

Durch Verseifung des Cyanürs mit weingeistiger Lauge habe ich Isobutylbenzoësäure:



dargestellt, eine gut gekennzeichnete, leicht zu langen, verflachten, farblosen Nadeln sublimirende Verbindung. Schmelzpunkt 161°. Wohl charakterisirte Salze. Der Methyläther bildet ein farbloses, bei 247° siedendes Oel.

Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird die Isobutylbenzoësäure glatt zu Terephtalsäure oxydirt. Auch nach dieser Metamorphose kann das Studer'sche Amidoisobutylbenzol nur die Paraverbindung sein.

Weiter habe ich untersucht: Den Diphenisobutylharnstoff, das Diphenisobutylguanidin, Triphenisobutylguanidin sowie das Carbodiphenisobutylimid.

Alle hier genannten Derivate des Phenisobutylamins sind farblose, krystallisirende Substanzen.

Das Carbodiphenisobutylimid verdient wohl ein grösseres Interesse. Es wurde aus Diphenisobutylthioharnstoff in Benzollösung mit Bleioxyd dargestellt, bildet farblose Krystallkörner, schmilzt bei 189°, wird beim Erwärmen mit gewöhnlichem Weingeist, ferner mit Ammoniak und Phenisobutylamin in Diphenisobutylharnstoff, beziehungsweise Diphenisobutyl- sowie Triphenisobutylguanidin verwandelt und geht beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 170° über in das Phenisobutylsenföhl.

Das Carbodiphenisobutylimid ist nach diesen Reaktionsverhältnissen das genaue Analogon des von Weith entdeckten Carbodiphenylimids.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

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

(Zweite Abhandlung.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Vor einem halben Jahre ungefähr¹⁾ habe ich mir erlaubt, Mittheilung über einige Resultate zu machen, die ich beim Studium der Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck gewonnen zu haben glaubte. Mit dem heutigen möchte ich die schon damals angekündigte Fortsetzung vorlegen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2476.

Nur auf zweierlei des damals Mitgetheilten will ich einleitend noch einmal zurückkommen, nämlich 1. was ich »specifische Remission« = Sp. R. benannt habe und 2. inwieweit die Sp. R. nach meinen damaligen Erfahrungen durch Ein- oder Austritt des gleichen Atomcomplexes in die Anfangsglieder der Fettsäurereihe modificirt wird.

Ich habe damals das Verhältniss der Siedetemperaturabnahme zur Druckabnahme der Einfachheit wegen mit dem Namen

Sp. R. = specifische Remission

belegt und aus den erhaltenen Zahlen glaubte ich nachweisen zu können, dass für die Anfangsglieder der Fettsäurereihe Säuren wie Alkohole wie auch Anhydride gelte, dass

der Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 eine Differenz der Sp. R. von 0.01 für 0 mm Druck

entspreche.

Ich habe damals bereits mitgetheilt, dass ich zu den endgültigen unter einander zu vergleichenden Zahlen mittelst graphischer Interpolation gelangt bin, und es wird hier offenbar zunächst meine Pflicht sein, kurz zu besprechen, ob und in wie weit durch graphische Interpolation gewonnene Zahlen geeignet erscheinen, als endgültige betrachtet zu werden.

Für die Theile der Curve innerhalb der Beobachtungsgrenzen ist die Controle natürlich sehr einfach. Man hat nur nöthig, ein oder einige neue Versuche anzustellen und der Grad der Richtigkeit der Curve ergibt sich direkt aus dem Grad der Genauigkeit, mit dem die nacherhaltenen Punkte in die Curve hineinfallen. Auf diese Weise habe ich die Mehrzahl der von mir erhaltenen Siedecurven controlirt.

Für die Curven der Sp. R. wurde ebenfalls innerhalb der Beobachtungsgrenzen die gleiche Prüfungsmethode angewandt, und ich glaube, dass es mir gelungen sein wird, die Remissionscurven zum bei Weitem grössten Theil bis auf

0.001 der Sp. R. =

0.7 der Siedetemperatur

richtig zu stellen.

In allen Fällen habe ich die Remissionscurven bis zum Druck 0 mm ausgedehnt. Es ist nun die Frage aufzuwerfen: Widersprechen einem solchen Ausdehnen der Curve vielleicht sachliche Gründe?

Noch heute wird vielfach die Ansicht vertreten, die Siedecurve verlaufe asymptotisch, wäre das richtig, so müsste das Gleiche auch für die Remissionscurve gelten. Man wird also die Frage so stellen

können: Hat die Remissionscurve eine Asymptote? (Es handelt sich hier natürlich nur um den Verlauf der Curve nach dem Nullpunkt zu.)

Die von mir construirten Curven antworten, wie es mir scheinen will, mit einem ziemlich deutlichen »Nein«. Da aber der tiefste Druck, bis zu dem ich gelangen konnte, noch ungefähr ± 6 mm Quecksilber betrug, so hielt ich es für gut, mich nach Zahlen umzusehen, die für tiefere Drucke, als die von mir beobachteten, Gültigkeit hatten. Ich fand solche in den von Regnault, Hagen und Hertz für die Tension des Quecksilberdampfes berechneten und bestimmten, die ich auf die Sp. R. umrechnete. Die aus diesen Zahlen dann construirte Remissionscurve, die in sehr grossem Maassstabe von mir ausgeführt wurde, 1 mm Hgdrk. entsprach 2 cm der Zeichnung, zeigt, dass dieselbe bis zum Druck 0.5 mm durchaus den von mir entworfenen Remissionscurven entsprechend verläuft und erst von dort an deutlich abzubiegen beginnt. Wie aber aus den Zahlen selbst ersichtlich, werden hier die Beobachtungsfehler schon so bedeutend, wie Hagen selbst zugiebt, dass für so geringe Drucke die Richtigkeit des Verlaufs der Curve in hohem Maasse fraglich erscheint, und ich glaube deshalb, auch diese Curve als Stütze meiner Ansicht, dass die Remissionscurve nicht asymptotisch verlaufe, verwenden zu können, folglich das Gleiche von der Siedecurve annehmen zu dürfen¹⁾.

