

309. Georg W. A. Kahlbaum: Siedepunkt und Kochpunkt.
 (Dritte Abhandlung: Ueber die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Für jeden Körper und jeden Druck kann ich offenbar folgende Siedegleichung aufstellen:

$$S = C + A + D + O + H + Z.$$

In dieser Gleichung ist

C = Cohäsion,

A = Adhäsion,

D = Luft- und Dampfdruck,

O = Oberflächenwirkung,

H = Höhendruck der Flüssigkeit auf sich selbst,

Z = Cohäsionszunahme durch D, O und H.

In jedem Falle wird das Sieden erst eintreten, wenn die der Flüssigkeit zugeführte Wärme den Werth von S übertrifft¹⁾.

Beim Druck 0 mm wird nun $D = O$ werden, soweit es sich um den Luftdruck handelt. Ob der Dampfdruck gleichfalls = 0 zu setzen, ist eine andere, vielleicht zu verneinende Frage, aber ausser dem durch die Aufhebung des Druckes gleichfalls modificirten Z sind noch C, A, O und H zu überwinden. Wenn nun wohl H und Z als wenig bedeutend vernachlässigt werden dürfen, so ist in allen Fällen C, A und O noch in Rechnung zu ziehen, drei an sich schon in ihrer Wirksamkeit complicirte und kaum gemessene Kräfte, deren Vorhandensein auch beim Druck 0 mm der erste Blick auf die Vacuumkammer eines jeden Barometers lehrt. Diese Kräfte bedingen den Siedepunkt bei 0 mm.

Ich will mich an dieser Stelle mit den Kräften A und O auch nicht weiter befassen, wiederum auf den Abdruck der ausführlichen Arbeit verweisend, und nur bemerken, dass in meinem besonderen Fall auch noch O, dessen Kraft leicht unterschätzt wird, vernachlässigt werden kann. Ueber A stehen mir bislang eigene Untersuchungen nicht zur Verfügung. Die bisherigen Resultate anderer Forscher lassen sich in den Satz zusammenfassen:

Die Adhäsion, deren Grösse mit dem Material des Siedegefässes wechselt, beeinflusst die Siedetemperatur.

Wie aber und in welchem Grade sich die Beeinflussung geltend macht, ist bisher nicht ermittelt. Es ist daher auch die Grösse A in meiner Siedegleichung vorläufig unbekannt.

Es bliebe demnach von allen hierher gehörigen Kräften nur noch C = die Cohäsion als letzte Grösse in Bezug auf ihren Einfluss zu

¹⁾ Vgl. auch Pless, Wien Sitz.-Ber. Bd. 54, Abth. 2, S. 75.

betrachten. Mit dem Studium dieser, soweit sie beim Siedephänomen in Betracht kommt, haben sich eine ganze Reihe von Forschern beschäftigt und mit Ausnahme von Dufour haben ihr Alle eine bedeutende Wichtigkeit zugeschrieben. Des Mehrfachen findet man in den Einleitungen zu den betreffenden Studien Sätze, wie: »Man ist ziemlich allgemein der Ansicht, dass die Cohäsion der Flüssigkeiten nur eine fast bedeutungslose Kraft sei.«¹⁾ Und in allen Fällen wird dann durch reichliche und gut gewählte Beispiele das Gegentheil dieser Annahme bewiesen, und doch kann man obigen 1848 von Donny ausgesprochenen Satz noch heut als geltend ansehen. Um auch meinerseits ein wenig dazu beizutragen, der Cohäsion zu etwas grösserem Ansehen zu verhelfen, will ich mich mit ihren Wirkungen etwas näher beschäftigen.

