

unterscheidet sich sowohl durch den Schmelzpunkt als durch den Wassergehalt des Platindoppelsalzes auf das bestimmteste sowohl von der Cinchoninsäure als auch von der β -Chinolincarbonsäure. Sie ist demnach die noch fehlende dritte von der Theorie vorhergesehene Chinolincarbonsäure, und da die Constitution derselben durch ihre Beziehung zum Chinaldin, wie bereits hervorgehoben wurde, als die einer α -Chinolincarbonsäure gegeben ist, so muss die Cinchoninsäure als γ -Chinolincarbonsäure angesprochen werden.

452. Georg W. A. Kahlbaum: Ueber die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck.

(Eingegangen am 11. October.)

Seit einer Reihe von Jahren hat man in das Gebiet organisch-chemischen Arbeitens eine Methode eingeführt, die wegen der grossen Vortheile, welche sie bietet, bald allgemeinste Verbreitung fand; ich meine das Sieden im luftverdünnten Raum.

Die Schwierigkeiten, die sich dem an sich alten Verfahren entgegenstellten, waren gehoben, als es gelungen war, kleine handliche Apparate, die selbstthätigen Wasserstrahlpumpen zu construiren, die es ermöglichten, mit Aufwendung geringer Arbeitskraft eine ziemliche Luftverdünnung hervorzubringen, deren weiterer Vortheil noch besonders darin bestand, dass ein ununterbrochenes Saugen die Luftverdünnung trotz etwa auftretender Gase und Dämpfe constant erhielt.

Wohl noch als letzter Ausläufer des Dalton'schen Gesetzes¹⁾ galt allgemein in den Laboratorien die Regel, dass dem Sinken des Barometers um 1 cm ein Sinken der Siedetemperatur um 1° entspräche. Ich weiss nicht, wem diese Regel zu verdanken, nur ist gewiss, dass sie sich im allgemeinen grosse Verbreitung und Anerkennung erfreute. Man sprach sie nach, ohne sich die Mühe zu geben, sie auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Die vielfache Gelegenheit die ich hatte, Körper in der Luftleere theils selbst zu sieden, theils, und dieses besonders, sieden zu sehen, wies mir die Unrichtigkeit der Regel nach, und ich beschloss, das Sieden organischer Flüssigkeiten vom luftverdünnten Raum eingehendem Studium zu unterwerfen. Nach Verlauf von fast zwei Jahren liegt die Arbeit abgeschlossen, so weit man solche Arbeiten eben abschliessen kann, vor mir, und ich möchte mir erlauben, einen geringen

¹⁾ Memoires of the literar. a. philos. Society of Manchester Vol. 5, P. 2, pag. 550.

Theil des erhaltenen Zahlenmaterials in folgendem kurzen Berichte vorzulegen. Die ganze Arbeit, die sich über einige 50 verschiedene organische Flüssigkeiten erstreckt, soll wegen der mannigfachen, zu ihrem Verständniss nothwendigen Zeichnungen am anderen Orte im Zusammenhange veröffentlicht werden.

Fast ausnahmslos wurden alle Studien, die bislang auf diesem Gebiete gemacht wurden, wenn ich so sagen darf, im umgekehrten Sinne als ich es mir vorgenommen, ausgeführt. Man erhitzte einen Körper, der sich im luftleeren Raume des Barometers befand, auf eine bestimmte Temperatur, und maass alsdann den Druck, den er auf eine Quecksilbersäule ausübte, daraus die Dampfspannung ableitend; ich im Gegensatz pumpte meinen Apparat bis zu einer gewissen Luftverdünnung aus und erhitzte den Körper, den Siedepunkt alsdann beobachtend.

Der Apparat¹⁾, den ich für meine Untersuchungen angewendet habe, bestand im Allgemeinen aus einer Platinblase von ± 300 ccm Inhalt, in welche ein Capillarrohr bis zum Boden tauchte. Das Siederohr trug ein Thermometer und führte durch einen Kühler zu einer graduirten Vorlage, welche mit einer halb von Schwefelsäure gefüllten Trockenschlange in Verbindung stand. Diese Schlange setzte sich in ein gegabeltes Glasrohr fort, von dem der eine Weg ausschliesslich bei der Siedepunktsbestimmung für 760 mm benutzt wurde, und über ein kleines Heberbarometer zu einem Bunte'schen²⁾ Apparat für constanten Druck führte; der andere Weg führte zu einem abgekürzten Barometer und von diesem über ein Vacuumreservoir³⁾ zu einem System von drei Wasserstrahlpumpen.