Neben diesem, wenn ich ihn so nennen darf, directen Beweise dürften auch andere Ueberlegungen meine Auffassung unterstützen.

Nehmen wir an, die Siedecurve verlief asymptotisch, so hiesse das, unter dem Druck 0 mm, gleichgültig bei welcher Temperatur, gerathe jede Flüssigkeit ins Sieden, mit anderen Worten, durch die Aufhebung des Drucks allein wechsele der Körper seinen Aggregatzustand. Rückschliessend wäre demnach der Aggregatzustand nur vom Druck, im gewöhnlichen also vom Luftdruck, abhängig. Es ist aber bekannt, dass die Körper bei unverändertem Druck durch Wärmezufuhr oder Wärmeentziehen allein gleichfalls den Aggregatzustand ändern. Damit ist erwiesen, dass nicht der Druck allein den Aggregatzustand eines Körpers bedingen kann, vielmehr wirkt neben diesem noch ein Kräftegemisch, das durch Masse, Abstände und Beschaffenheit der Molekel bedingt ist, mit und das wir Cohäsion nennen.

Bestimmen wir also den Siedepunkt eines Körpers, so bestimmen wir, abgesehen von mehr Nebensächlichem, auf das ich später noch

¹⁾ Ich habe in diesem Falle Siedecurve und Tensionscurve als identisch angenommen, ich werde später zeigen, dass dieses nicht der Fall ist. Die Tensionscurve verläuft aber für meine Ansicht weniger günstig, als die Siedecurve. Ich durfte also in diesem Falle Tensionscurve für Siedecurve setzen.

zurückkommen werde, die Temperatur, die nothwendig ist, einentheils den Luftdruck, andertheils die Cohäsion zu überwinden, die beide den Körper hindern, vom tropfbaren in den dehnbaren Zustand überzugehen. Nehmen wir den Luftdruck vollständig fort, so bleibt noch die Cohäsion zu überwinden, dazu wird aber, da die Cohäsion für jeden Körper eine besondere Kraft sein muss, eine bestimmte Wärmemenge nöthig sein. Es ist also unmöglich, dass die Siedecurve asymptotisch verlaufe. Vielmehr wird jeder Körper bei 0 mm Druck einen besonderen Siedepunkt haben müssen.

Oben Gesagtes wird, denke ich, etwaigen gegentheiligen Meinungen vorerst genugsam entgegentreten, und ich kann mich weiter zur Prüfung meiner Methode nunmehr bei ihrer Anwendung über die Beobachtungsgrenzen hinaus zuwenden.

Im Allgemeinen soll es die exacte Forschung offenbar nach Möglichkeit vermeiden, gewonnene Resultate über die Beobachtungsgrenzen auszudehnen, da solche immer mehr oder weniger in der Luft schweben und wirkliche Sicherheit über den erreichten Genauigkeitsgrad kaum zu erlangen. In meinem Falle ist aber die Möglichkeit, wirkliche Siedepunktsbestimmungen bei 0 mm Druck auszuführen, wie ich meine, durchaus ausgeschlossen. Man wird also auf experimentellem Wege zu diesen Zahlen kaum jemals gelangen können, es wird sich nur fragen, ist der Weg durch Rechnung oder der graphische mehr für die Genauigkeit bürgend. Ich glaube, beiden Wegen, Genauigkeit betreffend, Gleichwerthigkeit zusprechen zu sollen. Die graphische Methode hat aber zweifelsohne die grössere Uebersichtlichkeit und schnellere Handhabung für sich. Ich habe z. B. die von Landolt für Isovaleriansäure gewonnenen Zahlen, ohne mir besondere Mühe zu geben, zur Construction der Spannkraftcurve benutzt und alsbald ein kleines Versehen entdeckt. Die Tension für 65° C. ist dort angegeben mit 27.6 mm, nach meiner Zeichnung konnte ich die Zahl sofort in 26.3 mm richtig stellen. Die sämtlichen Zahlen Landolt's auf dem Wege der Rechnung zu prüfen, wäre eine schier endlose Arbeit gewesen und hätte kaum zu einem anderen Resultate geführt. Denn in den physikalisch-chemischen Tabellen, die Herr Landolt in Verbindung mit Herrn Börnstein herausgegeben, findet sich diese Zahl gleichfalls verbessert in 26.4 mm. (Ich setze voraus, Herr Landolt habe seine Zahlen noch einmal durch Rechnung geprüft.)

