die Beobachtungen wurden aus einem andern Zimmer mittelst eines Fernrohrs ausgeführt. Allerdings explodirte bisher nur ein einziges Rohr, doch wird Jeder mit grösserer Ruhe und Sicherheit beobachten, wenn er weiss, dass er keiner Gefahr ausgesetzt ist.



Der Apparat ist ohne Weiteres aus nebenstehender Zeichnung verständlich. a steht mit einer kupfernen Destillirblase in Verbindung, welche den Anilindampf oder den Dampf einer andern hochsiedenden Flüssigkeit liefert. Die Röhre b ist oben durch einen Stopfen verschlossen, in welchen ein Draht eingeklemmt ist, an dem das zu beobachtende Glasrohr d hängt. Um dies bequem ausführen zu können, ist das obere Ende der Glasröhre zu einem kleinen Häkchen ausgezogen. Durch c strömt der Anilindampf nach dem Kühler und der Vorlage. Die Regulirung des Gaszufflusses unter der Destillirblase geschieht zweckmässig vom Orte der Beobachtung aus, um eine zu rasche Erhitzung der Röhre zu vermeiden und eine Beendigung des Versuchs in jedem Augenblick zu ermöglichen. Soll der Versuch in der Vorlesung gemacht werden, so wird der Apparat im Vorbereitungszimmer aufgestellt und die Beobachtung geschieht durch Fernröhre resp. Operngucker, falls geeignete Vorrichtungen vorhanden sind, geschieht die Darstellung durch Projection.

Die Versuche mit Schwefligsäureanhydrid haben ergeben, dass der absolute Siedepunkt desselben, der früher zu 140° angegeben wurde ¹⁾ jedenfalls unter 182° liegt, denn die Flüssigkeit im Rohr verschwand beim Erhitzen im Anilindampf vollständig, gleichviel ob dasselbe zum vierten Theil oder zur Hälfte damit gefüllt war. Im letztern Fall kann man deutlich die Zunahme des Flüssigkeitsvolums beobachten und daran den grossen Ausdehnungscoefficienten der Flüssigkeiten nahe bei ihrem absoluten Siedepunkt demonstrieren. Weiter lässt sich sehr schön die Abnahme von Cohäsion und Adhäsion mit steigender

¹⁾ Drion, Annales de Chimie et de Physique III, 56, 37.

Temperatur wahrnehmen: der Anfangs deutlich concave Meniskus wird schliesslich ganz horizontal, und die Steighöhe in einem in die Flüssigkeit tauchenden Capillarrohr nimmt merklich bis Null ab. Ist die Temperatur des absoluten Siedepunkts erreicht, so verschwindet die zwischen Dampf und Flüssigkeit bestehende Trennungsfläche, das letzte Merkmal der bis dahin vorhandenen Flüssigkeit. Unterbricht man jetzt die Dampfzuführung, so dauert es einige Minuten bis das Rohr eine Veränderung zeigt, plötzlich bildet sich meist nahe dem Ort, wo der Meniskus verschwand, ein starker, deutlich begrenzter Nebel etwa 2—3 Cm. lang und in dem Nebel erscheint der Meniskus wieder, so dass also plötzlich wieder etwa $\frac{1}{3}$ des Rohrs mit Flüssigkeit erfüllt sind, an welcher Erscheinung sehr frappant demonstrirt werden kann, dass die latente Wärme der Flüssigkeit bei ihrem absoluten Siedepunkt Null ist.

Die auffallendste Erscheinung des ganzen Versuchs, die Bildung des Nebels, zeigt sich nur, wenn die Röhre viel Flüssigkeit enthält. War sie nur $\frac{1}{4}$ mit SO_2 angefüllt, so sammelt sich die Flüssigkeit tropfenweis im Rohr an. Der Nebel, der seiner ganzen Erscheinung nach dem Bläschendampf vergleichbar ist, also wohl durch eine Mischung von Flüssigkeit und Dampf zu Stande kömmt, ist insofern auffallend, als er nur an einer gewissen Stelle des Rohrs auftritt, wonach anzunehmen wäre, dass sich nur dort die beiden Aggregatzustände gemeinschaftlich vorfinden.