Alle Theile des Apparates waren durch eingeschliffene Glashähne von einander zu isoliren. Um eine Ueberhitzung der Platinblase möglichst zu vermeiden, wurde der betreffende Brenner durch einen Experimentirgasometer gespeist, der eine sehr genaue Einstellung der Flamme ermöglichte. Zur Bestimmung des Luftdruckes wurde ein Heberbarometer angewendet, dessen eigenthümliche Construction es erlaubte, in beiden Schenkeln stets an Quecksilberkuppen abzulesen. Dieses wie alle sonst benutzten Barometer waren von mir selbst unter Anwendung der Töpler'schen Pumpe⁴⁾ hergestellt worden; die Thermometer rührten von Geissler in Bonn her, waren in 0.2° getheilt und sämmtlich controllirt. Zum Ablesen der Barometerstände wurde ein vortrefflich gearbeitetes Kathetometer aus den Werkstätten der

¹⁾ Betreffs der Einzelheiten des Apparates muss ich auf die der ausführlichen Besprechung beizulegende Zeichnung verweisen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 168, S. 139.

³⁾ Diese Berichte XV, 1693.

⁴⁾ Widemann, Ann. d. Physik Bd. 12, S. 427.

»Société genevoise pour la construction d'instruments de physiques« verwendet, das eine Genauigkeit der Messung von 0.02 mm zuließ.

Ich habe bereits erwähnt, dass fast bis zum Boden der Platinblase eine Capillare reichte, diese ist von nicht zu übersehender Wichtigkeit. Während der ganzen Dauer jedes einzelnen Versuches traten durch dieselbe Luftbläschen in den Apparat, die die Flüssigkeit dauernd in Bewegung erhielten. Es wird dadurch das gerade beim Sieden im Vacuum mit grösster Heftigkeit auftretende Stossen der Flüssigkeit vermieden und in den meisten Fällen ein gleichmässiges ruhiges Sieden erreicht.

Von Wichtigkeit ist es weiter, dass nicht zu viel Luft in den Apparat trete, da bei sehr starker Luftzufuhr der Siedepunkt bedeutend herabgedrückt wird. Ich habe ein solches Herabgehen um 30° beim Chinolin zu beobachten Gelegenheit gehabt. Die Luftzufuhr genau zu regeln, war dem Capillarrohr eine Schwefelsäuretrockenflasche vorgelegt, an welcher das Durchgehen der Blasen beobachtet und mittelst Glashahnes geregelt werden konnte.

Der Gang eines Versuchs war folgender: In allen Fällen wurde die Blase mit 120 ccm reinsten Präparates beschickt, der Apparat geschlossen und die Pumpen in Thätigkeit gesetzt; erst nachdem das Barometer sich constant erhielt, wurde erwärmt, und wieder in jedem Falle abgelesen, wenn genau 60 ccm der Flüssigkeit übergetrieben waren. Die Ablesung selbst wurde derart vorgenommen, dass zunächst die Stellung der einen Quecksilberkuppe des abgekürzten Barometers, dann der Siedepunkt und darauf die Höhe der anderen Kuppe abgelesen wurde. Auf diese Weise gelang es mir, für alle meine Körper bestimmte, unter sich zur Vergleichung wohl geeignete Punkte als Siedepunkte zu fixiren. Wie aus Vorhergehendem ersichtlich, ist es mein Hauptbestreben gewesen, dadurch die Fehler, soweit thunlich, zu vermeiden, dass ich in allen Fällen möglichst »unter sonst gleichen Umständen« arbeitete.

Die von mir erhaltenen Zahlen weichen zum Theil nicht unerheblich von denen ab, die andere Forscher vor mir und mittelst anderer Methoden erhalten haben, ich werde darauf in der ausführlichen Besprechung noch eingehender zurückkommen. Nur in zwei hierher gehörige Punkte, abgesehen von der Verschiedenheit des Untersuchungsmaterials¹⁾, möchte ich hier eintreten. Erstens ist die Beschaffenheit und das Material des Siedegefässes von sehr viel grösserem Einfluss

¹⁾ Vergleiche hierzu die Zahlen von Wüllner und Landolt für Essigsäure. Annalen d. Chem. u. Pharm., Supplementbd. 6, S. 160.

auf die Siedetemperatur als im Allgemeinen angenommen wird¹⁾, und zweitens ist es durchaus etwas Anderes, ob ein Körper, wie dies bei meinen Versuchen der Fall war, fortdauernd siedet, oder ob er, wie es bei den Versuchen in der Barometerlehre geschieht nur auf seine Dampfspannkraft geprüft wird²⁾.