Durch besondere Umstände wurde ich gezwungen, meine sämtlichen Curven dreimal vollständig fertig theils auszuführen, theils ausführen zu lassen. Dadurch gewann ich die Möglichkeit, die Genauigkeit der Methode über die Grenzen der Beobachtung hinaus zu prüfen. Ich habe die Differenzen der Sp. R. für 0 mm Druck, die sich bei den verschiedenen Constructionen herausstellten, tabellarisch geordnet

und daraus ersehen, dass der Unterschied der Sp. R. bei 0 mm Druck für die verschiedenen Constructionen im Mittel

0.0022

beträgt, was für die entsprechenden Siedecurven eine Differenz von

1^o.5

bedeutet, d. h. also, die Siedepunkte beim tiefsten Druck sind durchschnittlich bis auf $\pm 1^{\circ}.5$ übereinstimmend gefunden worden. Wären in der That die Siedepunkte bis auf 1^o.5 richtig gefunden worden, so wäre das Resultat ein vorzügliches zu nennen. Bis aber eine solche nur durch erneute Versuche mögliche Bestätigung erfolgt, muss es genügen zu sagen, die angewendete Methode ist, da sie ganz unabhängig zu verschiedenen Zeiten, an verschiedenen Orten, von verschiedenen Personen angewendet, genügend übereinstimmende Resultate liefert, als Forschungsmethode berechtigt.

Aus Vorstehendem geht wohl schon zur Genüge deutlich hervor, dass es mir nicht in dem Maasse daran gelegen hat, absolute Werthe zu erlangen, vielmehr habe ich nur Näherungswerthe aufstellen wollen und nur als solche bitte ich die von mir erhaltenen Zahlen zu betrachten.

Es würde den mir hier zu Gebote stehenden Raum bei Weitem überschreiten, wollte ich die sämmtlichen aus den etwa 400 verschiedenen Bestimmungen erhaltenen und berechneten etwa 2400 Zahlen vorlegen, specielle Interessenten werden sie in der ausführlichen Abhandlung finden können. Es muss mir genügen, hier die Resultate selbst direct zu bringen.

In der folgenden Tabelle habe ich die aus den schon erwähnten Remissionscurven erhaltenen specifischen Remissionen der sämmtlichen von mir untersuchten Körper für die Drucke 0, 5, 10, 15, 20, 25, 50 und 75 mm zusammengestellt.

Die Tabelle lautet:

N a m e	Sdp. b. 760	Bruttoformel	0 mm		5 mm		10 mm		15 mm		20 mm		25 mm		50 mm		75 mm	
			Druck															
Aethylalkohol . . .	78.3	C_2H_6O	0.1090	0.1017	0.0957	0.0924	0.0890	0.0870	0.0890	0.0870	0.0890	0.0870	0.0890	0.0870	0.0890	0.0870	0.0890	0.0870
Propylalkohol . . .	96.6	C_3H_8O	0.1192	0.1123	0.1070	0.1029	0.0973	0.0937	0.0973	0.0937	0.0973	0.0937	0.0973	0.0937	0.0973	0.0937	0.0973	0.0937
Isobutylalkohol . . .	106.4	$C_4H_{10}O$	0.1300	0.1172	0.1066	0.0978	0.0924	0.0876	0.0924	0.0876	0.0924	0.0876	0.0924	0.0876	0.0924	0.0876	0.0924	0.0876
Isoamylalkohol . . .	129.7	$C_5H_{12}O$	0.1400	0.1276	0.1180	0.1104	0.1052	0.1009	0.1104	0.1052	0.1052	0.1009	0.1009	0.1009	0.0897	0.0897	0.0850	0.0850
Oetylalkohol . . .	178.5	$C_6H_{14}O$	0.1473	0.1421	0.1375	0.1335	0.1300	0.1277	0.1335	0.1300	0.1300	0.1277	0.1277	0.1277	0.1185	0.1185	0.1105	0.1105
Ameisensäure . . .	100.6	CH_2O_2	0.1175	0.1150	0.1130	0.1110	0.1096	0.1070	0.1110	0.1096	0.1096	0.1070	0.1070	0.1096	0.0985	0.0985	0.0918	0.0918
Propionsäure . . .	139.4	$C_3H_6O_2$	0.1378	0.1302	0.1238	0.1178	0.1135	0.1094	0.1178	0.1135	0.1135	0.1094	0.1094	0.1094	0.0955	0.0955	0.0908	0.0908
Buttersäure . . .	161.5	$C_4H_8O_2$	0.1480	0.1380	0.1308	0.1246	0.1196	0.1151	0.1246	0.1196	0.1196	0.1151	0.1151	0.1151	0.1003	0.1003	0.0953	0.0953
Isobuttersäure . . .	152.0	$C_4H_8O_2$	0.1475	0.1360	0.1282	0.1223	0.1170	0.1120	0.1223	0.1170	0.1170	0.1120	0.1120	0.1120	0.0980	0.0980	0.0930	0.0930
Isovaleriansäure . . .	173.7	$C_5H_{10}O_2$	0.1580	0.1465	0.1370	0.1278	0.1215	0.1160	0.1278	0.1215	0.1215	0.1160	0.1160	0.1160	0.1028	0.1028	0.0998	0.0998
Essigsäureanhydrid . . .	136.4	$C_4H_6O_3$	0.1442	0.1353	0.1287	0.1233	0.1179	0.1143	0.1233	0.1179	0.1179	0.1143	0.1143	0.0987	0.0987	0.0890	0.0890	0.0890
Propionsäureanhydrid	167.0	$C_6H_{10}O_3$	0.1645	0.1523	0.1440	0.1368	0.1305	0.1250	0.1368	0.1305	0.1305	0.1250	0.1250	0.1131	0.1131	0.1078	0.1078	0.1078
Propylacetat . . .	100.8	$C_5H_{10}O_2$	0.1500	0.1367	0.1269	0.1195	0.1130	0.1084	0.1195	0.1130	0.1130	0.1084	0.1084	0.0943	0.0943	0.0900	0.0900	0.0900
Isobutylacetat . . .	112.0	$C_6H_{12}O_2$	0.1402	0.1315	0.1243	0.1190	0.1150	0.1110	0.1190	0.1150	0.1150	0.1110	0.1110	0.0979	0.0979	0.0910	0.0910	0.0910
Isobutylisobutytrat . . .	147.5	$C_8H_{16}O_2$	0.1620	0.1498	0.1404	0.1340	0.1285	0.1240	0.1340	0.1285	0.1285	0.1240	0.1240	0.1085	0.1085	0.1029	0.1029	0.1029
Isoamylisovalerat . . .	194.0	$C_{10}H_{20}O_2$	0.1980	0.1790	0.1640	0.1528	0.1451	0.1402	0.1528	0.1451	0.1451	0.1402	0.1402	0.1285	0.1285	0.1213	0.1213	0.1213