Faraday²⁾ sagt: »Es giebt ausser der Schwere noch eine andere Kraft, die hinreichend scheint, bis zu einem gewissen Grade die Dampfspannung zu überwältigen und die folglich Dämpfe von geringerer Spannung verdichten wird, selbst wenn die Schwerkraft nicht wirkte: Ich meine die Cohäsion.« Er theilt dann als Beleg das so bekannt gewordene Beispiel mit, dass Campher, der sich in dem einen Ende eines ausgepumpten, an beiden Enden geschlossenen Glasrohres befindet, in dem Rohr verdampfe, der Dampf aber, wenn das andere Ende des Rohres auch nur um ein sehr Geringes abgekühlt werde, an einem dort befindlichen Campherkrystall sich wieder abscheide, jedoch nur an dem Krystall, nicht aber an den Glaswänden, und dass der Krystall so lange wachse, als der Versuch dauere. »Man sieht daraus,« sagt er richtig, »dass der im erkalteten Theile befindliche Krystall das Vermögen besitzt, Campherdampf in seiner Spannung bis unter den Punkt zu bringen, bei dem er in Berührung mit Glas oder im Freien unverändert geblieben sein würde. Denn die dauernde Vergrösserung des Campherkrystalles kann nur dadurch ihre Erklärung finden, dass dieser auf die Dampftheilchen eine grössere Anziehung ausübt als die Glaswände, und als Grund dieser Anziehung ist eine Kraft anzusehen, nämlich die Cohäsion.«

Durch dieses Experiment hat Faraday allerdings direct nachgewiesen, dass unter gewissen Umständen die Cohäsion kräftiger sein kann als die Tension. So interessant und zu weiteren Studien lockend diese Thatsache auch erscheinen musste, so ist meines Wissens auf sie stützend doch nicht weiter gearbeitet worden.

Wiederum muss ich an dieser Stelle des beschränkten Raumes wegen darauf verzichten, auf die früheren Arbeiten anderer Forscher,

¹⁾ Donny, Poggend. Annal. Bd. 67, S. 563.

²⁾ Faraday, Annal. of Philos. New Ser. Vol. IX, p. 196.

die sich mit dem Einfluss der Cohäsion auf das Siedephänomen besonders beschäftigen, einzugehen. Nur noch einen anderen, wenn auch gleichfalls bekannteren Versuch Faraday's, der für mich von Wichtigkeit ist, möchte ich erwähnen.

Faraday¹⁾ hat folgendes Experiment angestellt: Mit grösster Vorsicht füllte er mittelst einer bis auf den Boden reichenden Trichter-röhre Quecksilber in eine Flasche und gab dabei wohl Acht, dass auch nicht ein »Molekül« an den Wänden hängen blieb. Dann verschloss er die Flasche mit einem Kork, an dessen unterem Ende ein Stück Blattgold befestigt war. Nachdem die Flasche sechs Wochen hindurch an einem dunklen und kühlen²⁾ Orte aufbewahrt worden war, zeigten sich die Glaswände der Flasche unverändert, das Blattgold jedoch war von einer Quecksilberschicht versilbert.

Aus den von mir früher mitgetheilten Zahlen geht hervor, dass die Kräfte, die sich der Wandlung des einen in den anderen Aggregatzustand entgegenstellen, auch nach Fortnahme des Druckes nicht ganz geringe sind. Aus der oben angeführten Siedegleichung geht aber hervor, dass, wenn ich die anderen Grössen als geringfügige vernachlässige, und in meinem Falle ist das in der That erlaubt, noch immer die Cohäsion als sich dem Aggregatzustandswechsel widersetzend übrig bleibt. Es wird also auch im Wesentlichen diese Kraft sein, die die Höhe dieses Widerstandes bedingt. Und dennoch lehrt uns der Versuch Faraday's dass auch Flüssigkeiten von hohem Siedepunkte und wie bekannt, grosser Cohäsion selbst unter gewöhnlichem Drucke tief unter ihrem Siedepunkte verdampfen.

Es wird also ein Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur nur von solchen Stellen möglich sein, an welchen die Cohäsion, um kurz zu sein, nicht stark genug ist, das Verdampfungsbestreben der Flüssigkeit zu überwinden. Das kann aber nach Lage der Sache nur an der Oberfläche sein, da nur an dieser Molekel denkbar, die nicht nach allen Richtungen mit gleicher Stärke angezogen werden. Es wird also das Verdampfen von der Oberfläche aus und nicht aus dem Innern der Körper stattfinden müssen.