Lässt man den Anilindampf von unten auf das zugeschmolzene Rohr einwirken, indem man dies in ein, etwas Anilin enthaltendes, langes Glasrohr hängt und letzteres mit einer kräftigen Flamme erhitzt, so ist die Erscheinung insofern anders, als das Schwefligäureanhydrid in starkes Sieden geräth. Eine ähnliche Beobachtung macht man auch, wenn man das ganze Rohr mit Flüssigkeit umgibt und diese erhitzt, namentlich wenn letzteres rasch geschieht, da dann bedeutende Temperaturdifferenzen zwischen den verschiedenen Schichten vorhanden sind. Als wir das zur Hälfte mit SO_2 gefüllte Rohr in flüssigem Anilin erhitzten, stieg der Meniskus bis in die oberste Spitze des Rohrs, wo er verschwand und kam auch beim Erkalten ganz oben wieder zum Vorschein.

Ueber unsre Versuche mit NO_2 ist nicht viel zu berichten, wir können hier nur die schon von Drion gemachte Beobachtung bestätigen, dass sowohl die Flüssigkeit wie der Dampf von NO_2 bei höheren Temperaturen so dunkel werden, dass sie absolut kein Licht mehr durchlassen und dass somit jede Beobachtung unmöglich wird.

Das mit Chlor gefüllte Rohr enthielt etwa $\frac{1}{4}$ Flüssigkeit. Wir hatten dasselbe aus Chlorhydrat gewonnen, indem wir dies im zugeschmolzenen Rohr zerlegten und das freiwerdende Chlor über CaCl_2 trockneten. Das flüssige Chlor wurde in einer Kugel aufgefangen,

die andererseits in eine Capillare ausgezogen war. Nachdem die Zersetzung beendigt war, wurde die Spitze der letzteren abgebrochen und das flüssige Chlor in ein stark gekühltes, 2 Mm. weites und 3 Mm. starkes Glasrohr eingegossen und zugescholzen. Der absolute Siedepunkt des Chlors liegt verhältnissmässig hoch, denn weder im Wasser- noch Toluoldampf konnte dasselbe vollständig vergast werden. Beim Erhitzen in flüssigem Anilin wurde dies erst erreicht als das Anilin in lebhaftem Sieden war, auch im Anilindampf verschwand das flüssige Chlor vollständig ¹⁾. Die Erscheinungen dabei sind denen für SO₂ angegebenen ähnlich. Zuerst stieg der Meniskus ein wenig, dann fing das Chlor zu siedeln an, das Volum der Flüssigkeit nahm mehr und mehr ab, bis es schliesslich verschwand. Kurz vorher konnten wir die annähernde Gleichheit der Farbe von flüssigem und dampfförmigem Chlor beobachten. Beim Erkalten erscheint auch hier wieder ein Nebel, aus dem der Anfangs ganz horizontale Meniskus hervortritt, nachher bildet sich ein starker Chlorregen und das Niveau der Flüssigkeit steigt.

II. Methode zur Bestimmung des absoluten Siedepunkts ²⁾.

Mein Augenmerk musste jetzt, nachdem es sich gezeigt hatte, dass derartige Versuche so leicht ausführbar sind, darauf gerichtet sein, die Temperaturen, bei denen die vollständige Vergasung von Flüssigkeiten erfolgt, festzustellen. Derartige Versuche sind schon ausgeführt und sicher lässt die Bestimmung des kritischen Punkts der Kohlensäure durch Andrews, was Genauigkeit betrifft, Nichts zu wünschen übrig. Doch erfordert diese Methode einen complicirten Apparat, eine grosse Reihe von Beobachtungen und ist jedenfalls nur schwierig bei höheren Temperaturen ausführbar. Die Methode von Cagniard de la Tour, welche von Wolff und Drion in wenig veränderter Form wieder benutzt wurde, ist sicher nicht ungefährlich und wohl auch nicht fehlerfrei.