In der Mehrzahl der Fälle habe ich den Siedepunkt bei 760 mm niedriger gefunden als bisher angegeben; es hat diese Erscheinung ihren Grund in der von mir angewendeten Methode des Luftdurchleitens. Ich musste aber bei gewöhnlichem Luftdruck diese Methode auch anwenden, weil ich sonst unmöglich zu vergleichbaren Zahlen hätte kommen können; so wesentlich ist der Einfluss des Bewegtwerdens auf die Siedetemperatur³⁾. In Fällen, wo der äussere Luftdruck unter 760 mm sank, wurde die Luft mittelst einer Trockenpumpe durch das Capillarrohr gepresst. Auf diese Weise wurde in allen Fällen der Siedepunkt bei 760 mm direkt bestimmt, dann wurden eine Anzahl Bestimmungen im luftverdünnten Raum vorgenommen und mittelst graphischer Methode, wie sie Landolt mit Recht empfiehlt, d. h. durch Construction von Kurven, die Genauigkeit der erhaltenen Resultate controllirt. Meist war genügende Uebereinstimmung vorhanden, bei einigen Beobachtungen konnten etwaige geringe Abweichungen nach der Kurve verbessert werden, wieder andere verlangten Wiederholung und Neuconstruction, bei einigen wenigen, darunter besonders Essigsäure⁴⁾, konnte trotz aller Mühe ein genügendes Resultat nicht erzielt werden. Bei der Nachconstruction mangelhafter Punkte konnte auch die Genauigkeit der Methode gut und leicht controllirt werden, denn es ergab sich, dass Punkte, die durch neue Beobachtungen gewonnen waren, genau in die früher construirte Kurve hineinfielen. Eine durch ein Versehen nach Ablauf ungefähr eines halben Jahres mit einer neuen Portion Pyridin angestellte Versuchsreihe ergab Punkte, die, zur Kurve verbunden, exakt die gleiche wie die früher erhaltene Kurve⁵⁾ ergaben; ein um so schwerer wiegender, weil ungesuchter Prüfstein der Genauigkeit der Methode. Die Beobachtungen fanden im Wesentlichen statt in den Grenzen von 5 bis 100 mm Druck. Folgend möchte ich mir erlauben einige der erhaltenen Zahlen für Körper aus der Fettreihe vorzulegen:

¹⁾ Ch. Tomlinson, philosophical Magazine, 5. ser., Bd. 37, S. 161 u. ff.

²⁾ Dalton, Ueber den Schwefeläther, Journal für Chemie und Physik (Schweigger und Meinelcke), Bd. 28, S. 371.

³⁾ Ch. Tomlinson a. a. O.

⁴⁾ Ich erinnere an das auffallende Verhalten des specifischen Gewichts der Essigsäure.

⁵⁾ Alle diese Kurven sollen mit der ausführlichen Abhandlung veröffentlicht werden.

Ameisensäure		Propionsäure		Buttersäure	
Druck in mm	Sdp. in °C.	Druck in mm	Sdp. in °C.	Druck in mm	Sdp. in °C.
24.84	21.8	21.31	56.5	10.06	63.5
27.66	22.6	22.46	57.6	21.48	75.2
32.58	24.6	31.34	63.5	31.94	81.4
41.40	27.9	41.70	68.8	43.12	87.5
49.66	30.5	44.20	69.2	48.90	89.8
74.54	37.6	47.30	70.4	760.00	161.5
760.00	100.6	760.00	139.4	—	—

Isobuttersäure		Valeriansäure	
Druck in mm	Sdp. in °C.	Druck in mm	Sdp. in °C.
11.36	57.5	10.58	72.4
18.14	69.2	10.68	72.6
28.84	72.8	14.90	78.4
39.36	78.8	27.28	90.0
61.40	85.0	45.92	99.2
760.00	152.0	71.94	105.8
—	—	760.00	173.7

Aethylalkohol		Propylalkohol		Isobutylalkohol	
Druck in mm	Sdp. in °C.	Druck in mm	Sdp. in °C.	Druck in mm	Sdp. in °C.
20.50	12.8	10.22	16.2	9.46	25.2
30.86	17.4	16.78	22.3	10.36	71.1
41.32	21.0	30.20	31.4	30.20	45.2
54.86	24.4	39.60	35.6	42.48	50.0
56.86	24.8	62.18	43.2	760.00	106.4
61.96	26.2	760.00	96.3	—	—
760.00	78.2	—	—	—	—