N a m e	Sdp. b. 760	Bruttoformel	Druck										
			0 mm	5 mm	10 mm	15 mm	20 mm	25 mm	50 mm	75 mm			
Aethyloxalat	785.3	$C_6 H_6 O_4$	0.1660	0.1480	0.1352	0.1258	0.1200	0.1150	0.1015	0.0974			
Isobutylbenzoat	237.0	$C_{11} H_{14} O_2$	0.2018	0.1843	0.1700	0.1602	0.1522	0.1460	0.1282	0.1218			
Isoamylbenzoat	262.0	$C_{12} H_{16} O_2$	0.2060	0.1941	0.1830	0.1750	0.1670	0.1595	0.1355	0.1275			
Phenetol	172.0	$C_8 H_{10} O$	0.1628	0.1547	0.1478	0.1425	0.1378	0.1339	0.1187	0.1107			
Aethylsalicylat	231.5	$C_9 H_{10} O_3$	0.1993	0.1821	0.1690	0.1590	0.1521	0.1460	0.1302	0.1252			
Acetessigäther	181.0	$C_6 H_{10} O_3$	0.1857	0.1678	0.1535	0.1423	0.1359	0.1317	0.1210	0.1190			
Oenanthol	155.0	$C_7 H_{14} O$	0.1622	0.1529	0.1460	0.1403	0.1360	0.1320	0.1201	0.1140			
Benzaldehyd	180.0	$C_7 H_6 O$	0.1755	0.1625	0.1543	0.1484	0.1440	0.1400	0.1292	0.1243			
Cinnol	232.0	$C_{10} H_{12} O$	0.2073	0.1853	0.1713	0.1607	0.1542	0.1490	0.1327	0.1257			
Bromal	174.0	$C_2 Br_3 H O$	0.1755	0.1598	0.1489	0.1416	0.1350	0.1310	0.1149	0.1047			
Diäthylacetal	102.2	$C_6 H_{14} O_2$	0.1298	0.1241	0.1195	0.1150	0.1108	0.1078	0.0977	0.0900			
Methylpropylketon	88.9	$C_5 H_{10} O$	0.1142	0.1077	0.1027	0.0995	0.0960	0.0925	0.0800	0.0737			
Mesityloxyd	130.0	$C_8 H_{10} O$	0.1615	0.1477	0.1380	0.1305	0.1245	0.1190	0.1056	0.1002			
Bromoform	150.5	$CH Br_3$	0.1642	0.1540	0.1462	0.1405	0.1360	0.1309	0.1190	0.1118			
Amylbromid	118.6	$C_5 H_{11} Br$	0.1495	0.1406	0.1347	0.1290	0.1237	0.1197	0.1058	0.0990			
Aethylenbromid	129.0	$C_2 H_4 Br_2$	0.1570	0.1457	0.1374	0.1310	0.1255	0.1220	0.1090	0.1033			

N a m e	Sdp. b. 760	Bruttoformel	Druck										
			0 mm	5 mm	10 mm	15 mm	20 mm	25 mm	50 mm	75 mm			
Dichlorhydrin	182.0	$C_3H_6Cl_2O$	0.1650	0.1560	0.1510	0.1442	0.1390	0.1344	0.1294	0.1239	0.1189		
Allylsenfö	148.2	C_4H_5NS	0.1758	0.1547	0.1423	0.1340	0.1275	0.1230	0.1170	0.1125	0.1078		
Phenylsenfö	218.5	C_7H_5NS	0.2005	0.1828	0.1697	0.1599	0.1518	0.1456	0.1395	0.1340	0.1290		
Benzol	79.8	C_6H_6	0.1093	0.1065	0.1047	0.1027	0.1010	0.0999	0.0980	0.0972	0.0969		
Toluol	111.0	C_7H_8	0.1490	0.1410	0.1347	0.1288	0.1240	0.1202	0.1178	0.1163	0.1158		
Benzylchlorid	179.0	C_7H_7Cl	0.1719	0.1595	0.1505	0.1445	0.1390	0.1340	0.1290	0.1242	0.1193		
Chlorbenzol	129.0	C_6H_5Cl	0.1608	0.1469	0.1370	0.1293	0.1240	0.1197	0.1158	0.1118	0.1072		
Brombenzol	156.0	C_6H_5Br	0.1845	0.1671	0.1527	0.1428	0.1354	0.1304	0.1252	0.1202	0.1149		
Nitrobenzol	205.0	$C_6H_5NO_2$	0.1800	0.1668	0.1574	0.1503	0.1445	0.1394	0.1351	0.1302	0.1255		
Paraehortolol	161.5	C_7H_7Cl	0.1755	0.1605	0.1502	0.1440	0.1377	0.1330	0.1280	0.1230	0.1181		
Bromtoluol	183.0	C_7H_7Br	0.1825	0.1690	0.1595	0.1520	0.1457	0.1407	0.1350	0.1300	0.1247		
Anilin	182.0	C_6H_7N	0.1664	0.1543	0.1457	0.1392	0.1338	0.1290	0.1242	0.1192	0.1147		
Diäthylanilin	213.5	$C_{10}H_{15}N$	0.1777	0.1677	0.1590	0.1543	0.1500	0.1467	0.1433	0.1402	0.1375		
Xylidin	211.5	$C_8H_{11}N$	0.1900	0.1724	0.1580	0.1480	0.1404	0.1305	0.1207	0.1178	0.1148		
Piperidin	106.0	$C_5H_{11}N$	0.1475	0.1358	0.1290	0.1240	0.1200	0.1170	0.1065	0.0988	0.0970		
Pyridin	114.5	C_5H_5N	0.1575	0.1420	0.1321	0.1249	0.1192	0.1145	0.1018	0.0970	0.0970		
Picolin	126.2	C_6H_7N	0.1635	0.1470	0.1358	0.1272	0.1200	0.1145	0.0970	0.0870	0.0870		
Chinolin	288.0	C_9H_7N	0.2000	0.1865	0.1755	0.1683	0.1622	0.1580	0.1430	0.1360	0.1360		