Es ist bekannt, dass gewisse Eigenschaften der Oberfläche auf eine stärkere Molekularattraction ihrer Theilchen schliessen lassen, als sie sonst in den Flüssigkeitstheilchen herrscht, und man könnte daraus schliessen, dass diese stärkere Attraction das Verdampfen besonders verhindern sollte. Dem ist aber nicht so. Denn nach den Gesetzen der Molekularbewegung wird stets einer gesteigerten Anziehung auch

¹⁾ Quart. Journ. Sc. Vol. 10, p. 354.

²⁾ Aus Poggend. Annal. Bd. 9, S. 6 geht hervor, dass die Temperatur $\pm 20^{\circ}$ C. betrug.

eine gesteigerte Abstossung entsprechen. Es wird das Verhältnis dieser beiden Kräfte zu einander in nichts verändert werden, also auch die Clausius'sche Hypothese der Verdampfung völlig in Geltung bleiben, nach der das Verdampfen so erklärt wird, dass ein Molekel, einmal aus der Anziehungssphäre seiner Nachbarn entschlüpft, sich immer weiter entfernen wird, bis es, an eine undurchdringliche Wand stossend, zurückgeworfen und dabei nur in seltenen Fällen wieder in die einmal verlassene Anziehungssphäre zurückgelangen wird.

Dieses Bestreben jeder Flüssigkeit zu verdampfen wird natürlich durch Druckverminderung gesteigert werden, so dass die Barometerleere sich mit Flüssigkeitsdämpfen im Maximum ihrer Spannkraft füllen können, ohne dass die Cohäsion der Flüssigkeitstheilchen aufgehoben ist¹⁾. Diese Dämpfe werden dann ebenso zweifelsohne ihre Spannkraft mit der Temperatur ändern müssen. Es folgt daraus, dass die Beobachtung durch Dampfdruck wechselnder barometrischer Quecksilberhöhen in der That Nichts weiter zeigt, als die Spannkräfte bezüglicher Flüssigkeitsdämpfe bei bekannter Temperatur.

Nach allgemein gültiger Erklärung wird aber der Siedepunkt als diejenige Temperatur bezeichnet, bei welcher die Dämpfe einer Flüssigkeit einer Quecksilbersäule von bekannter Höhe das Gleichgewicht halten. Diese Definition ist falsch, denn offenbar gehört zum Begriff »Sieden« auch der Wechsel des Aggregatzustandes, d. h. also die Lösung der Cohäsion für alle Flüssigkeitstheilchen. Aus Obengesagtem aber erhellt, dass bei gemindertem Druck nur von der Oberfläche abgegebene Molekel genügen, Maximalspannkkräfte zu erzielen, und zwar bei Temperaturen, bei denen die Gesamtcohäsion noch keineswegs gelöst ist. Es ist daher nicht statthaft, wie gebräuchlich abzuleiten, weil z. B. Propionsäuredampf bei 11.9° C. eine Tension von 6.2 mm zeige, sei der Siedepunkt der Propionsäure bei 6.2 mm Druck = 11.9° C.²⁾ Diese Ansicht wird bei einem Vergleich meiner Versuche mit von anderen Forschern angestellten völlig bestätigt, ich wähle dazu die Versuche von Landolt³⁾. Folgende Tabelle möge den Vergleich erleichtern:

¹⁾ Clausius definirt diesen Zustand als Gleichgewichtszustand, bei welchem so viele Moleküle in dem oberen Raume verbreitet sind, dass durchschnittlich während einer Zeiteinheit eben so viele Moleküle gegen die Flüssigkeitsoberfläche stossen und von ihr festgehalten werden, als andere Moleküle von ihr ausgesandt werden. Pogg. Ann. Bd. 100, p. 362.

²⁾ Vergl. z. Beilstein, Handbuch der organ. Chemie S. 47.

³⁾ Die Zahlen unter L. sind von mir aus den von Landolt (Ann. Chem. Pharm., Suppl.-Bd. 6, p. 156, 163, 165, und 168 als endgültig angegebene durch Interpolation gewonnen worden.