Essigsäureanhydrid		Propionsäureanhydrid	
Druck in mm	Sdp. in ° C.	Druck in mm	Sdp. in ° C.
15.02	44.6	17.94	67.5
25.86	53.4	21.44	72.0
33.70	59.0	28.06	77.2
41.24	62.6	33.42	80.0
53.04	68.2	38.06	82.7
105.46	81.2	44.02	85.0
760.00	136.4	760.00	167.0

Ein Blick auf die hier angeführten Zahlen genügt, um zu beweisen, dass die anfangs citirte Regel, wonach für alle Körper dem Fallen des Barometers um 1 cm ein Fallen des Thermometers um 1° entsprechen soll, unrichtig ist. Wir ersehen aber noch weiter, dass diese Gröfse nicht nur für jeden Körper, sondern auch für jeden Druck 2 eine besondere ist. Da ich mich im Folgenden mit dieser Grösse des Weiteren werde zu befassen haben, so möchte ich der Kürze und Deutlichkeit wegen derselben einen eigenen Namen geben; und nenne also im Folgenden das Verhältniss der Siedetemperaturnabnahme zu der entsprechenden Druckabnahme »specifische Remission«, wobei immer vom Siedepunkt bei 760 mm Druck ausgegangen wird. Es sei S der Siedepunkt beim Druck $p = 760$ mm und S_1 ein Siedepunkt beim Druck p_1 . So ist die specifische Remission:

$$\text{Sp. R.} = \frac{S - S_1}{p - p_1}$$

Der sehr einfache Weg, auf dem wir zu den Zahlenwerthen gelangen, ist folgender:

Es sei z. B. für Propylalkohol

Bei 760.00 mm Druck Sdp. 96.6°

» 10.22 mm » » 16.2°,

wenn Druck sinkt um 749.78 mm, so sinkt Sdp. um 80.4°

$$\text{» » » » 1 mm, » » » » } \frac{80.4^\circ}{749.78} = 0.1072$$

d. h. also für Propylalkohol und für 10.22 mm Druck beträgt die Sp. R. = 0.1072.

Auf diese Weise bin ich zu folgenden Zahlen für die oben genannten Körper und die verschiedenen Drucke gelangt:

Ameisensäure		Propionsäure		Buttersäure	
Druck in mm	Sp. R.	Druck in mm	Sp. R.	Druck in mm	Sp. R.
24.84	0.1071	21.31	0.112	10.06	0.131
27.66	0.1065	22.46	0.111	21.48	0.171
32.58	0.104	31.34	0.104	31.94	0.110
41.40	0.101	41.70	0.098	43.12	0.103
49.66	0.099	44.20	0.098	48.90	0.101
74.54	0.092	47.30	0.097	—	—

Isobuttersäure		Valeriansäure	
Druck in mm	Sp. R.	Druck in mm	Sp. R.
11.36	0.126	10.58	0.1352
18.14	0.118	10.68	0.1348
28.84	0.108	14.90	0.128
39.36	0.102	27.28	0.114
61.40	0.096	45.92	0.104
—	—	71.94	0.100

Aethylalkohol		Propylalkohol		Isobutylalkohol	
Druck in mm	Sp. R.	Druck in mm	Sp. R.	Druck in mm	Sp. R.
20.50	0.089	10.22	0.107	9.46	0.108
30.86	0.084	16.78	0.100	10.36	0.106
41.32	0.080	30.20	0.089	30.20	0.084
54.86	0.076	39.60	0.085	42.48	0.079
56.84	0.076	62.18	0.077	—	—
61.96	0.075	—	—	—	—

Essigsäureanhydrid		Propionsäureanhydrid	
Druck in mm	Sp. R.	Druck in mm	Sp. R.
15.02	0.123	17.94	0.134
25.86	0.113	21.44	0.129
33.70	0.106	28.06	0.123
41.24	0.103	33.42	0.120
53.04	0.097	38.06	0.117
105.46	0.084	44.02	0.114

Auch diese Beobachtungen wurden in ein Coordinatennetz eingetragen, bei welchem jeder Theilstrich der Ordinaten 1 mm Druck, jeder Theilstrich der Abscissen 0,01 der specifischen Remission entspricht; und zwar wurden für die Theilstriche eine Entfernung von 2 mm gewählt. Durch diese Punkte wurde alsdann wiederum eine stetig gekrümmte Curve, die sich von den früher gewonnenen wesentlich durch ihre sehr viel bedeutendere Flachheit unterscheidet, bis zu der 0 mm Druck entsprechenden Axe gezogen. Für diesen Druck von 0 mm ergaben sich mittelst der angeführten graphischen Methode folgende Zahlen.