Vergleicht man die Zahlen unter einander, so genügt eine Thatsache anzuführen, um sämtliche Erscheinungen, die die Sp. R. zeigt, gleichzeitig auszudrücken, nämlich:

die Sp. R. ändert sich direkt proportional dem Sdp. will sagen, im gleichen Sinne, wie der Sdp. eines Körpers durch Ein- oder Austritt eines Atomes oder Atomkomplexes geändert wird, ändert sich auch die Sp. R. So einfach dieses Abhängigkeitsverhältniss ist, so ist es doch nicht, wie es wohl scheinen möchte, selbstverständlich. Denn, da die Sp. R. wiederum direkt proportional der Siedetemperaturabnahme sein muss, so geht aus dieser Regel hervor, dass diese Abnahme durch Zusammensetzungs-differenzen in gleicher Weise afficirt wird, wie der Sdp. selbst, eine offenbar nicht a priori aufzustellende Regel.

Besagte Erscheinung bietet, wie es mir scheinen will, ein nicht geringes Interesse dar, weil durch sie voraussichtlich ein Rückschluss auf den Bau und die Grösse der Molekel möglich werden wird.

Da in meinem Falle die Aenderung der Siedetemperatur lediglich durch Druckverminderung bedingt wird, so zeigt die Differenz der Siedetemperaturabnahme verschiedener Körper bei gleicher Druckabnahme offenbar an, dass der auf jeden Molekel der einen Flüssigkeit durch die Schwere der Luft veranlasste Druck ein anderer ist als auf jeden Molekel der anderen Flüssigkeit. Nun ist aber die absolute Druckabnahme für beide Flüssigkeiten die gleiche, folglich ist die bei gleicher Druckabnahme ersichtlich verschiedene Temperaturabnahme zunächst erklärlich aus einer verschiedenen Grösse der einzelnen Molekel und misst demnach die Differenz der Temperaturabnahme bei gleicher Druckabnahme die Differenz der Grösse der Molekel.

Ich lasse nun die Tabelle der Siedepunktsabnahme folgen; die Körper sind nach dem Molekulargewicht geordnet.

Name	Bruttoformel	M.-G.	Siedepunkt	0 mm		5 mm		10 mm		15 mm		20 mm		25 mm		50 mm		75 mm	
				Druck															
Isoamylbenzoat	$C_{12}H_{16}O_2$	192	262.0	156.6	146.5	137.2	130.4	123.6	117.2	96.2	87.3								
Isobutylbenzoat	$C_{11}H_{14}O_2$	178	237.0	153.4	139.1	127.5	119.3	112.6	107.3	91.0	83.4								
Isoamylisovalerat	$C_{10}H_{20}O_2$	172	194.0	150.5	135.1	123.0	113.8	107.4	103.0	91.2	83.1								
Aethylsalicylat	$C_9H_{10}O_3$	166	231.5	151.5	137.5	126.6	118.5	112.5	107.4	92.4	85.8								
Cuminol	$C_{10}H_{12}O$	148	232.0	157.5	139.9	128.5	119.7	114.1	109.5	94.2	86.1								
Isobutylisobutyrat	$C_8H_{10}O_2$	144	147.5	123.1	113.1	105.3	99.8	95.1	91.1	77.0	70.5								
Aethyloxalat	$C_6H_6O_4$	142	185.3	126.2	111.7	101.4	93.7	88.8	84.5	72.1	66.7								
Propionsäureanhydrid	$C_6H_{10}O_3$	130	167.0	125.0	115.0	108.0	101.9	96.6	91.9	80.3	73.8								
Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$	130	178.5	111.9	107.3	103.1	99.5	96.2	93.9	84.1	75.6								
Acetessigäther	$C_6H_{10}O_3$	130	181.0	141.1	126.3	115.1	106.0	100.5	96.8	85.9	81.5								
Phenetol	$C_8H_{10}O$	122	172.0	123.8	116.8	110.8	106.1	102.0	98.4	84.3	75.8								
Diäthylacetal	$C_6H_{14}O_2$	118	102.0	98.7	93.7	89.6	85.7	82.0	79.2	69.4	61.7								
Isobutylacetat	$C_6H_{12}O_2$	116	112.0	106.6	99.3	93.2	88.7	85.1	81.6	69.5	62.3								
Oenanthol	$C_7H_{14}O$	114	155.0	123.3	115.4	109.6	104.5	100.6	97.2	85.3	78.1								
Benzaldehyd	C_7H_6O	106	180.0	133.4	122.7	115.7	110.6	106.6	102.9	91.7	85.2								
Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O_2$	102	173.7	120.1	110.6	102.8	95.2	90.1	85.3	73.0	68.4								