Druck in mm	Ameisensäure		Propionsäure		Buttersäure		Isovaleriansäure	
	L.	K.	L.	K.	L.	K.	L.	K.
0		11.3		34.7		49.0		53.6
5		13.8	18.0	41.1	9.0	57.3	12.6	63.1
10		15.8	24.1	46.5	28.9	63.4!	34.7	70.9!
15		17.9	34.0	51.6	40.8	68.7	46.8	78.5
20	11.6	19.9	41.1	55.4!	49.3	73.0	56.0	83.6
25	15.7	22.0	46.5	59.0	55.8	76.9	63.2	88.4
30	19.2	23.7	51.0	62.8	61.3	80.5	69.1	91.6
35	22.1	25.6	55.0	65.7	66.5	83.2	73.9	94.9
40	24.7	27.3	58.3	68.0	70.0	85.9	78.2	97.0
45	27.2	29.1	61.4	70.0	73.5	87.3	82.0	99.8
50	29.3	30.7	64.2	71.6	76.7	90.3	85.9	100.7
55	31.2	32.2	66.7	73.2	79.5	91.7	88.5	102.2
60	33.0	33.7	68.8	74.3	82.2	92.9	91.3	103.2
65	34.8	35.1	70.9	75.4	84.7	94.4	94.8	104.3
70	36.4	36.2	72.7	76.4	86.9	95.9	96.2	105.2
75	37.9	37.7	74.4	77.2	88.5	97.1	98.4	106.1
80	39.4	38.3	76.2	78.2	91.0	97.9	100.6	106.9
85	40.7	39.2	77.9	78.9	93.8	98.7	102.5	107.5
90	42.0	40.2	79.4	79.7	94.6	99.9	104.3	107.9
95	43.2	41.1	80.8	80.2	96.2	101.0	106.1	108.5
100	44.4	42.0	82.2	80.8	97.8	102.1	107.7	109.1

Die Anrufungszeichen (!) hinter den Zahlen geben an, bis wohin die direkten Beobachtungen reichen.

In dieser Zusammenstellung zeigt L. die von Landolt, K. die von mir erhaltenen Werthe für die gleichen Druckhöhen.

Die Zahlen zeigen auch innerhalb der Beobachtungsgrenzen so bedeutende Unterschiede, dass es keinem Zweifel unterliegen kann, dass in beiden Fällen durchaus Verschiedenes beobachtet worden ist

von Landolt: die Tension,
von mir: der Siedepunkt,

und dass es keineswegs gestattet, aus der einen die andere Grösse direkt abzuleiten, also auch, dass meine Behauptung, die angeführte Definition vom Siedepunkt sei falsch, berechtigt ist.

Eine weitere Frage wäre, ist die von mir gegebene Erklärung dieser Erscheinung berechtigt oder ist sie es nicht. Ich habe als wesentlichsten Grund derselben angegeben

die Cohäsion,

habe darauf hingewiesen¹⁾, dass in verschiedenen Fällen diese Kraft grösser gefunden ist, als man im Allgemeinen anzunehmen gewohnt und geneigt ist, habe ferner dann erwähnt, dass ein Verdampfen schon bei gewöhnlichem Luftdruck und mittlerer Temperatur auch für sehr hoch siedende cohäsionskräftige Flüssigkeiten stattfindet und gezeigt, dass dieses Verdampfen nur an der Oberfläche stattfinden kann. Meine Ansicht wird aber auch durch die Bewegung der Zahlen, wie sie die Tabelle zeigt, unterstützt. Während z. B. beim Druck 90 mm die Valeriansäure die Temperaturen 107.7 L. und 109.1 K. zeigt, also nur eine Differenz von 1.4° , so beträgt diese Differenz bei 50 mm Druck bereits 15.0° und bei 10 mm 37.1° . Es zeigt sich also, dass da mit dem Druck die Temperaturen sinken, bei niederen Temperaturen die Differenzen sehr viel bedeutender sind als bei höheren, wie das auch der Fall sein muss, denn je höher die Temperatur, um so eher wird ein Verdampfen auch im Innern der Flüssigkeit stattfinden, so dass ein Unterschied für Temperaturen nahe dem Siedepunkte gar nicht mehr stattfinden wird.