	Differenz
Ameisensäure, CH_2O_2	= 0.1175
Propionsäure, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	= 0.1377
Buttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	= 0.1480
Valeriansäure, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	= 0.1578
Aethylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	= 0.1095
Propylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	= 0.1195
Isobutylalkohol, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	= 0.1295
Essigsäureanhydrid, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	= 0.1440
Propionsäureanhydrid, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$	= 0.1640
Buttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	= 0.1480
Isobuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	= 0.1475

Aus den nebenstehenden Ziffern ergibt sich für die ersten Glieder der Fettreihe, Säuren wie Alkohole wie Anhydride, folgendes einfache Gesetz:

Einem Unterschied der Zusammensetzung um CH_2 entspricht ein Unterschied um 0.01 der specifischen Remission für 0 mm Druck.

Um die ganze Curve noch einmal auf das sorgfältigste zu prüfen, wurden dieselben in fünffachem Maasstabe genau aufgetragen, so dass nun 1 mm des Quecksilbermanometers 1 cm auf der Ordinatenaxe und 0.01 der spec. Remission 1 cm auf der Abscissenaxe entsprach. Diese Vergleichung ergab auf der ganzen Länge vorzüglich stimmende Curven für Propionsäure, Buttersäure, Aethylalkohol, Propylalkohol, Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, weniger günstig war das Resultat für Valeriansäure und Isobutylalkohol, am ungünstigsten für Ameisensäure ¹⁾.

In der vorangeführten Reihe der fetten Säuren fehlt das zweite Glied, die Essigsäure, weil, wie ich bereits erwähnte, es nicht ge-

¹⁾ Ich muss auch hier wiederum auf die ausführliche Darstellung und die ihr beizulegenden Zeichnungen verweisen.

lingen wollte, die experimentellen Belege mit genügender Sicherheit zu erhalten. Wir können aber die spec. Remission der Essigsäure für 0 mm Druck aus den mitgetheilten Zahlen auf verschiedenem Wege berechnen. Ein Uebereinstimmen der Resultate dürfte für die Genauigkeit der gewonnenen Zahlen einigermaassen beweisend sein.

Wir finden aus der Reihe der fetten Säuren die mittlere Differenz für $\text{CH}_2 = 0.0101$, addiren wir diese Grösse zu Sp. R. der Ameisensäure, so erhalten wir

Essigsäure, Sp. R. für 00 mm Druck = 0.1276,
subtrahiren wir dieselbe Grösse 0.010, von der Sp. R. der Propionsäure, so erhalten wir

Essigsäure, Sp. R. für 0 mm Druck = 0.1276.

Aus der Sdp. R. von Aethylalkohol, der von Propyl- und Isobutylalkohol einerseits, wie jene der Propionsäure und Buttersäure berechnet sich

Essigsäure, Sp. R. für 0 mm Druck = 0.1278,
weiter ergibt sich aus einem Vergleich der Zahlen für Propionsäureanhydrid und Propionsäure mit der für Essigsäureanhydrid

Essigsäure, Sp. R. für 0 mm Druck = 0.1278.

Es würde demnach die Sp. R. für 0 mm Druck der Anfangsglieder der Fettsäurereihe vervollständigt lauten:

Säure	Sp. R.
CH_2O_2	= 0.118
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	= 0.128
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	= 0.138
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	= 0.148
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	= 0.158

Mit obigem Resultat meiner Untersuchungen will ich hier abschliessen, die Besprechung der daraus abzuleitenden Schlüsse für die erweiterte mit mehr Zahlenmaterial versehene Abhandlung mir vorbehaltend. Voll bewusst bin ich mir, dass die von mir angewendete Methode nicht einwandfrei ist; auch mögen sich von den heute mitgetheilten Zahlen einzelne noch um ein geringes verschieben, und ich selbst werde es mir angelegen sein lassen, in Fortsetzung meiner Untersuchung nach Bedürfniss und Möglichkeit zu verbessern; doch glaube ich einen Weg geschritten zu sein, der, wenn man ihn, wie ich es gethan, zu Ende schreitet, am Ziel die aufgewendete Mühe einigermaassen lohnt.

Basel, den 7. October 1883.