Name	Bruttoformel	M.-G.	Siedepunkt	0 mm		5 mm		10 mm		15 mm		20 mm		25 mm		50 mm		75 mm	
				Druck															
Essigsäureanhydrid . . .	$C_4 H_6 O_3$	102	136.4	109.6	102.2	96.5	91.9	87.2	84.0	70.0	60.8								
Propylacetat	$C_5 H_{10} O_2$	102	100.8	114.0	103.2	98.2	89.0	83.6	79.6	67.0	67.7								
Mesityloxyd	$C_6 H_{10} O$	98	130.2	122.7	111.5	100.5	97.2	92.1	87.5	75.0	68.5								
Toluol	$C_7 H_8$	92	111.0	113.2	106.5	101.0	96.0	91.7	88.3	76.5	68.4								
Isoamylalkohol	$C_5 H_{12} O$	88	129.7	106.4	96.4	88.5	82.3	77.9	74.2	63.7	58.2								
Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	88	161.5	112.5	104.2	98.1	92.8	88.5	84.6	71.2	64.4								
Isobuttersäure	$C_4 H_8 O_2$	88	152.0	112.1	102.7	96.2	91.6	86.6	82.3	69.6	63.7								
Methylpropylketon . . .	$C_6 H_{10} O$	86	88.9	86.8	81.3	77.0	74.1	71.0	68.0	56.8	50.5								
Benzol	$C_6 H_6$	78	79.8	83.1	79.8	78.5	76.5	74.7	73.4	66.0	59.7								
Isobutylalkohol	$C_4 H_{10} O$	74	106.4	98.8	88.5	80.0	72.9	68.4	64.4	54.2	50.4								
Propionsäure	$C_3 H_6 O_2$	74	139.4	104.7	98.3	92.9	87.8	84.0	80.4	67.8	62.2								
Propylalkohol	$C_3 H_8 O$	60	96.6	90.6	84.8	80.3	76.0	72.0	68.8	56.9	49.3								
Ameisensäure	$C H_2 O_2$	46	100.6	89.3	86.8	84.8	82.7	80.7	78.6	69.9	62.9								
Aethylalkohol	$C_2 H_6 O$	46	78.3	82.8	76.8	71.8	68.8	65.9	63.9	54.8	49.3								
Dichlorhydrin	$C_2 H_6 Cl_2 O$	129	132.0	125.4	117.8	112.6	107.4	102.9	98.8	86.9	78.0								
Parachlortolnol	$C_7 H_7 Cl$	126.5	161.5	133.4	121.2	112.6	107.3	101.9	98.8	83.8	76.6								
Penzylchlorid	$C_7 H_7 Cl$	126.5	179.0	130.7	120.3	112.9	107.7	102.9	98.5	84.8	76.2								
Chlorbenzol	$C_6 H_5 Cl$	112.5	129.0	122.2	110.9	102.8	96.4	91.8	88.0	76.7	70.0								

Stellt sich nun heraus, dass für gleiche Zusammensetzungsdifferenzen gleiche Differenzen der Siedetemperaturabnahmen oder der Sp. R. in der That auftreten, wie ich solches in meiner letzten Abhandlung gefunden zu haben glaubte, so würde damit ein direktes Maass für die Volumveränderung eines Moleküls bei Ein- oder Austritt eines gleichen Atoms oder Atomkomplexes gegeben sein.

Natürlich kann es sich bei der Prüfung besagter Regeln nur darum handeln, Körper analoger Zusammensetzung mit einander zu vergleichen. An allen Körpern, die zufällig den gleichen Siedepunkt haben oder zufällig die gleiche Zusammensetzungsdifferenz zeigen, die Richtigkeit der Regel prüfen zu wollen, hiesse in die alten Schröderschen Fehler verfallen, nicht Zusammengehöriges mit dem gleichen Maasse zu messen. Aber auch für offenbar Zusammengehöriges stimmt die von mir gegebene Regel nicht immer. Ich bin keinen Augenblick zweifelhaft, den Grund davon in meinen fehlerhaften Beobachtungen zu suchen. Wie ich schon betonte, war es nach der ganzen Anlage meiner Arbeit nur möglich, Näherungswerthe zu geben und nur solche zu sein, erheben meine Zahlen Anspruch. Es darf deshalb auch ein einmaliges, erhebliches Abweichen von dem als richtig Erkannten noch nicht als die allgemeine Gültigkeit hindernd angesehen werden.

Betrachte ich die von mir untersuchten Körper auf obbemeldete Regel hin, so findet sich, dass im Durchschnitt einer Zusammensetzungsdifferenz von CH_2

eine Remissionsdifferenz von 0.01

eine Siedetemperaturabnahme von 7.6°C .

für den Druck 0 mm in der That entspricht. Und zwar findet sich das im Ganzen für 17 Fälle bestätigt, in 3 Fällen jedoch nicht bestätigt.