Früher habe ich gezeigt, dass die Cohäsion sich auch im Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck deutlich ausprägt und dass ihre Kraft um so grösser angenommen werden muss, je höher der Siedepunkt einer Verbindung; ist das richtig, so wird für Körper mit niederen Siedepunkten, also geringer Cohäsion, auch die Differenz zwischen Siedepunkt und, soll ich sagen, »Tensionstemperatur« geringer sein als für solche mit höherem Siedepunkt, und auch das bestätigt sich.

¹⁾ Es ist in diesem kurzen Auszug der umfangreichen Abhandlung mir nicht möglich gewesen, in allen Fällen so deutlich zu sein, als es wohl wünschenswerth; ich muss deshalb wiederholt auf diese verweisen.

Die Zahlen geben als Differenzen für 20 mm Druck und für die Säuren

$$\begin{array}{cccc} C_1 & C_3 & C_4 & C_5 \\ \text{Differenz} = & 7.7^0 & 14.5^0 & 24.1^0 & 28.0^0. \end{array}$$

Nichts scheint mir also der Annahme zu widersprechen, dass in der That der Grund der Verschiedenheit der Beobachtung zweier bezüglichen Reihen in der Wirksamkeit der Cohäsion zu suchen sei und somit dieser Kraft in der That eine viel höhere Bedeutung beizulegen sei, als bisher gebräuchlich, denn es ist noch wohl zu bedenken, dass in meinen Versuchen dadurch, dass die Flüssigkeit beständig bewegt wurde und Luftbläschen dieselbe durchstrichen, der Dampfbildung nach Möglichkeit Vorschub geleistet wurde, und da das Sieden im Metallgefäss stattfand, dazu die Regulirung der Flamme auf's Genaueste möglich, die von mir gefundenen Zahlen gewiss nicht als zu hohe angesehen werden können.

Schon früher ist, wenn auch nur nebensächlich, darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Art der Dampfbildung im Vacuum eines Barometers doch durchaus etwas Anderes sei als das gewöhnliche Sieden, und zwar hat John Dalton meines Wissens zuerst darauf aufmerksam gemacht. In seiner Abhandlung »Ueber Schwefeläther« sagt er, dass der Siedepunkt d. h. der Punkt der Temperatur, in welchem der Dampf die Kraft erreicht hat, dem Druck der Atmosphäre das Gleichgewicht zu halten, ein anderer ist, ob man den Körper siede oder ob man ihn in der Barometerleere einer Temperatur aussetzt, bei welcher sein Dampf eine Quecksilbersäule von 760 mm trägt¹⁾.

Ebenso hat James Forbes, der Höhenmessungen anstellte, dabei gefunden, dass seine Zahlen mit denen Dalton's nicht übereinstimmen. Er sagt²⁾: »Etwas Anderes ist es, die Elasticität von Dampf mit grösster Dichte zu bestimmen, welchen Wasser von einer bestimmten Temperatur geben kann, etwas Anderes, zu bestimmen, unter welchem Luftdruck Wasser Dampf von einer bestimmten Temperatur geben wird.«

Es sind dieses meines Wissens die beiden einzigen Fälle, in denen auf die von mir nachgewiesene Verschiedenheit aufmerksam gemacht worden ist, und es ist besonders wohl dem Umstand, dass bei einer ganzen Reihe von Beobachtungen, bei denen es sich in der That um Feststellung des Siedepunktes selbst handelte, ich meine Höhenmessungen mittelst des Siedepunktes mit denen aus der Tension des Wasserdampfes erhaltenen Zahlen gut übereinstimmen, zu danken, dass auf

¹⁾ Schweigger, Journ. Bd. 28, p. 370.

²⁾ Edinb. Roy. Soc. Trans. Vol. 15, p. 413.

diesen eigentlich auf der Hand liegenden Unterschied nicht näher eingegangen ist. Nach meiner Auffassung ist, wie gezeigt, diese Uebereinstimmung für höhere Temperaturen durchaus erklärlich, jedoch neben diesem ist noch ein anderer sehr wesentlicher Grund anzuführen.