Ich habe um eine einfache, ganz ungefährliche und einigermaassen genaue Methode zur Bestimmung dieser Temperaturen zu erhalten, schon verschiedene Versuche gemacht, ohne behaupten zu können, meinen Zweck vollständig erreicht zu haben. Das Erhitzen in Flüssigkeitsbädern habe ich, da ohne fortwährendes Rühren eine gleichmässige Temperatur nicht zu erreichen ist, für unzuweckmässig gehalten und bin nach einigen vergeblichen Bemühungen einstweilen bei einem Thermostat, der nach Bunsen's vortrefflichem Prinzip construirt ist, stehen geblieben. Es wurden zwei Thermometer angewendet, deren

¹⁾ Es wäre nicht undenkbar, dass das Chlor Spuren von Feuchtigkeit enthielte, welche den absoluten Siedepunkt erhöhten.

²⁾ Auch bei diesen Versuchen bin ich durch stud. Wundt unterstützt worden, dessen Eifer und Geschicklichkeit ich hier rühmend anerkennen will.

Kugeln in der Nähe der zwei Röhrenenden aufgestellt waren und die in verschieden dickwandigen Glasröhren steckten. Die Ablesung geschah mittelst Fernröhren und die Erhitzung wurde so geleitet, dass die Thermometer, die bei raschem Temperaturwechsel bedeutende Differenzen zeigten, in der Nähe der zu beobachtenden Temperatur, auf welche etwa der Thermostat eingestellt war, nahe dieselbe Temperatur gaben. Als absoluter Siedepunkt kann die Temperatur angesehen werden, bei welcher die zwischen Flüssigkeit und Dampf bestehende Trennungsfläche vollständig verschwunden ist, aber auch diejenige, bei welcher beim Erkalten der Nebel auftritt. Die erstere lässt sich des allmählichen Verschwindens des Meniskus wegen nicht so genau beobachten, als letztere, die übrigens nur wenig verschieden von jener gefunden wurde. Da ich die bis jetzt gefundenen Resultate noch nicht als endgültige betrachte, so begnüge ich mich mitzutheilen, dass wir den absoluten Siedepunkte von SO_2 bedeutend höher als Drion zwischen 157 und 161° , den des Chlors zu 148° und den des Aethers bei 196° gefunden haben ¹⁾. (Cagniard Latour und Wolf gaben diesen bei 200° an.)

Ich habe auch schon begonnen, die Grösse der mannigfaltigen Fehler dieser Bestimmungen kennen zu lernen, doch sind diese Versuche noch nicht so weit gediehen, um jetzt schon eine Beschreibung zu gestatten. Ich behalte mir darüber eine ausführliche Mittheilung vor und beabsichtige nach Beseitigung der hauptsächlichsten Fehlerquellen die absoluten Siedepunkte einer grossen Zahl von Flüssigkeiten zu bestimmen.

205. W. Lange: Ueber die Natur der in den Pflanzen vorkommenden Siliciumverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Institut in Kiel.]

(Eingegangen am 24. April; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Ladenburg.)

Im 5. Bande (S. 568) dieser Berichte hat Hr. Professor Ladenburg die Resultate von Versuchen veröffentlicht, welche zur Beantwortung der Frage dienen, ob siliciumorganische Verbindungen sich in den Pflanzen finden möchten. Einen weiteren Beitrag zu dieser Antwort liefert das Folgende.

Ich stellte mir besonders zwei Aufgaben. Erstens sollte an einer Pflanze auf chemischem Wege wirklich nachgewiesen werden, welche

¹⁾ Bei einem Versuch mit Aether, in dem das Rohr etwa $\frac{1}{2}$ mit Flüssigkeit erfüllt war, stieg der Meniskus beim Erhitzen in die äusserste Spitze und war dort schon bei 190° verschwunden, während innerhalb starke Bewegung wahrnehmbar blieb. Hier wäre wohl anzunehmen, dass das ganze Rohr mit Flüssigkeit erfüllt war.