Zweifelsohne ist der Druck 760 mm, den als Normaldruck anzusehen man sich gewöhnt hat, ein ziemlich willkürlich gewählter. Ebenso willkürlich muss es deshalb erscheinen, gerade bei diesem Druck die Siedetemperatur verschiedener Körper vergleichen zu wollen. Wenn dieser Satz im Allgemeinen als berechtigt angesehen werden darf, so ist auch der Einwurf begründet, warum, wenn diese 760 mm willkürlich gewählt sind, warum soll gerade beim Sinken des Druckes um diese beliebige Grösse sich eine Regelmässigkeit in der Abnahme der Siedetemperatur zeigen, warum nicht ebenso für jede andere Druckabnahme. Ja, die Behauptung ist durchaus einleuchtend, wenn solche Regelmässigkeiten in der That stattfinden, so ist eo ipso anzunehmen, dass dieselben in der ganzen Ausdehnung der Siedeerscheinung zum Ausdruck gelangen und nicht allein für den Druck 0 mm.

Ich gestehe, dass ich darauf eine Entgegnung nicht habe, denn bei einem Vergleich der Sp. R., bei den verschiedenen Druckhöhen

findet sich eine der obgemeldeten entsprechende Regelmässigkeit nicht oder doch nicht mit gleicher Deutlichkeit ausgedrückt. Ich kann deshalb nicht umhin, den den Einfluss eines CH_2 auf die Sp. R. und die Siedetemperatur ausdrückenden Zahlen 0,01 und $7,6^0$ C. vorläufig nur eine untergeordnete Bedeutung beizulegen. Weitere Experimentaluntersuchungen müssen hier aufklären. Voll und ganz glaube ich dagegen aufrecht erhalten zu sollen die Regel:

Sp. R. wie auch Siedetemperaturabnahme sind der Aenderung des Sdp. proportional.

Wenn sich in der That, wie ich als möglich zeigte, ergibt, dass gleichen Zusammensetzungs-differenzen gleiche Differenzen der Siedetemperaturabnahme entsprechen, so geht schon daraus hervor, dass auch beim Druck 0 mm die gleichen Unregelmässigkeiten in den Siedepunktsdifferenzen sich wiederfinden werden, wie beim gewöhnlichen Luftdruck, und das ist, wie auch leicht erklärlich, in der That der Fall. Denn selbst beim Druck 0 mm ist, wie ich noch zeigen werde, das Sieden keineswegs als eine einfache Erscheinung zu betrachten, vielmehr ist auch hier noch eine Mehrzahl von Kräften, die sich dem Sieden widersetzen, zu überwinden. Ich lasse in folgender Tabelle die von mir gefundenen Sdp. der verschiedenen Körper für die verschiedenen Drucke erfolgen:

Name	Siedepunkt	0 mm		5 mm		10 mm		15 mm		20 mm		25 mm		50 mm		75 mm	
		Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck	Druck
Aethylalkohol	78.3	- 4.5	+ 1.5	+ 6.5	+ 9.5	+ 12.4	+ 14.4	+ 23.5	+ 29.0								
Propylalkohol	96.6	6.0	11.8	16.3	20.6	24.6	27.8	39.7	47.3								
Isobutylalkohol	106.4	7.6	17.9	26.4	33.5	38.0	42.0	52.2	56.0								
Isoamylalkohol	129.7	23.3	33.4	41.2	47.4	51.8	55.5	66.0	71.5								
Octylalkohol	178.5	66.6	71.2	75.4	79.0	82.3	84.6	94.4	102.9								
Bromoform	150.5	25.7	34.2	40.9	45.8	49.9	54.3	66.0	73.4								
Amylbromid	118.6	5.0	12.4	17.6	22.4	27.0	30.6	43.5	50.8								
Ameisensäure	100.6	11.3	13.8	15.8	17.9	19.9	22.0	30.7	37.7								
Propionsäure	139.4	34.7	41.1	46.5	51.6	55.4	59.0	71.6	77.2								
Buttersäure	161.5	49.0	57.3	63.4	68.7	73.0	76.9	90.3	97.1								
Isobuttersäure	152.0	39.9	49.3	55.8	60.9	65.4	69.7	82.4	88.3								
Isovaleriansäure	173.7	53.6	63.1	70.9	78.5	83.6	88.4	100.7	105.3								
Essigsäureanhydrid	136.4	26.8	34.2	39.9	44.5	49.2	52.4	66.4	75.3								
Propionsäureanhydrid	167.0	42.0	52.0	59.0	65.1	70.4	75.1	86.7	93.2								
Propylacetat	100.8	- 13.2	- 2.4	+ 5.6	11.8	16.2	21.2	33.8	39.1								
Isobutylacetat	112.0	5.4	12.7	18.8	23.3	26.9	30.4	42.5	49.7								

N a m e	Siede- punkt	0 mm Druck	5 mm Druck	10 mm Druck	15 mm Druck	20 mm Druck	25 mm Druck	50 mm Druck	75 mm Druck
Isobutylisobutyrat	147.5	24.4	34.4	42.2	47.7	52.4	56.4	70.5	77.0
Isoamylisovalerat	194.0	43.5	58.9	71.0	80.2	86.6	91.0	102.8	110.9
Aethyloxalat	185.3	59.1	72.6	83.9	91.6	96.5	100.8	113.2	118.6
Isobutylbenzoat	237.0	83.6	97.9	109.5	117.7	124.4	129.7	146.0	153.6
Isoamylbenzoat	262.0	105.4	115.5	124.8	131.6	138.4	144.3	165.8	174.7
Phenetol	172.0	48.3	55.2	61.2	65.9	70.0	73.6	87.7	96.2
Aethylsalicylat	231.5	80.0	94.0	104.8	113.0	119.0	124.1	139.1	145.7
Acetessigäther	181.0	39.9	54.3	65.9	75.0	80.5	84.2	95.1	99.5
Oenanthol	155.0	31.7	39.6	45.5	50.5	54.4	57.8	69.7	76.9
Benzaldehyd	180.0	46.6	57.3	64.3	69.4	73.4	77.1	88.3	94.8
Cuminol	232.0	74.5	92.1	103.5	112.3	117.9	122.5	137.8	145.9
Bromal	174.0	40.6	53.4	62.3	68.7	74.1	77.7	92.4	103.9
Diäthylacetal	102.2	3.5	8.5	12.6	16.5	20.2	23.0	32.8	40.5
Methylpropylketon	88.9	2.1	7.6	11.9	14.8	17.9	20.9	32.1	38.4
Mesityloxyd	130.0	7.3	18.5	26.5	32.8	37.9	42.5	55.0	61.5
Aethylenbromid	129.0	9.7	19.0	26.0	31.4	36.1	39.3	51.6	58.2
Dichlorhydrin	182.0	56.6	64.2	68.8	74.6	79.1	83.2	95.1	104.0