Von fast allen Beobachtern ist mit kaum nennenswerthen Ausnahmen stets die Tension des Dampfes in derselben Weise beobachtet worden, und nur Regnault ist zu nennen als derjenige, der beide Methoden, die statische und die dynamische, wie er sie nennt, neben einander angewendet hat. Dieser giebt an, dass die Resultate, die er mit beiden Methoden erzielte, identisch seien¹⁾: 1) wenn die Flüssigkeit vollkommen homogen ist und 2) wenn die Flüssigkeit keine grosse Molekularcohesion darbietet.

Hierzu macht Regnault nachfolgende Bemerkungen: »Dem ist aber nicht so (d. h. die Resultate sind nicht identisch), wenn die Flüssigkeit unrein ist. Die Gegenwart der kleinsten Menge eines fremden flüchtigen Körpers äussert sich dann sogleich durch Nichtsuperposition der beiden graphischen Curven, die den zwei Methoden angehören«²⁾. Leider ist es aus den von Regnault angeführten Zahlen nicht zu ersehen, wo und bei welchen Körpern er die eine oder die andere Methode angewendet hat, so dass mir ein eigenes Urtheil über die Richtigkeit der Behauptung abgeht. Vor Allem aber ist nicht ersichtlich, welche Theile der Curve Regnault mit einander verglichen, und aus meinen Beobachtungen geht hervor, dass allerdings für Drucke von etwa 100 mm an die Curven identisch sein werden. Gar nicht einzusehen ist aber, warum die kleinste Menge eines fremden flüchtigen Körpers so eigenthümlich wirken soll, und ob denn wirklich Citronenöl und Terpentinöl, die Regnault untersuchte, als solche reinen Körper angesehen werden dürfen. Zu dem zweiten Satz fügt er bei: »Im entgegengesetzten Fall (also wenn die Flüssigkeit eine grosse Molekularcohesion darbietet) siedet die Flüssigkeit intermittirend unter heftigem Stossen, und die Bestimmungen durch die dynamische Methode werden sehr unsicher«. Er sagt dann weiter: »Die meisten der durch den Druck zu verdichtenden Gase geben Flüssigkeiten, welche eine grosse Molekularcohesion besitzen . . . Man kann ihre Spannkraft nicht durch die statische Methode mit Sicherheit bestimmen«. Aus No. 2 geht aber hervor, dass auch die dynamische Methode für sie nicht anwendbar ist, also können die von Regnault für diese bestimmten Werthe nicht als maassgebend angesehen werden. Ich glaube also, die Identitätserklärung nicht gar zu schwer nehmen zu sollen, umso mehr, als wegen der niedrigen Siedepunkte einzelne der

¹⁾ Compt. rend. 50, 1063.

²⁾ Poggend. Ann. 111, 404.

von Regnault untersuchten Flüssigkeiten ein Beobachten der Siedepunkte bei niederem Druck mit der dynamischen Methode nicht unerhebliche Schwierigkeiten bietet.

In Vorstehendem glaube ich in der That den Beweis beigebracht zu haben, dass das, was wir gewöhnt sind Siedepunkt zu nennen, nicht durch die landläufige Definition erklärt wird. Es bleibt nur noch der Beweis zu liefern, dass die von mir beobachteten Punkte, die ich einmal

Kochpunkte¹⁾

nennen will, auch in gleichem Maasse feste Punkte sind, wie die gewöhnlich so genannten Siedepunkte. Denn man könnte meinen, dass man es hier eher mit einer Variablen als einer Constanten zu thun habe. Ich werde zeigen, dass dies nicht der Fall ist. Auf meine Bitte war Hr. Dr. H. Beutnagel so liebenswürdig, einige Versuche anzustellen. Ohne besondere Vorsichtsmaassregeln kochte er im Glaskolben, durch den ein schwacher Luftstrom geleitet wurde, Ameisen-, Propion-, Butter- und Isovaleriansäure bei vermindertem Druck und fand dann untenstehende Kochpunkte. Ich gebe in dieser kleinen Tabelle noch gleichzeitig die von Landolt und von mir gefundenen Zahlen und ihre Differenzen.

Ameisensäure						Propionsäure					
Druck in mm	B.	L.	K.	B.-L.	B.-K.	Druck in mm	B.	L.	K.	B.-L.	B.-K.
22	26 ⁰	13.2 ⁰	20.3 ⁰	12.8 ⁰	5.7 ⁰	22	58 ⁰	42.9 ⁰	57.1 ⁰	15.1 ⁰	0.9 ⁰

Buttersäure						Isovaleriansäure					
Druck in mm	B.	L.	K.	B.-L.	B.-K.	Druck in mm	B.	L.	K.	B.-L.	B.-K.
22	77 ⁰	51.9 ⁰	74.8 ⁰	25.1 ⁰	2.2 ⁰	22	88 ⁰	59.4 ⁰	85.8 ⁰	28.6 ⁰	2.2 ⁰
14	71 ⁰	38.4 ⁰	67.9 ⁰	32.6 ⁰	3.1 ⁰	16	81 ⁰	48.8 ⁰	79.6 ⁰	42.2 ⁰	1.4 ⁰

¹⁾ Ich bilde mir durchaus nicht ein, dass man von heute an beginnen wird, in der chemischen Welt statt Siedepunkt Kochpunkt zu sagen, lege auch weiter kein Gewicht darauf, denn bei 760 mm werden beide wohl identisch sein. Nur glaube ich hier unterscheiden zu müssen, wo diese beiden als gegensätzlich einander gegenüber gestellt werden sollen. Sollte übrigens der Ausdruck Kochpunkt wegen seiner bisher gültigen Identität mit Siedepunkt nicht belieben, könnte man vielleicht stattdessen »Fervescenz«, womit auch das »Kochen« gut ausgedrückt würde, sagen.

Wenn man in Betracht zieht, dass der Stand des Quecksilbers in dem ohne besondere Vorsicht construirten Manometer einfach durch Anlage eines Millimeterstabes abgelesen wurde und die Temperaturen aus den Angaben eines gewöhnlichen Thermometers resultiren und nicht korrigirt sind, so wird man ohne Weiteres zugeben müssen, dass vielleicht mit Ausnahme des für Ameisensäure gefundenen Werthes das Uebereinstimmen der Angaben des Dr. Beutnagel mit den meinen ein sehr gutes ist und für die Constanz des Kochpunktes beweisend¹⁾. Damit ist aber ein neuer Beweis für die Differenz von Kochpunkt und Siedepunkt geliefert.

Versuche ich es nun noch, eine Definition von »Kochpunkt« zu geben, so würde ich sagen: »Ich nenne Kochpunkt diejenige Temperatur des Dampfes einer bewegten Flüssigkeit, bei welcher alle Moleküle derselben ohne Aenderung des äusseren Druckes vom tropfbaren in den dehnbaren Aggregatzustand übergehen«²⁾.

Verursacht die Adhäsion in der That einen nennenswerthen Einfluss auf den Kochpunkt, so müsste man, wollte man den Kochpunkt einer Flüssigkeit angeben, dazu bemerken: Aus Metall oder aus Glas. Genau, wie man heute schon zum Druck 760, zur Temperatur, Thermometer in Dampf z. B. zufügt. Eine Nothwendigkeit, die Niemanden veranlasst hat, dem Siedepunkt deshalb eine geringere Wichtigkeit zu geben. Es nimmt überhaupt die Menge gleichzeitig zu beobachtender Erscheinungen einer Constanten nichts von ihrer Wichtigkeit, nur ist es nöthig, sie alle in Rechnung zu ziehen, und es gewinnt das vergleichende Betrachten derselben dadurch allerdings nicht an Einfachheit.

Cannes, Pension Mauvarre, Mai 1884.

¹⁾ Ich will aber nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dass Hr. Dr. Beutnagel alle Zahlen etwas höher fand, und er aus Glas siedete, während ich Metall benutzte.

²⁾ Die Siedepunktdefinition: »Der Siedepunkt giebt diejenige Temperatur an, bei welcher in Folge der lebendigen Kraft der Molekel die Gesamtanziehung der umliegenden Molekel und der äussere Druck überwunden wird«, die, wenn auch nicht in dieser Fassung von Clausius aus seiner Arbeit: »Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen« (Poggend. Ann. Bd. 100, p. 363) herrührt, würde also als vollgültige Definition des Kochpunktes gelten können.