N a m e	Siede- punkt	0 mm		5 mm		10 mm		15 mm		20 mm		25 mm		50 mm		75 mm	
		Druck															
Allylsenföl	148.2	14.6	31.4	41.5	48.4	53.8	57.8	72.2	81.2								
Phenylsenföl	218.5	66.1	80.5	91.2	99.4	106.2	111.6	126.6	134.9								
Benzol	79.8	- 3.3	- 0.6	+ 1.3	3.3	5.1	6.4	13.8	20.1								
Toluol	111.0	- 2.2	+ 4.5	10.0	15.0	19.3	22.7	34.5	42.4								
Benzylchlorid	179.0	48.3	58.7	66.1	71.3	76.1	80.5	94.2	102.8								
Chlorbenzol	129.0	6.8	18.1	26.2	32.6	37.2	41.0	52.3	59.0								
Brombenzol	156.0	15.8	29.8	41.5	49.6	55.8	60.1	70.7	77.3								
Nitrobenzol	205.0	68.2	79.1	87.0	93.0	98.1	102.5	116.2	121.2								
Parachlortoluol	161.5	28.1	40.3	48.9	54.2	59.6	63.7	77.7	84.9								
Bromtoluol	183.0	44.4	55.4	63.4	69.8	75.2	79.6	95.7	104.4								
Anilin	182.0	55.4	65.5	72.7	78.3	83.0	87.2	100.9	108.2								
Diäthylamin	213.5	78.5	87.4	94.3	98.5	102.4	105.7	116.1	122.7								
Xylidin	211.5	67.1	81.5	93.0	101.5	107.6	111.3	125.8	130.8								
Piperidin	106.0	- 6.1	+ 3.5	9.2	13.6	17.2	20.0	30.4	38.3								
Pyridin	114.5	- 5.2	+ 7.3	15.4	21.5	26.3	30.3	42.2	48.0								
Picolin	126.2	1.9	15.2	24.4	31.5	37.4	42.0	57.3	66.6								
Chinolin	238.0	86.0	97.2	106.4	112.6	118.0	121.9	136.5	144.8								

Wie ein Blick auf die Tabellen zeigt, bestätigen die Zahlen meine oben ausgesprochene Ansicht vollkommen. Es finden sich wohl gewisse Regelmässigkeiten, aber keine einfachen, in die Augen springenden, vielmehr zeigen diese Zahlen auf das Deutlichste, dass, da nur die eine der den Sdp. bedingenden Grössen, und zwar die einfachste von allen, den Luftdruck fortgenommen, die ganze Komplizirtheit der Siedeerscheinung auch noch im Sdp. bei 0 mm Druck sich wieder spiegelt. In einzelnen Fällen tritt auch die vorher erwähnte Proportionalität der Siedetemperaturabnahme zur Siedepunktänderung bei 760 mm recht deutlich zu Tage. So ganz besonders, wenige Beispiele für viele, in den Differenzen der Siedepunkte für Isobuttersäure und Isovaleriansäure; Propionsäure und Buttersäure; Isobutylalkohol und Isoamylalkohol. Es betragen die entsprechenden Differenzen

beim Druck 760 mm

21.7°
22.1° \rightarrow 0.4
23.3° \rightarrow 1.2

beim Druck 0 mm

13.7°
14.3° \rightarrow 0.6
15.7° \rightarrow 1.4

Auf ein Anderes möchte ich noch besonders aufmerksam machen, nämlich, dass die Differenzen der Siedepunkte, und zwar nicht nur für Körper homologer Reihen bei niederem Drucke geringer sind, als bei gewöhnlichem Luftdruck. Die Regel also, nach der Flüssigkeitsgemenge im Vacuum destillirt, sich leichter trennen lassen, als unter gewöhnlichem Luftdruck, wenn sie, was mir augenblicklich nicht gegenwärtig, thatsächlich richtig ihren Grund nicht finden kann in einem Weiterauseinanderliegen der Sdp.¹⁾

Vor Allem aber lehren diese Zahlen auf's Deutlichste, und das möchte ich hier gleichfalls betonen, dass man der Lösung der Frage nach dem Zusammenhange von Konstitution und Siedetemperatur auch beim Beobachten dieser Erscheinung im luftleeren Raume nur um ein Geringes näher gerückt ist.

Cannes, Pension Mauvarre, im Mai 1884.

¹⁾ Bereits Winkelmann ist durch Ueberlegungen rein theoretischer Natur, für homologe Reihen wenigstens, zu dem gleichen Resultat gekommen. Wiedemann, Annalen Bd. I, S. 430.